

# Szénhidrogén ipari technológiák

Szétválasztó eljárások,  
Extrakció, Aromás előállítás

Kubovicsné Stocz Klára  
2022.október



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

# Agenda



## ***Extrakció***

Aromások előállítása

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

„Advanced” elválasztás

Szuperkritikus extrakció

# Extrakció fajtái

Extrakció: olyan folyamat, mely során **szilárd vagy folyadék** fázisból egy vagy több komponens kioldását valósítjuk meg **szelektív oldószer (extraháló szer)** segítségével.

- ▶ szilárd – folyadék extrakció
  - kilúgozás, diffúziós extrakció
- ▶ folyadék – folyadék extrakció
  - szolvens extrakció
- ▶ szuperkritikus extrakció
  - szilárd(vagy folyadék)-gáz extrakció

# Szilárd – folyadék extrakció

## ***Részfolyamatok:***

- ▶ az oldószert a szilárd anyaggal bensőséges érintkezésbe hozzuk, amíg az **oldhatósági viszonyoknak megfelelő egyensúly be nem áll**
- ▶ a keletkezett **oldatot elválasztjuk a szilárd fázistól** (szűréssel, ülepitéssel vagy centrifugálással)
- ▶ az extrakcióval nyert oldatot további műveletekkel bonthatjuk alkotóira (desztillálás, bepárlás, kristályosítás stb.)

## ***Az extrakció sebességét befolyásoló tényezők***

- ▶ **hőmérséklet** (a **lehető legmagasabb legyen**, megnő az oldékonyság, lecsökken az oldat és az oldószer viszkozitása, nő a kilúgozás sebessége)
- ▶ **szemcse fajlagos felülete** (**növelni kell** aprítással: megfelelő finomságú és egyenletes méretű szemcsék)
- ▶ **folyadék áramlási sebessége** (**célszerű növelni**)

# Szilárd – folyadék extrakció

## ▶ SZAKASZOS

- ▶ keverős extraktor (apró szemcsék kilúgozására)
- ▶ diffuzőr (régebben a legjellegzetesebb volt)

## ▶ FOLYAMATOS

- ▶ serleges BOLLMANN-extraktor
- ▶ forgócellás ROTACELL-extraktor
- ▶ csigás HILDEBRANDT-extraktor

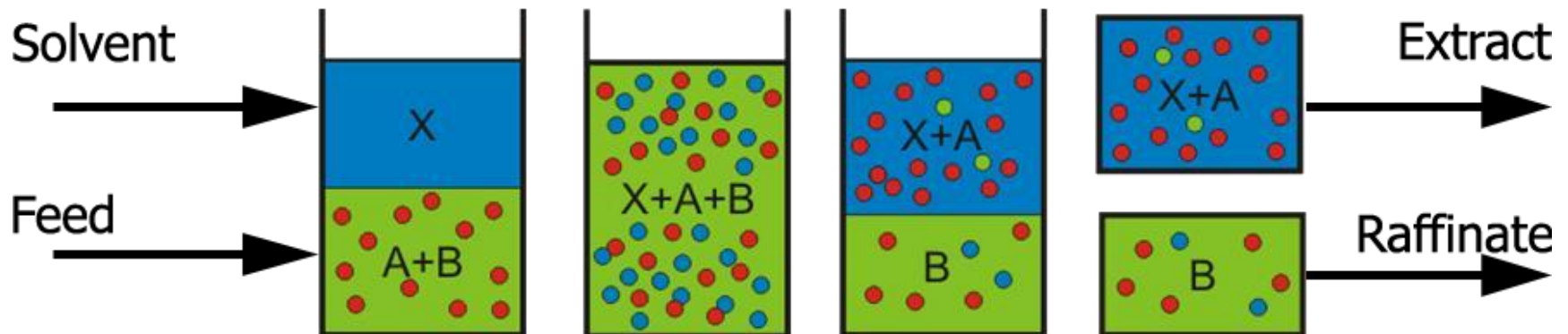
### Alkalmazás:

Ásványolaj ipar  
Gyógyszeripar  
Szénfeldolgozó ipar

# Folyadék - folyadék extrakció

**Folyadék-folyadék extrakció** során a komponenseket az alapján választjuk szét, hogy eltérő a relatív oldhatósági képességük egy szelektíven kiválasztott oldószerben. Az extrakció eredményeként két egymással nem elegyedő folyadék fázist kapunk.

- ▶ hajtóerő: **koncentrációkülönbség, az aktuális és az egyensúlyi koncentráció között**
- ▶ folyamat: keverés, ülepítés, szétválasztás
- **Extrakt:** oldószer az oldott komponensekkel
- **Raffinát:** nem oldott komponens kis oldószer tartalommal



# Folyadék-folyadék extrakció:

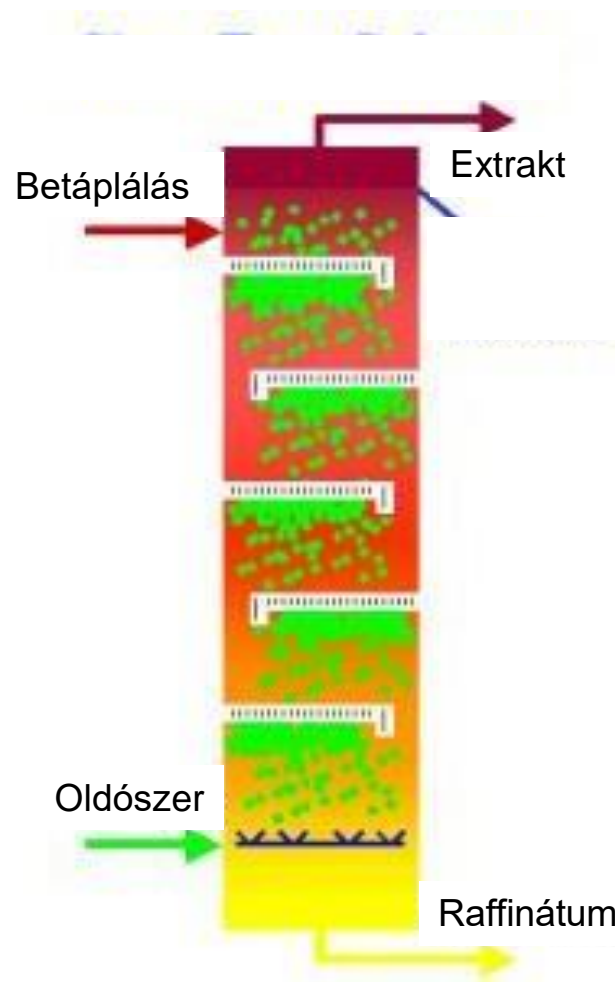
## *Az extrakció alkalmazása indokolt:*

- ▶ Az extrakció gazdaságosabb a desztillációnál, ha a *folyadékelegy magas forráspontú, kis koncentrációjú komponense az értékes.*
- ▶ Ha a szétválasztandó folyadékelegy *komponenseinek kicsi a forráspontkülönbsége.*
- ▶ Ha a desztilláció, rektifikáció során *azeotróp elegy képződik*, ennek további szétválasztására
- ▶ Ha *a kinyerendő komponens hőre érzékeny*, nagyobb hőmérsékleten bomlik.

