

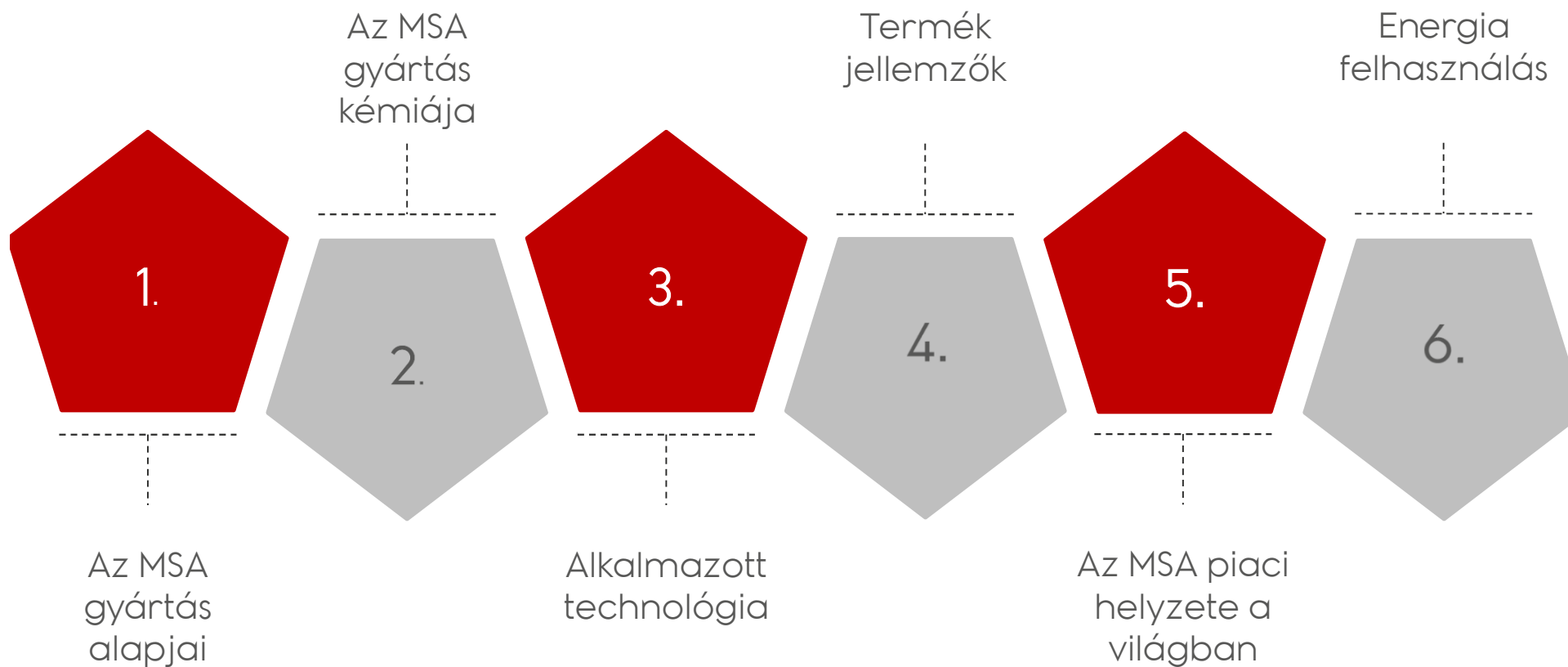
Maleinsavanhidrid Üzem bemutatása

Németh Tamás
Technológia fejlesztő mérnök

tamnemeth@mol.hu

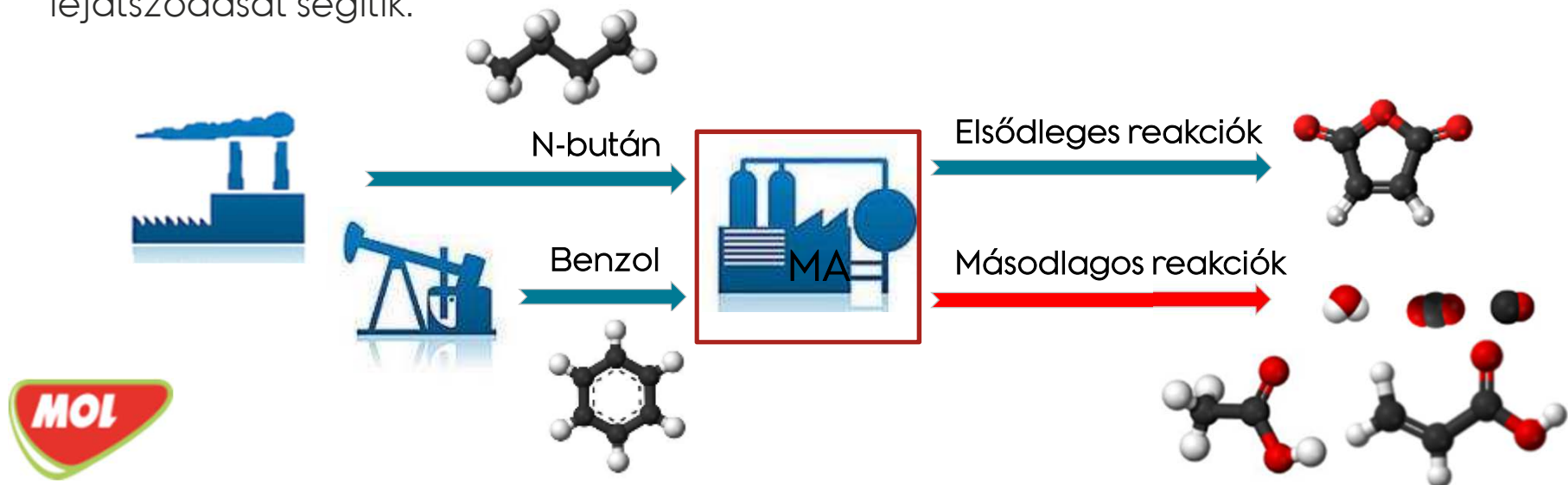


Tartalom

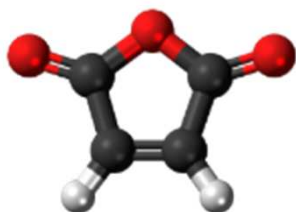


Az MSA gyártás alapjai

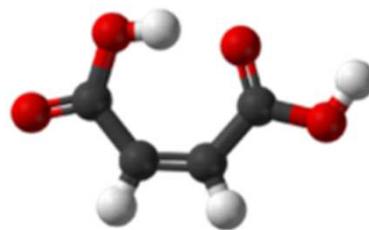
- Az MSA gyártás jellemzően petrokémiai folyamat. A hagyományos finomítói struktúrának nem része.
- Az MSA ipari előállítása jellemzően kétféleképpen történhet; n-Bután vagy Benzol parciális oxidációjával levegő hozzáadásával katalizátor jelenlétében.
- A Dunai Finomító rendelkezik megfelelő mennyiségű és minőségű n-Bután (nC4) alapanyaggal az MSA gyártáshoz, mivel az alapanyagként felhasznált nC4 a Gázfrakcionáló üzemből származik (nincs piaci kitétség).
- Az MSA előállítási reakció során:
 - elsődleges reakcióként Maleinsavanhidrid és víz...
 - ...másodlagos reakcióként széndioxid, szénmonoxid, ecetsav és akrilsav is keletkezik.
- Az alapanyagban található egyéb szénhidrogének is a másodlagos reakciók lejátódását segítik.



