

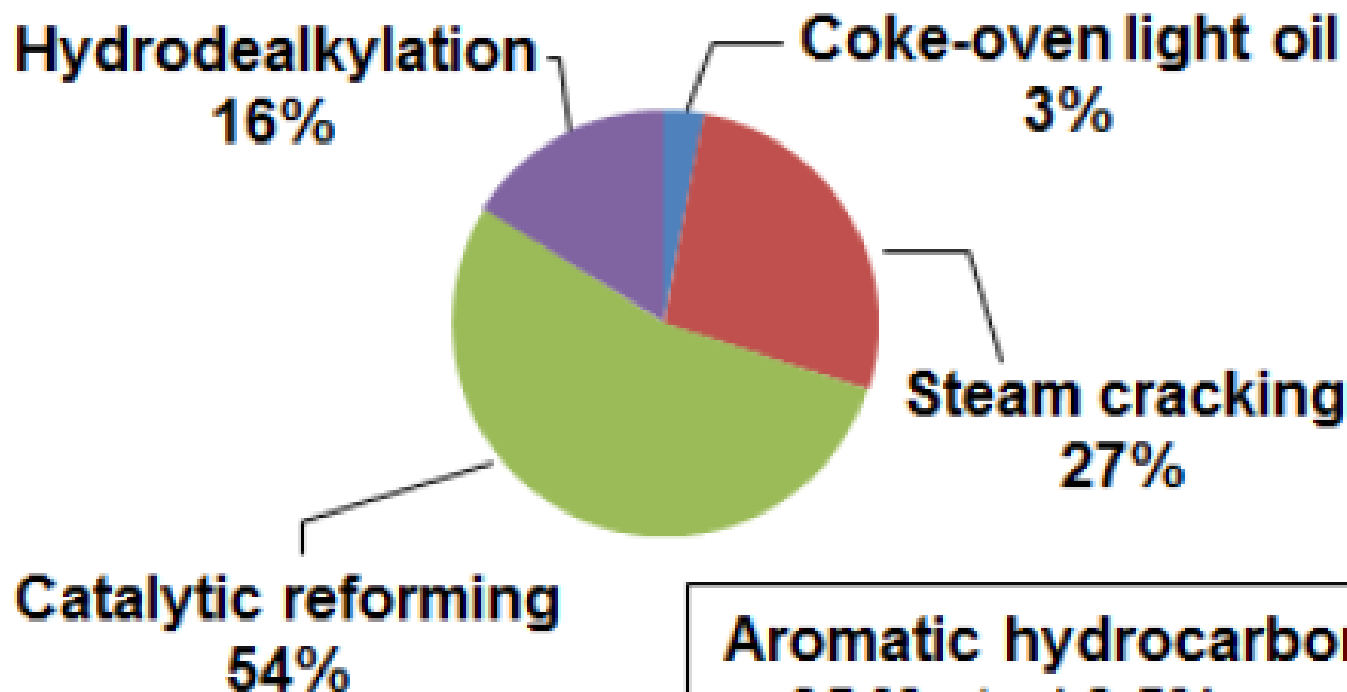
Aromás vegyületek gyártása, felhasználása

Dr. Fürcht Ákos

2022.10.05.

BME

Aromás vegyületek – **Források**

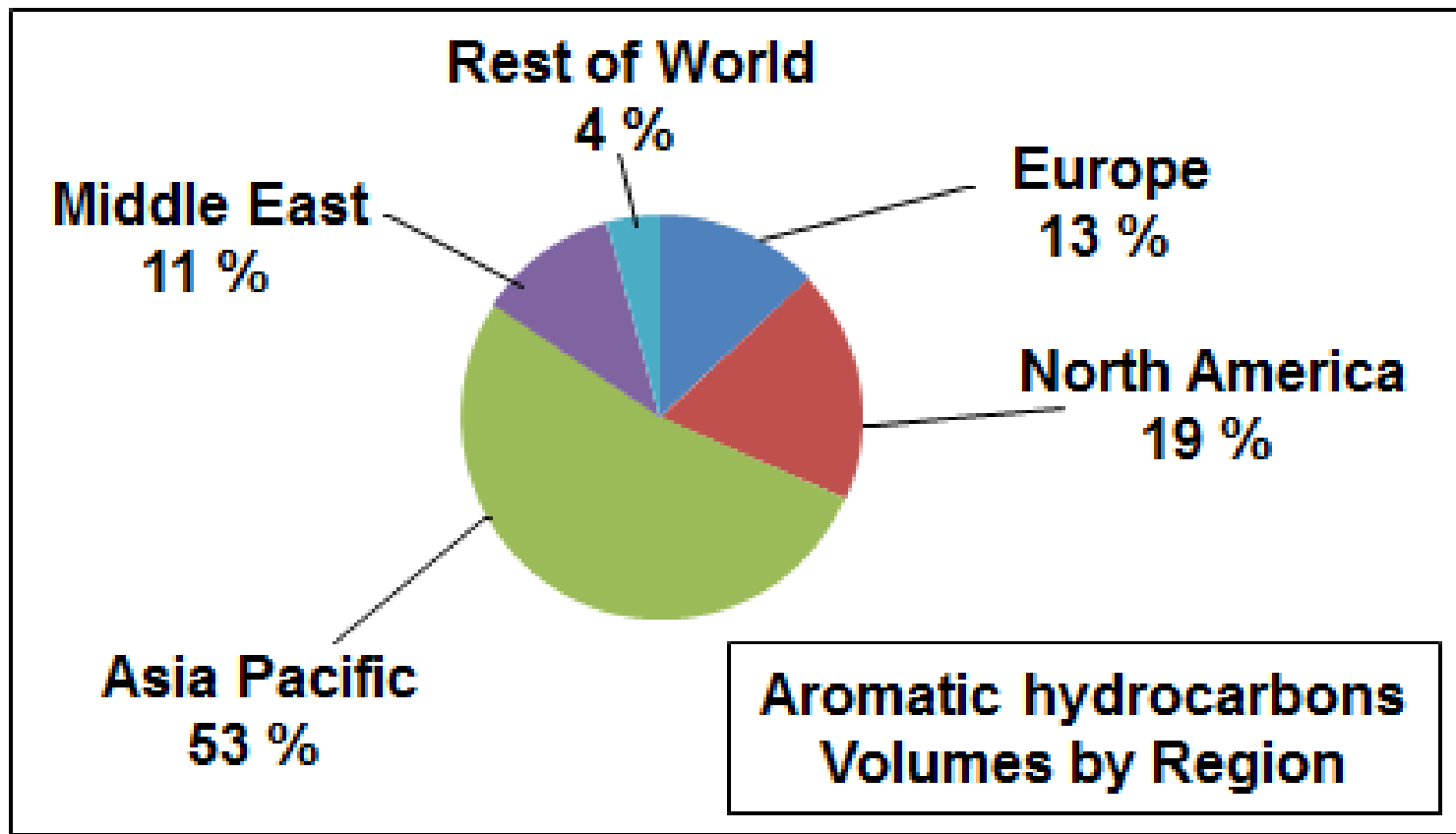


Aromatic hydrocarbons
95 Mmto / 3.5% p.a.

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

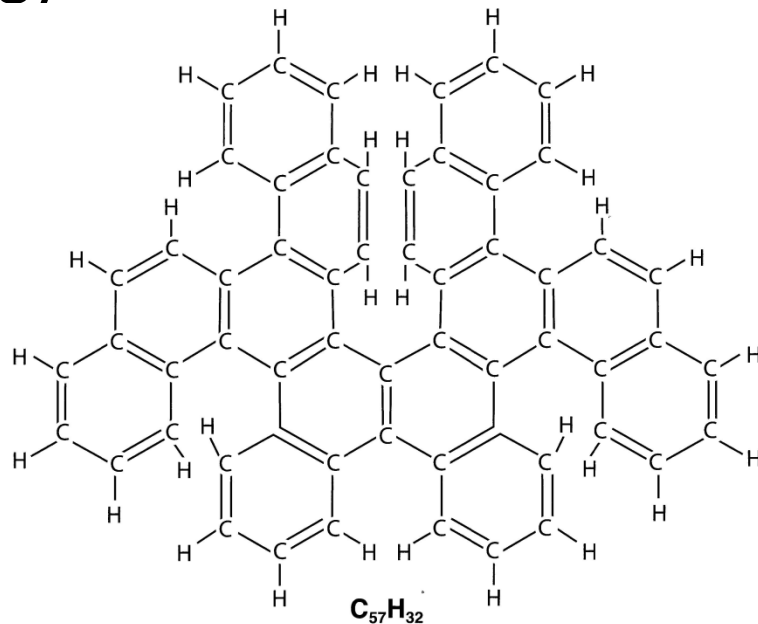
- **Michael Faraday** – 1825 – először került izolálásra és majd egy évszázadig „rejtély” marad (viselkedése eltért a többi kettős kötésű vegyület reakciókészségétől)
- **August Kekulé** – 1865 – javaslat a molekulaszervezetre (váltakozó egyszeres-kettős kötések, melyek folyamatosan cserélődnek/oszcillálnak – „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 |

