

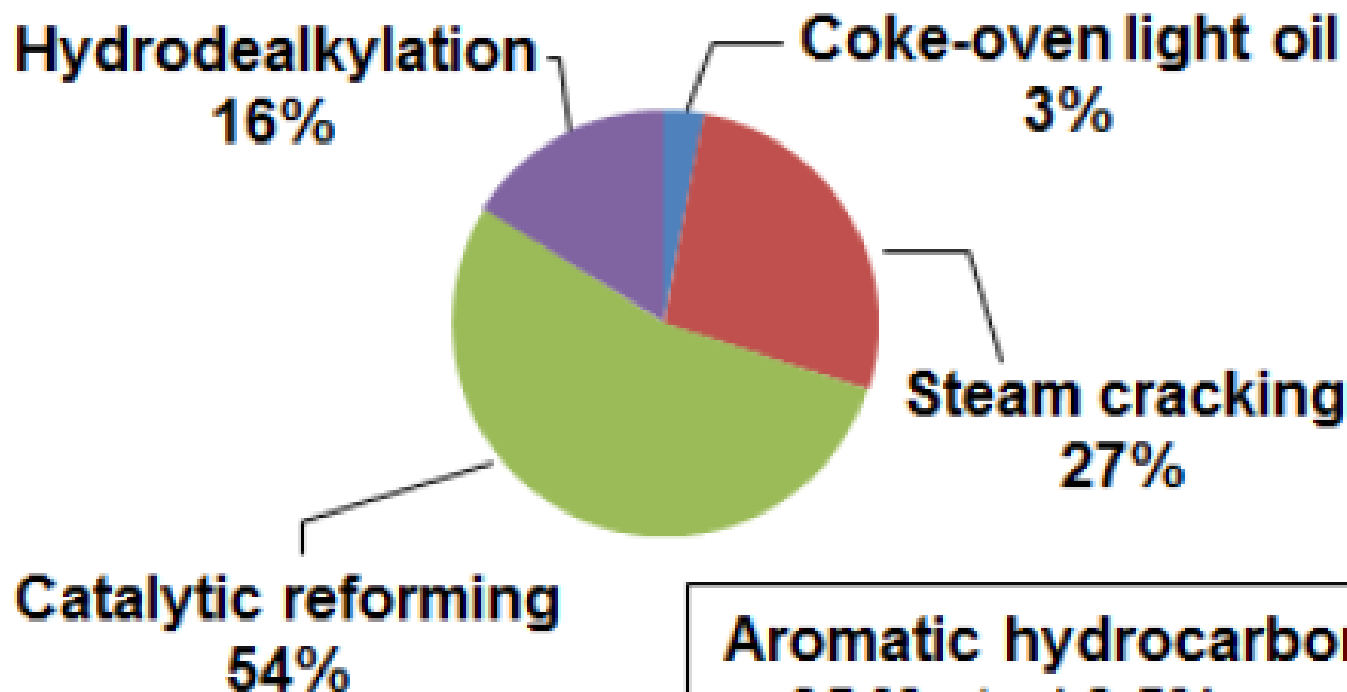
Aromás vegyületek gyártása, felhasználása

Dr. Fürcht Ákos

2019.09.25.

BME

Aromás vegyületek – **Források**

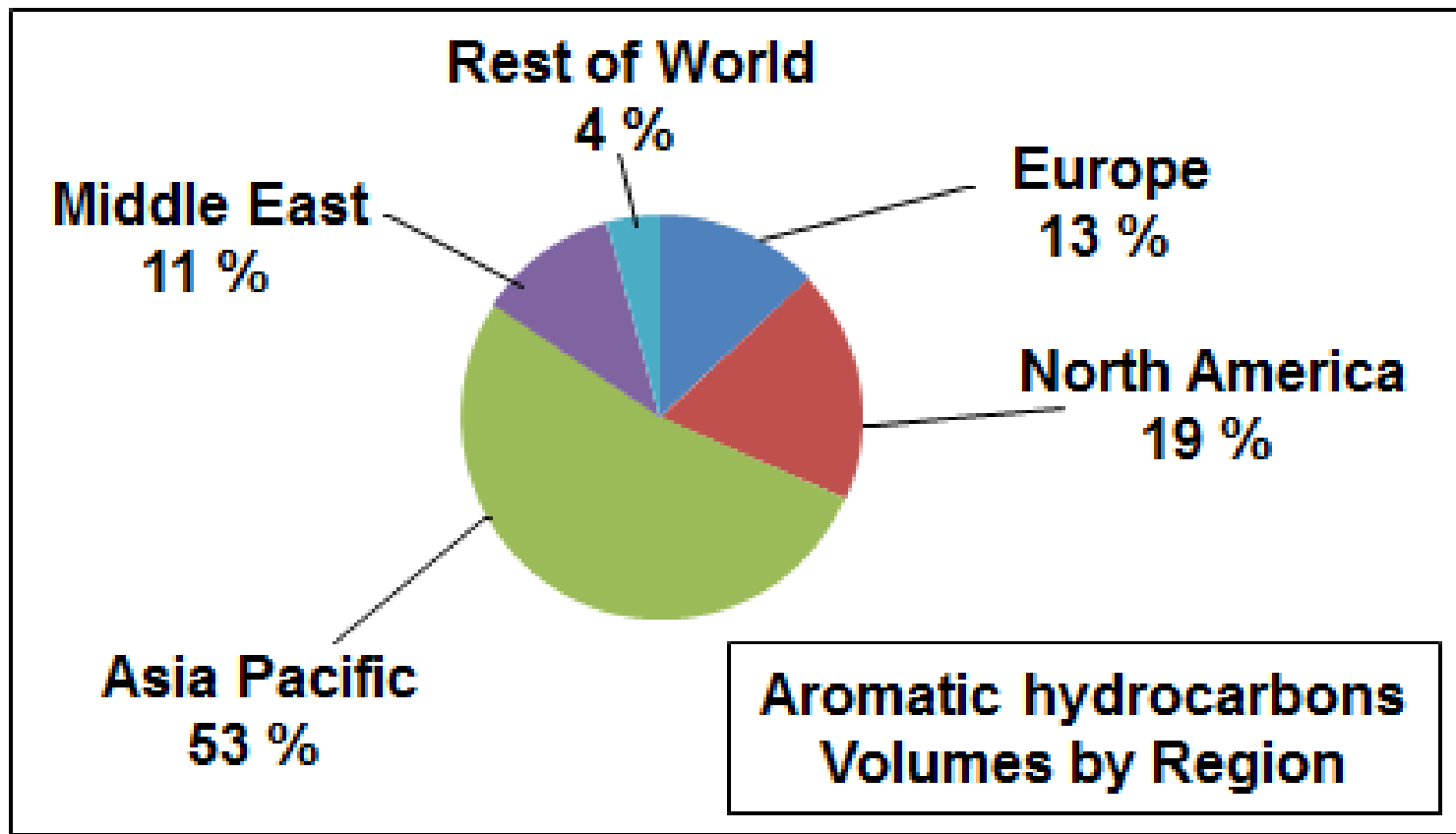


Aromatic hydrocarbons
95 Mmto / 3.5% p.a.

Aromás források – **Összetétel**

Content	Reformate	Pygas	COLO
Benzene	3-12 %	25-34 %	60-80 %
Toluene	12-25 %	15-22 %	9-14 %
Xylene	15-30 %	5-12 %	1-3 %
TOTAL	35-65 %	45-65 %	70-96 %

Aromás vegyületek – Felhasználás



Benzol

Történelem

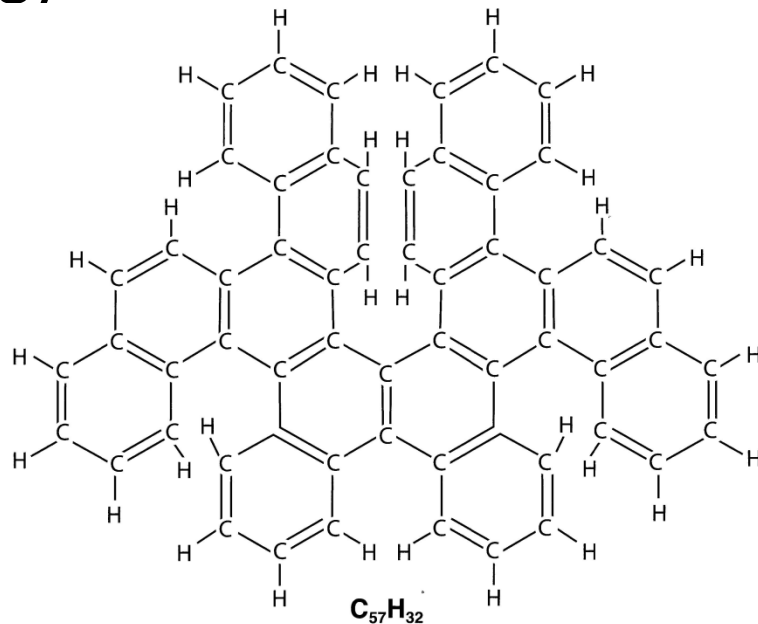
- **Michael Faraday** – 1825 – először került izolálásra és majd egy évszázadig „rejtély” marad (viselkedése eltért a többi kettős kötésű vegyület reakciókészségétől)
- **August Kekulé** – 1865 – javaslat a molekulaszervezetre (váltakozó egyszeres-kettős kötések, melyek folyamatosan cserélődnek/oszcillálnak – „Kekulé képlet”)
- **Linus Pauling** – 1930-as évek – Kekulé elméletének kvantummechanikai megerősítése, finomítása (közös elektronfelhő)

Hajtóerők

- **XIX. század** – korlátozott, kismennyiségű felhasználás, leginkább oldószerként
- **XX. század első fele** – rájöttek, hogy jó oktánszámú komponens, ezért igyekeztek a kokszyártás során (acélipar) melléktermékként képződő benzolt minél jobban kinyerni és benzinkeverő komponensként felhasználni
- **II. vh. környéke** – vegyipari felhasználás kezdete, robbanószerkegyártása
- **XX. század közepétől** – petrolkémiai felhasználások gyors növekedése (nylon, sztírol, stb.)