Az MSA gyártás alapjai

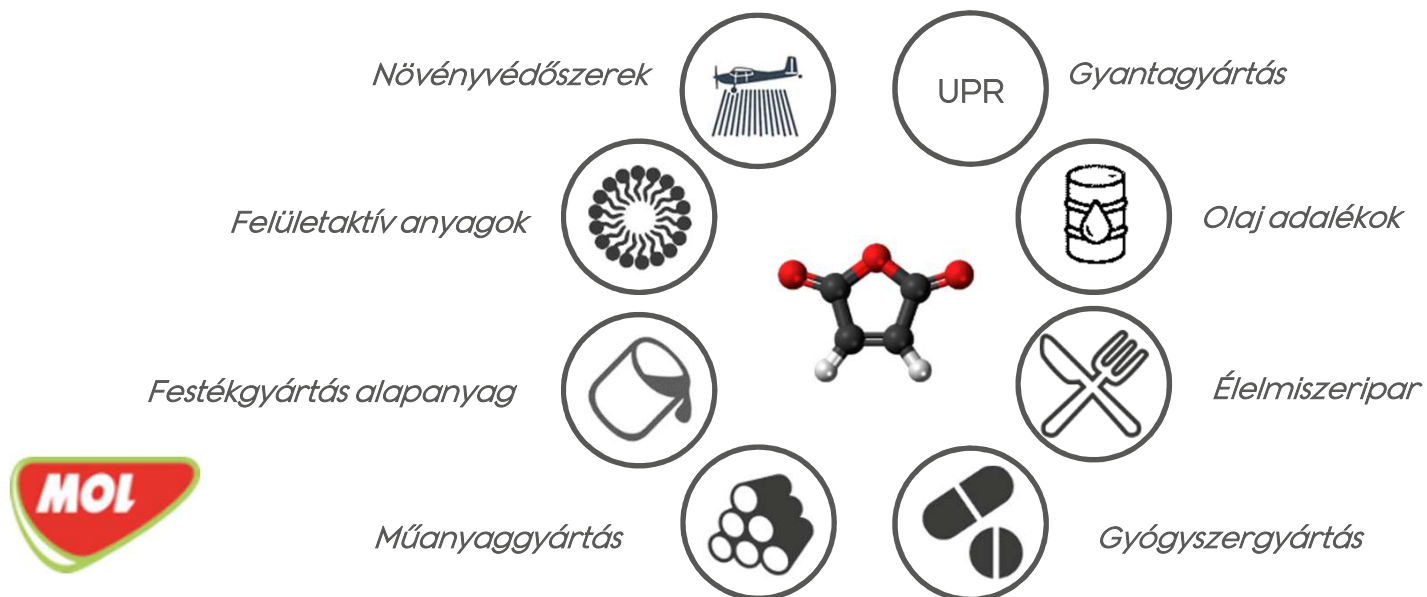


Maleinsavanhidrid (MSA)
2,5-Furándion
Dihidro-2,5-dioxofurán
cisz-Butándion-anhidrid



Maleinsav (MS)
Buténdisav

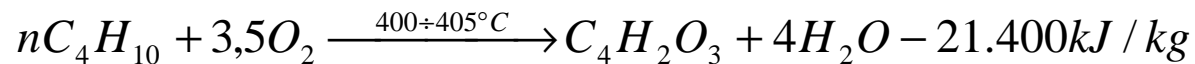
- Az MSA fehér színű, szobahőmérsékleten kristályos anyag. Nedvszívó hatású, vízben jól oldódva Maleinsavat hoz létre.
- Folyékony és pasztilla formában kerül kereskedelmi forgalomba.
- Kémiai jellegéből adódóan egyaránt alkalmas polikondenzációs és poliaddíciós reakciókra, ezért a felhasználási területe igen széles.



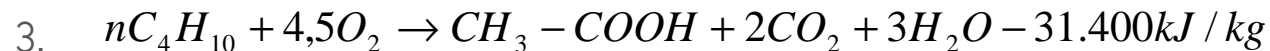
Az MSA gyártás kémiája

- Az MSA gyártás exoterm reakció. A felszabaduló hő mennyisége függ a reakció típusától.
- Ha a nC4 alapanyag nem érintkezik a katalizátorral, a rendszerben lévő hő és oxigén az égést katalizálja.
- A hozam csökkenés és az üzem rendelkezésre állásának növelése érdekében cél a másodlagos reakciók csökkentése.

Elsődleges kémiai reakció:



Másodlagos kémiai reakciók:



Az MSA üzem története



- 1976: Az MSA üzem indítása. Szovjet technológia. Az alapanyag: Benzol.
- 1987: Scientific Design revamp. Alapanyag váltás Benzolról n-Bután alapanyagra.
- 2006: TechnoBell revamp. Új reaktor beépítése. A két régi, rövid csöves szovjet reaktor leállítása.
- 2014: TechnoBell revamp. Kapacitás növelés 1. fázis. Reaktorköri szűk keresztmetszetek javítása.
- 2015: Kapacitás növelés 2. fázis. Új MSA üzem tervezése párhuzamosan a meglévővel.
- 2019: Új MSA üzem projekt előkészítése, tervezési fázis elkezdése.



Az MSA gyártás technológiája

A technológia fő lépései:

➤ A nC4 oxidációja Maleinsavvá

A butánt elpárologtatják, majd az így nyert gőzöket túlhevítik és levegővel megfelelő arányban keverik. A nC4/levegő keverék só olvadékba ágyazott, Vanádium-pirofoszfát tartalmú katalizátorral töltött csöveken áramlik keresztül. Az nC4 katalitikus oxidációja során az elsődleges kémiai reakció eredményeként Maleinsavanhidrid keletkezik.

➤ A nyers MSA kinyerése

Az exoterm reakcióban nyert reakciókeverékből az MSA hűtéssel és abszorpcióval kerül elválasztásra. A hűtés során a nyers MSA egy része lekondenzálódik, s így elkülöníthető a reakciógázoktól. A hűtés után a reakciókeverékben maradt MSA vizes mosással nyerhető ki. A vizes abszorpció során 40-42 %-os Maleinsav (MS) oldat keletkezik.

➤ A keletkezett Maleinsav oldat dehidratálása, desztillációs finomítása

Az abszorpció során keletkezett MS-oldat, szakaszos működésű kolonnában xilol-elegy segítségével kerül dehidratálásra. A dehidratálás szakaszos művelet, ami az alábbi lépésekből áll:

- Dehidratálás
- Akrilsav-mentesítés
- Xilol eltávolítás
- MSA finomítás

➤ A desztillált MSA kiszereleése, kiszállítása

A finomított MSA fő tömege cseppfolyós formában kerül kiszállításra az üzemből, a többit pedig pasztillázás után zsákokba töltik.

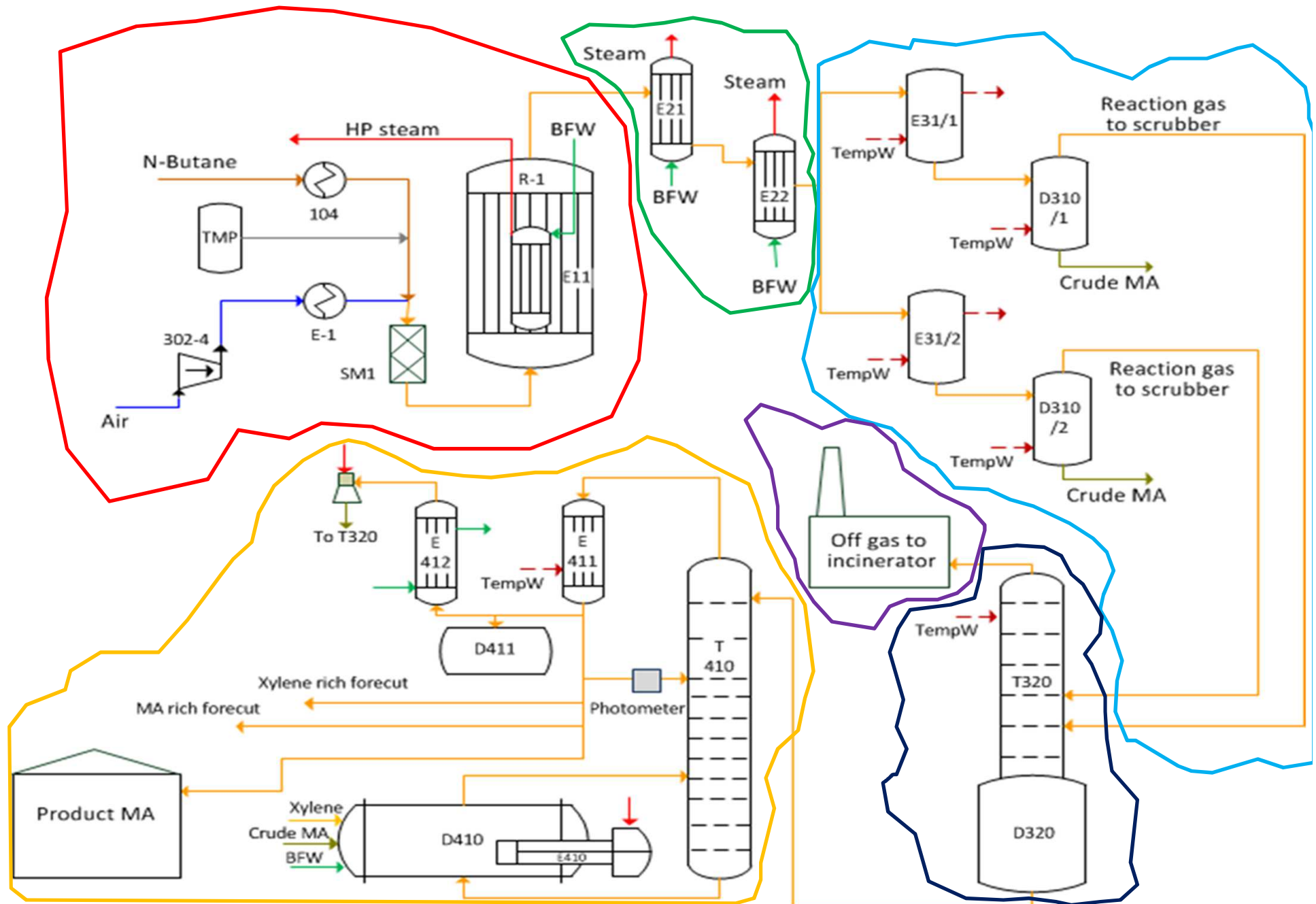
➤ A szénhidrogén tartalmú véggázok és üstmaradék megsemmisítése

Az üstmaradék és a CH tartalmú gázok a véggázégető egységben kerülnek eltüzelésre (gőztermelés).