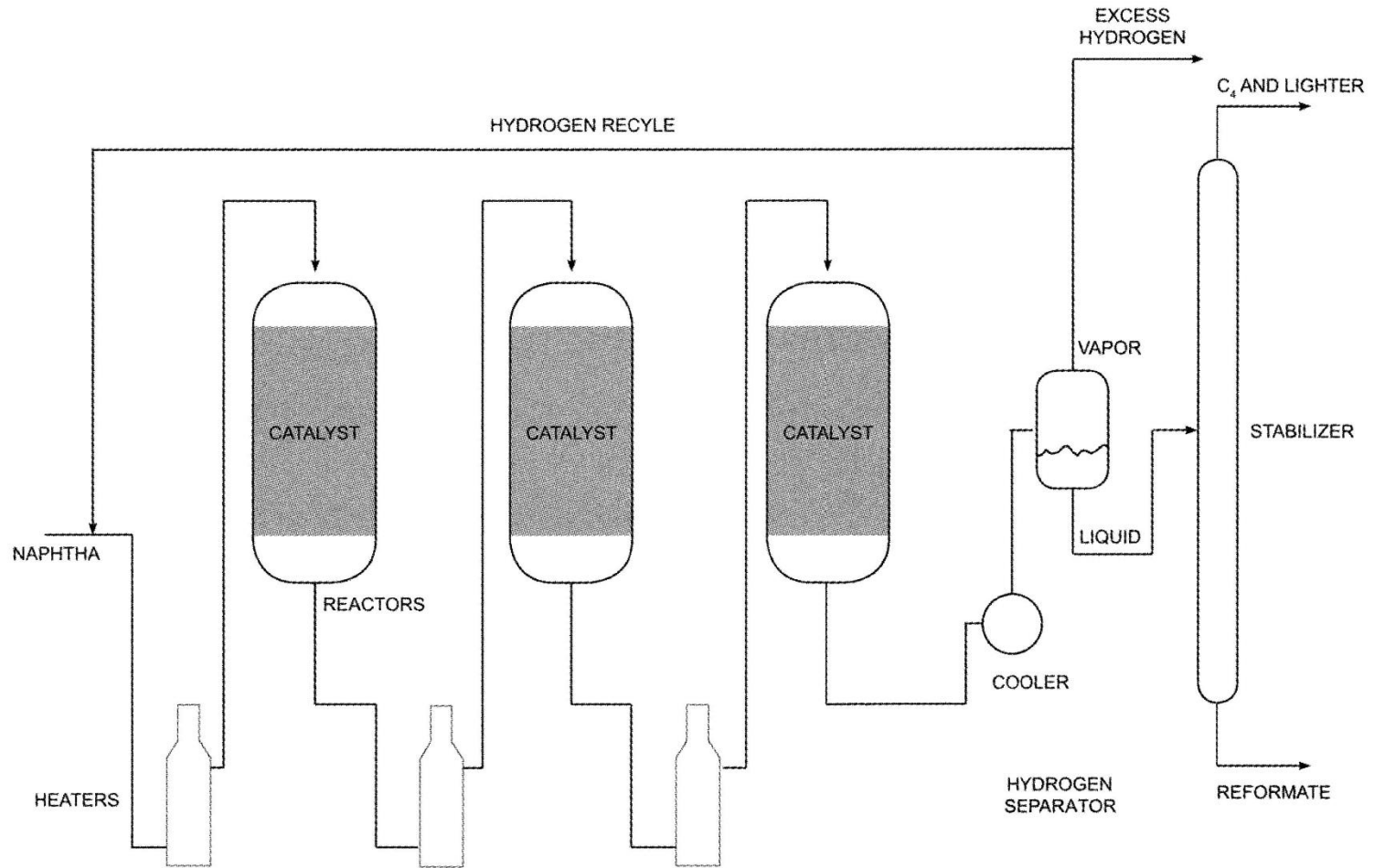
Reformálás – **Hajtóerők**

- **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**

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

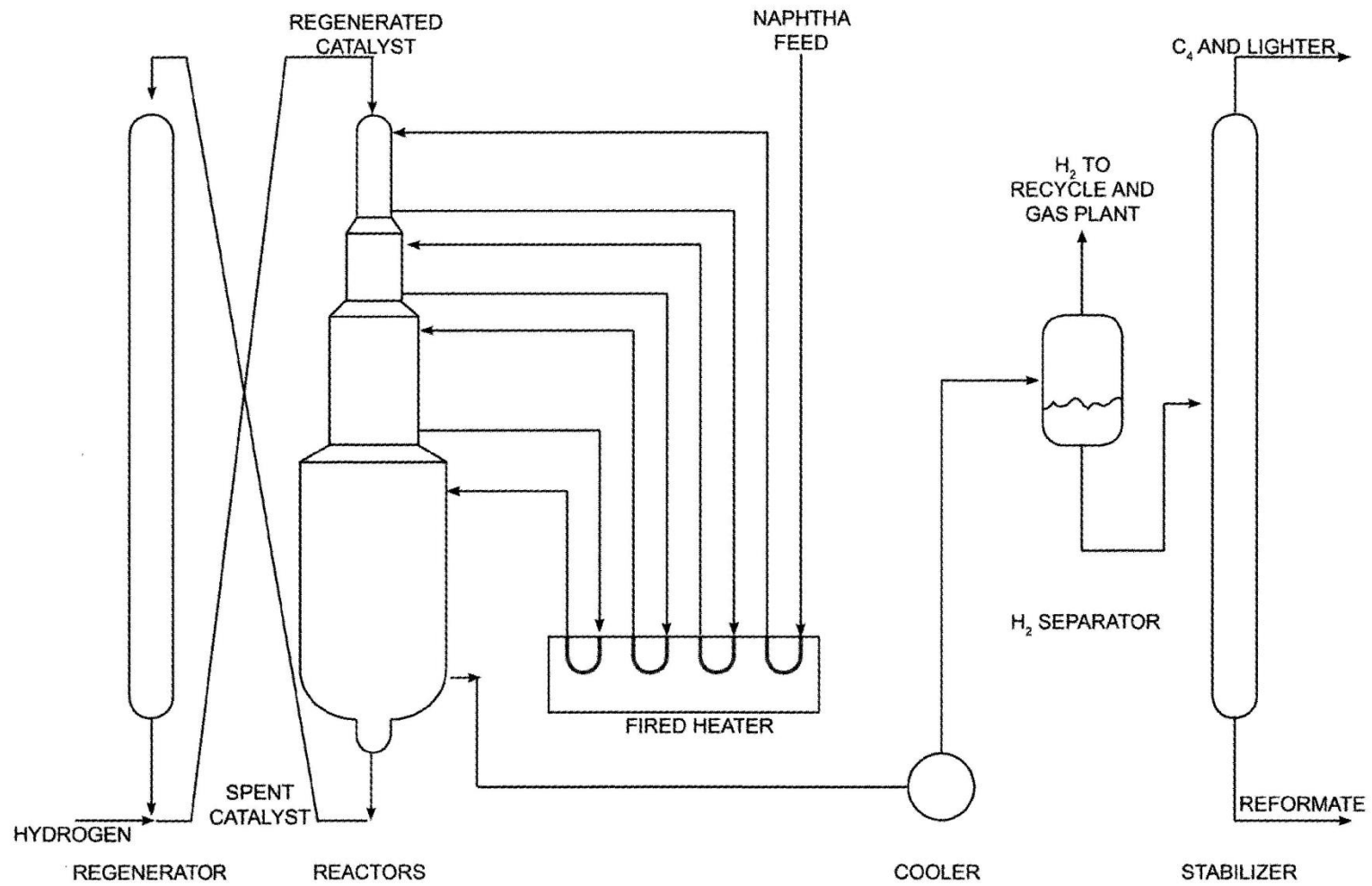
Reformálás – Fix ágyas technológia



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

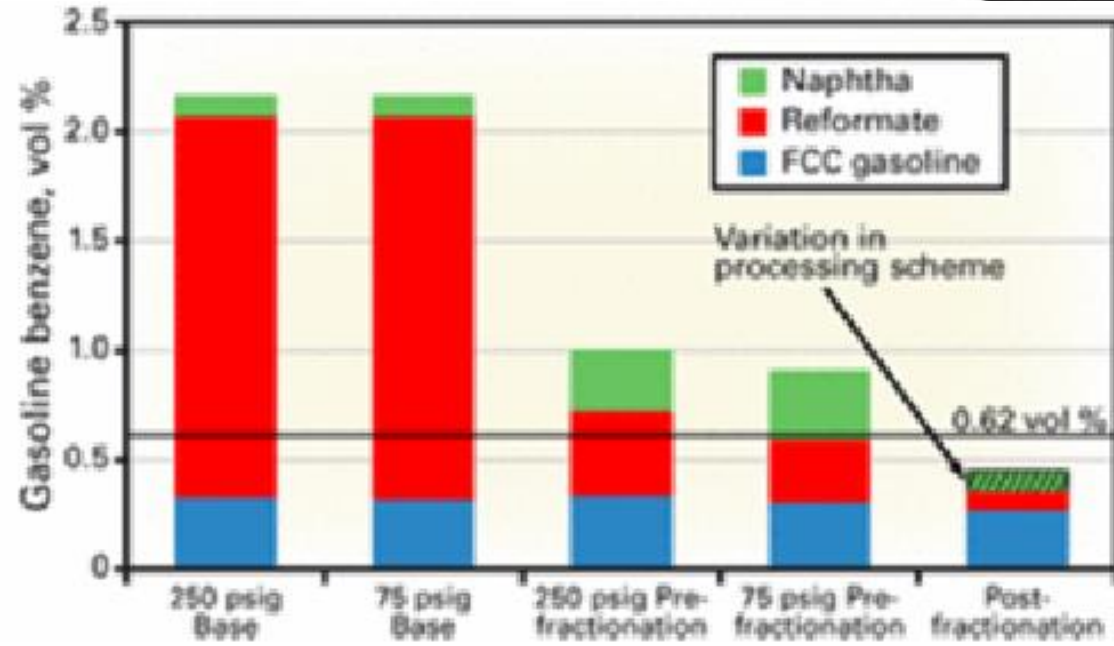
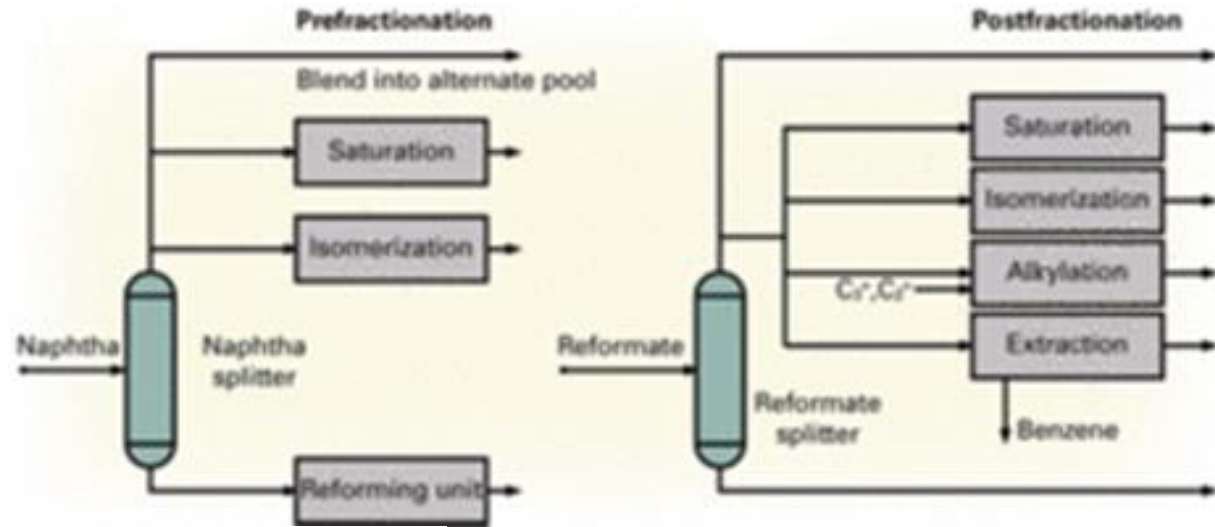
Reformálás – **Benzin minőség**