Források - Kokszyártás

- Acélipari segédanyag
- Alapanyaga a szén
- Feldolgozása: a szén destruktív desztillációja
- 1 tonna szén 1900°C felett, levegő kizárása mellett a történő termikus krakkolóda során „tisztá” szén (kokszy) marad vissza, de a benzolgyűrűk részben épek maradnak
 - 750 kg kokszy
 - 250 kg melléktermék
 - Széngáz
 - Szén olaj
 - Kőszénkátrány



Források - **Kokszgyártás**

- **Széngáz**

- Városi gázként a közvilágítás energiaforrása volt 1900 körül

- **Kőszénkátrány**

- Jó minőségű építőipari szigetelőanyag, aszfaltburkolatok komponense volt egykor

- **Szén olaj**

- Kb. 80% aromás tartalmú folyadék, ezen belül

- 60% benzol
 - 15% toluol
 - 5 % xilol

- Az 1950-es évekig az acélgyártás volt az elsődleges benzolforrás

- 1950-es évek után a benzoligény sokkal gyorsabban nőtt, mintsem az acélipar el tudta volna látni a piacot a melléktermékével

Források – Kőolaj feldolgozás

- **Kőolaj** – eredendően csak 0,1-0,3% benzolt tartalmaz
- **Katalitikus reformálás** – 3-12% benzoltartalom, technológiától, szigorúságtól függően
- **Fluid katalitikus krakkolás** – 0,5-1,5%

Anyagáram	Benzol-tartalom, %	Hatások	Benzol hozzájárulás a benzin poolban, %
Könnyű SR benzin	1-5	Kőolajfüggő	2-5
HCK benzin (VGO-ból)	4-5	Melléktermék	2-5
FCC benzin (VGO-ból)	0,5-1,5	Fő benzin komponens	10-15
Reformátum	3-12	Aag forrpont tartománya, működési paraméterek	75-80

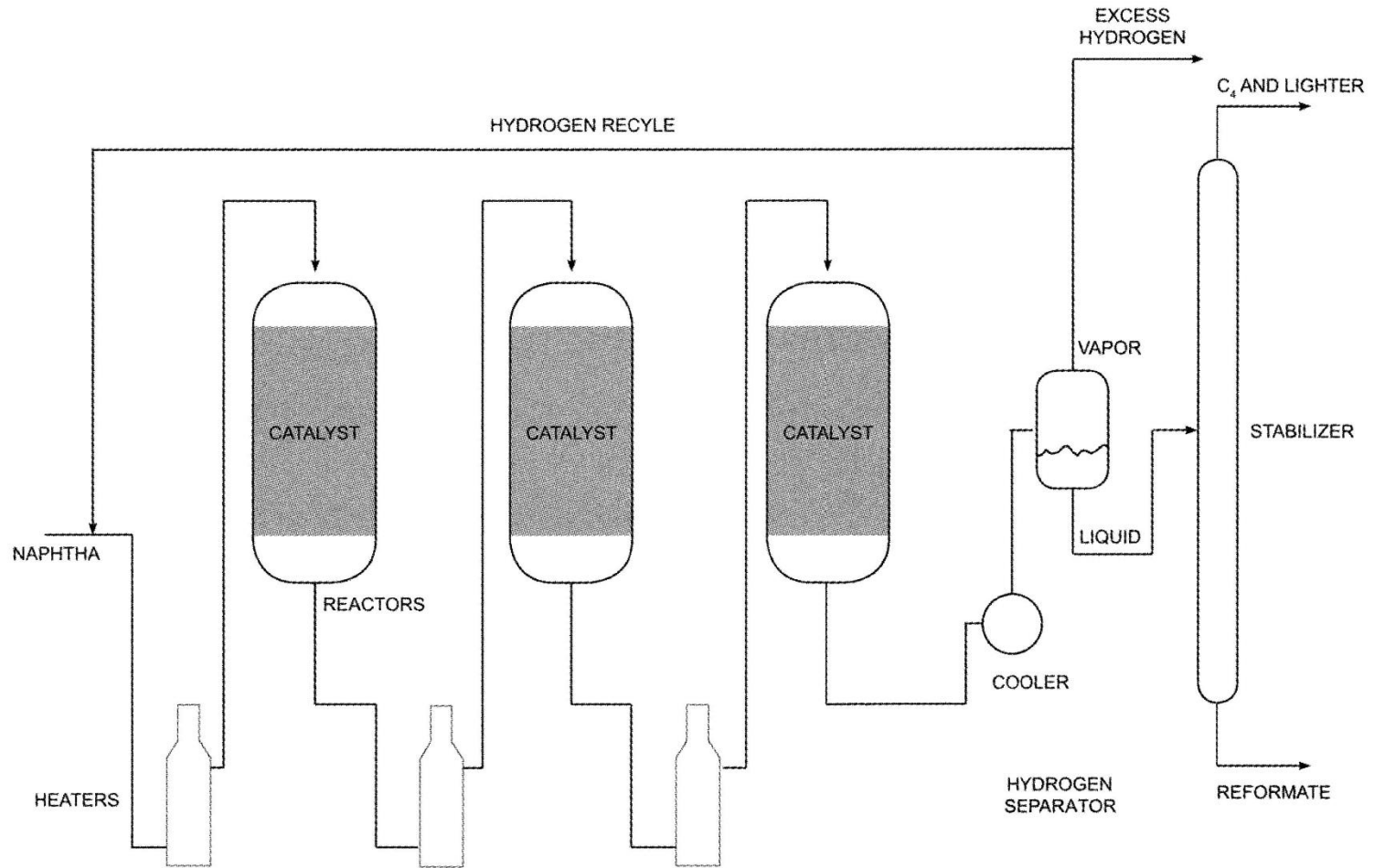
Reformálás – **Hajtóerők**

- **XX. század első fele**
 - Benzinigény gyors növekedése a motorizáció elterjedése miatt (ld. USA limuzinok, 5-6 sávós autópályák)
 - Benzin minőségi igényének növekedése a belső égésű motorok kompressziófokának növekedésével
- **1949 – UOP** – platforming technológia bevezetése
 - Oktánszám növelés 30-40 egységgel
 - Bifunkciós katalizátor szabadalmaztatása
- **1970-es évektől** – ólomadalék visszaszorítása
 - Ólom-tetraetil, mint oktánszámnövelő adalék folyamatos kivezetése (Magyarországon 1999 óta nincs adalékolás)
- **1971 – UOP** – CCR technológia bevezetése
 - Continuous Catalyst Regeneration (alacsony nyomás, „folyamatos” regenerálás) oktánszám: 100-105
- **Hidrogén** – kénmentesítés finomítói igényének kielégítése

Reformálás – **Reakciók**

- Dehidrogéneződés (naftének → aromások)
- Dehidrociklizáció (paraffinok → aromások)
- Izomerizáció (paraffinok → izoparaffinok)
- Hidrodealkileződés (alkil-aromások → aromások)
- Hidrokrakkolódás (nagyobb → kisebb molekulák)
- Kokszképződés (poliaromások → koks)
- Alkilezés (aromások → alkil-aromások)

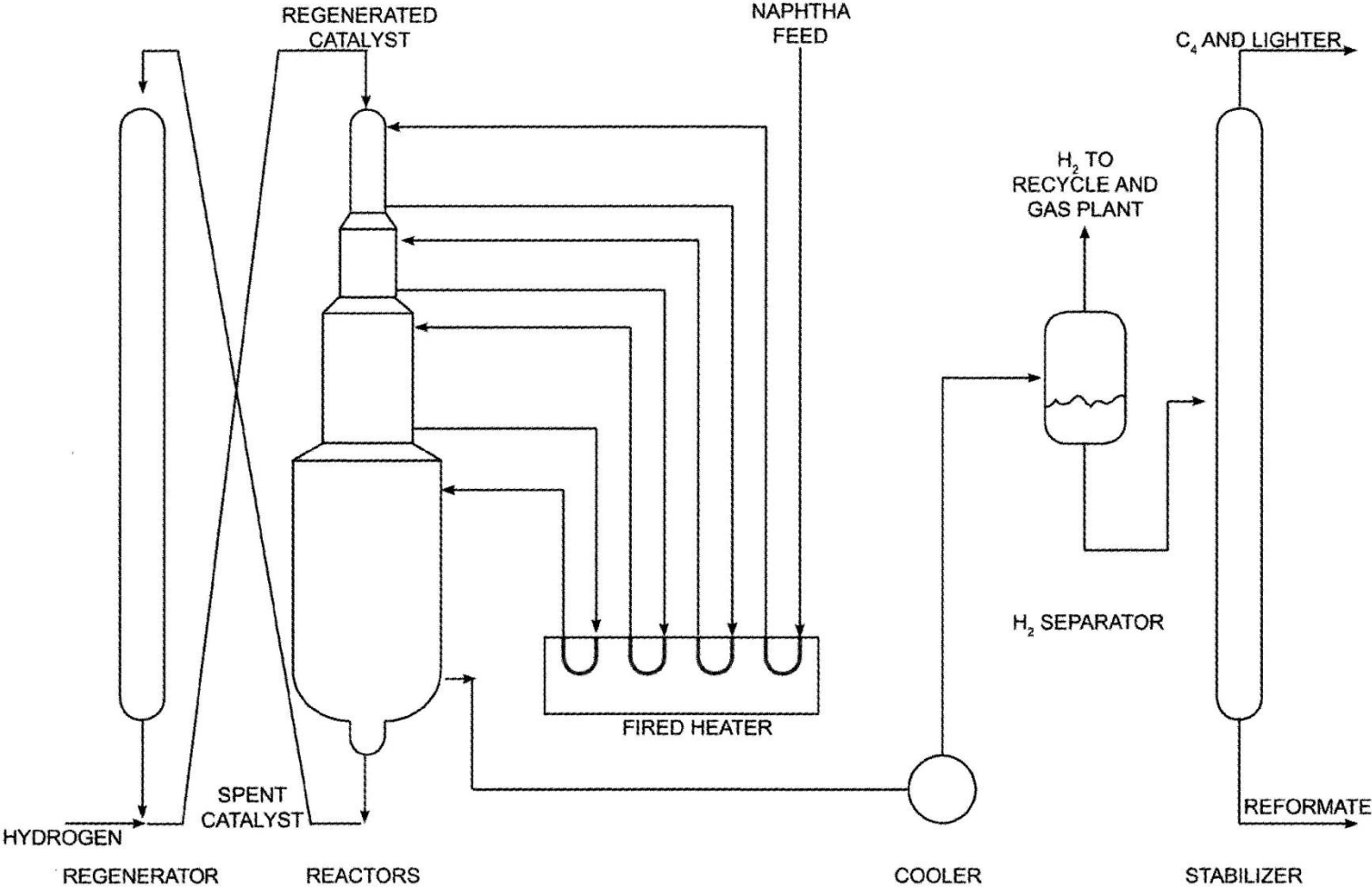
Reformálás – Fix ágyas technológia



Reformálás – **Fix ágyas technológia**

- Bruttó endoterm hőszínezetű reakciók
- Sorba kapcsolt, növekvő térfogatú reaktorok (1:1 → 1:3 → 1:5) a hőegyensúly biztosítása érdekében
- Hőmérséklet: ~500°C
- Nyomás: ~15-30 bar
- Ciklusidő: ~3-12 hónap
- Katalizátor: Pt/Al₂O₃
- Jellemzően régebbi építésű üzemek

Reformálás – CCR technológia



Reformálás – CCR technológia

- Bruttó endoterm hőszínezetű reakciók
- Fizikailag egymásra telepített növekvő térfogatú reaktorok (1:1 → 1:3 → 1:5) a hőegyensúly biztosítása érdekében
- A katalizátor folyamatos, lassú mozgásban van
- Hőmérséklet: ~500°C
- Nyomás: ~6-8 bar
- Ciklusidő: akár ~3-4 év
- Katalizátor élettartam: ~10-12 év
- Katalizátor: jellemzően Pt-Re/Al₂O₃
- Újabb építésű üzemek
- Magas oktánszám