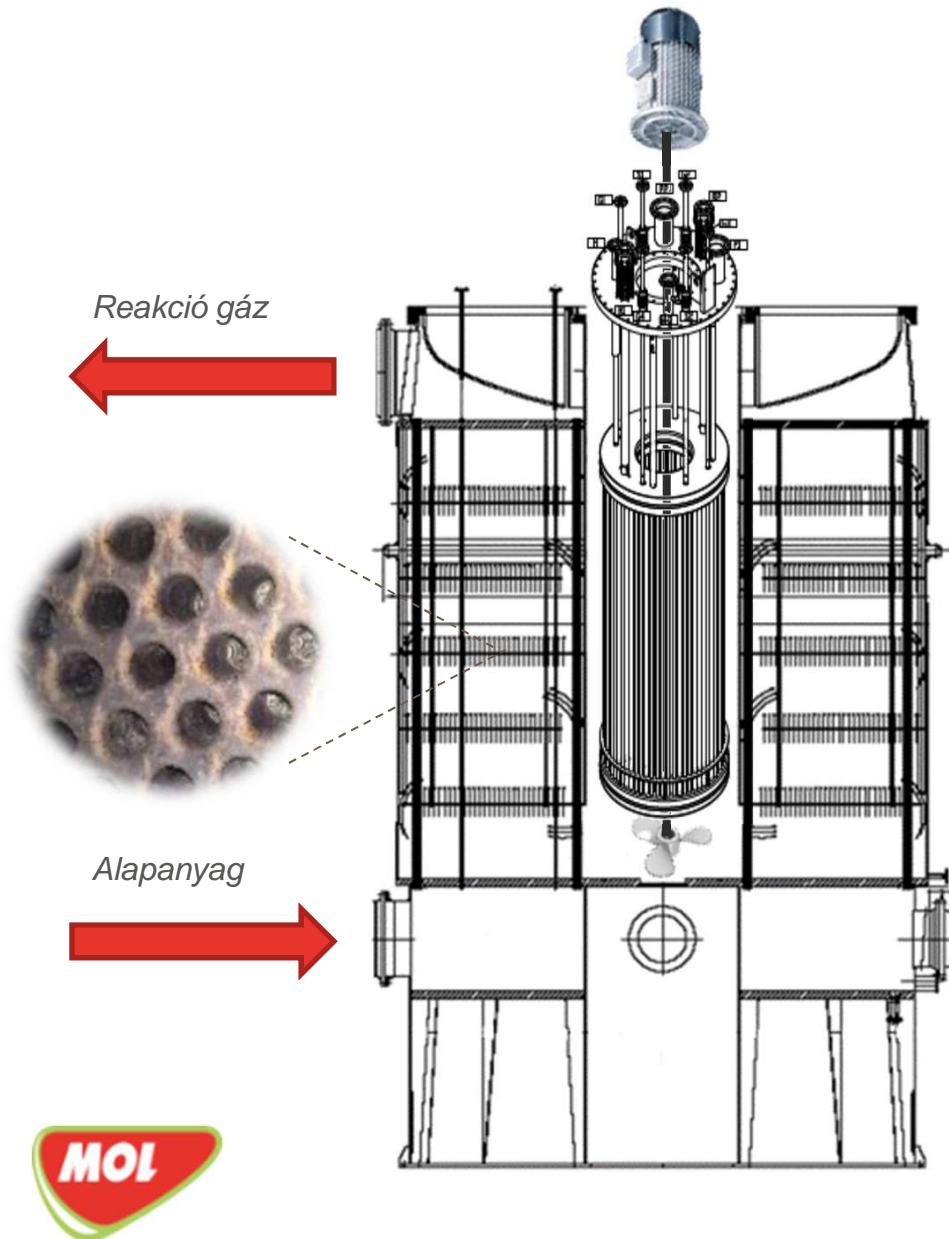
➤ A folyamatban képződött savas víz kezelése.

A műveletek során keletkezett savas szennyvíz NaOH adagolással kerül semlegesítésre majd továbbításra a biológiai szennyvíztisztítóba.

Az MSA gyártás technológiája



Az MSA gyártás technológiája, MSA reaktor



- Az MSA reaktor valójában egy csököteges hőcserélő 20 100 db, ID21 mm-es csővel.
- A csövekbe kerül betöltésre a katalizátor, típusától függően 1-3 rétegben.
- Mivel a reakció exoterm, a keletkezett hőt a köpeny oldalon áramoltatott só olvadék vonja el.
- A só által elvont hőt a reaktor belsejébe elhelyezett másik csököteges hőcserélő vonja el (só hűtő), aminek a köpeny oldalán ugyanaz a só keverék áramlik, míg a köteg oldalára kazántápvíz van vezetve, amiből a reakcióhő hatására magas nyomású gőz (~40 barg) keletkezik.
- Annak érdekében, hogy a só cirkuláció megfelelő legyen, a só hűtő közepébe egy keverő van beépítve.

Az MSA gyártás technológiája, MSA reaktor



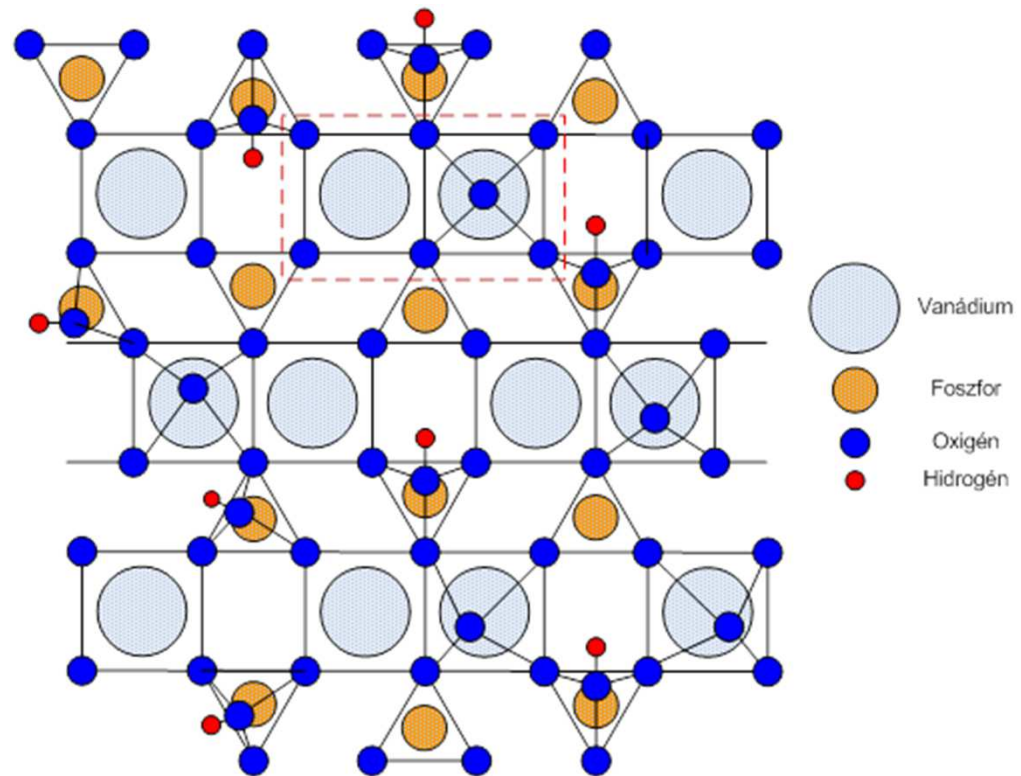
Üzemeltetési paraméterek:

- ♥ Belépő nC4 koncentráció max: 1,8 mol%.
- ♥ Belépő nC4 mennyiség: 72 t/nap (~1150 Nm³/h).
- ♥ Belépő levegő mennyiség: 60-65 ezer Nm³/h
- ♥ Só hőfok: 420-425 °C
- ♥ Hot-spot max: 520 °C
- ♥ TMP adagolás: 0,6 kg/h (katalizátor foszfor pótlás)
- ♥ Konverzió: 82%
- ♥ Gőztermelés: 12 t/h, 360 °C, 38 barg.
- ♥ Alapanyag belépő hőfok: 130 °C
- ♥ Reakciótermék kilépő hőfok: 425 °C
- ♥ Só szivattyú (keverő) fordulatszáma: 550 1/min

MSA katalizátor



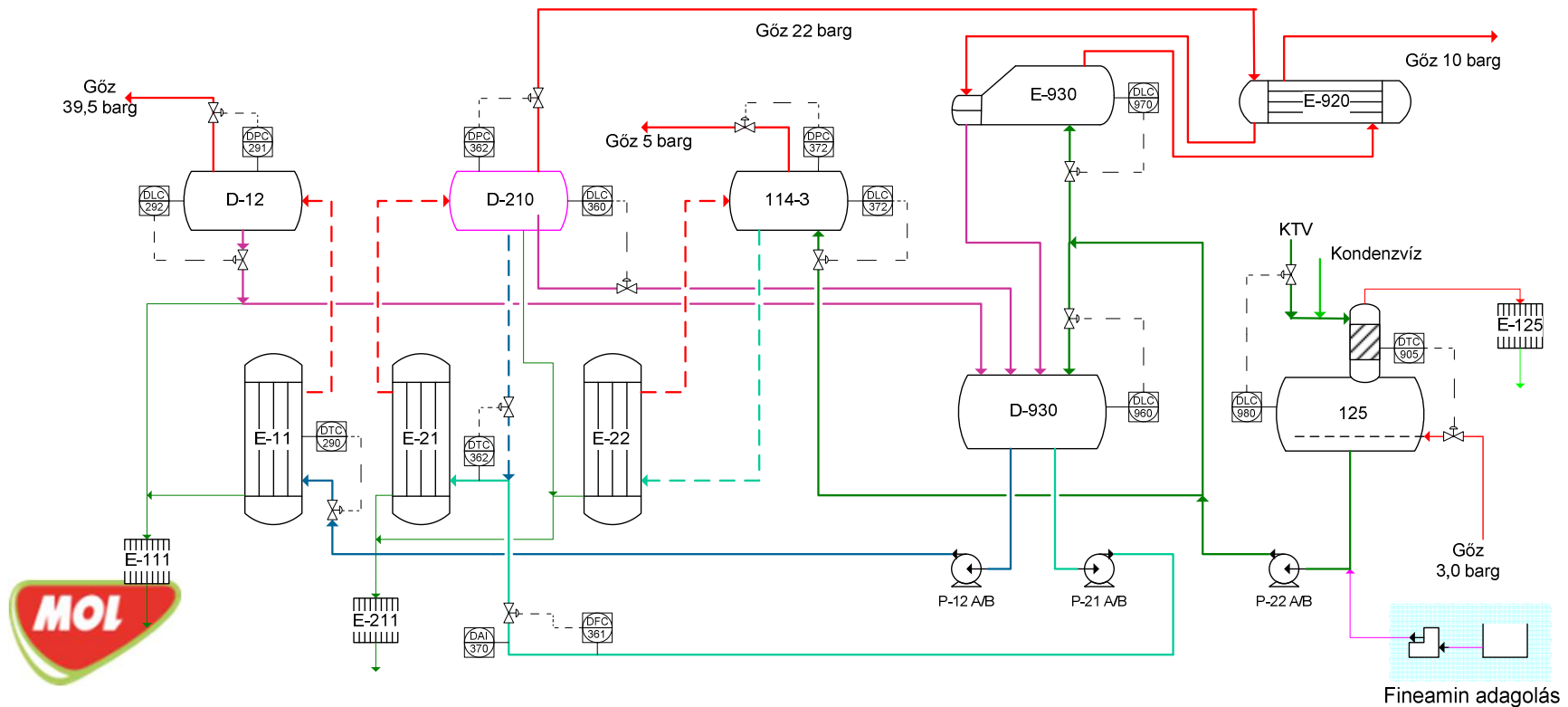
A reakció magas hőmérsékletén megbomlik a V-O-P kötés egyensúlya a foszfor leszakadás miatt. A foszfort TMP (trimetil-foszfát) adagolásával lehet pótolni.



Vanádium-pirofoszfát katalizátor és szerkezete

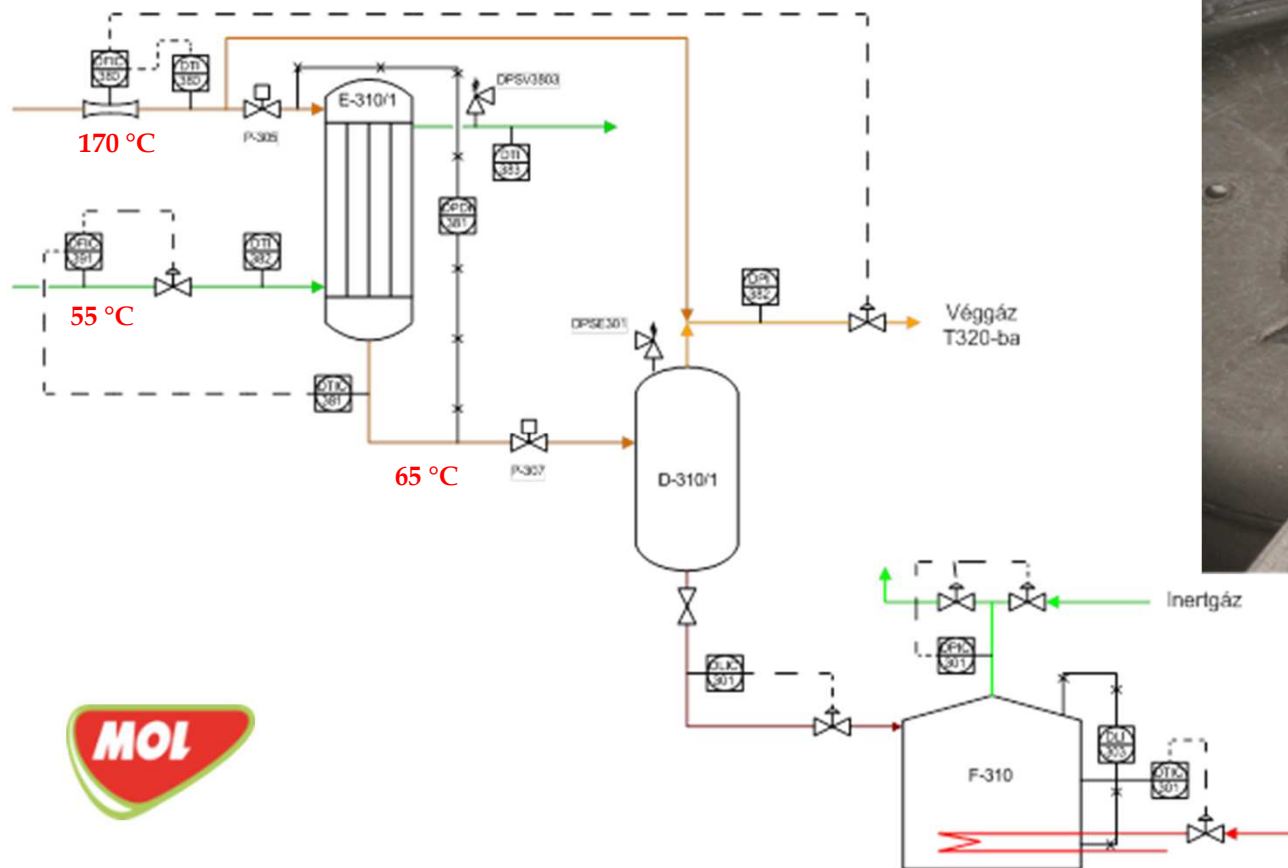
Gázhűtő rendszer

- A reakciógáz a sorba kötött E21 és E22 hűtők cső oldalán lép be, ahol hőt cserél az ellenáramban betáplált kazántápvízzel (KTV). Az E21-ből kilépő gőz 22 barg, míg az E22 kilépő gőz 5,5 barg nyomású.
- A gőzfejlesztéshez szükséges KTV-et az üzem a 125-ös dearátorban állítja elő az üzemi gyűjtött kondenzvizekből és a hálózati gerincről vételezett KTV-ből.
- A reakció gázok 170 °C-os hőmérsékleten lépnek a parciális kondenzátorokba.