- 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

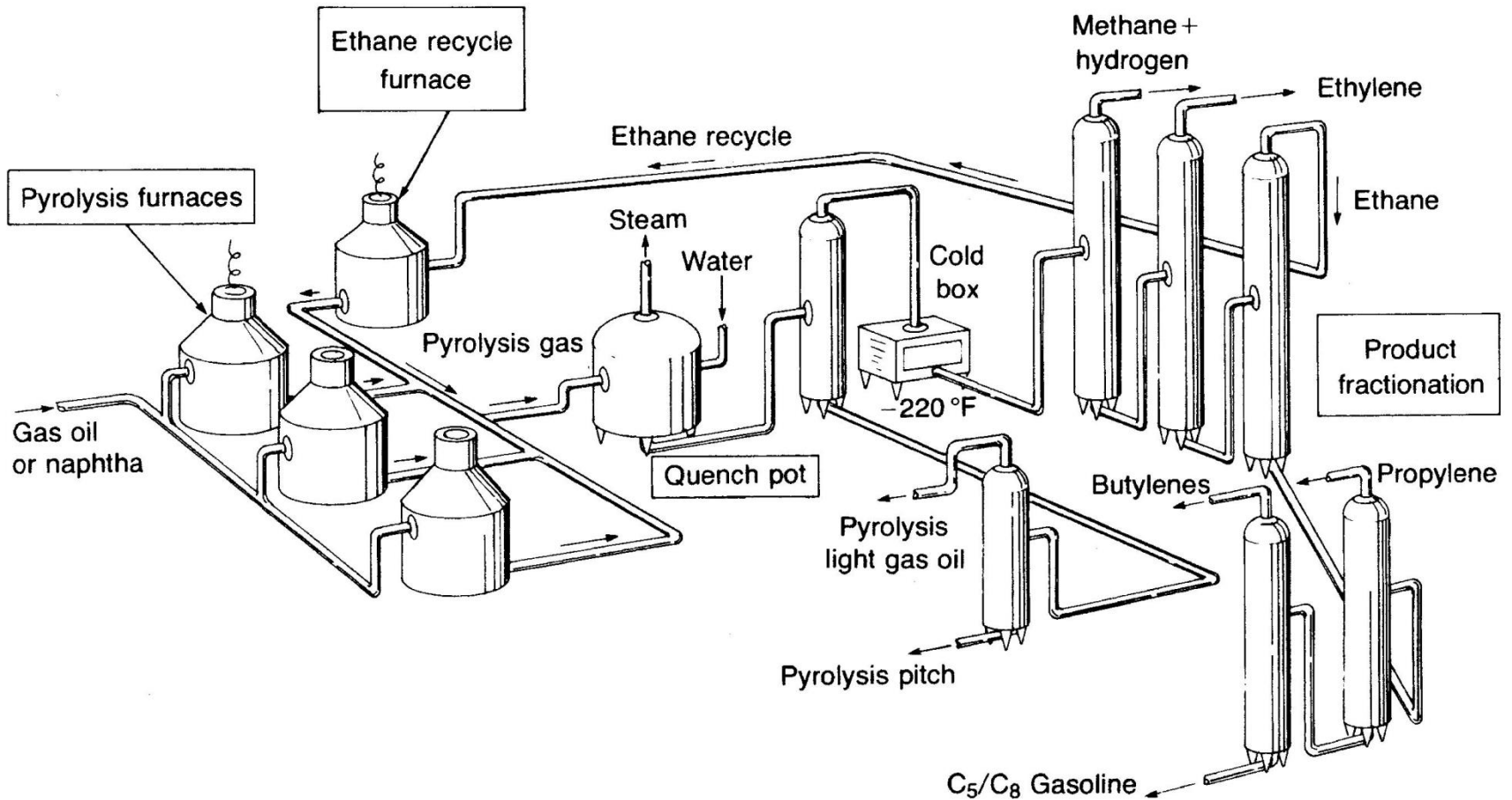
| Alapanyag ASTM D86 Kfp/Vfp, °C | 90/168 | 92/160 | 106/170 Számított | 114/168 |
|---|--------|--------|----------------------|---------|
| Reformáló alapanyag, t/h | 74,9 | 73,9 | 82,9 | 52,5 |
| Alapanyag paraffin tartalma, m/m% | 51,78 | 54,46 | n.a. | 52,96 |
| Alapanyag naftén tartalma, m/m% | 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