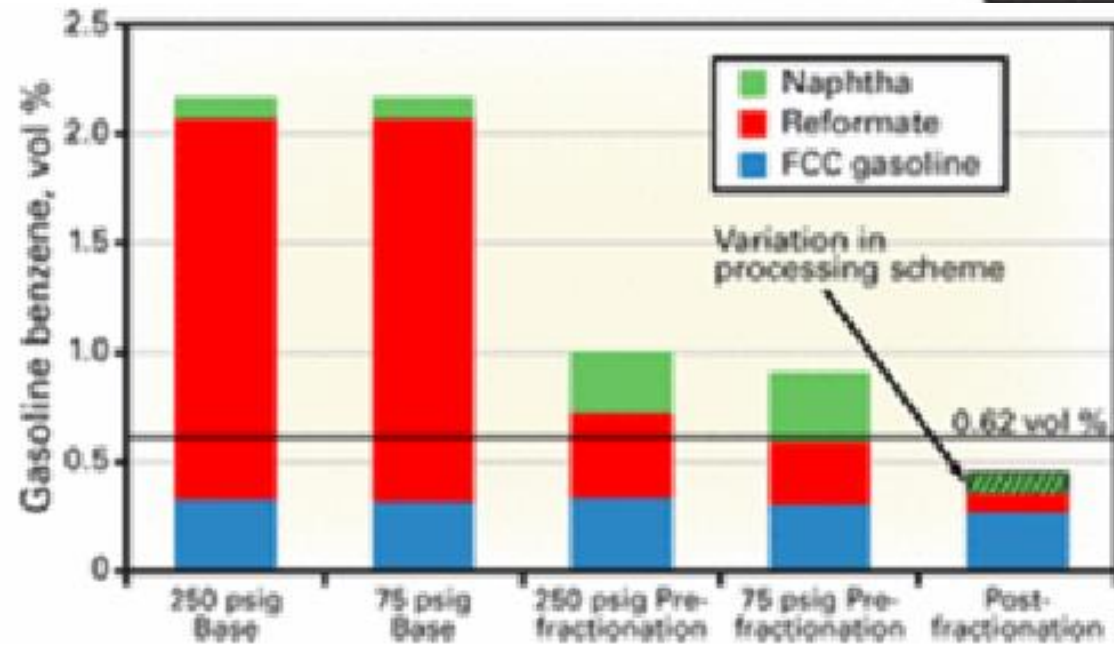
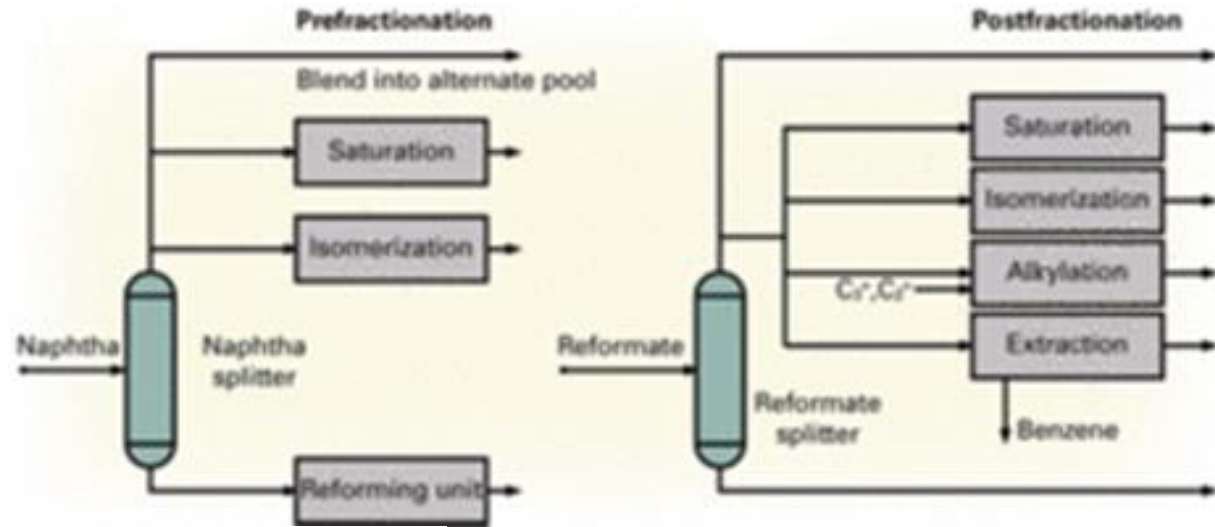
Reformálás – **Benzin minőség**

- A motorbenzinek szabvány szerinti aromás- és benzoltartalmának szigorodása az elmúlt időszakban

Jellemzők	MSZ 1998	EU 2000	EU 2005
Reid gőznyomás legfeljebb, kPa	45-90	60	60
Kéntartalom legfeljebb, ppm	500	150	50 (10)
Benzoltartalom legfeljebb, v/v%	2,0	1,0	1,0
Aromástartalom legfeljebb, v/v%	nincs	42	35
Olefintartalom legfeljebb, v/v%	nincs	18	14
E100 legalább, v/v%	40-65/42-70	46	46

Reformálás – Benzoltartalom csökkentés

- **Előfrakcionálás**
prekursorok mennyiségének csökkentése
- **Utófrakcionálás**
benzoltartalom csökkentése



- **Technológiafüggőség**
nyomástól független
- **FCC forrás**
állandó a hozzájárulás
- **USA benzol limit**
0,62 vol%
- **Utófrakcionálás**
megkerülhetetlen

Reformálás – Benzolhozam

- A benzolhozam változása az előfrakcionálás hatására

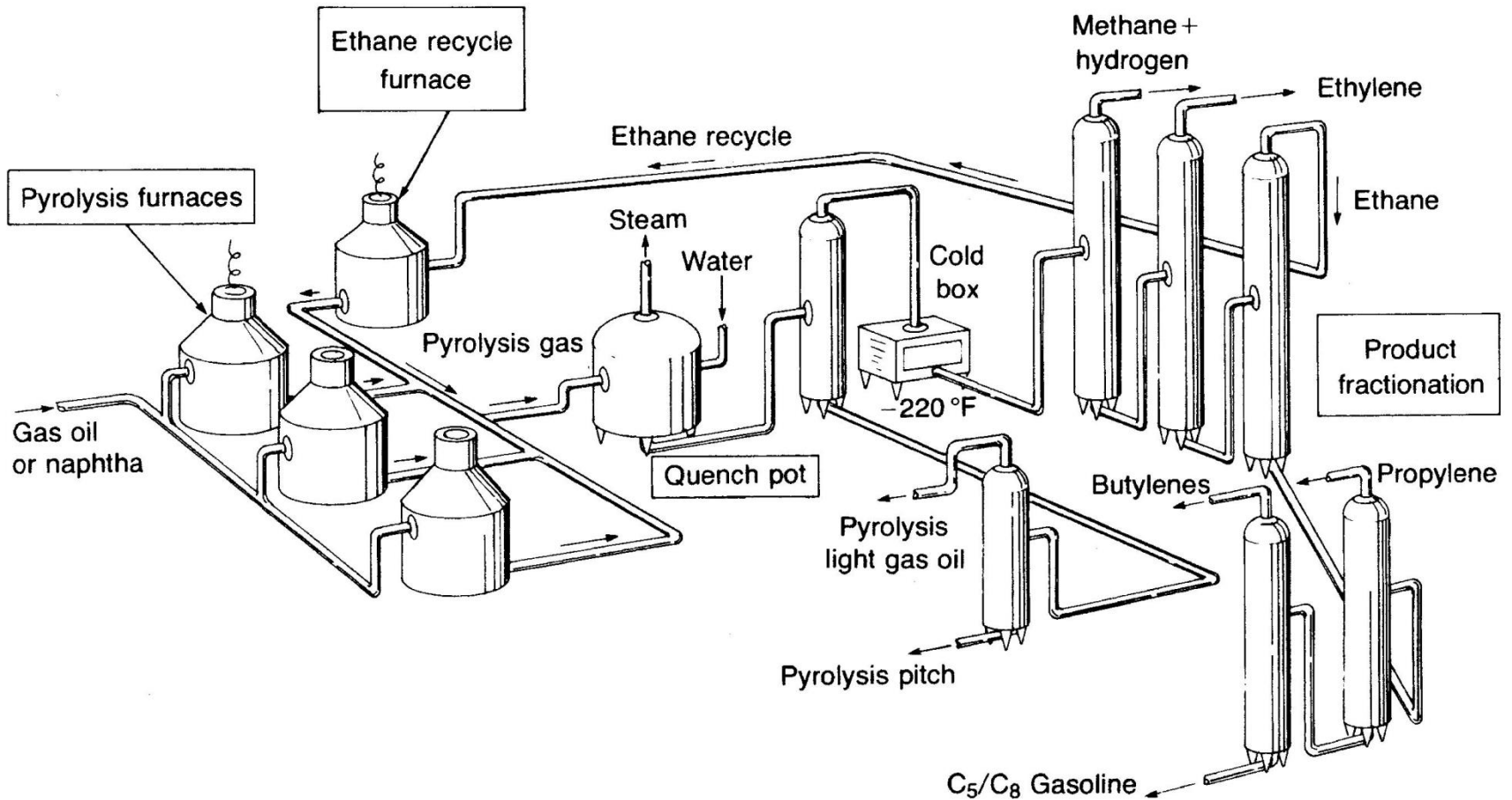
Alapanyag ASTM D86 Kfp/Vfp, °C	90/168	92/160	106/170 Számított	114/168
Reformáló alapanyag, t/h	74,9	73,9	82,9	52,5
Alapanyag paraffin tartalma, m/m%	51,78	54,46	n.a.	52,96
Alapanyag naftén tartalma, m/m%	35,76	33,67	n.a.	32,67
Alapanyag aromás tartalma, m/m%	11,68	10,80	n.a.	14,04
Alapanyag C ₆ tartalma, m/m%	6,82	7,65	0,29	0,82
Alapanyag C ₇ tartalma, m/m%	21,05	24,77	26,6	10,01
C ₅ ⁺ hozam, m/m%	87,5	87,03	87,47	92,2
Hidrogén hozam, m/m%	3,1	n.a.	3,20	3,18
Reformátum benzoltartalma, m/m%	3,68	4,88	0,86	1,42
Reformátum aromástartalma, m/m%	74,06	78,56	76,76	84,32
Toluol hozam, m/m%	13,01	17,21	16,81	10,59
C ₈ aromás hozam, m/m%	17,78	24,16	22,76	24,59
Reformátum RON	100,0	101,3	101	102,4

Források - Olefingyártás

- Régi technológia – 1930-as évektől kezdve
- A **gazdaságos üzemméret** a többszázezer t/év nagyságrendbe esik
- Különböző hozamok az alapanyag függvényében
- Magyarországon **vegyipari benzin az alapanyag**
- Erős verseny a FG alapú, új építésű arab üzemekkel