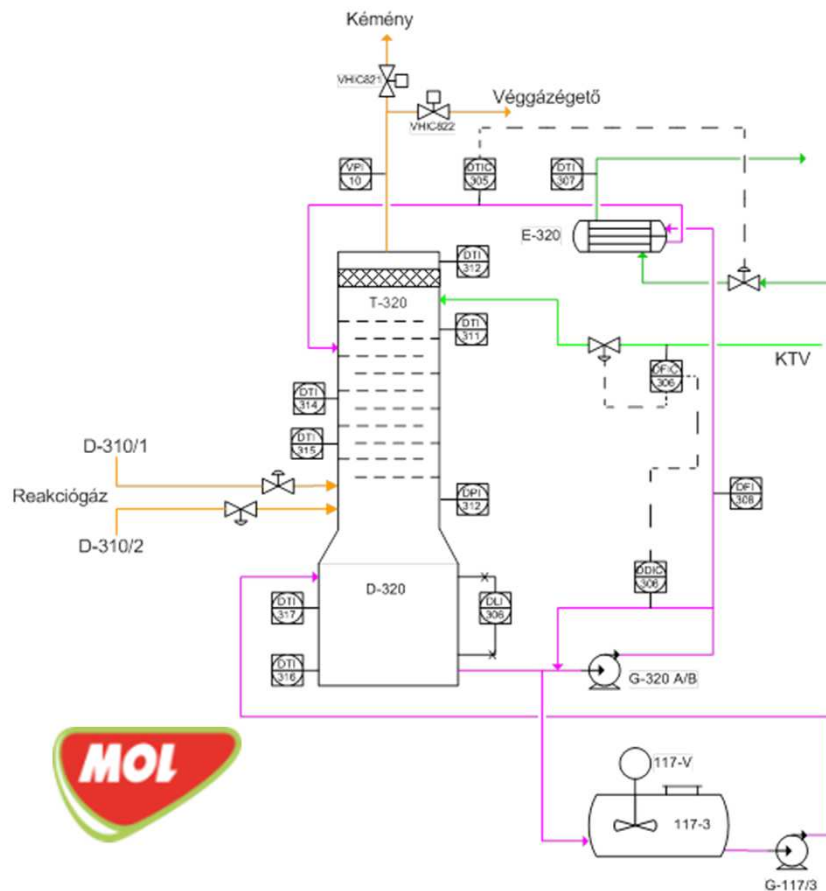
Parciális kondenzáció

- A reaktor utáni hűtsoron áthaladó reakciótermék MSA tartalmának 50-55%-a a parciális kondenzátorokon válik le.
- A kondenzátor után a folyékony MSA-t tartalmazó gáz tangenciálisan lép be a nyers MSA szeparátorba. A szeparátor belépővezeték a készülék előtt leszűkül, így az anyagáram sebessége megnő. A centrifugális erő hatására a gázban lévő folyadék kicsapódik a készülék falára, majd az aljában összegyűlik és a tartályba kerül.



Abszorpciós rendszer

- A reakciógáz a ciklon után még tartalmazza a reaktoron keletkezett MSA közel felét, amit a D-320 abszorberben kerül kinyerésre.
- Az MSA gőzöket és cseppeket az MS-oldat mossa ki a gázból és a tartály alján gyűlik össze.
- Vizes mosatás a felső két tányérra (elhordott MS oldat cseppek visszamosatása és a koncentráció kívánt értéken tartása).

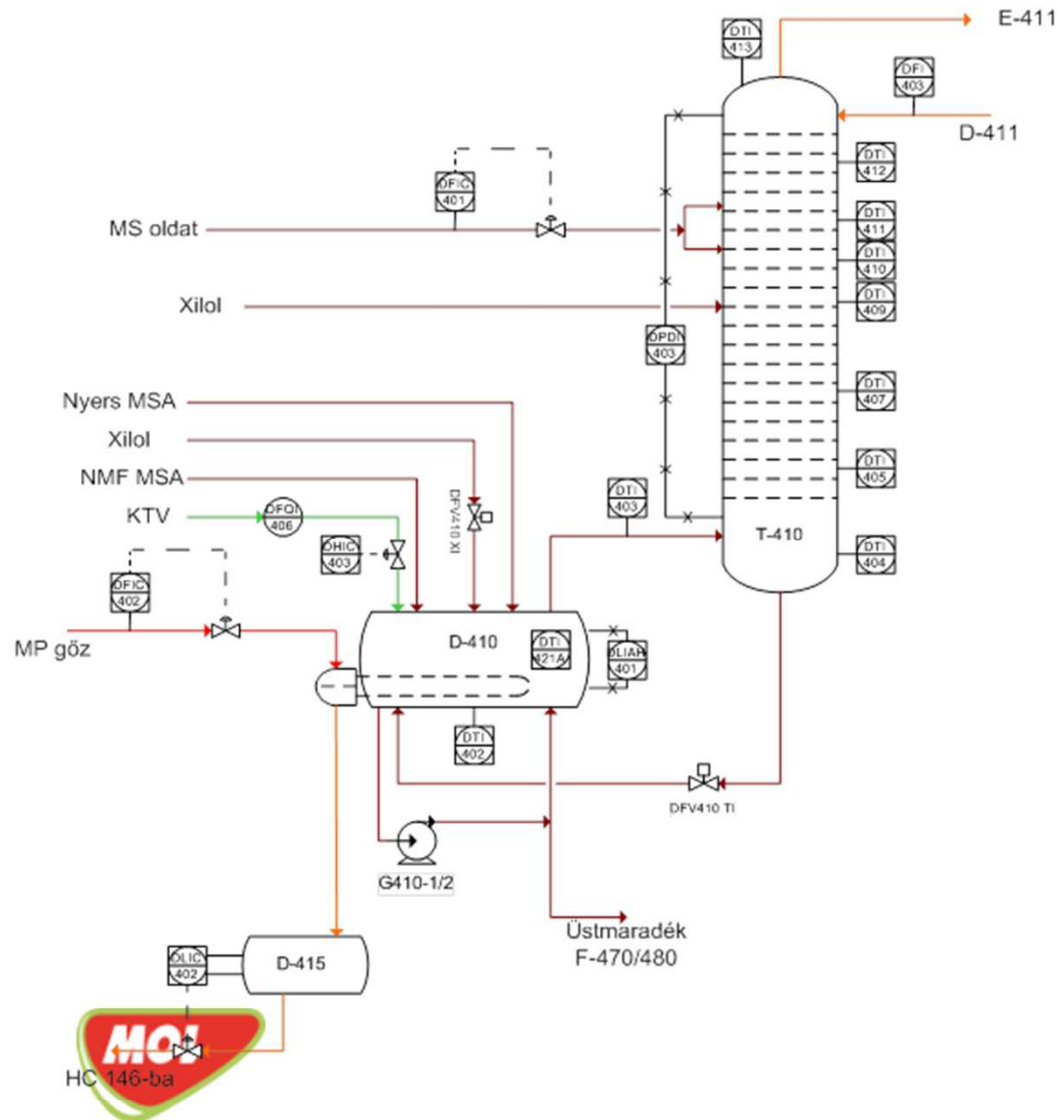


A cseppelhordás megakadályozására demiszter háló van beépítve az abszorber tetejére