# Folyadék-folyadék extraktor

## Szita tányér

- ▶ kapacitás: 30-50 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-hr
- ▶ Jó hatásfok mert a visszakeveredés minimális
- ▶ Több betáplálás problémát okozhat
- ▶ korlátozott flexibilitás (kapacitás)





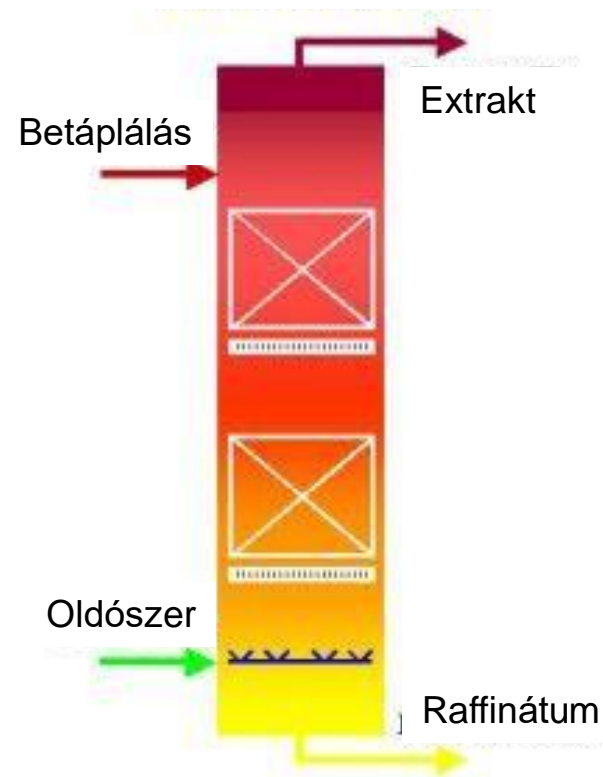
# Folyadék-folyadék extraktor

## Rendezetlen töltet

- ▶ kapacitás: 20-30 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-hr
- ▶ Alacsony hatásfok a visszakeveredés és nedvesedés miatt
- ▶ korlátozott flexibilitás (kapacitás)

## Rendezett töltet

- ▶ kapacitás: 40-80 m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>-hr
- ▶ Alacsony hatásfok a visszakeveredés és nedvesedés miatt
- ▶ korlátozott flexibilitás (kapacitás)



# Extrakció alkalmazásai:

- ▶ festékanyag kinyerése növényi anyagból, hulladékból
- ▶ gyógynövények hatóanyagának kinyerése
- ▶ analitika: zsír-olajmeghatározás
- ▶ gyógyszeripar
- ▶ olajipar
  - ▶ aromások extrakciója (aromás gyártása)
  - ▶ butadién kinyerése
  - ▶ vákuum maradék propános aszfaltmentesítése
  - ▶ vákuum párlatok extrakciója (bázisolaj gyártás)

# Agenda



Extrakció

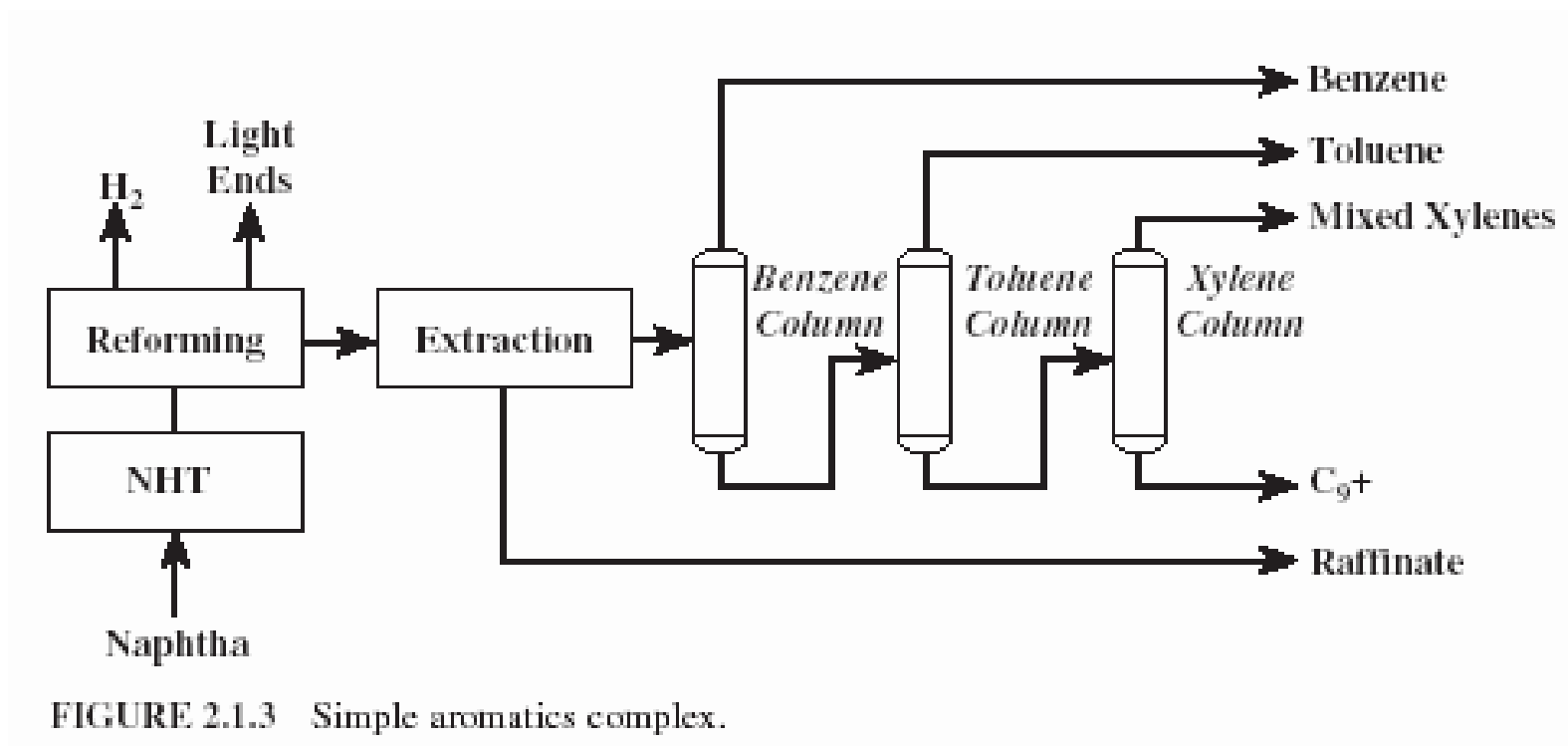
## ***Aromások előállítása***

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

„Advanced” elválasztás

Szuperkritikus extrakció

# Egyszerű aromás előállítási struktúra



# Lehetséges alapanyagok

## Reformátum

Katalitikus reformáló az egyik legnagyobb konverziós technológia, amely a kis oktánszámú benzin komponenseket nagy oktánszámú reformátummá alakítja. A gyártott reformátum fontos alapanyaga az aromásgyártásnak, valamint motorbenzin keverő komponens. A reformátum 35-85 %wt aromást tartalmaz, ami függ a feldolgozott alapanyag minőségétől (N+2A), az alkalmazott technológiától (semi regeneratív, CCR), valamint a technológiai paramétereiktől.

## Pirolízis benzin

Gőz Krakkolóban naftából és könnyű szénhidrogénekből (etán, propán) gyártott etilén és propilén mellett magas aromástartalmú pirolízis benzin is keletkezik. A világ benzol termelésének kb. 30-35%-át pirolízis benzinből gyártják. A keletkezett C8 frakció 30-50 %wt sztirolt tartalmaz, melyet kinyernek vagy pedig visszahidrogéneznak etil-benzollá. A BTX frakció általában a SC üzemben kerül hidrogénezésre és szétdestillálásra mielőtt az aromás üzem alapanyaga lenne.

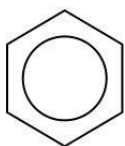
## „High severity” FCC benzin

FCC benzin 50-55 %wt aromást és 1-2 wt % benzolt tartalmaz a reaktor működés szigorúságától függően. FCC benzin szétdestillálása és kénmentesítése általában az FCC üzemrészben történik, annak érdekében, hogy az aromásgyártás számára megfelelő minőségű alapanyagot gyártson (B)TX.

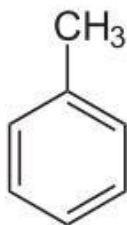
# Aromás termékek

Benzol és benzol származékok ahol a benzol hidrogén atomja(i) különböző alkil csoporttal van(nak) helyettesítve.