	Pounds per Pound of Feed				
	Ethane	Propane	Butane	Naphtha	Gas Oil
Ethylene	0.80	0.40	0.36	0.23	0.18
Propane/Propylene	0.03	0.18	0.20	0.13	0.14
Butane/Butylene	0.02	0.02	0.05	0.15	0.06
Butadiene	0.01	0.01	0.03	0.04	0.04
Fuel gas	0.13	0.38	0.30	0.26	0.18
Gasoline	0.01	0.01	0.06	0.17	0.14
Gas Oil	—	—	—	0.02	0.08
Pitch	—	—	—	—	0.08

Olefingyártás – Technológia



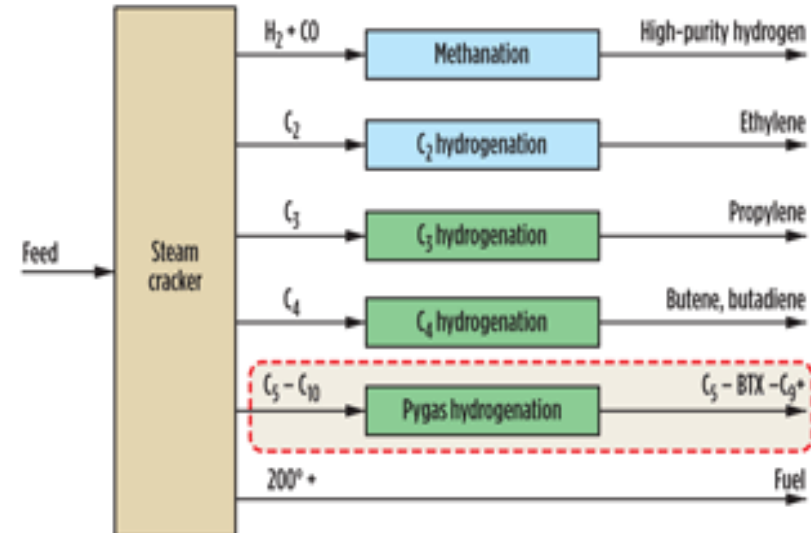
Olefingyártás – Pygas összetétel

Composition, wt%

Paraffins + naphthenes	11.8
Olefins	5.5
Diolefins	18.1
Benzene	28
Toluene	13.9
Xylenes	7.2
Styrene	3
C ₃ + aromatics	12.5
Total aromatics	64.6

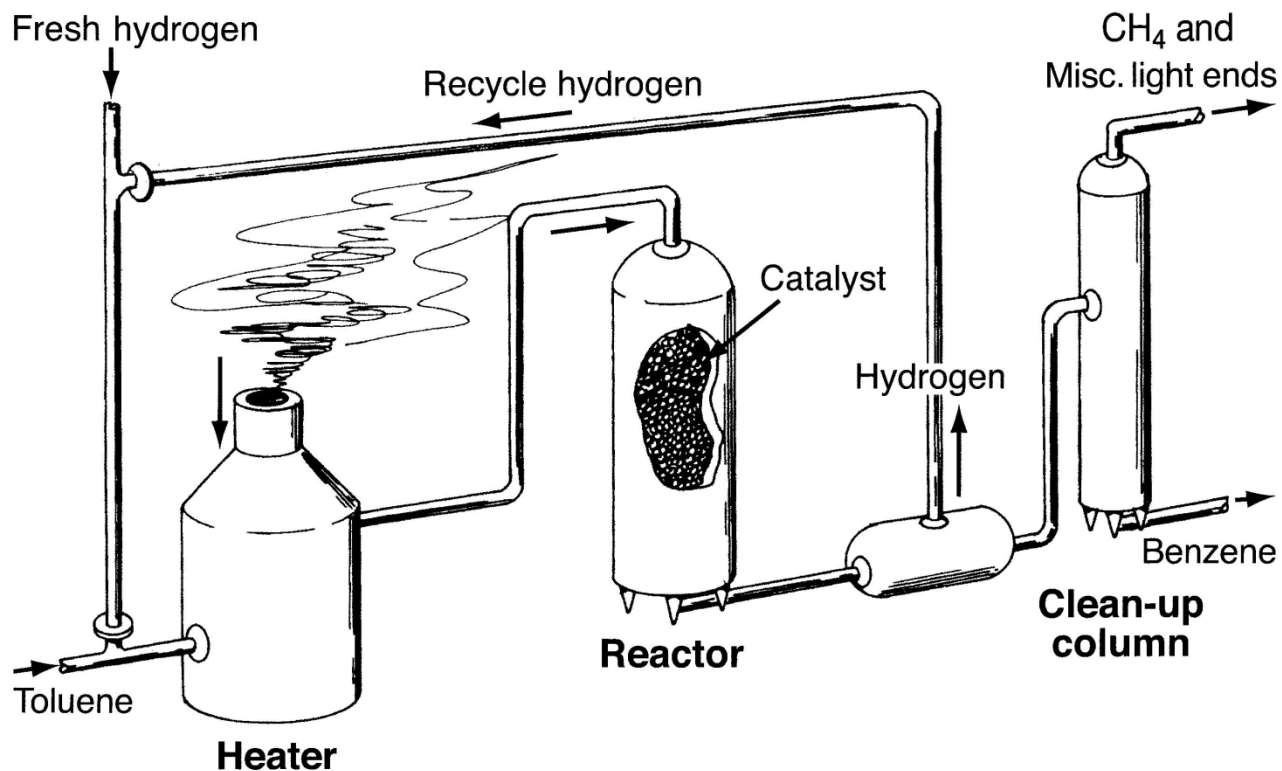
- **Pygas felhasználható**

- benzinkeverő komponensként
- aromás extrakció alapanyagaként



Források – Toluol hidrodealkilezés

- Amennyiben a toluol igény kisebb, mint a kínálat, hidrodealkilezéssel benzolt lehet képezni
- **Katalizátor:**
 - Nemes fém katalízis: Pt alumina hordozón
- **Paraméterek:**
 - 500-650°C
 - 20-60 bar
- **Hozamok:**
 - Benzol: ~90%
 - Egyéb: ~10%



Források – Toluol diszproporcionálás

- Amennyiben a toluol igény kisebb, mint a kínálat, diszproporcionálással benzolt és xilolokat lehet képezni

- **Katalizátor:**

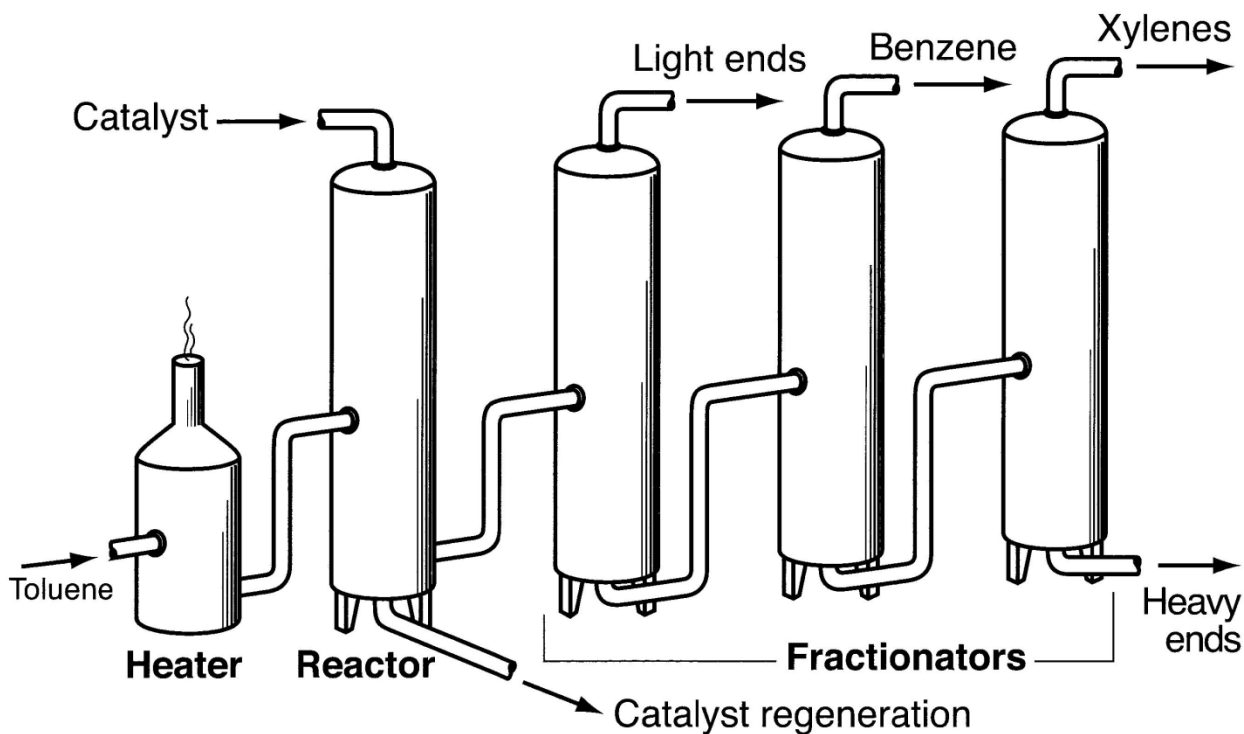
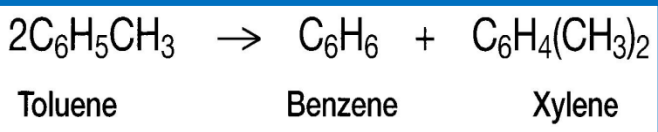
- Nemes fém katalízis: Pt és Pd alumina hordozón + Ce és Nd
- Nem nemesfém katalízis: Cr alumina/szilika hordozón