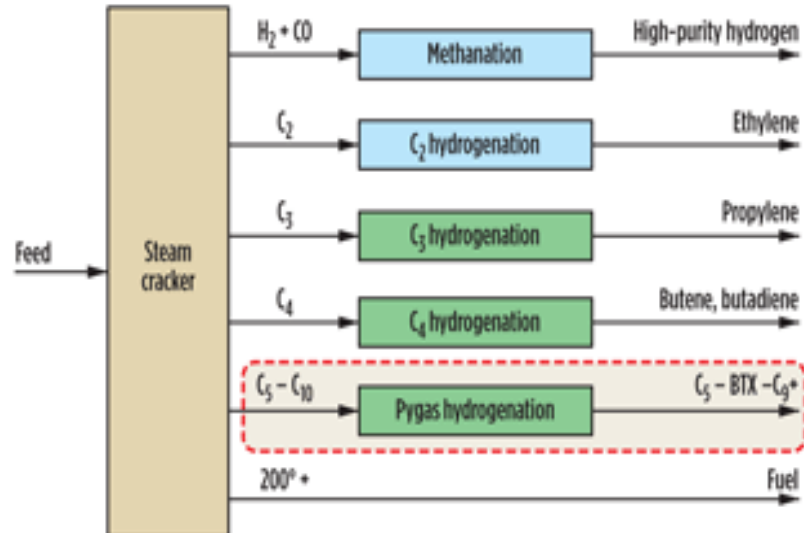
Olefingyártás – Pygas összetétel

Composition, wt%

| | |
|----------------------------|-------------|
| Paraffins + naphthenes | 11.8 |
| Olefins | 5.5 |
| Diolefins | 18.1 |
| Benzene | 28 |
| Toluene | 13.9 |
| Xylenes | 7.2 |
| Styrene | 3 |
| C ₉ + 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:**

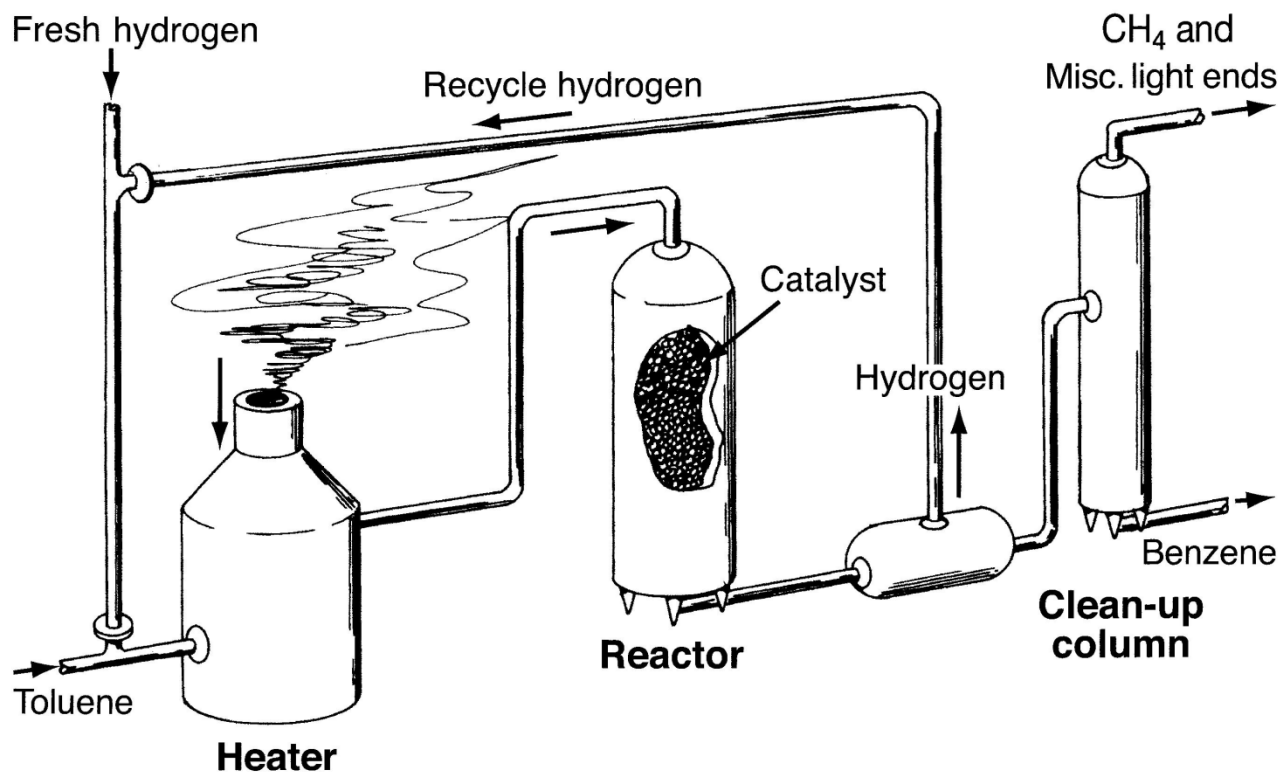
- Nemes fém katalízis: Pt alumina hordozón

- **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:**

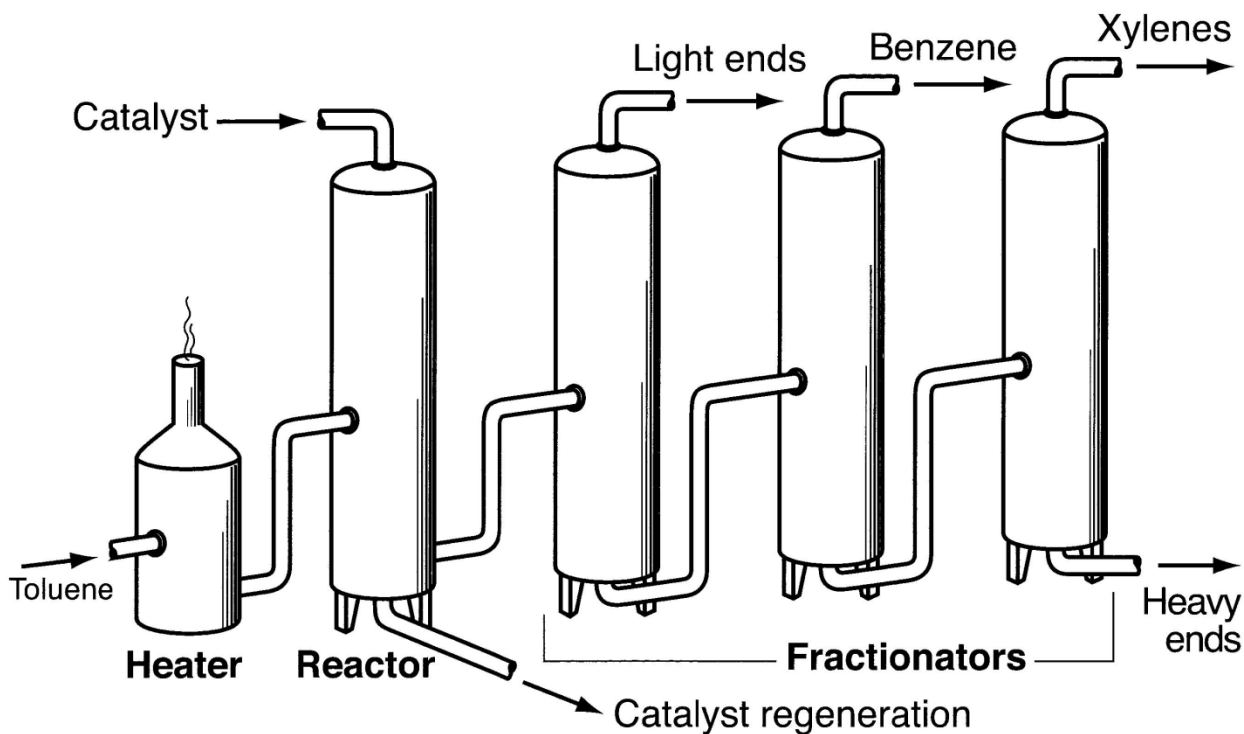
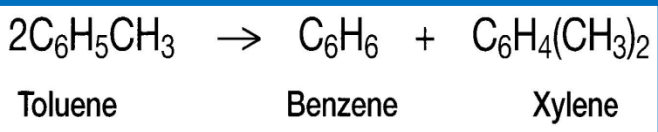
- Nemes fém katalízis: Pt és Pd alumina hordozón + Ce és Nd
- Nem nemesfém katalízis: Cr alumina/szilika hordozón