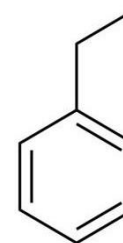
**BENZOL:**



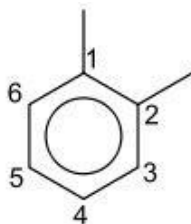
**TOLUOL:**



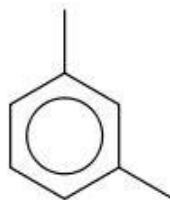
**ETIL-BENZOL:**



**XILOLOK:**



1,2-dimethylbenzene  
(*ortho*-xylene)



1,3-dimethylbenzene  
(*meta*-xylene)



1,4-dimethylbenzene  
(*para*-xylene)

# Termék minőségek

## BENZOL

Benzol tartalom, wt. %	min. 99.90
Toluol tartalom, mg/kg	max. 50
Nem aromás tartalom, wt. %	max. 0.10
Kén tartalom, mg/kg	max. 1
Cl tartalom, mg/kg	max. 1.0
Sűrűség @ 15°C kg/m <sup>3</sup>	0,8820 - 0.8860
Kristályosodás pont, °C	min. 5.35
Savas mosási szín	max. 1
Bróm szám	max. 10

## TOLUOL

Benzol tartalom, mg/kg	max. 10
Toluol tartalom, wt. %	min. 99.9
o,m,p-xilol, mg/kg	max. 100
lpr-benzol tartalom, mg/kg	max. 10
Nem aromás tartalom, wt. %	max. 0.08
Sűrűség @ 15°C, kg/m <sup>3</sup>	0,869- 0.873
Kén tartalom, mg/kg	max. 1
Savas mosási szín	max. 1
Hazen szín	max. 20

## Xilol Elegy

Toluol tartalom, wt. %	max. 0.5
Etil benzol tartalom, wt. %	max. 29
p+m-xilol tartalom, wt. %	min. 55
C8 tartalom, wt. %	min. 99
C9+ aromás tartalom, wt. %	max. 0.25
Nem aromás tartalom, wt. %	max. 0.5
Sűrűség @ 15°C, kg/m <sup>3</sup>	0.8600 - 0.8700
Savas mosási szín	max. 6

## O-XILOL

o-xilol tartalom, wt. %	min. 98
lpr-benzol tartalom, wt. %	max. 0.33
Nem aromás tartalom, . %	max. 0.5
Sztirol, wt. %	max. 0.01
Sűrűség @ 15°C, kg/m <sup>3</sup>	0.8820 - 0.8850
Hazen szín	max. 20

# Agenda



Extrakció

Aromások előállítása

***Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban***

„Advanced” elválasztás

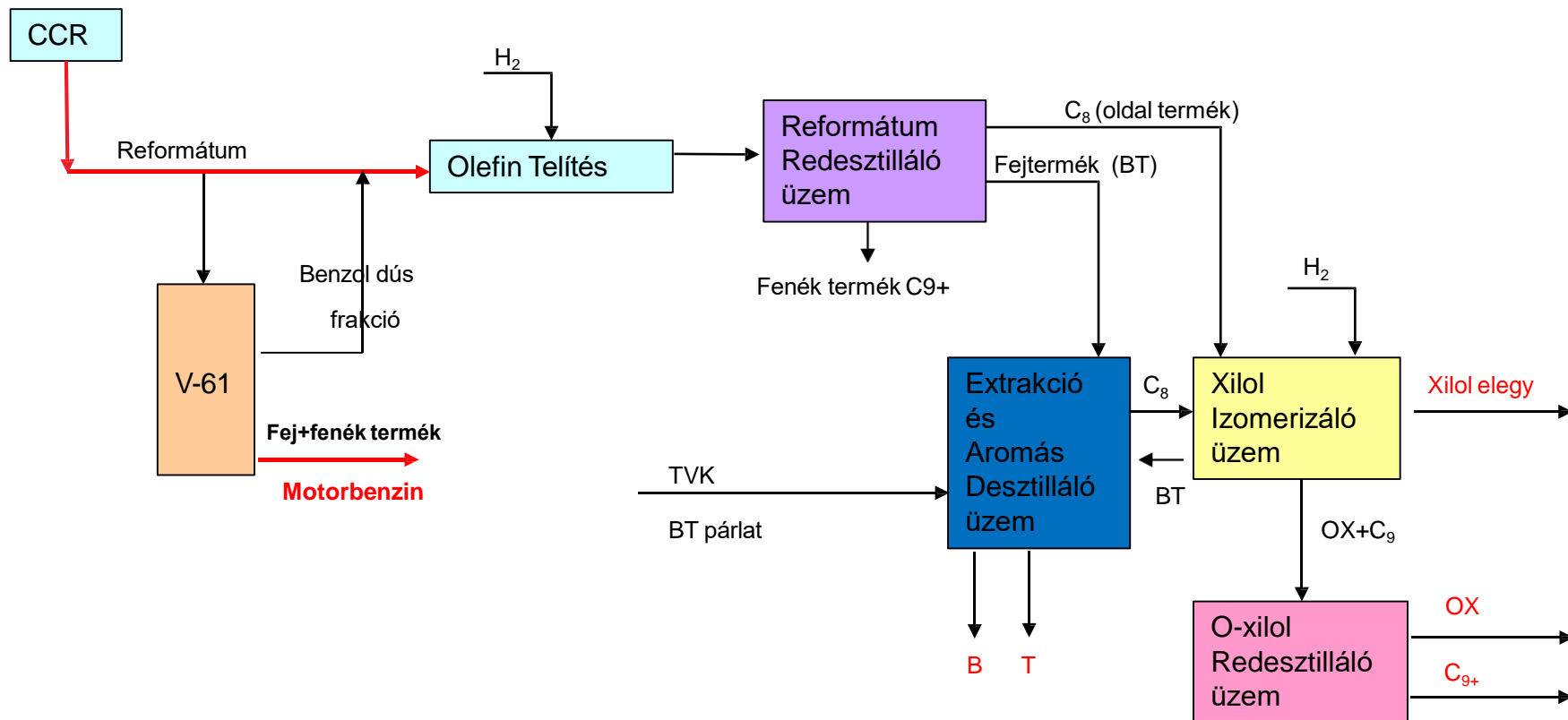
Szuperkritikus extrakció

Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés



# Aromás Termelés a Dunai Finomítóban



A reformátum egyik felhasználási területe motorbenzin keverő komponens. Alternatív hasznosítási lehetőség, nagy tisztaságú benzol, toluol valamint orto-xilol / xilol elegy gyártása.

A motorbenzin keverő komponensként történő hasznosítás esetén a benzol jelentős részét ki kell desztillálni, hogy a motorbenzin benzol tartalma 1 térf % alatt kell hogy legyen.

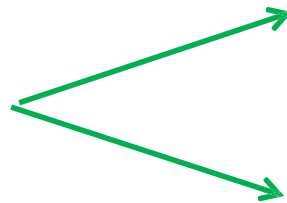
# Olefin Eltávolítás

BTX termék Bróm száma, valamint a savas mosási színe függ az olefin, valamint a nehéz aromás tartalomtól. Amíg a nehéz aromás tartalom eltávolítható szeparációval addig az olefin eltávolítására külön technológiára van szükség vagy az alapanyagra (BTX), vagy pedig a termékekre. (benzol, toluol xilol)

## Alternatívák

### Szelektív hidrogénezés

- alacsony hidrogén igény
- alacsony aromás telítés
- környezetbarát



Reformálóba integráltan

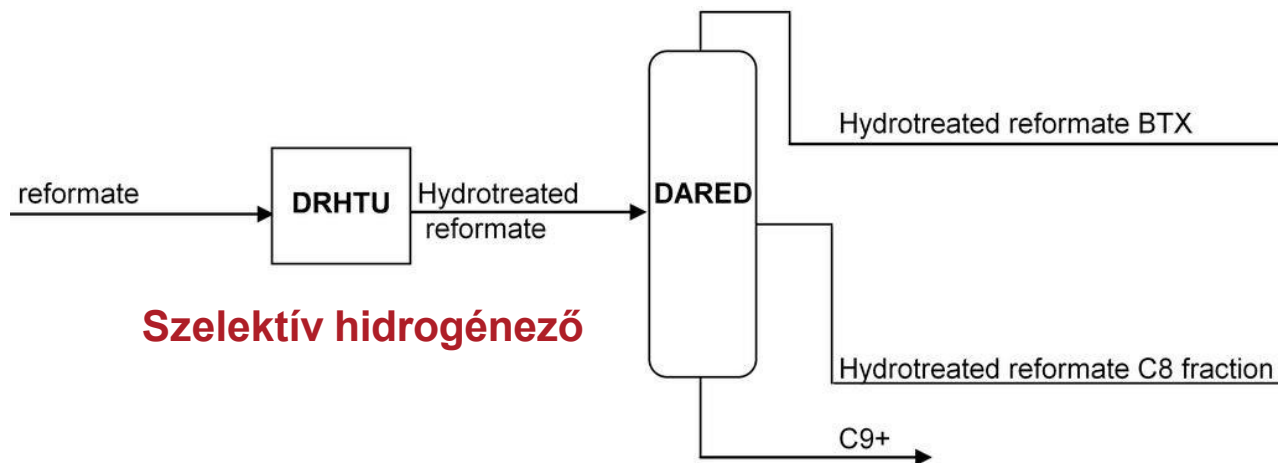
Különálló üzem

### Clay technológia

- Katalitikus technológia
- nincs hidrogén igény
- lehet csak a végterméket tisztítani
- Keletkezik nehéz aromás alkilátum mint melléktermék
- A telített agyag veszélyes hulladék

# BTX Elválasztás

BTXfrakció desztillációval nyerhető ki az olefin mentesített reformátumból.