- **Paraméterek:**

- 350-500°C
- 10-35 bar

- **Hozamok:**

- Benzol: ~40%
- Xilolok: ~55%



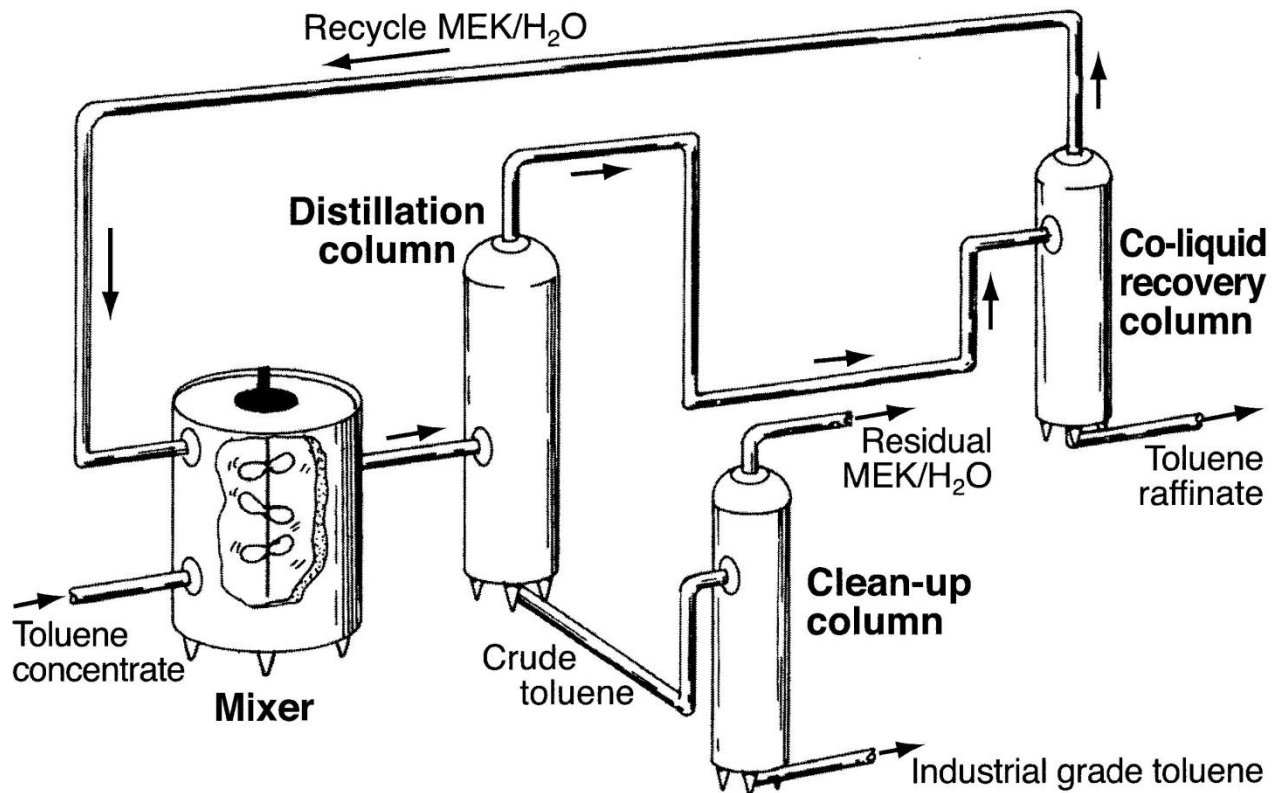
Toluol

Toluol – **Források, igények**

- **Források**, mint a benzol esetén, de
 - Reformálás ~ 2/3
 - Olefingyártás ~ 1/3
 - Kokszyártás ~0
- **Igények** kisebbek
 - benzolhoz képest abszolút értékben
 - kínálathoz képest relatívan
- **II. vh. idején** futott fel a toluol igény
 - robbanóanyagok – TNT
 - Repülőbenzinek (RON 103-106)
- **1960-as évektől** kezdve
 - repülőbenzinek helyét átvették a kerozin/JET üzemanyagok
 - motorbenzin oktán igény kielégítés a fő terület (+petrolkémia)

Toluol – Azeotróp desztilláció

- Metil-etil-keton (MEK) – víz (10%) oldószer azeotróp elegyet képez a kísérő komponensekkel (paraffinok, naftének)

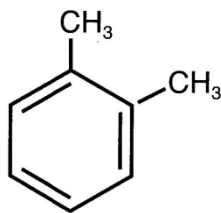


Xilolok

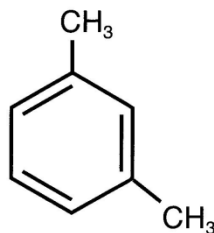
Xilolok – Források, igények

- **Források**, mint a benzol esetén, de eltérő arányban
 - Reformálás
 - Olefingyártás
 - Toluol diszproporcionálás

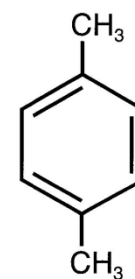
	Catalytic Reforming	Olefin Plant	Disproportionation
Ethylbenzene	26%	52%	—
Paraxylene	14%	10%	26%
Metaxylene	41%	25%	50%
Orthoxylene	19%	19%	24%



Ortho-xylene



Meta-xylene



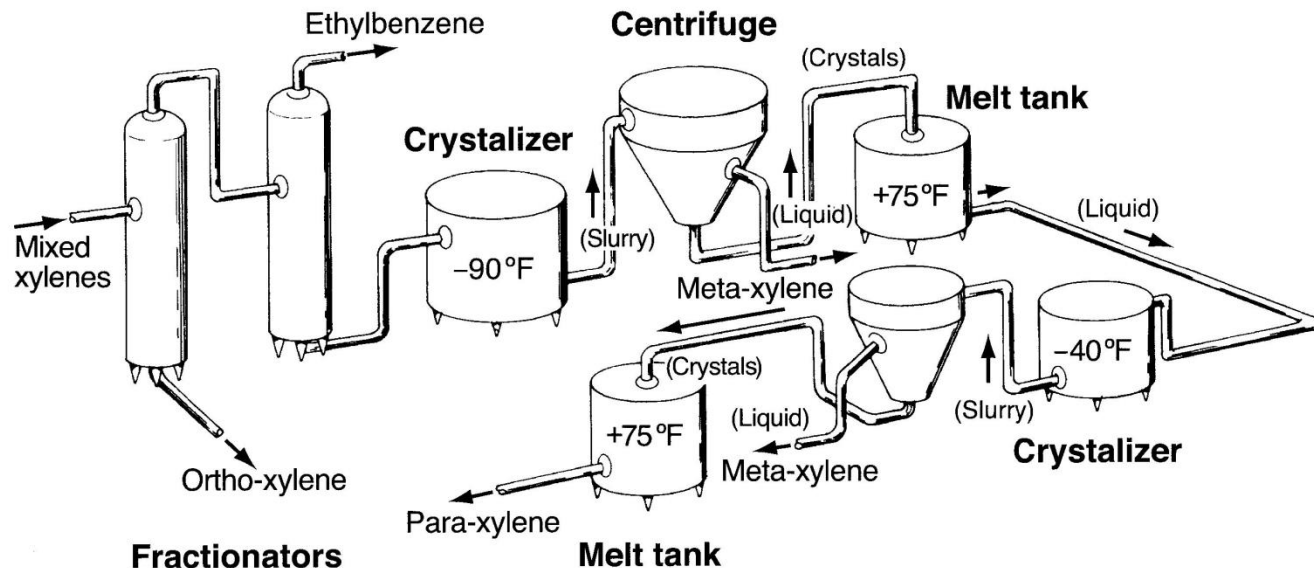
Para-xylene

Xilolok – Elválasztási lehetőségek

- **O-xilol és etil-benzol** elválasztása desztillációval könnyen megvalósítható, mert forráspontjuk kellő mértékben eltér (o144°C, EB136°C)
- **Meta és para izomer** fizikai tulajdonságai
 - **Forráspontjuk** között <1°C különbség van, emiatt desztillációval nagyon költséges lenne az elválasztásuk (m139°C vs. P138°C)
 - **Fagyáspontjuk** között viszont több, mint 60°C, ezért kifagyasztással könnyedén megoldható az elválasztás (m-48°C vs. p13°C)
 - **Térbeli alakjuk** eltérő, emiatt alkalmasak molekulaszitán történő elválasztásra (a para-xilol szelektíven megkötődik a molekulaszitán, a meta-xilol nem – **vagy fordítva**)

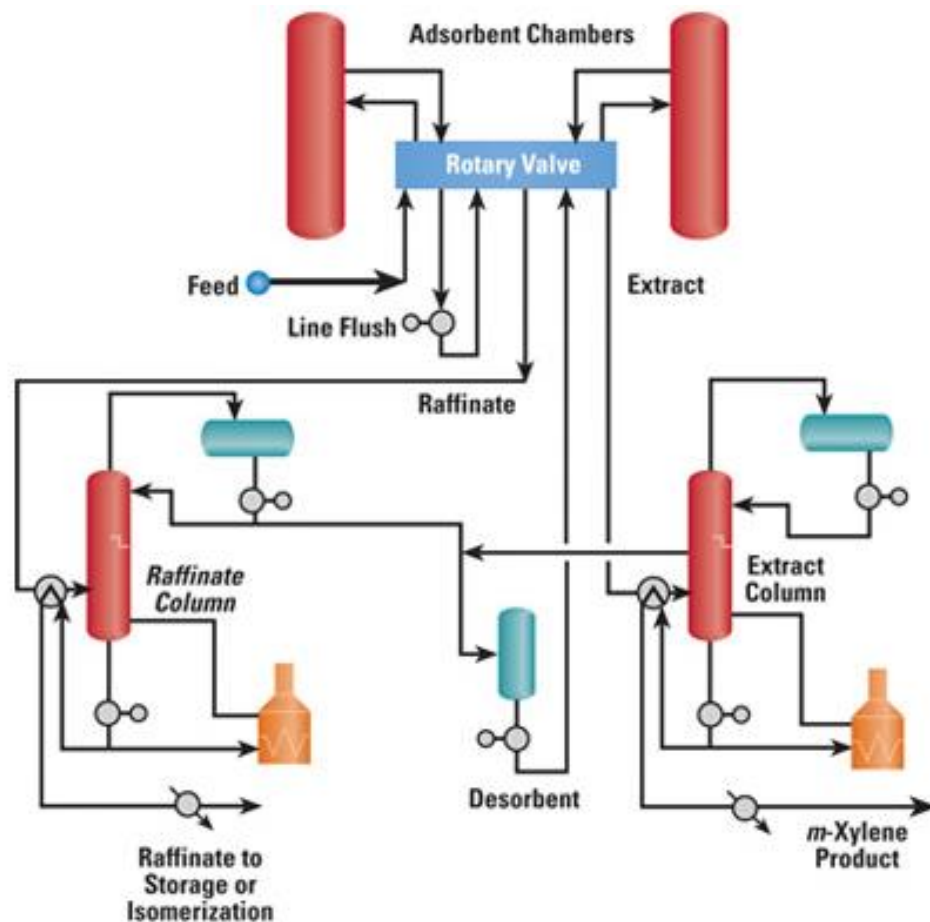
Xilolok – Kriogenikus kristályosítás

- A folyamatot két kristályosítási lépcsőben szokás végezni
 - Az **első lépésben** a mélyhűtés miatt nagy p-xilol kristályok keletkeznek (80-90% tisztaság), de a felületükön marad anyaoldat (m-xilol)
 - A **második lépésben** (felolvasztás után) már csak a két komponens fagyáspontja közötti hőmérsékletre hűtjük az elegyet, 99%-os tisztaságú p-xilolt nyerünk



Xilolok – Molekulasztítás adszorpció

- **UOP MX Sorbex** technológia
 - **m-xilol** kötődik meg
 - A folyamatot két párhuzamosan kapcsolt adszorberen valósítjuk meg
 - Adott pillanatban az egyikben adszorpció, a másikon deszorpció játszódik le
 - **Deszorbensként** jellemzően toluolt használnak



Elválasztási módszerek

Aromás extrakció

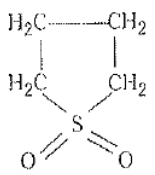
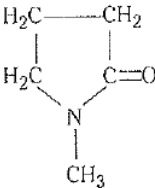
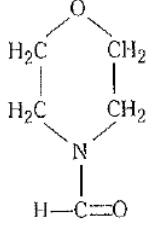