- **Paraméterek:**

- 350-500°C
- 10-35 bar

- **Hozamok:**

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



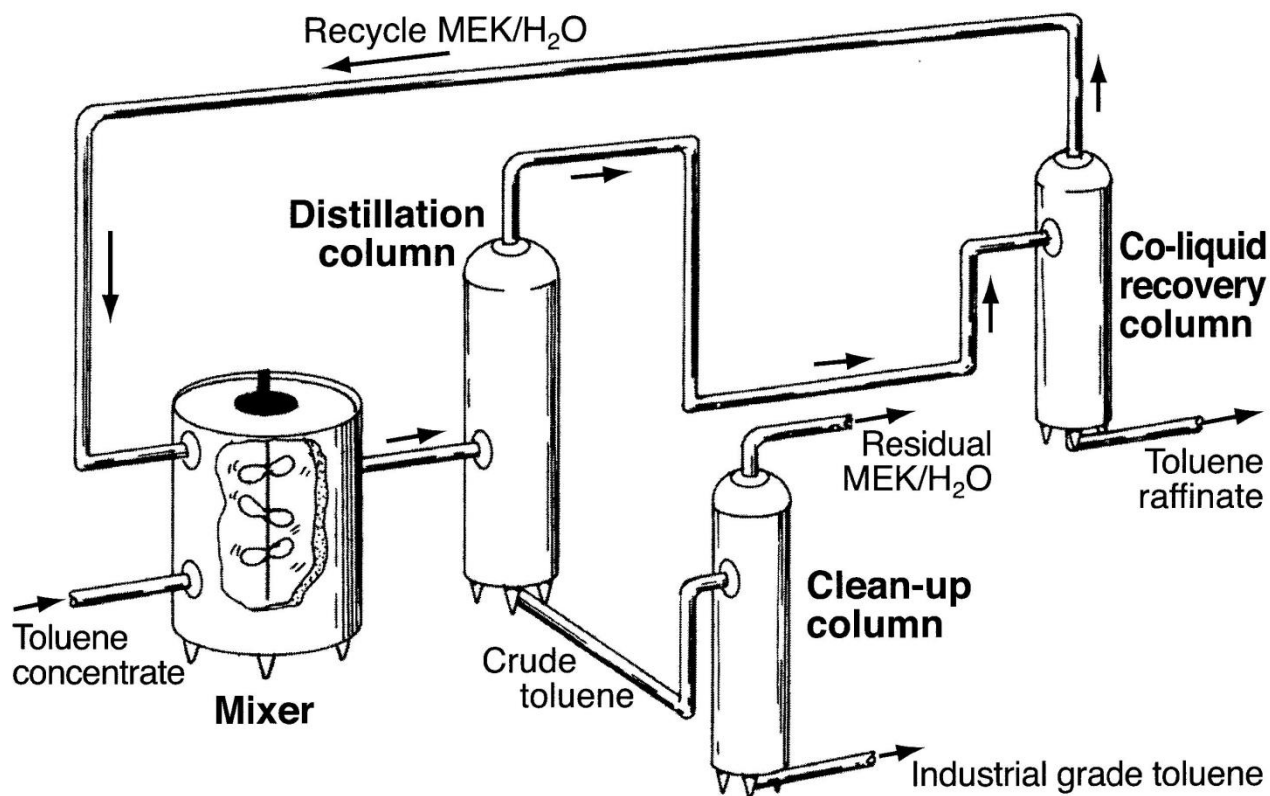
Toluol

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)

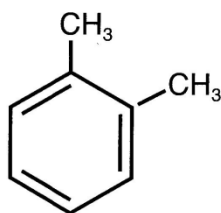


Xilolok

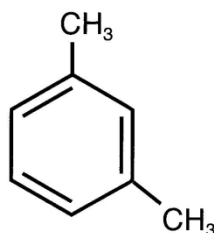
Xilolok – Források, igények

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

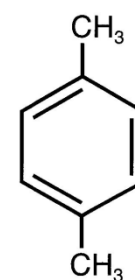
| | Catalytic Reforming | Olefin Plant | Disproportionation |
|--------------|----------------------------|---------------------|---------------------------|
| Ethylbenzene | 26% | 52% | — |
| Paraxylene | 14% | 10% | 26% |
| Metaxylene | 41% | 25% | 50% |
| Orthoxylene | 19% | 19% | 24% |



Ortho-xylene



Meta-xylene



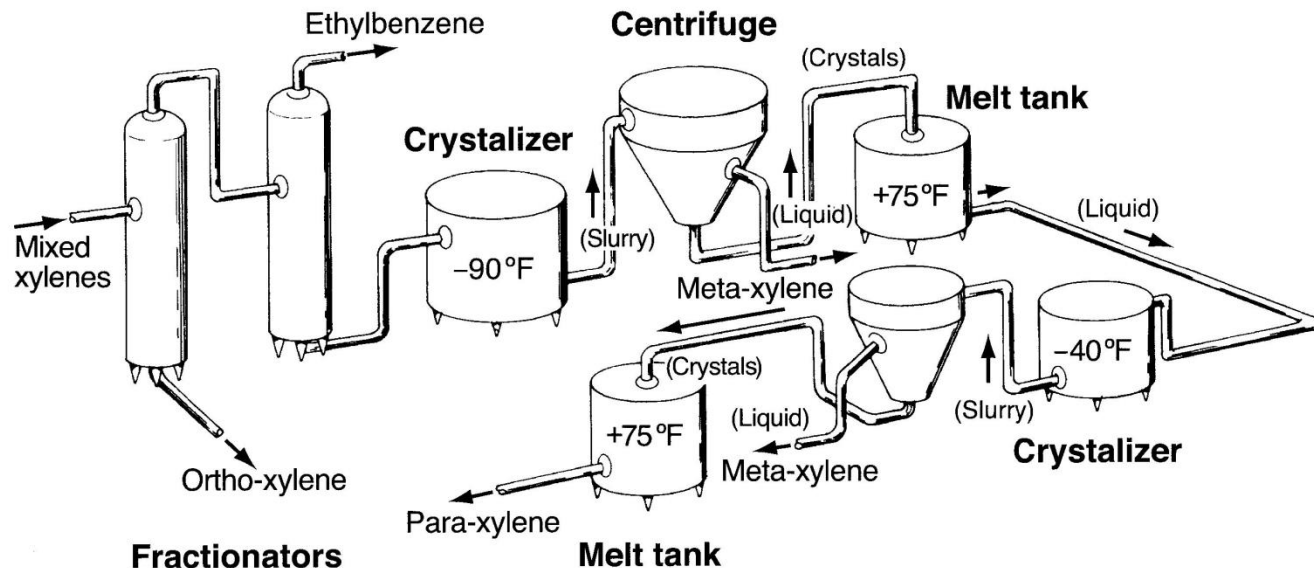
Para-xylene

Xilolok – Elválasztási lehetőségek

- **O-xilol és etil-benzol** elválasztása desztillációval könnyen megvalósítható, mert forráspontjuk kellő mértékben eltér (ox144°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**)

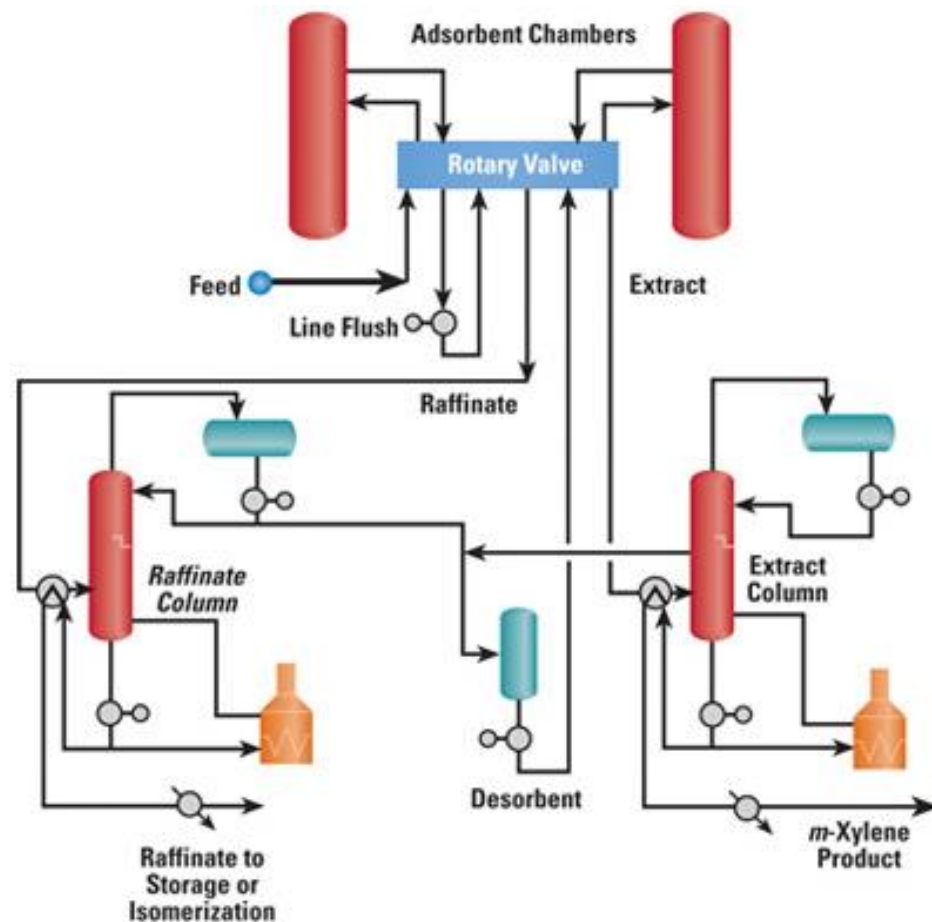
Xilolok – Kriogenikus kristályosítás

- 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

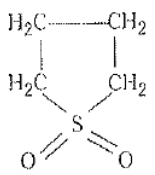
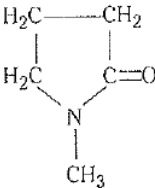
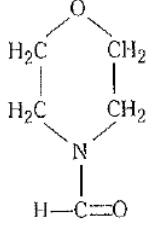
Aromás extrakció