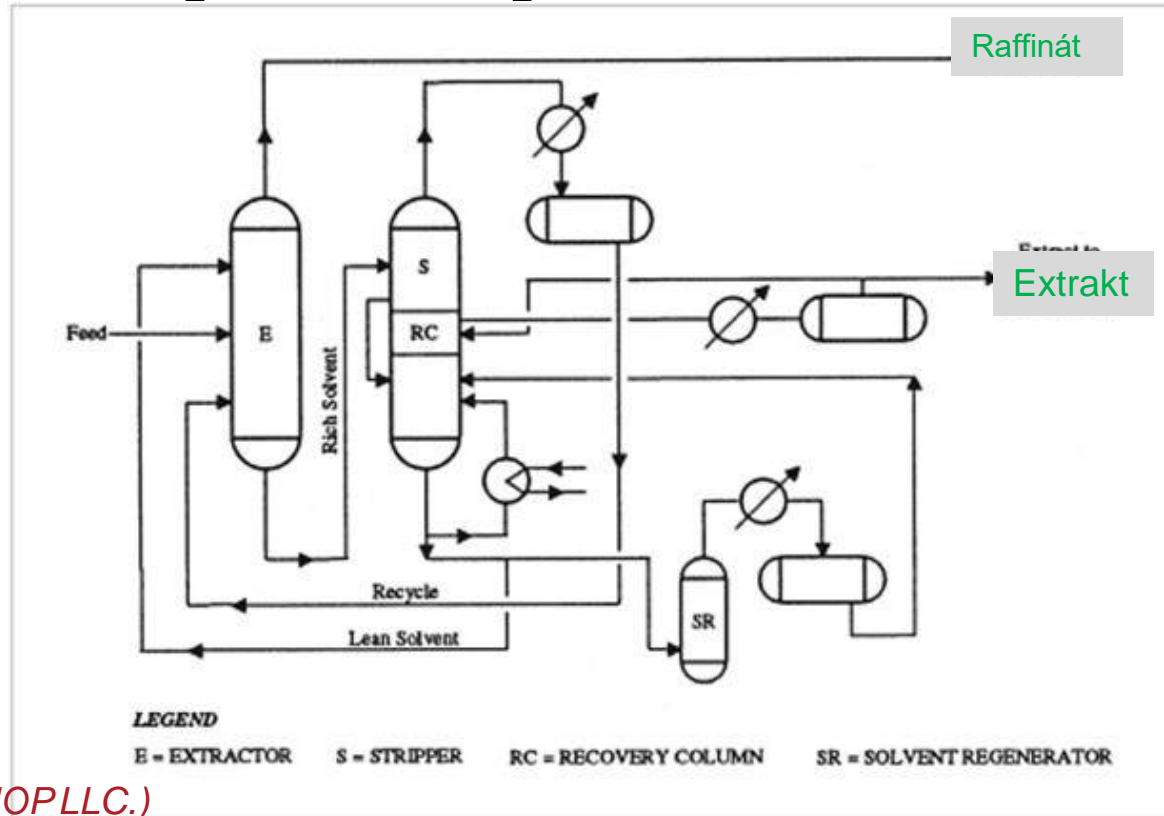
## BTX frakció

BTX frakció az Aromás extrakciós üzemben kerül tovább feldolgozásra, ahol a nem aromás tartalomtól extrakcióval választják szét. A C<sub>9</sub> frakció motorbenzin keverő komponensként vagy dízel keverő komponensként (és HTO hasznosítható). A C8 frakció – amennyiben a nem aromás tartalma megfelelő – extrakció nélkül feldolgozható a Xilol izomerizáló üzemben.

+

# Aromás Extrakció

## Folyadék-folyadék extrakció



*Forrás: UOPLLC.)*

Az alapanyag és az oldószer a sűrűség különbség miatt folyadék fázisban áramlik az extraktorban ellenáramban. Az oldószer szelektíven oldja az aromáskomponenseket.

### Technológiai liszenzorok:

UOP, Lurgi, Lyondell, Axens, oldószerek: (Szulfolan, Gikolok, NMP, Dimethyl-szulfoxid, stb.)

# Aromás extraháló oldószerrel szembeni elvárások

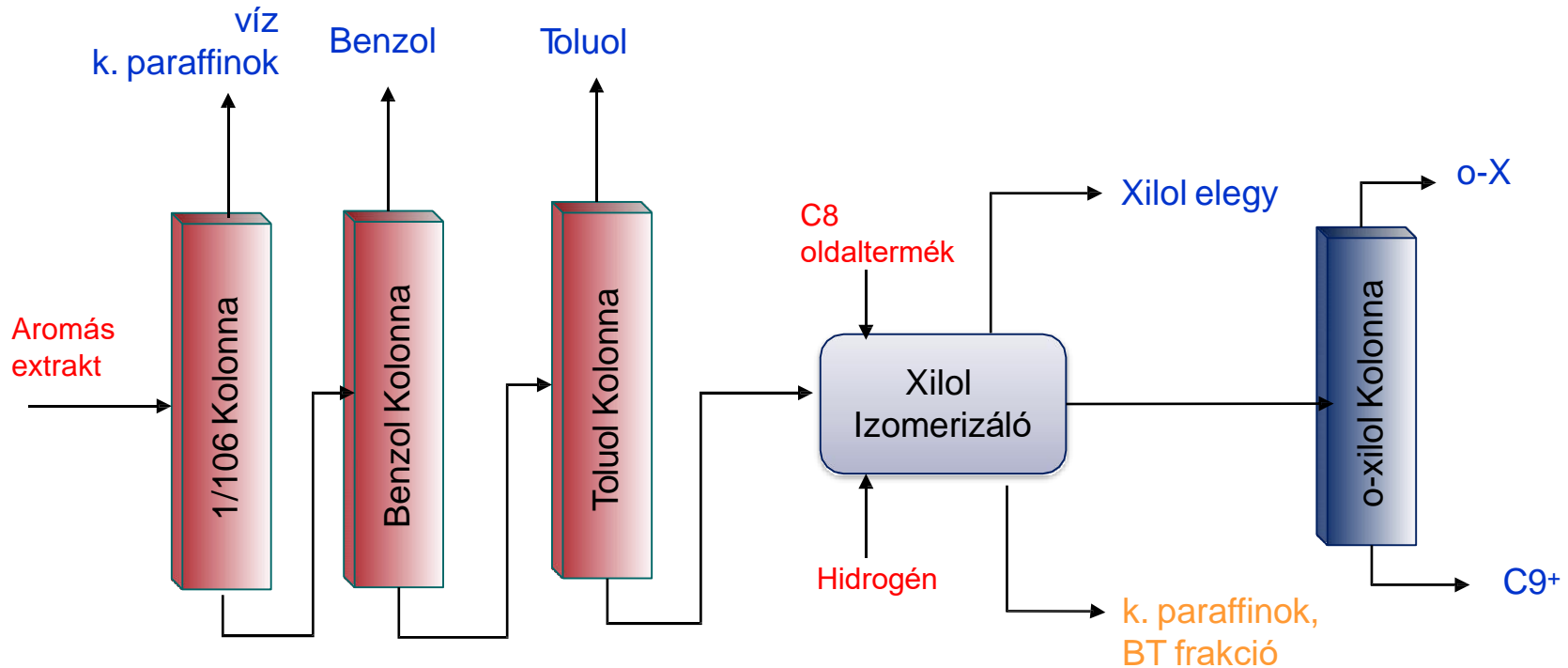
- ▶ termikus stabilitás
- ▶ kémiai stabilitás
- ▶ alacsony toxicitás
- ▶ alacsony korrozivitás
- ▶ rendelkezésre állás
- ▶ mérsékelt költség
- ▶ kellően alacsony kristályosodási hőmérséklet
- ▶ forráspont sokkal magasabb mint az o-xilol forráspontja ( $T_b \approx 140 \text{ }^\circ\text{C}$ )
- ▶ a fajlagos sűrűség (SG) nagyobb, vagy közel 1.1
- ▶ A viszkozitás szobahőmérsékleten lehet magas, de a működési hőmérsékleten kisebb mint 2,5 mPas