Aromás extrakció

- Az aromás vegyületeket jellemzően **extrakcióval** választjuk el nem aromás komponensektől
 - Klasszikus extrakcióval
 - Extraktív desztillációval
- **Előfrakcionálás** során leszűkítjük a forrás-frakciók forráspont tartományát (aagtól és céltól függően)
 - Kisebb mennyiséget kell extrahálni
 - Gazdaságosabb lesz a megvalósítás
 - Benzol/toluol/xilol dús frakció
 - Kombinált frakció
- A különböző aagokat **külön-külön** vagy **együttesen** dolgozzuk fel

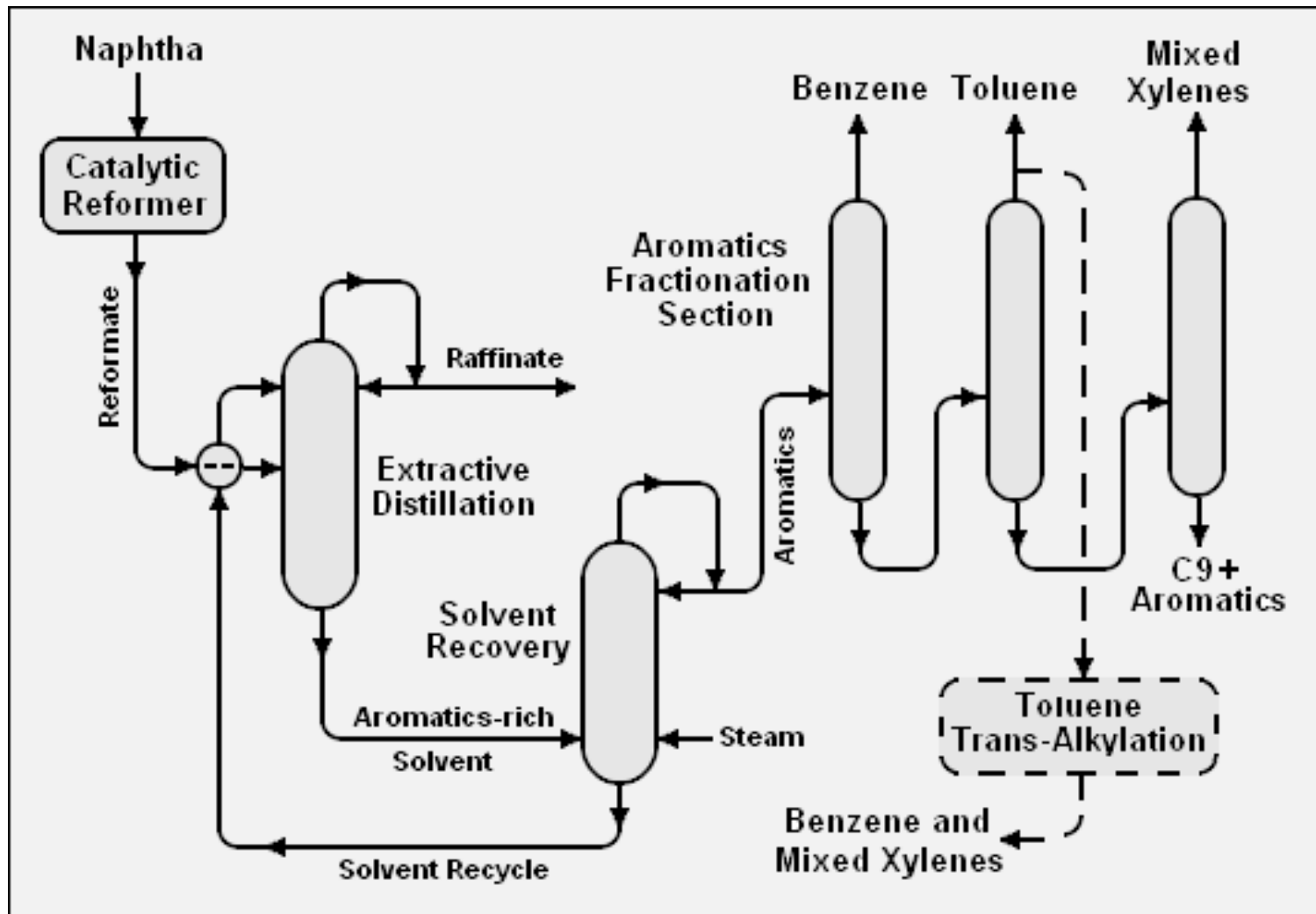
Aromás extrakció – Oldószer

- **Elvárások az oldószerrel szemben**
 - termikus stabilitás
 - kémiai stabilitás
 - alacsony toxicitás
 - alacsony korrozivitás
 - rendelkezésre állás
 - mérsékelt költség
 - kellően alacsony kristályosodási hőmérséklet
 - forráspont jelentősen legyen magasabb mint az o-xilol forráspontja
 - a fajlagos sűrűség 1,1 vagy nagyobb
 - a viszkozitás szobahőmérsékleten lehet magas, de a működési hőmérsékleten kisebb mint 2,5 mPas

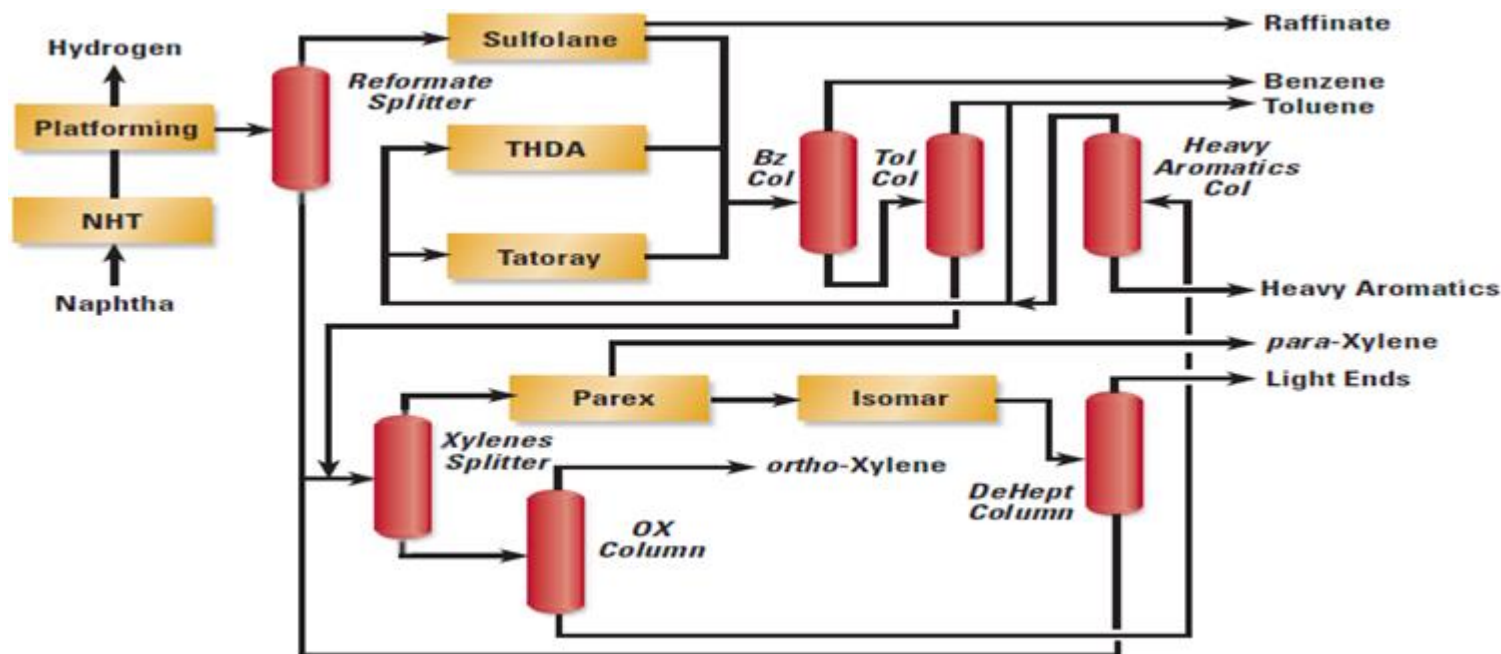
Aromás extrakció – Oldószerek

Pure solvent	Developed formula	M (kg/kmol)	T_f (°C)	T_b (760 mmHg) (°C)	ρ (kg/m ³) (at 20°C)	μ (mPa.s) 0 (°C)
Diethyleneglycol (DEG)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{---CH}_2)_2\text{OH}$	106.1	-8	245	1 116	35.7/20 0.97/140
Triethyleneglycol (TEG)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{---CH}_2)_3\text{OH}$	150.2	-7	288	1 123	49/20 0.70/140
Tetraethyleneglycol (TETRA)	$\text{H}(\text{OCH}_2\text{---CH}_2)_4\text{OH}$	194.2	-4	291 (300 mmHg)	1 125	61.9/20 1.8/150
Sulfolane		120.2	27.6	287	1 266 (at 30°C)	10.3/30 2.5/100
N-methylpyrrolidone (NMP)		99.1	-24.4	202	1 027	1.65/25 1.3/30
N-formylmorpholine (NFM)		115.1	20	244	1 150	8.13/20 0.65/150
Dimethylsulfoxide (DMSO)	$\text{CH}_3\text{---S---CH}_3$ 	78.1	18.5	189	1 080	1.99/25 1.6/35