Az abszorber 10 db buborécsapkás tányért tartalmaz

Azeotróp desztilláció

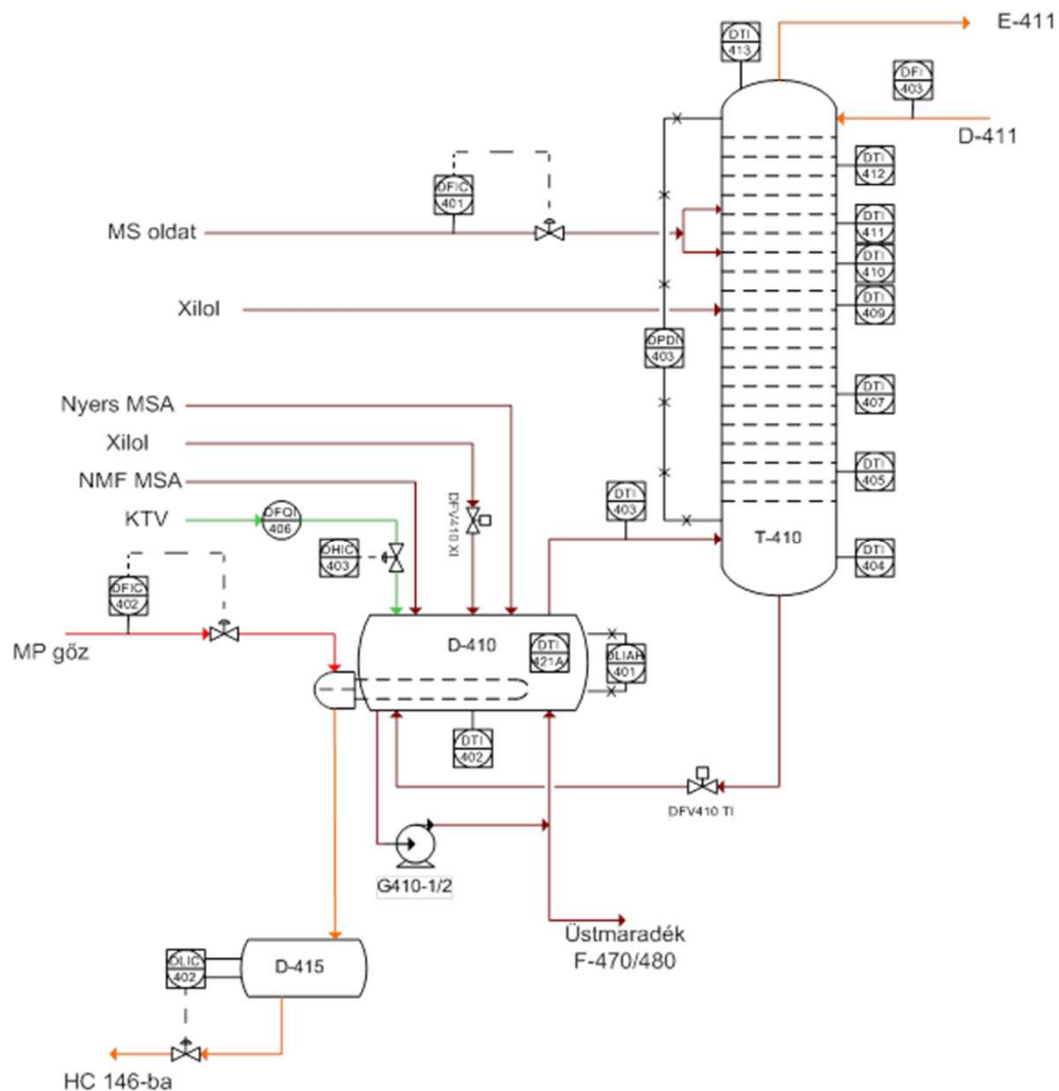


A desztilláció nem folyamatos, hanem szakaszos, ún. „batch” folyamat és több lépésből áll:

- Xilol betöltés. Kb. 30 m³ xilol elegy betöltése az üstbe, amihez o-foszforsavat kell keverni az MSA bomlás megakadályozása érdekében.
- Felfűtés: Középnomású gőzzel 138 °C kolonna fej hőfokig (cirkuláció elindulása).
- Nyers MSA betöltés: 10-50 m³ nyers MSA betöltése a nyers MSA tartályból (lásd parciális kondenzáció).
- Dehidratálás: Gőzfűtés növelése 18-20 m³ xilol refluxig. Ha a hőfok stabilizálódik, MS oldat bevezetése a kolonnába. A MS oldat dehidratációja a betáp tányér alatti térrészben történik meg ~150 °C-on (dehidratációs zóna). Itt adja át a MS a fizikailag és kémiailag kötött vizet a felfelé haladó xilol gőzöknek, az MSA-t pedig a xilol reflux elnyeli.

Desztilláció

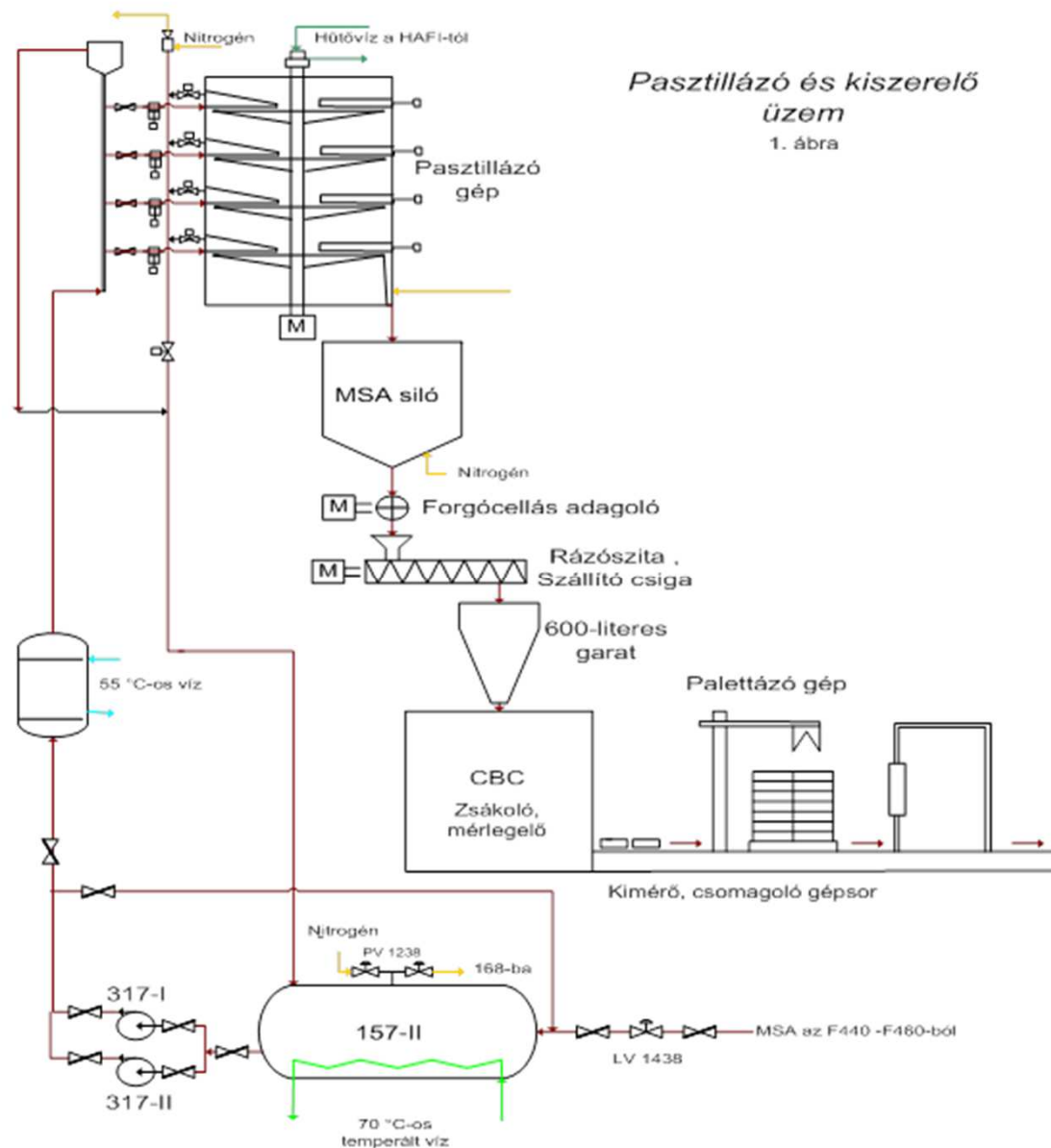
- ❖ Xilol párlat elvétel: Vákuum előállítása ejektorral. A rendszer nyomását 465 mbar értékig csökkentve a xilolt a xilol tartályba vezetni. Ha a 16. tányér eléri a 135 °C-ot a terméklevételt a nyers MSA tartályba kell váltani.
- ❖ Előpárlat elvétel: A xilol elvétel után a termékáram a nyers MSA tartályba kerül (165 °C, 200 mbar). Fűtés beállítás (reflux arány: 5) amíg a termék minősége nem megfelelő. Mintázás félóránként.
- ❖ Főpárlat elvétel: Ha minőség megfelelő az anyagáramot a termék MSA tartályba kell váltani.
- ❖ Utópárlat elvétel: Vákuumletörés. A termékáram megszűnése után a termék és reflux vezeték ürítése a nyers MSA tartályba.
- ❖ Üst ürítése, vizes desztilláció: Kazántápvizes hígítás az üstben, majd a keletkezett anyag elnyomatása tartályba.