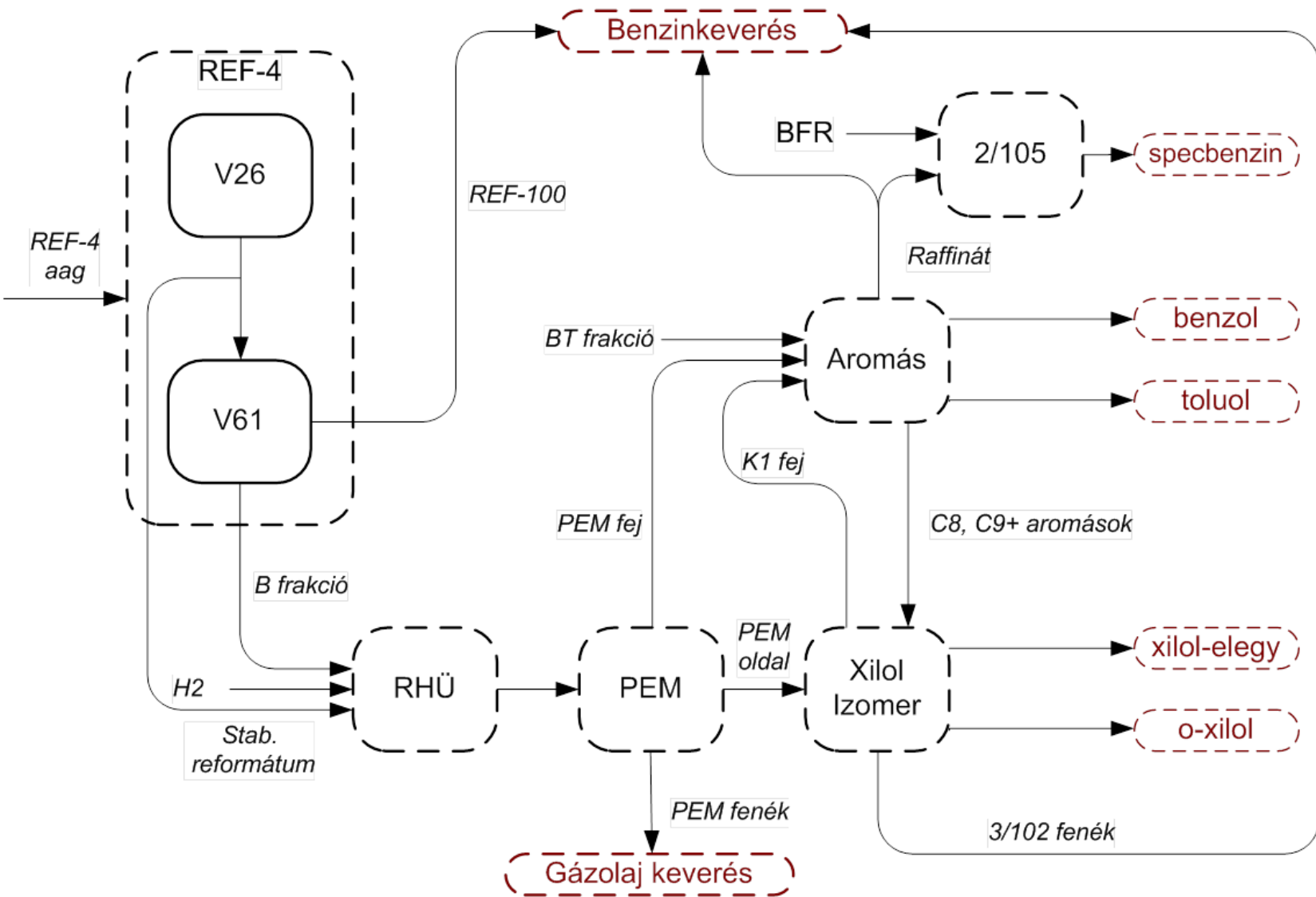
## Oldószer szerkezeti összetétele:

- ▶ Rövid szénhidrogén gyűrű és poláris csoport (ez által oldódik vízben és szelektíven aromásokban).

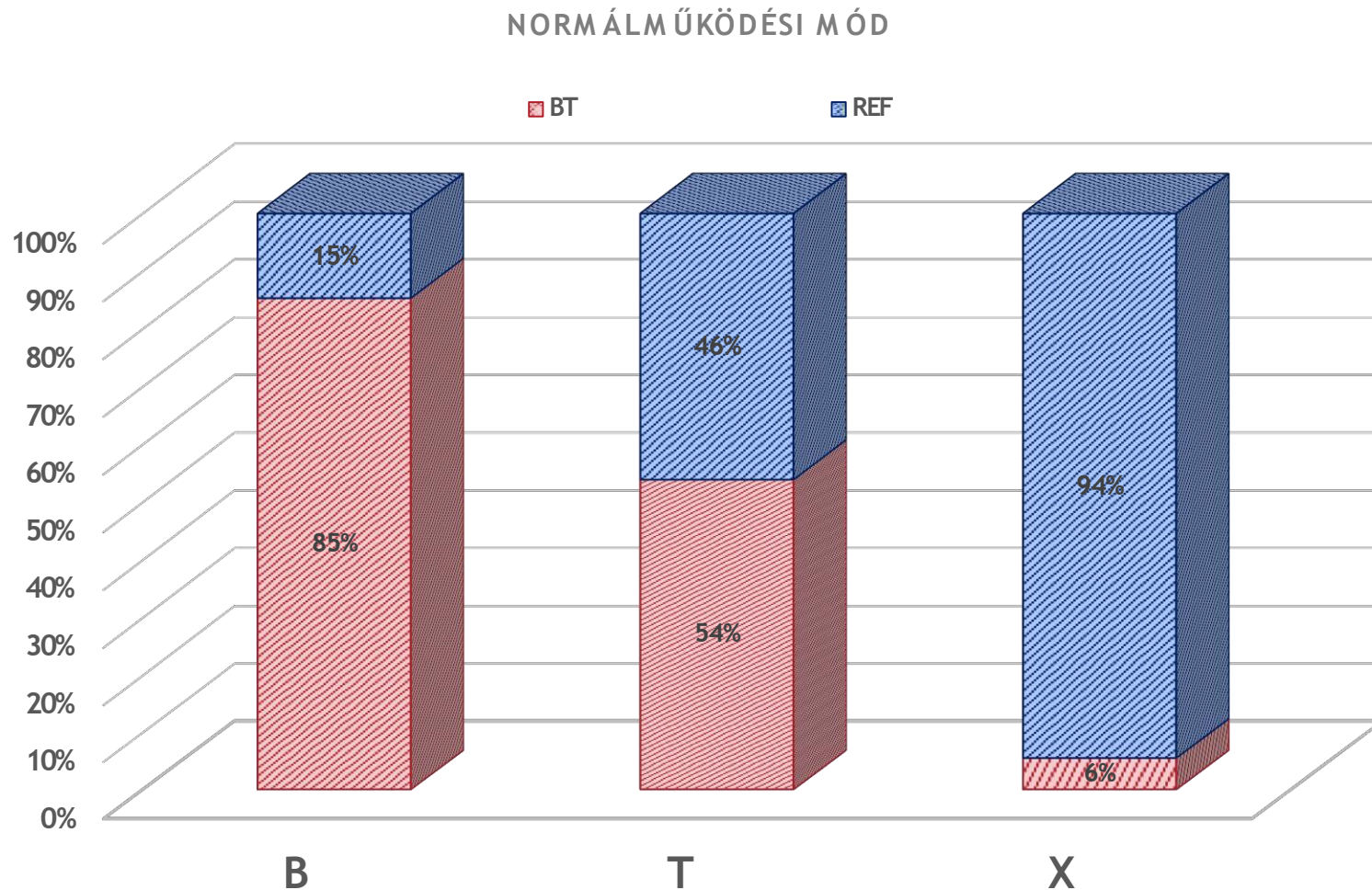
# Aromások desztillációja a Dunai Finomítóban

Az Aromás extraktot desztillációs kolonnákban egyedi komponensekre választják (Benzol, Toluol, Xilol és C<sub>9</sub><sup>+</sup>). A Xilol Izomerizáló üzemben a kereskedelmi igényeknek megfelelően az o-xilol mennyiségét lehet növelni oly módon, hogy az egyensúlyi elegyből az o-xilolt kidesztilláljuk, majd a maradék xilol elegyet visszacirkuláljuk a reaktorba.