Extraktív desztilláció



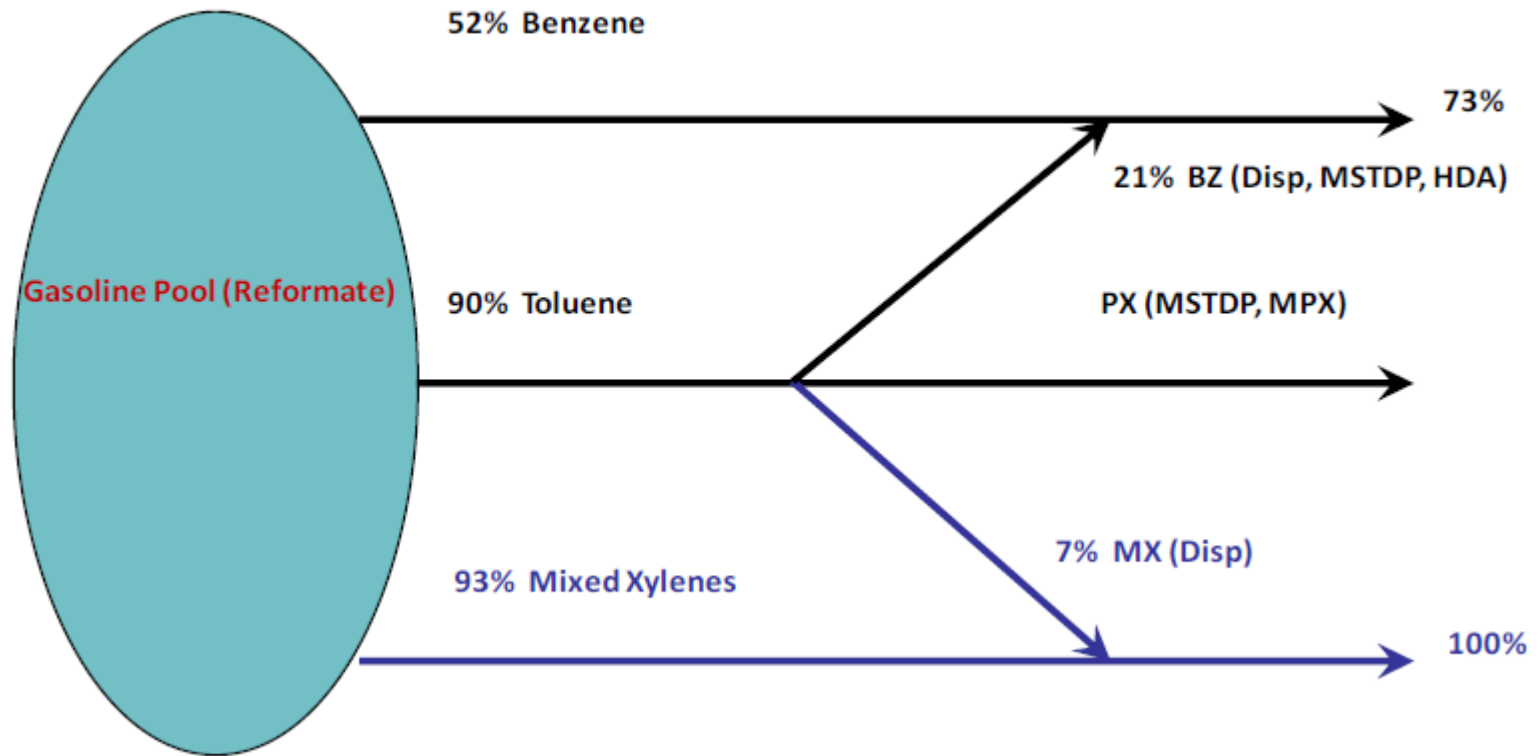
Integrált aromás gyártás – UOP



- **ED Sulfolane™** – extraktív desztillációval kinyeri a benzolt és a toluolt
- **THDA™** – a toluolt és a nehezebb aromásokat benzollá hidrodalkilezi
- **Tatoray™** – toluol és C9/C10 aromások transzalkilezése benzollá és xilolokká
- **Parex™** – nagy tisztaságú p-xilolt nyer ki C8 aromás elegyből
- **MX Sorbex™** – m-xilolt választ el xilol elegyből
- **Isomar™** – xilol elegy egyensúlyi összetételű előállítására

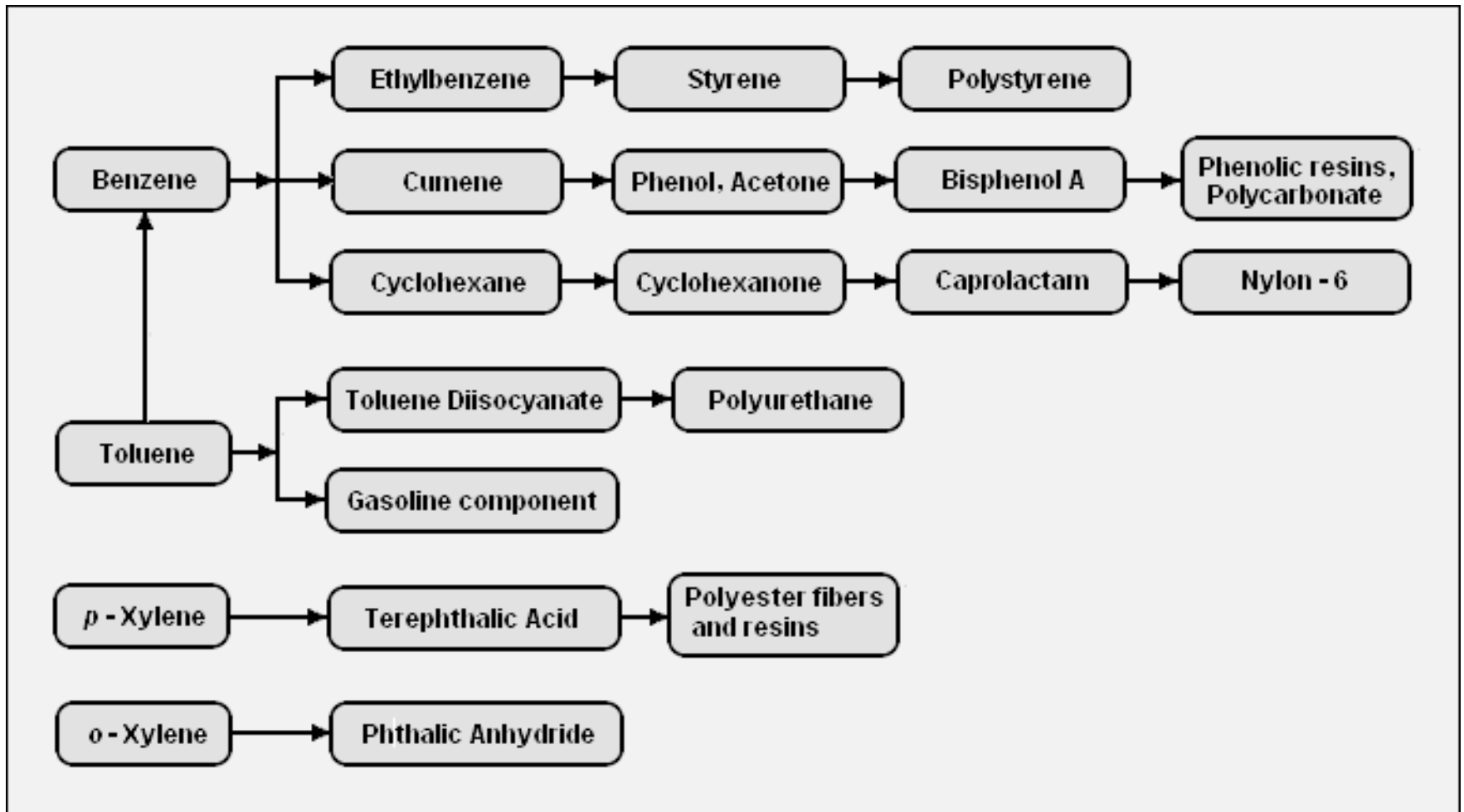
USA aromás kereslet ellátási arányok

2010 US Aromatics Production from Reformate



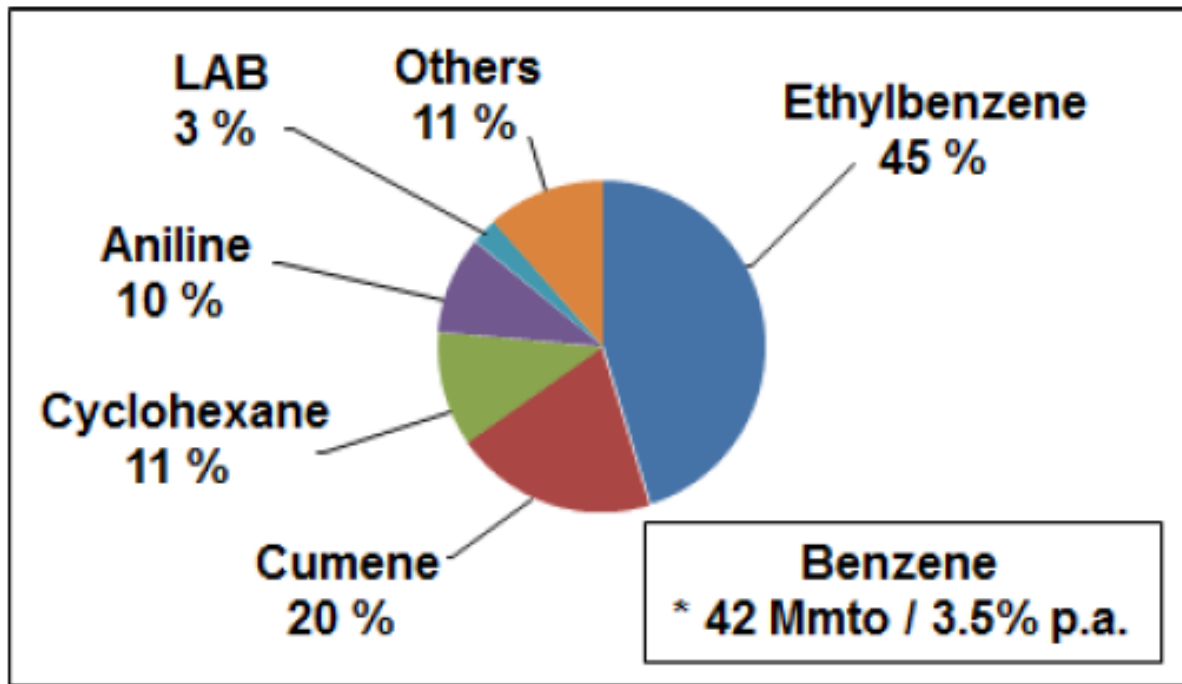
Aromások felhasználása

Felhasználás – **Főbb termékek**



Felhasználás – Benzol

- Etil-benzol → sztirol →
 - Polisztirol (PS)
 - Akrilnitril-butadién-sztirol (ABS)
 - Sztirol-butadién gumi (SBR)

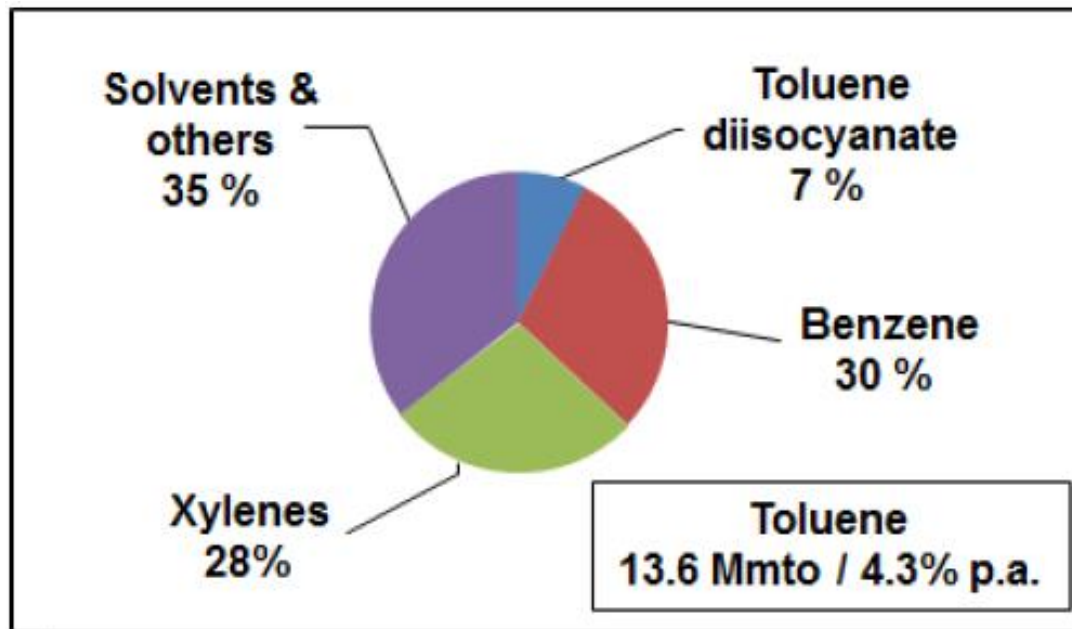


Felhasználás – Benzol

- Kumol → Fenol (+ Aceton) →
 - fenol gyanták (furnér ragasztás, elektronikai ipar/szigetelő gyanta)
 - bisfenol-A →
 - 1891 óta gyártják (2 fenol és 1 aceton molekula)
 - 70% - polikarbonát (CD, DVD, golyóálló „üveg”)
 - 25% - epoxi gyanta (bevonatok)
- Ciklohexán →
 - nylon 6
 - nylon 66
- Anilin →
 - 90% MDI → poliuretán
 - 10% festékipar, pigmentek, gyomírtók