Pasztillázás

Pasztillázó részei:

- ✔ **Tablettázó gép:** Az MSA dermedéspont közeli hőmérsékleten lép a pasztillázóba.
- ✔ **MSA tabletták siló:** A tablettázott termék tárolására szolgál.
- ✔ **Cellás adagoló:** szállítja az MSA tablettát a silóból a kiszerelő sorba.
- ✔ **Rázószita:** Feladata a porleválasztás.
- ✔ **Zsákoló, mérlegelő:** a pasztillázott MSA 25 kg-os zsákokba kerül.
- ✔ **Robot palettázó gép:** A robotkar elhelyezi a zsákokat a raklapon. 1 tonnás (40 zsák) egységgrakomány.
- ✔ **Forgókaros strech fóliázó:** Vízzáró fóliázás



Egyéb

- ♥ Savas vizek semlegesítése
 - ☛ A semlegesítő tartályokba jutó savas vizek 40% töménységű NaOH oldat adagolásával kerülnek semlegesítésre, a beállított pH 7-8 értékre.
 - ☛ A semlegesített vizek a biológiai szennyvíz tisztítóba kerülnek
- ♥ Üstmaradék kezelése
- ♥ Termikus véggázégető
 - ☛ Az Abszorberről távozó véggáz még tartalmaz éghető szénhidrogént néhány tized százalék nagyságrendben, amit nem lehet a levegőbe kiengedni. A Véggázégető feladata ezeknek a káros anyagoknak a megsemmisítése.
 - ☛ A megsemmisítés során az üzem ezen részében is gőz termel.



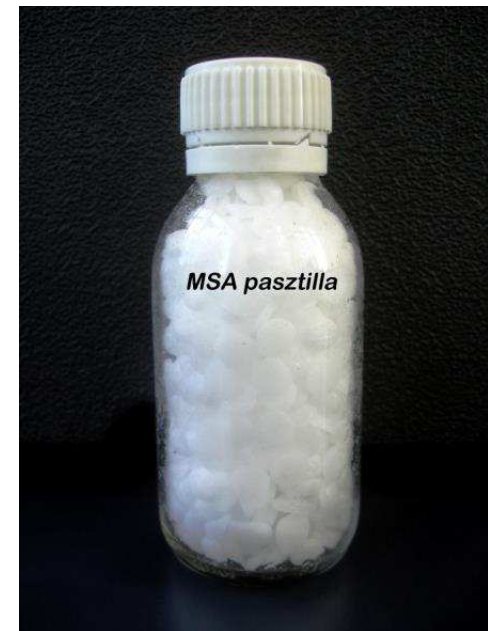
MSA termék jellemzők

- ✓ Minőség-ellenőrzés akkreditált laboratóriumban
- ✓ Folyamatos minőség-ellenőrzés a hét minden napján
- ✓ Online vizsgálati módszerek (alapanyag, termék)
- ✓ Folyékony és Pasztilla MSA vizsgálatok



Tulajdonság	Előírás
Kémiai jelölés	C4H2O3
MSA tartalom, legalább %	99,5
Dermedéspont, °C minimum	52,3
Forráspont, °C	202
Olvadáspont, °C	53
HAZEN szín, maximum	20
Hamutartalom, maximum, m/m%	0,002
Vastartalom, legfeljebb, ppm	2
Maleinsav tartalom, legfeljebb, %	3
Külső megjelenés	Fehér, kristályos

MSA termék jellemzők



MSA termék kiszérése



Folyékony MSA töltése kamionba



MSA termék kiszérése



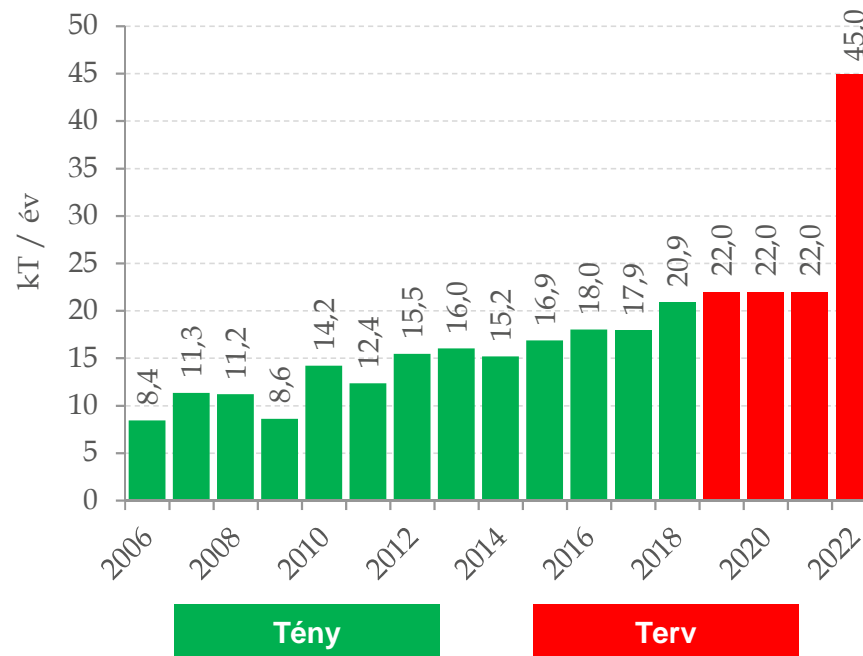
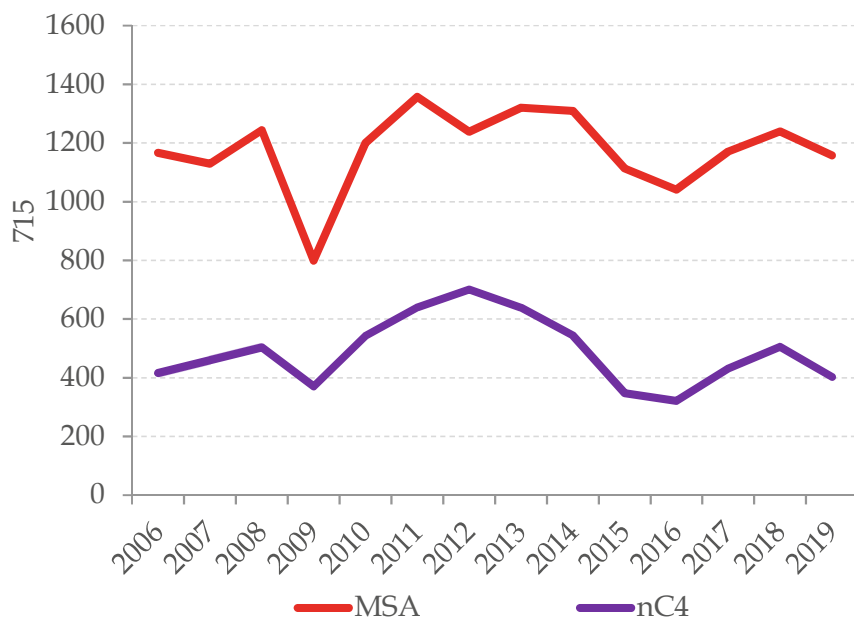
Balról jobbra:

- 1. MSA pasztillázó gép tányérok*
- 2. Csomagoló gépsor*
- 3. Becsomagolt MSA pasztilla*



MSA termék piaci helyzete Európában

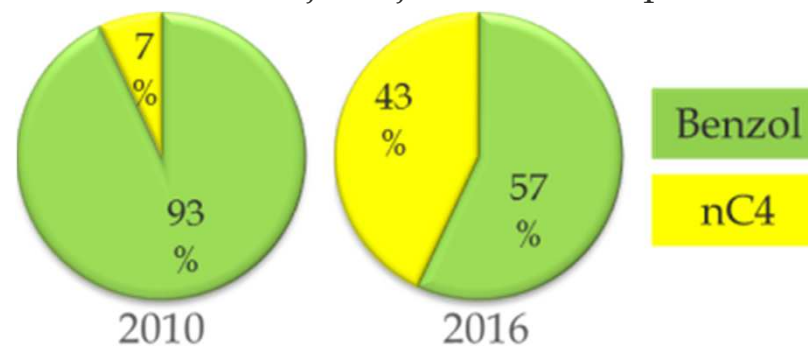
- A finomítói termékek közül az MSA-nak van az egyik legmagasabb ára.
- A nC4 alapanyag és a termék MSA között ~500-700 EUR árkülönbség van. Az alapanyag és termék ára a kőolaj világpiaci árának hatására változik, de a különbség nagyjából állandó.
- Az MSA gyártó kapacitás a 2015-ös projekt során 35%-al növekedett.
- Mivel az MSA piaci helyzete és a további kilátások nagyon jók, további kapacitás növelés is folyamatban van.