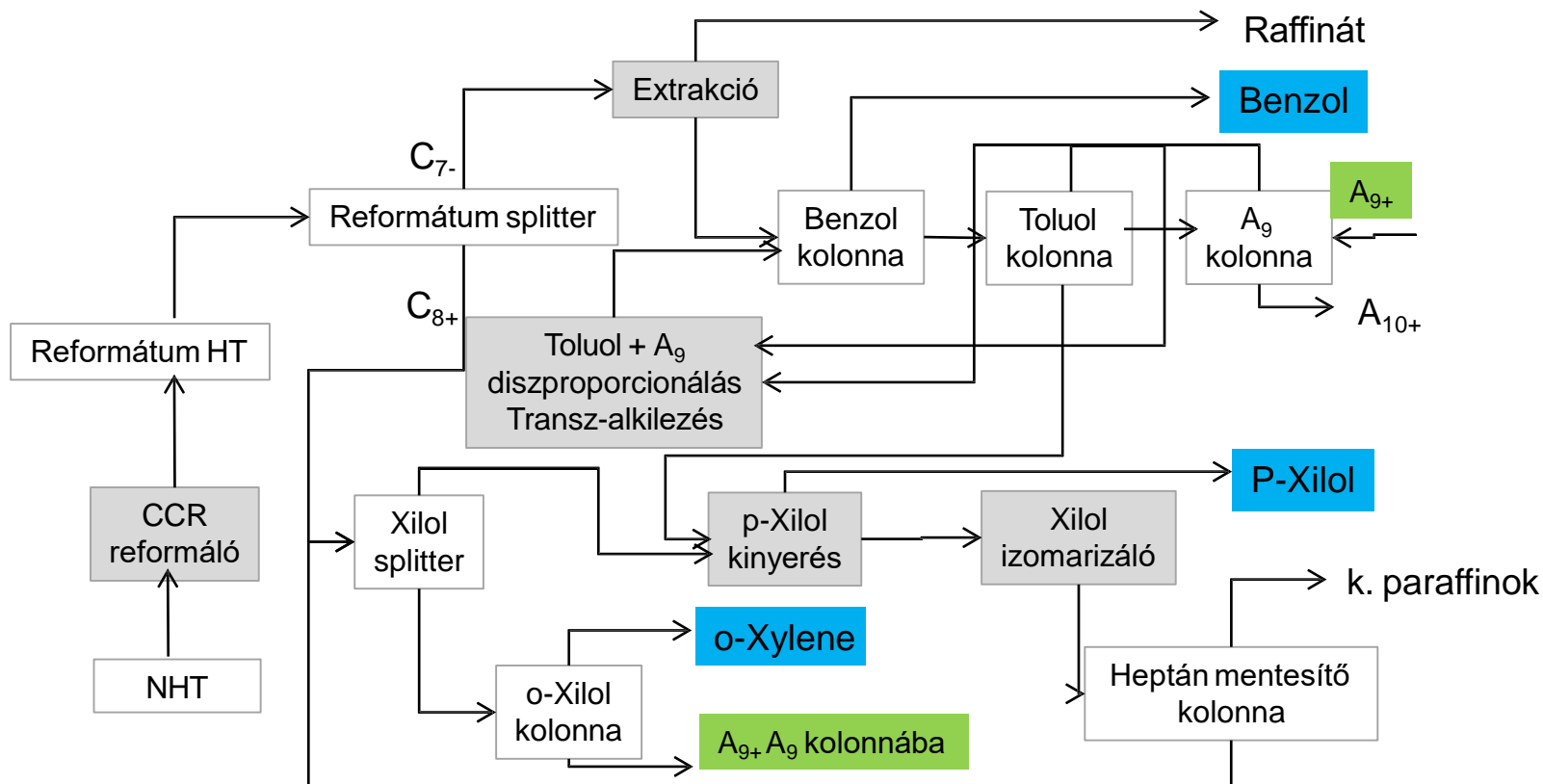


# Benzol, toluol és xilolok megoszlása a Gőzkrakkoló (SC\_BT) és a Reformáló(REF) termékeiben





# Integrált Aromás gyártási struktúra



Optimalizált konfiguráció célja: maximális benzol és p-xilol termelés

- CCR Reformáló magas aromástartalmú benzín előállítására
- Extrakciós üzem: benzol és toluol kinyerése
- p-xilol kinyerés folyamatos abszopciós szeparációval
- Xilol izomerizáló xilolok izomerizációja, etil-benzol átalakítása
- Toluol és nehéz aromások konvertálása xilollá és benzollá

# Agenda



Extrakció

Aromások előállítása

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

**„Advanced” elválasztás**

Szuperkritikus extrakció

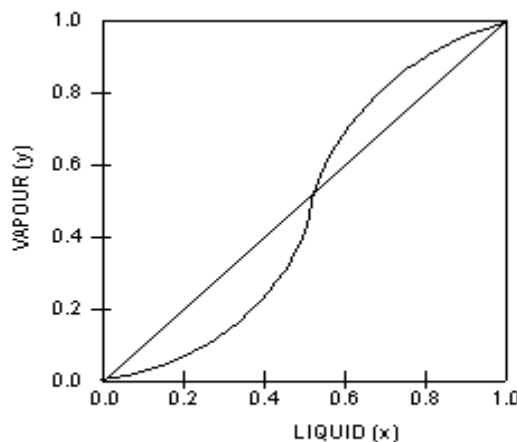
Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

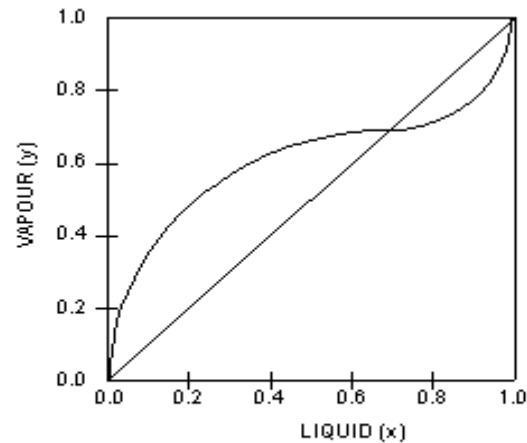
# Azeotróp elegyek x-y diagramja<sup>(ismétlés)</sup>

## Azeotróp rendszer fázisdiagramja:

- Minimális forráspontú azeotróp
- Maximális forráspontú azeotróp
- Mindkét diagramon az egyensúlyi görbe metszi az átlót, a metszéspont az azeotróp összetétel
- Az ilyen összetételű elegy az adott nyomáson lepárlással nem bontható komponenseire



Maximális forráspontú azeotróp



Minimális forráspontú azeotróp

# Azeotróp desztilláció (ismétlés)

Ha a kulcskomponensek között a **relatív illékonyság nagyon kicsi** akkor desztillációs eljárással az elválasztás energia igénye, ennek következtében a költsége nagyon magas. Ilyen esetekben az **elegyhez olyan magas forrpontú oldószert adunk mely az egyik komponenssel azeotróp elegyet képez**. A cél a relatív illékonyság mesterséges módon történő növelése.

Minimális forráspontú azeotróp esetén:

- fejtermék: azeotróp elegy
- fenéktermék: magas forráspontú komponens / elegy

Maximális forráspontú azeotróp esetén:

- fejtermék: alacsony forráspontú komponens / elegy
- fenéktermék: azeotróp elegy

Minimális forráspontú terner azeotróp esetén:

- fejtermék: terner azeotróp elegy
- fenéktermék: magas forráspontú komponens / elegy

# Extraktív desztilláció<sub>(ismétlés)</sub>

Ha a kulcskomponensek között a **relatív illékonyság nagyon kicsi** akkor desztillációs eljárással az elválasztás energia igénye, ennek következtében a költsége nagyon magas. Ilyen esetekben az elegyhez olyan oldószert adunk melynek affinitása nagy az egyik kulcskomponenshez. (nem képez azeotrópot) A cél a relatív illékonyság mesterséges módon történő növelése. Ezt a módszert használjuk fel az **extraktív desztilláció** során. Az **oldószerrel szembeni elvárás, hogy az oldószer és az oldott anyag közötti kötés ne legyen túl erős**, mert ilyenkor az oldószer regenerálás költsége magasabb lehet, mint az eredeti desztillációs költség.

**Extraktív desztilláció lényege:** a desztillációs kolonnában felfelé áramló gőzökkel szemben egy olyan oldószer áramlik lefelé, amely a komponenseket szelektíven oldja, így a relatív illékonyságukat megnöveli.