- 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

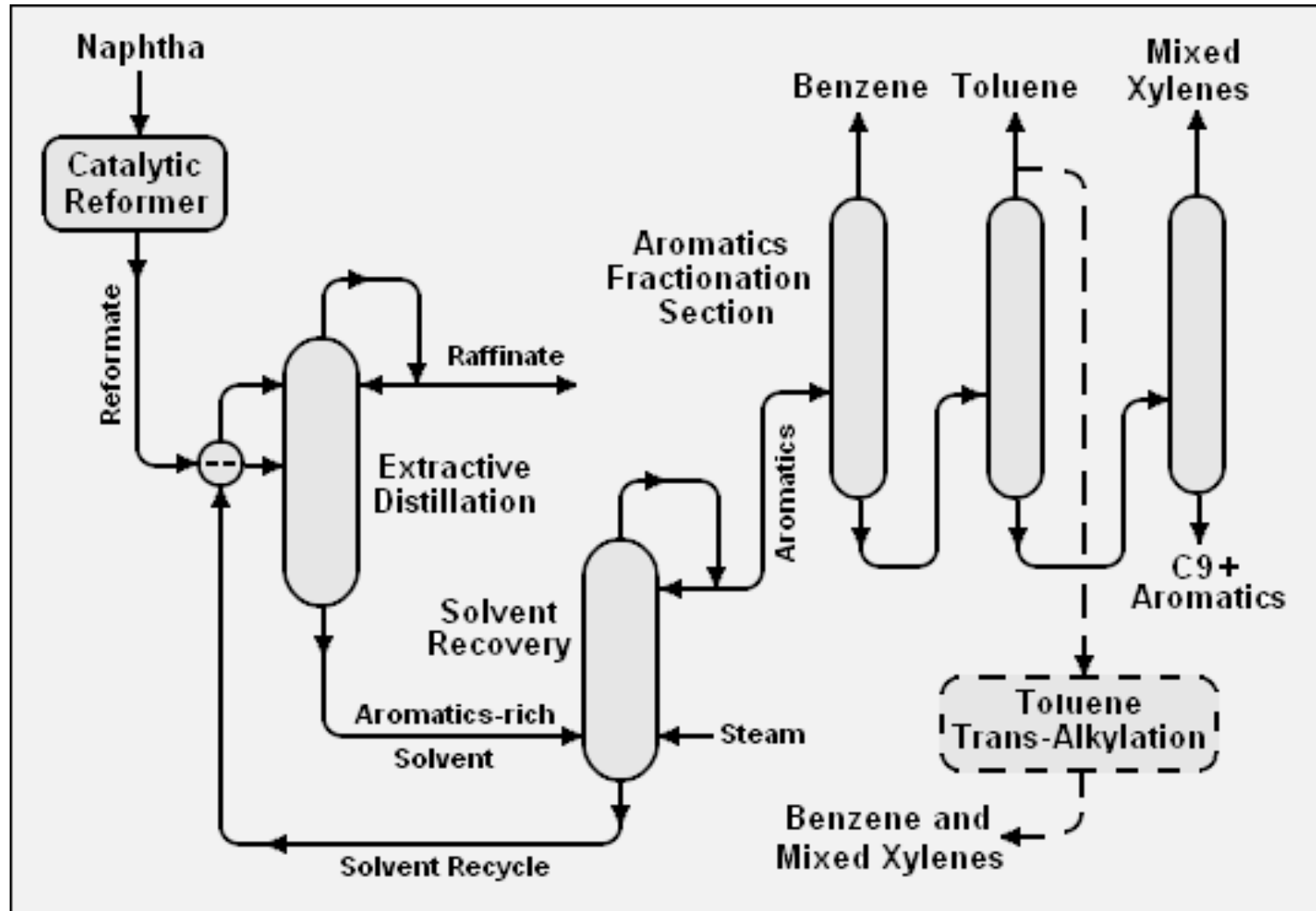
Aromás extrakció – Oldószer

- **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

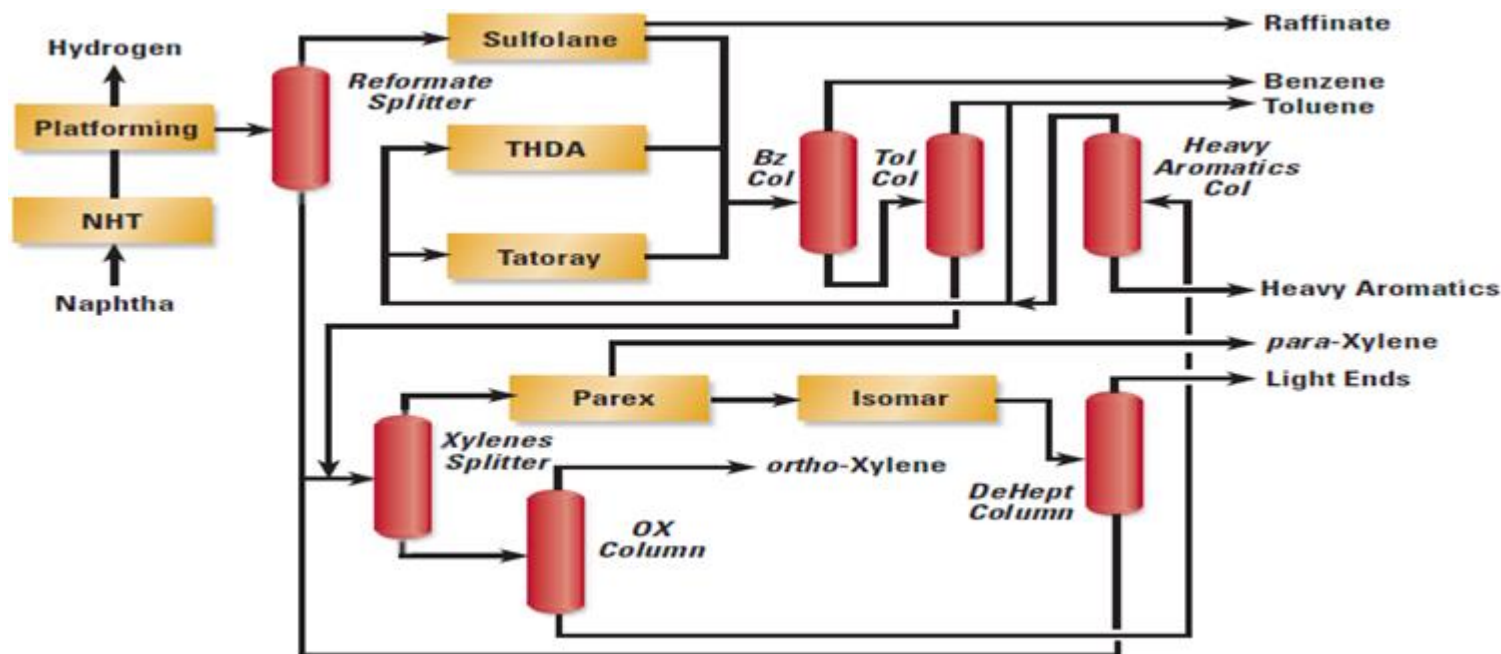
Aromás extrakció – Oldószerek

| 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 |
| Tetraethylene-glycol (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) | $\text{CH}_3\text{---S---CH}_3$ O | 78.1 | 18.5 | 189 | 1 080 | 1.99/25 1.6/35 |