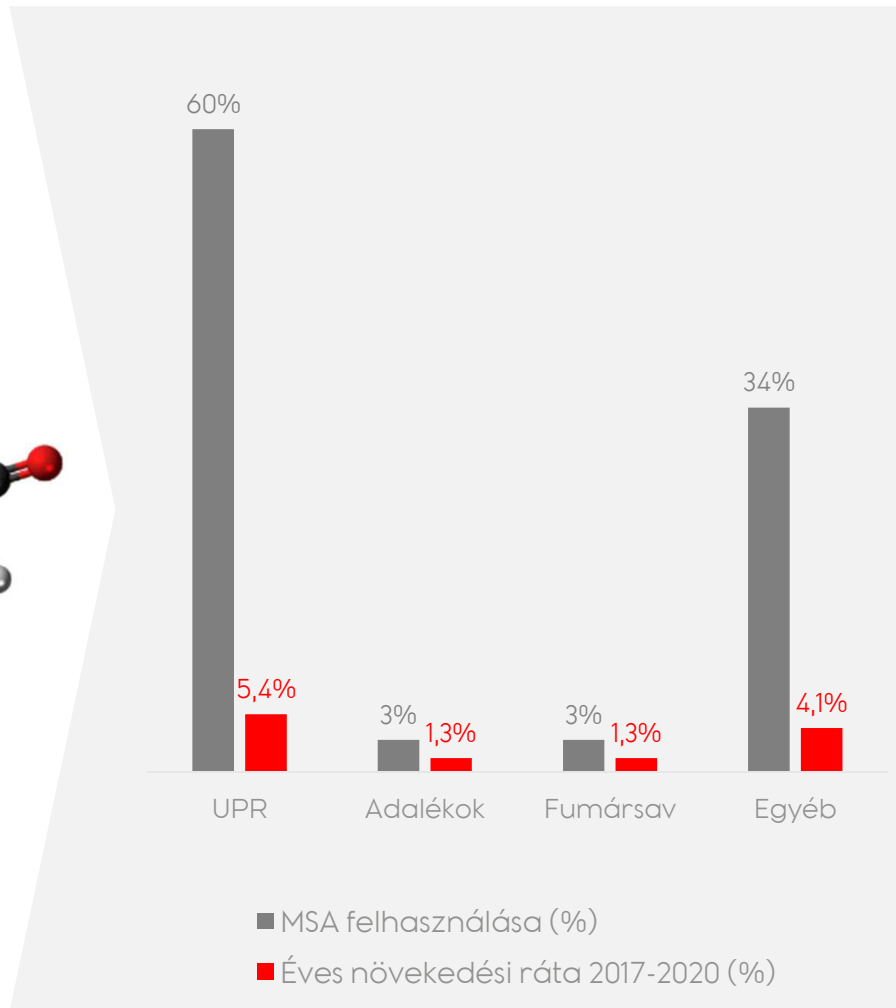
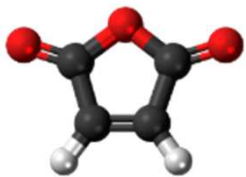
TOP 10 MSA gyártó

Cég neve	Létesítmény helye	Kapacitás, kt/év	Világkapacitás %-a
Huntsman Corporation	USA	154	5,5
Jiangsu Yabang Group	Kína	150	4,4
Bohai Chemicals	Kína	140	5,0
Sasol/Huntsman	Németország	105	3,8
Polynt	Olaszország	101	3,6
Shanxi Taiyuan Chemicals	Kína	100	3,6
Zibo Qixiang Chemicals	Kína	100	3,6
Ningbo Hongxin Chemical	Kína	80	2,9
Shangdong Chemical	Kína	76	2,7
Lanxess	USA	73	2,6
Összesen		1 079	38,5

- ♥ A világon a beépített MSA kapacitás 2 800 kt/év. A TOP 10 gyártó képviseli az összes kapacitás 38,5%-át.
- ♥ Amennyiben az MSA fejlesztés megvalósul a Dunai Finomító ~1,5%-át adja majd az összes kapacitásnak (a 2015-ös beépített kapacitás adatokon számolva).
- ♥ Kína egymagában rendelkezik jelenleg nagyjából 1700 kt/év kapacitással, ami az elkövetkező években további 200-300 kt éves mennyiséggel fog növekedni. Emellett a kínai gyártás is folyamatosan átáll a Benzolos alapanyagról a gazdaságosabb és biztonságosabb nC4 alapanyagra (lásd dia jobbra).



Az MSA felhasználási területe



Gyantagyártás



Olaj adalékok



Élelmiszeripar



Gyógyszergyártás



Műanyaggyártás



Festékgyártás alapanyag



Felületaktív anyagok



Növényvédőszer

MSA energia igénye

- Annak ellenére, hogy az MSA nagy energia fogyasztó, az energia egyenlege közel nulla, mert nagy mennyiségben termel gőzt a folyamatok során keletkező hóból.

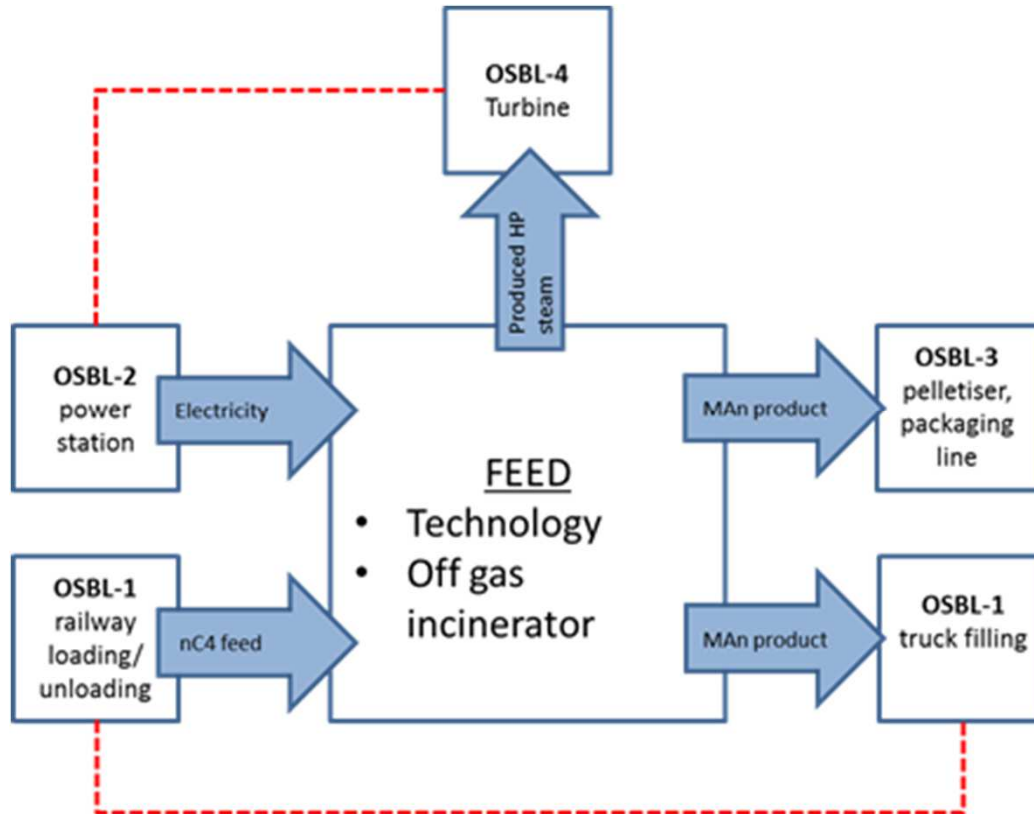


- Energia felhasználás
- Energia termelés

Energia	Mennyiség
villany	270 TJ
fűtőanyag	650 TJ
gőzfelhasználás	60 TJ
gőztermelés	870 TJ



MSA-2 projekt



- 45 kt/év kapacitás a jelenlegi 22 kt/év helyett.
- A „fő” projekt mellett 4 al-projekt is a „scope” része (töltő-lefejtő, transzformátor állomás, pasztillázó bővítés, gőzturbina)
- Az új üzembrész a régivel egybeépítve fog megvalósulni (barna mezős beruházás, a régi nem használt üzembrészek bontási helyére)