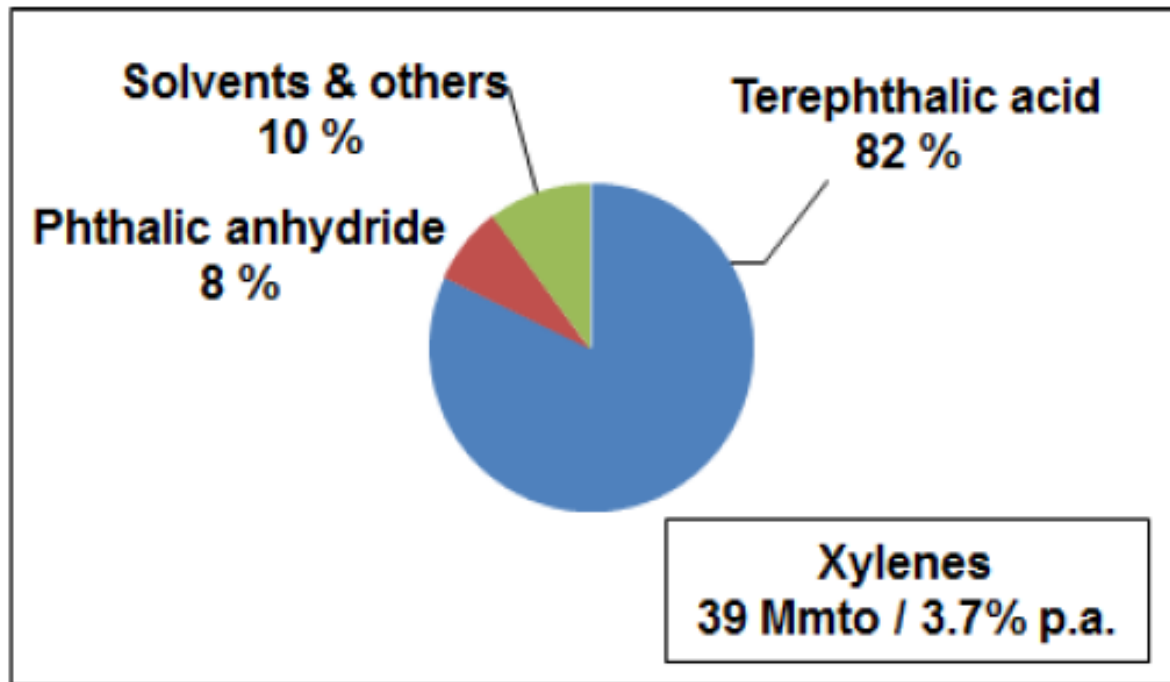
Felhasználás – Toluol

- Diszproporcionálás →
 - Benzol
 - Xilol
- Hidrodealkilezés → benzol
- TDI → poliuretán



Felhasználás – **Xilolok**

- p-xilol → tereftálsav → PET
- o-xilol → ftálsav anhidrid (poliészter, alkidgyanták, PVC lágyító)
- m-xilol → izoftálsav (kis mennyiségben)

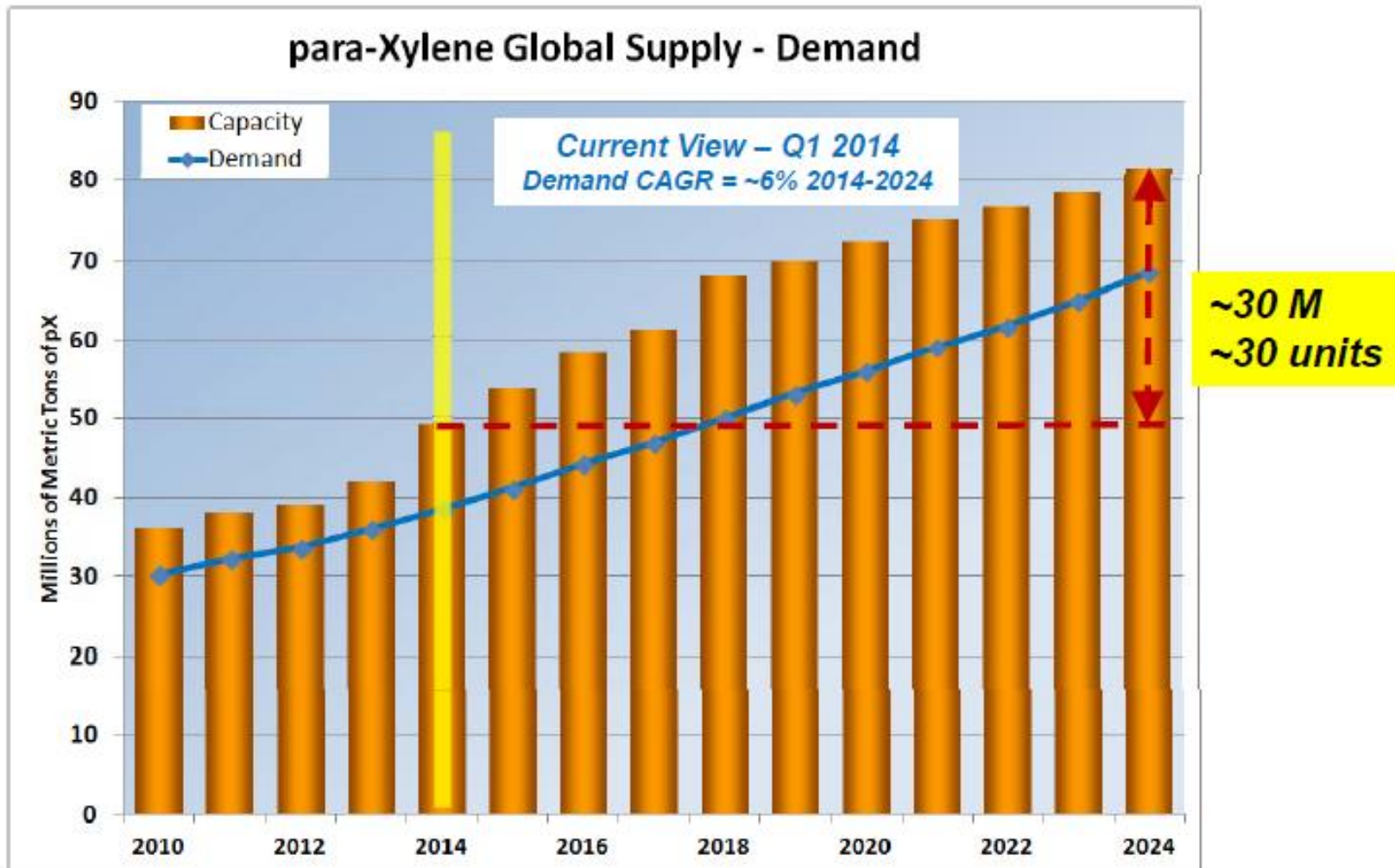


Trendek

Jegyzésárak 2014

Termék	2014. jan-júl	2014. nov.
BRENT DTD CRUDE OIL PLATTS	\$ 760	\$ 557
DIESEL 10PPM FOB ROTT PLATTS	\$ 920	\$ 737
PREM UNL 10PPM (95RON) FOB ROTT PLATTS	\$ 994	\$ 768
NAPHTHA FOB MED PLATTS	\$ 903	\$ 600
BENZENE NWE CONTRACTS PLATTS	\$ 1 280	\$ 1 169
BENZENE SPOT BARGES FOB ROTT PLATTS	\$ 1 419	\$ 1 033
ORTHOXYLENE NWE MONTH CONTR PLATTS	\$ 1 184	\$ 1 137
XYLENE SPOT BARGES FOB ROTT PLATTS	\$ 1 079	\$ 866

p-Xilol – Kereslet-kínálati mérleg



Kínálati oldalt korlátozó tényezők

- **Csökkenő igény a reformálásra**
 - **Csökkenő üzemanyag igény**, javuló gépkocsi fogyasztások
 - Európa a dízelizáció irányába mozdul, egyre kisebb fogyasztású autók, elektromos/hibrid meghajtások
 - **Szigorodó minőségi előírások** (aromás/benzol), alternatív/megújuló komponensek aránya
 - Bio-etanol, bio-ETBE
 - Nagyon **alacsony USA fölgáz ár** (Európai fele-harmada) → hidrogénigény alternatív módon kielégíthető (SMR)
 - Környezetvédelmi előírások miatt a legtöbb finomító kiépítette a hidrogéngyártó kapacitását (10 ppm-es motorhajtóanyagok, maradékfeldolgozás hidrogénigénye miatt)
 - **Reformálók minimumon járnak**, régebbieket leállítják

Átállítás petrolkémiai alapanyag gyártásra???

Felhasznált irodalom

- D.L. Burdick, W. Leffler: Petrochemicals in nontechnical language, 4th edition, PennWell, 2010
- W. Leffler: Petroleum Refining in nontechnical language, 4th edition, PennWell, 2008
- M. Bender, BASF SE: „Global Aromatics Supply – Today and Tomorrow” on New Technologies and Alternative Feedstocks in Petrochemistry and Refining DGMK Conference October 9-11, 2013, Dresden, Germany
- J. Meister et al., UOP: „Study outlines US refiners’ options to reduce gasoline benzene levels” 09/11/2006
- Guangdong Qu, UOP: „Opportunities and Developments in para-Xylene Production” on 2014 China PX Development Forum, April 10-11, 2014, Beijing China
- DeWitt & Hart Energy: „Reformer Operations and Impact on Aromatics Supply - Short and Long Term Outlook on Atlantic Basin”
- Valkai et al., MOL: „Korszerű motorbenzinek előállítása – KBI és katalitikus reformáló üzemek kapcsolatrendszerének vizsgálata”