**Az oldószer betáplálás lehetőségei:**

- ▶ **Rektifikációs zónába:** ha az extrahált komponens fenéktermékként kerül kinyerésre
- ▶ **Sztrippelő zónába:** ha az extrahált komponens fejtermékként kerül kinyerésre.

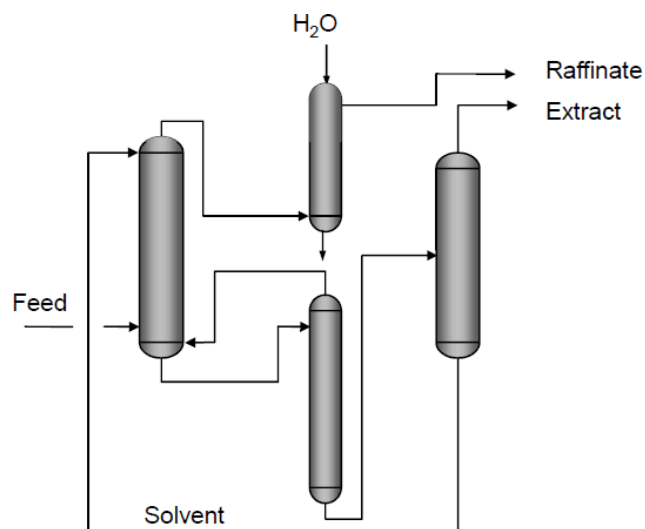
# Aromások elválasztása extraktív desztillációval

**Technológia: 2 desztillációs kolonna:**

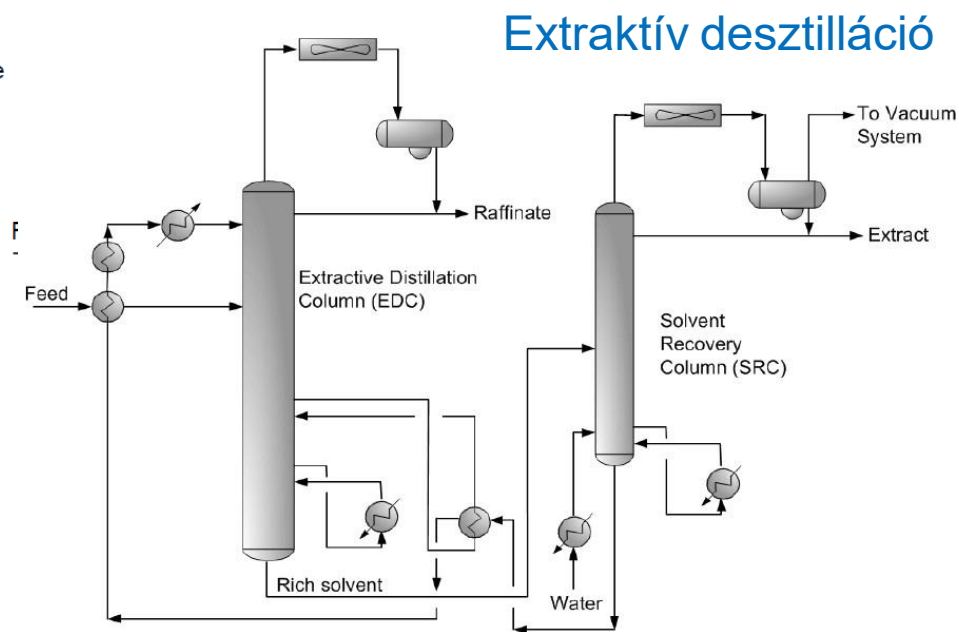
- Extraktív desztillációs kolonna (EDC)
- Oldószer kinyerő kolonna (SRC)
- Speciális oldószer (Tentative-100)

**Előnyök:**

- 30-40 %-kal alacsonyabb beruházási költség, kisebb helyigény
- 20-30 %-kal alacsonyabb energia felhasználás
- Szélesebb szelektivitási tartomány ( $C_5-C_9$ )
- Stabilabb működés
- Alacsony oldószer felhasználás



Folyadék-folyadék extrakció

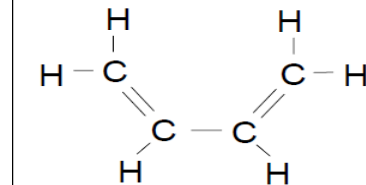


Extraktív desztilláció

# Butadién kinyerése extraktív desztillációval

## Technológia fő részei:

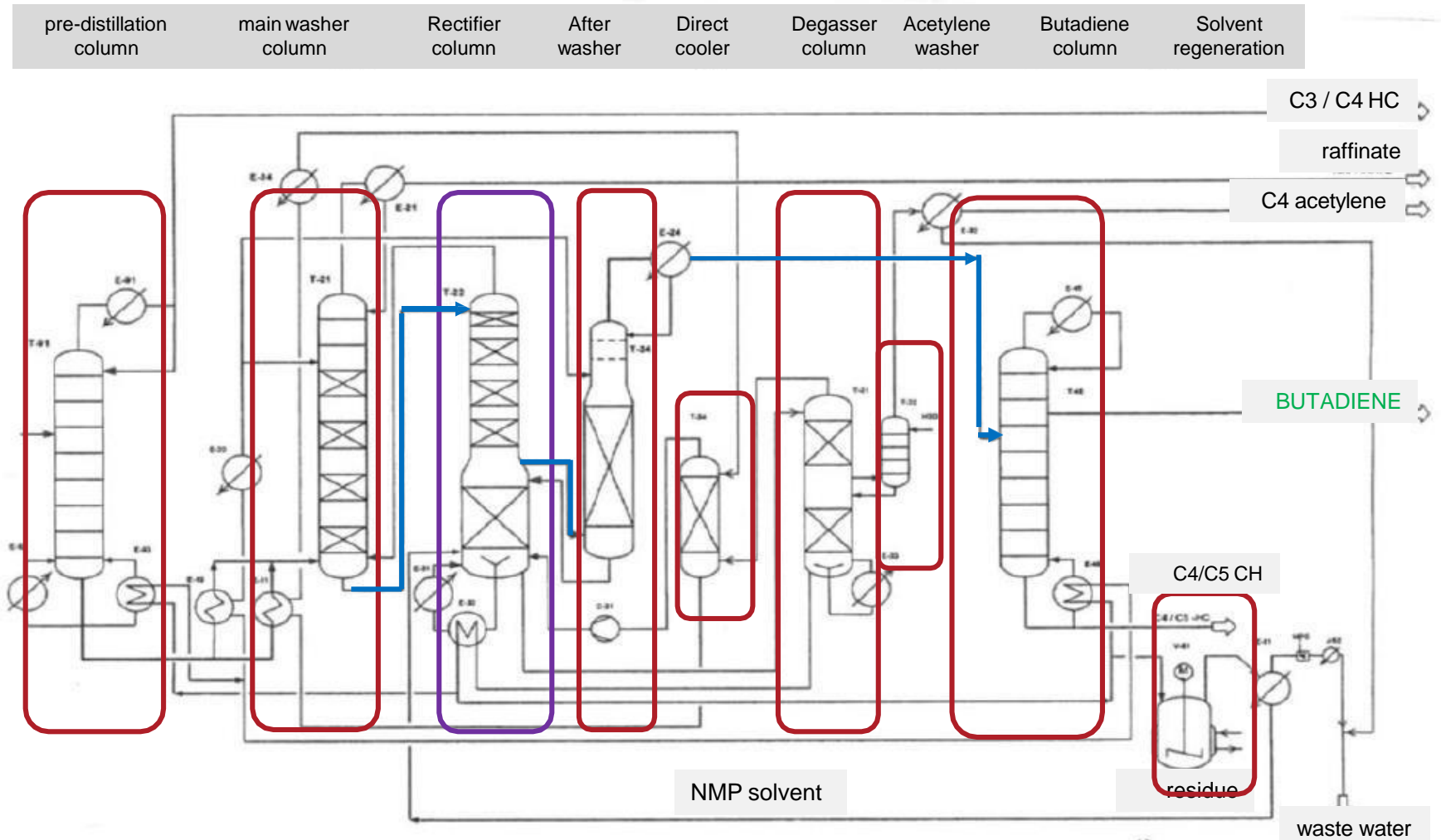
- Extraktív desztilláció
- Hagyományos desztilláció
- Oldószer gázmentesítő, regeneráló