Extraktív desztilláció



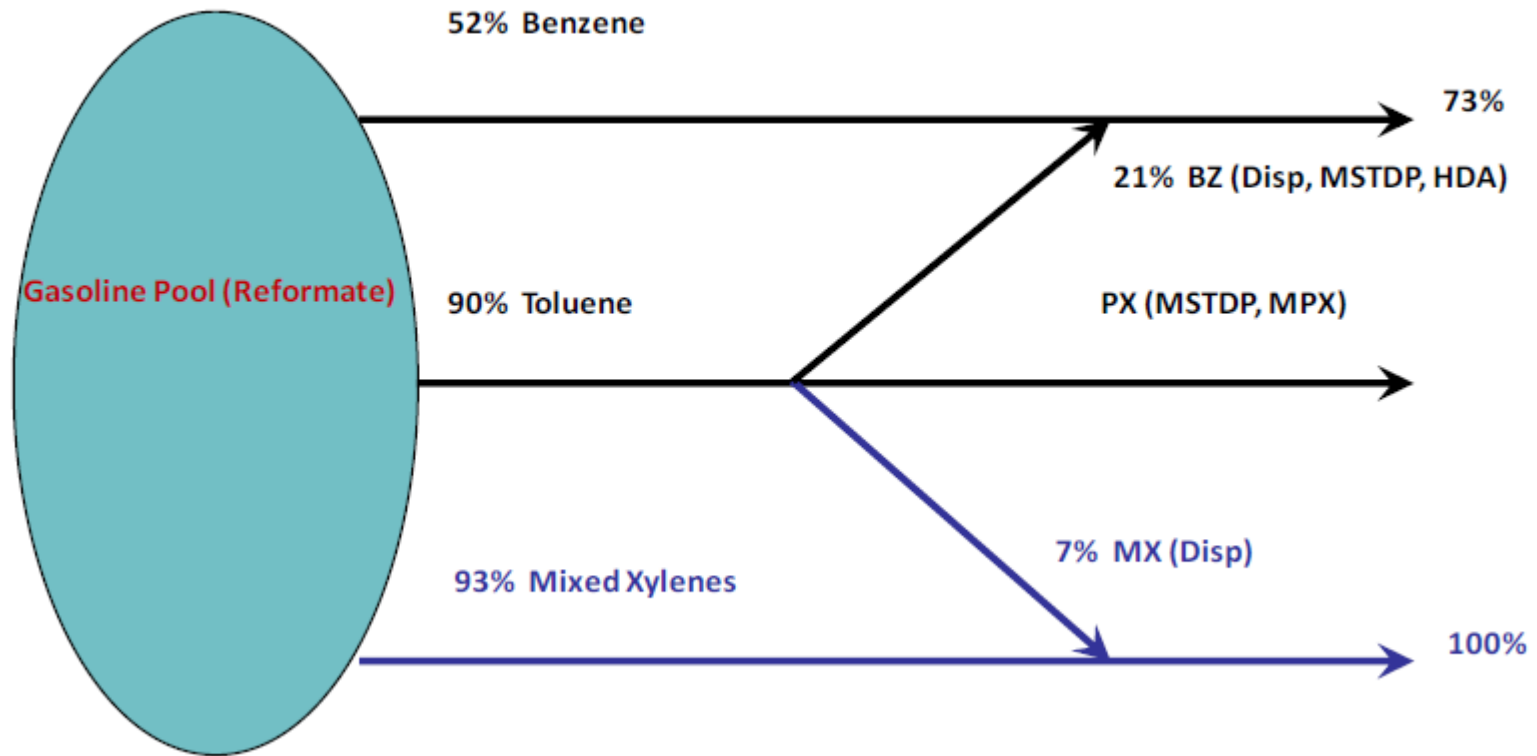
Integrált aromás gyártás – UOP



- **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

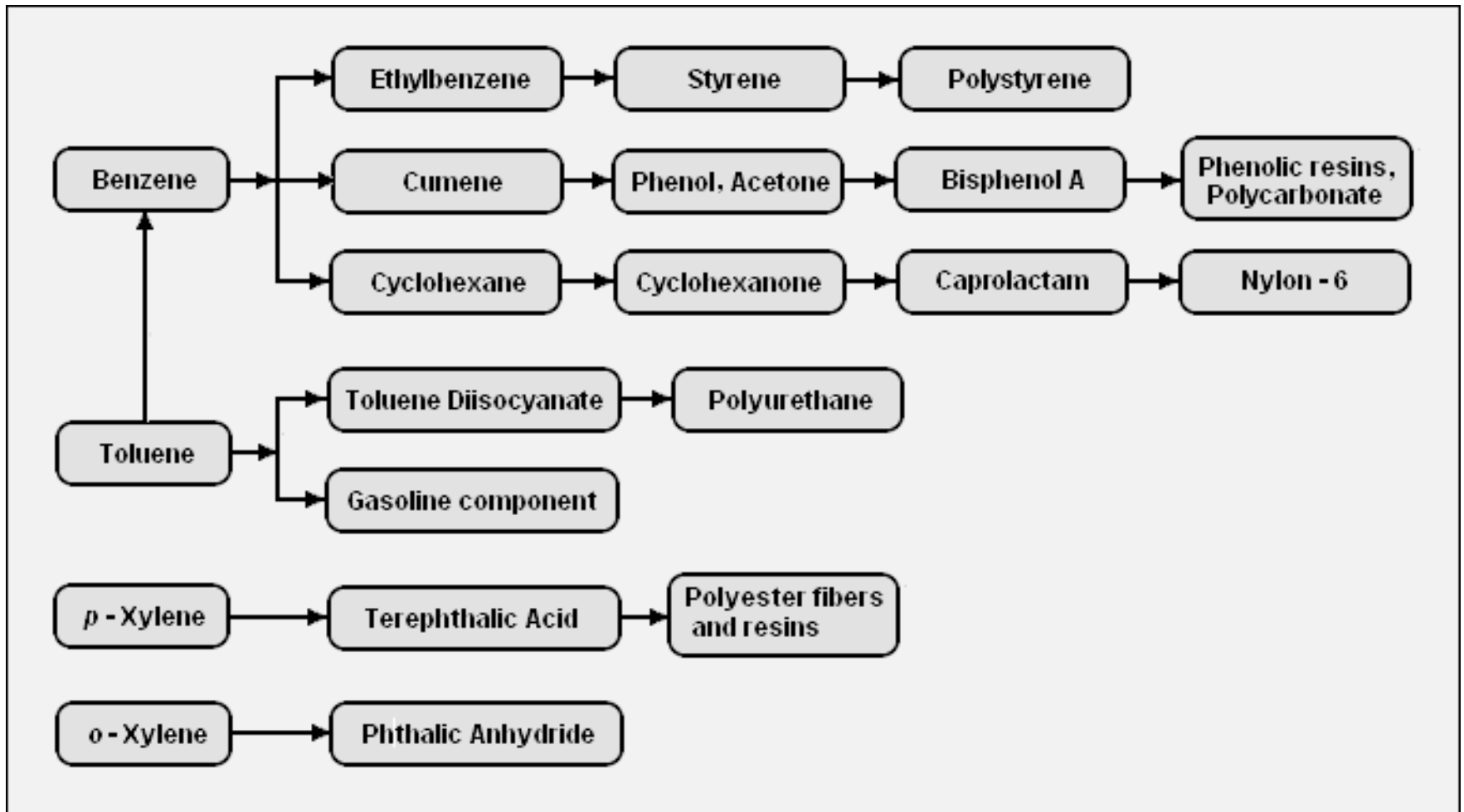
USA aromás kereslet ellátási arányok

2010 US Aromatics Production from Reformate



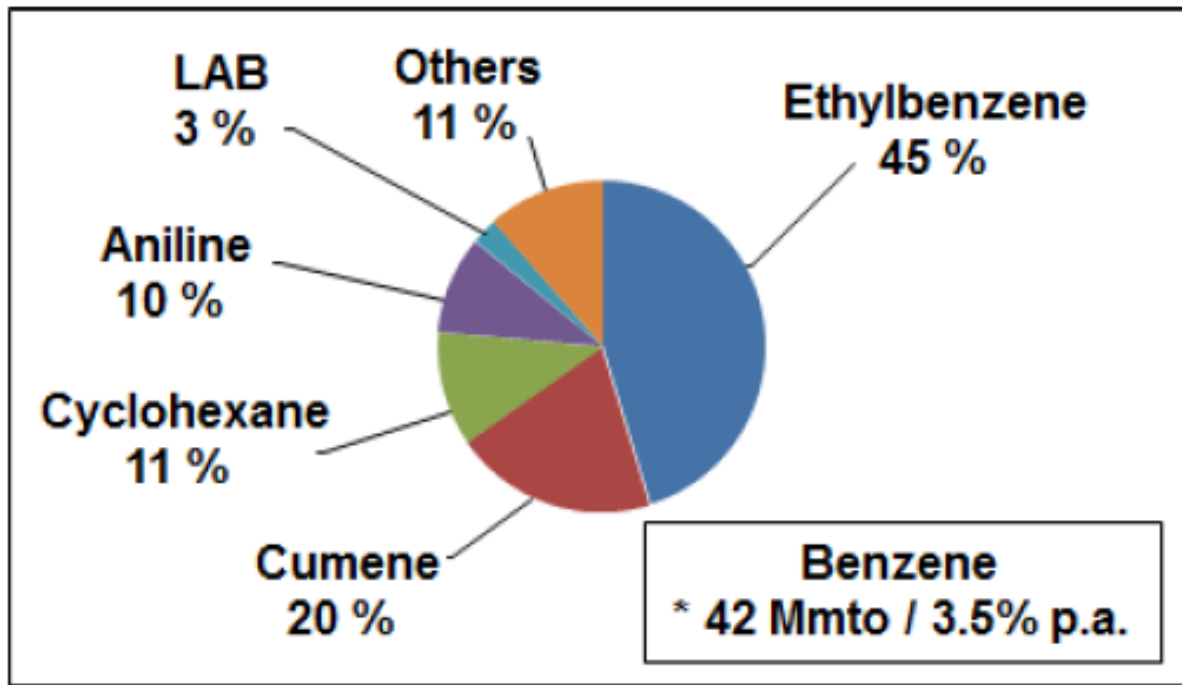
Aromások felhasználása

Felhasználás – **Főbb termékek**



Felhasználás – Benzol