## C4 frakció összetétele

Component	Crude Butadiene Vol %	Example Range
C3 & Lighter	0.40	0.01-1.00
i-Butane	1.00	0.50-18.00
n-Butane	5.00	3.00-33.00
Butene-2 (Cis)	4.05	2.50-10.00
Butene-2 (Trans)	5.45	3.50-12.00
Butene-1	14.88	7.00-17.00
i-Butylene	22.50	12.00-27.00
1,2-Butadiene	0.16	0.10-2.00
1,3-Butadiene	44.00	10.00-75.00
C4 Acetylenes	1.41	0.05-3.50
M-Acetylene	0.06	0.01-0.50
E-Acetylene	0.20	0.01-1.00
V-Acetylene	1.15	0.01-2.50
C5+	0.90	0.10-4.00
Other	<u>0.25</u>	
	100.0	

# Egyszerűsített folyamatábra - Butadién extrakció





# Agenda



Extrakció

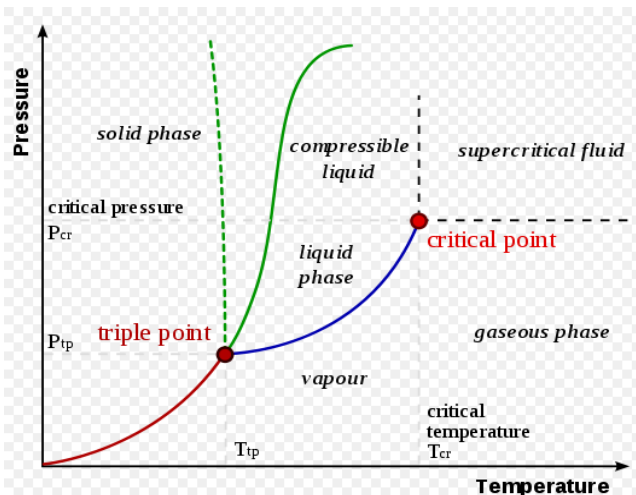
Aromások előállítása

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

„Advanced” elválasztás

**Szuperkritikus extrakció**

# Szuperkritikus extrakció



**Hármaspont:** olyan T és p, ahol a három termodinamikai halmazállapot találkozik

**kritikuspont:** folyadék sűrűsége = telített gőzének sűrűsége  
( $p_{cr}, T_{cr}$ )

Ha a kritikus hőmérséklete fölé hevített anyagot a kritikus nyomásnál nagyobb nyomással nyomjuk össze, az anyag homogén marad, **fluid állapot** jön létre. Ez a folyadék- és gázhalmazállapot közötti átmeneti állapot, amelyben az anyag tulajdonságai nagyon hasonlítanak a folyadék tulajdonságaihoz.

Ennek a kritikus ponthoz közeli állapotnak extrakció vagy kioldás szempontjából az a különlegesen nagy előnye, hogy a **nyomás kis változtatása a sűrűségben nagy változást jelent**. Mivel a sűrűség döntő hatással van a fluidum oldóképességére, ezzel az egyszerű nyomásváltoztatási lépéssel széles tartományban lehet az oldószer oldóképességét változtatni.

# Szuperkritikus extrakció (SFE)

- A szuperkritikus fluidum extrakció (SFE) során szilárd vagy folyékony halmazállapotú anyagokból **szuperkritikus állapotú**, vagy más néven **fluid oldószerrel** vonják ki az oldható komponenseket
- A nyomás és a hőmérséklet változtatásával az **extrahálószer oldóképessége egyenletesen és széles tartományban változtatható**, így szelektív kioldás, és szelektív szeparáció is megvalósítható.
- A kioldott anyagot általában nyomáscsökkentéssel, vagy valamilyen más módszerrel (abszorpció, adszorpció) választják el az oldószertől a művelet végén
- A hagyományos extrakciós eljárásoktól eltérően a termék mentes az egészségre káros szerves oldószerektől, így értékesebb.
- Az extrakció és a szétválasztás során az inert atmoszféra védelmet nyújt az oxidációs károsodás ellen.
- Az SFE technológia üzemeltetési költsége alacsony, az alkalmazott nagy nyomás miatt magas a beruházási költsége.
- Hátránya a szuperkritikus oldószereknek, hogy oldóképességük többnyire elmarad a szerves oldószerek oldóképességétől.

# Szuperkritikus extrakció alkalmazási területei

## ▶ Élelmiszeripari alkalmazások

- ▶ koffein, zöld nedves kávébabból történő extrakciója nikotin
- ▶ kinyerése dohányból
- ▶ fűszerkivonat (pl. fahéj, gyömbér, vanília)
- ▶ gyógynövény hatóanyag kinyerése (pl. kamilla)

## ▶ Kozmetikaipar

- ▶ Zsíros, olajos anyagok, természetes színezékek, illatanyagok

## ▶ Környezetvédelmi alkalmazások

- ▶ szennyezett talaj tisztítására (pl. policiklusos aromás szénhidrogének, poliklórozott bifenilek, klór-fenolok, dioxinok és az olajszenyezések)
- ▶ növényvédőszer-nyomok eltávolítása növényekből

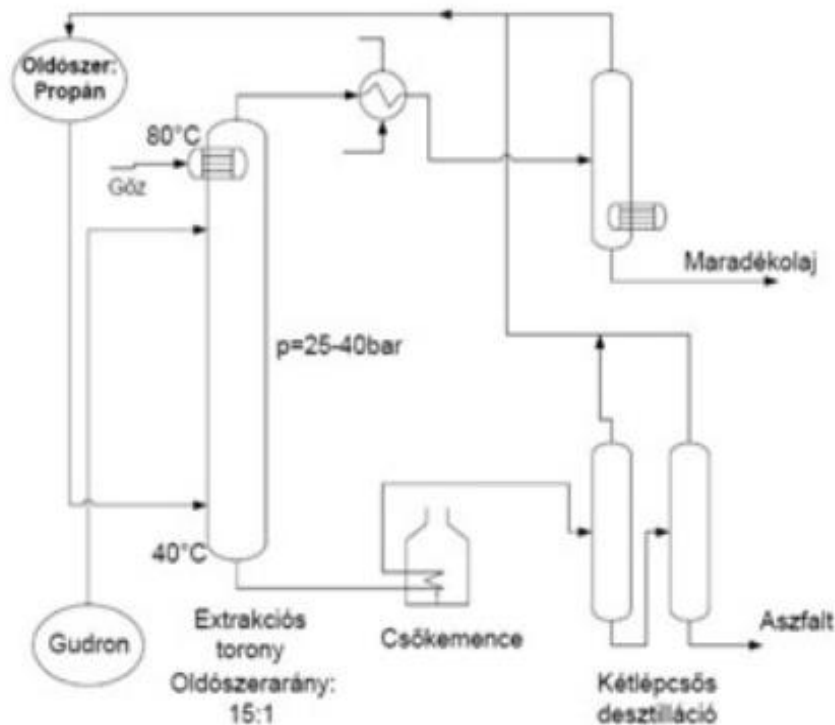
## ▶ Vegyipar

### Olajipari alkalmazás

vákuum maradék extrahálása C3 / C4 / C5 oldószerekkel

# Propános aszfaltmentesítés

**Cél:** Gudronban lévő magas forráspontú, nagy viszkozitású kenőolajat a nagy molekulatömegű aszfalténes, gyantás jellegű vegyületektől oldószer segítségével elválasztják



## Technológia:

- a **megfelelő hőmérsékletű gudront** az extrakciós oszlop középső harmadába, a gudronnál kisebb sűrűségű **folyékony propánt az alsó harmadba** táplálják be.
- Az extraktorokban a folyékony propán a folyamatos (diszpergáló), a gudron az elosztatott (diszpergált) fázis.
- A diszpergált, kisebb propántartalmú bitumenes fázis sűrűsége nagyobb, mint a propánban dús kisebb sűrűségű folyamatos fázisé, ezért az extrakciós toronyban lefelé mozog.
- A folyékony propánban oldódó olajos komponensek a propán nagyobb részével együtt az extrakciós oszlop tetején távoznak, mint propános maradékolaj vagy Bright Stock alap.
- A nagyobb fajsúlyú bitumen a kolonna aljáról távozik propán kisebb részével együtt.
- A propánmentes maradékolajat vagy Bright Stockot az üzemi tartályparkba a bitument a Késleltetett Koksoló üzembe szivattyúzzák.



***Köszönöm a figyelmet !***