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

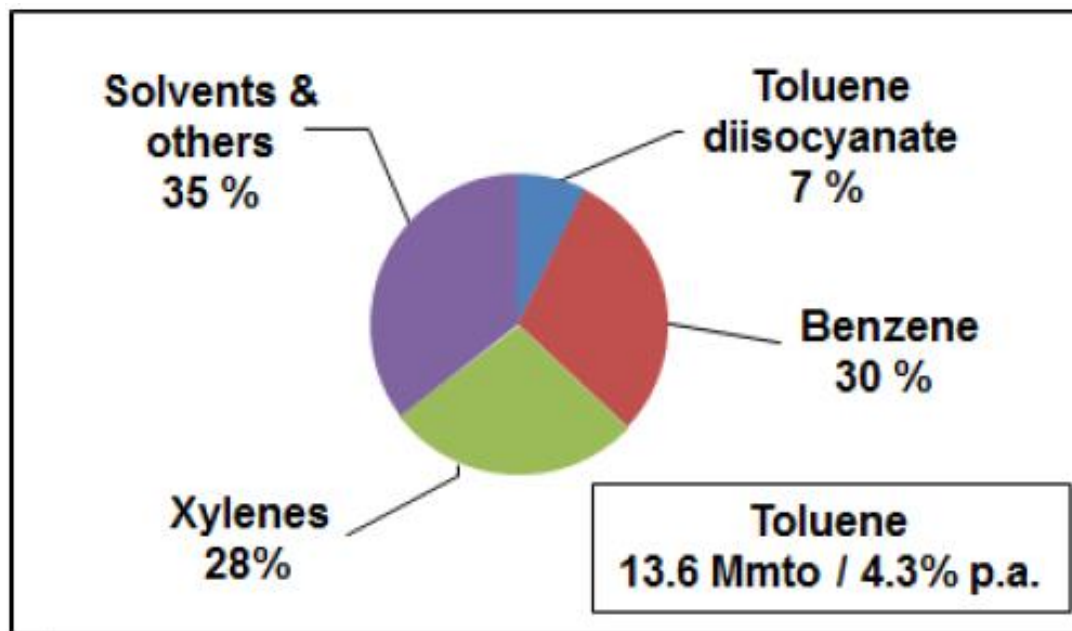


Felhasználás – Benzol

- 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

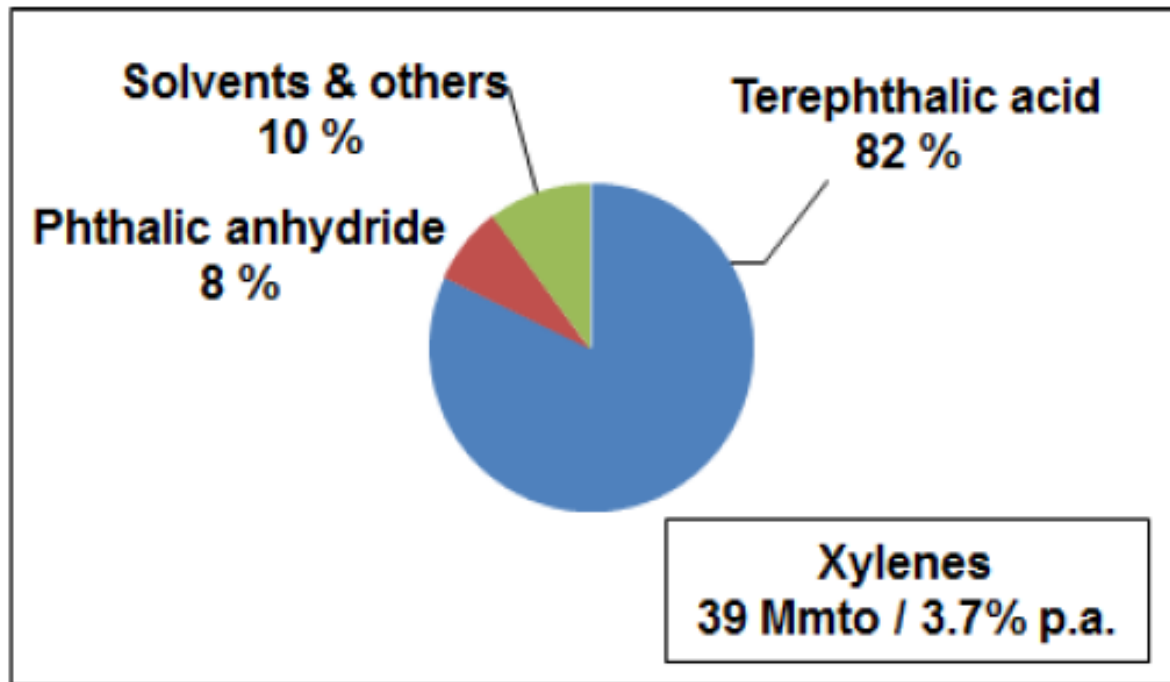
Felhasználás – Toluol

- 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)

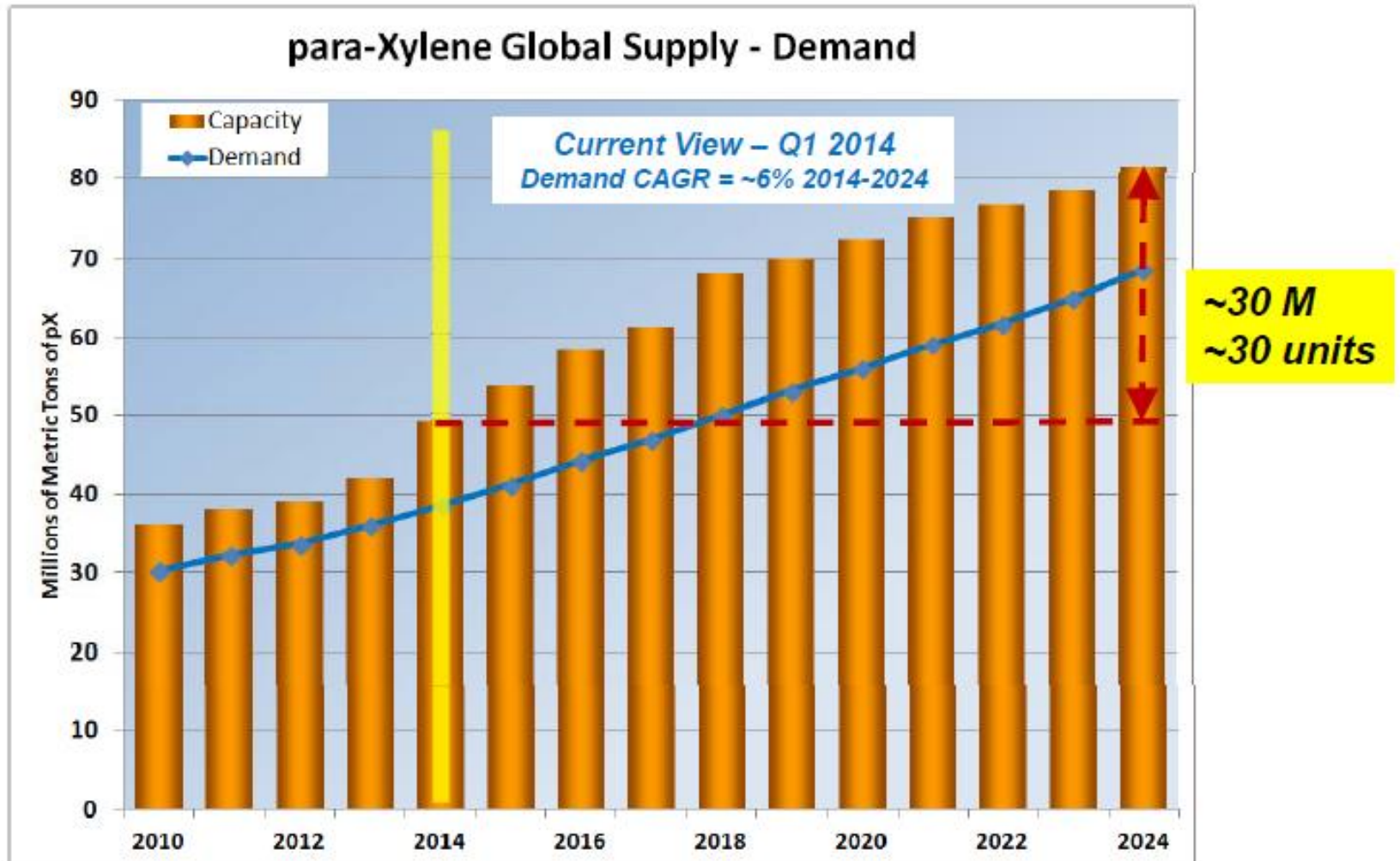


Trendek

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”