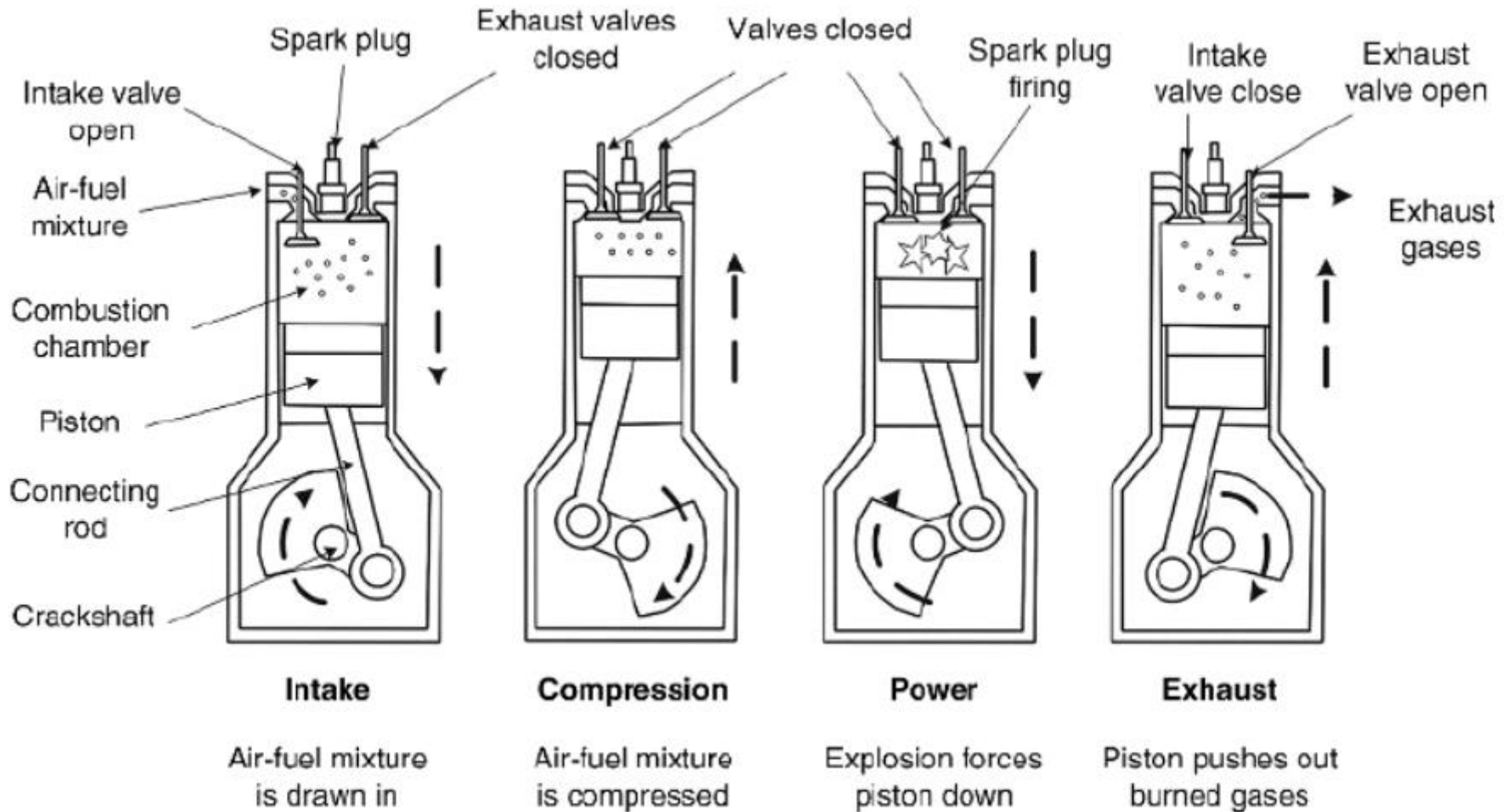


Szénhidrogénipari technológia

Benzinkomponens technológiák



Az **Otto-motor** működése

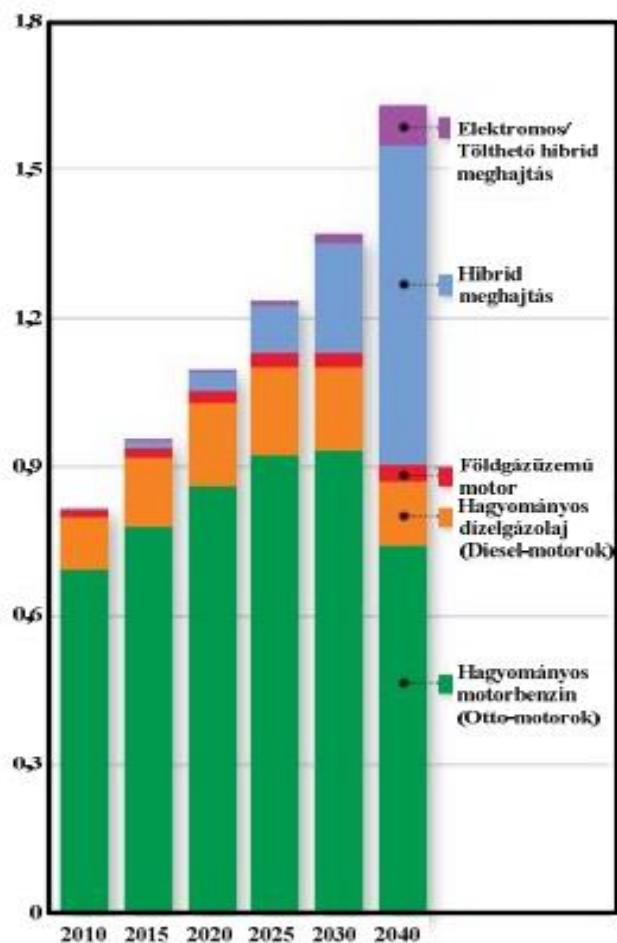


Árak 2022.10.11-én

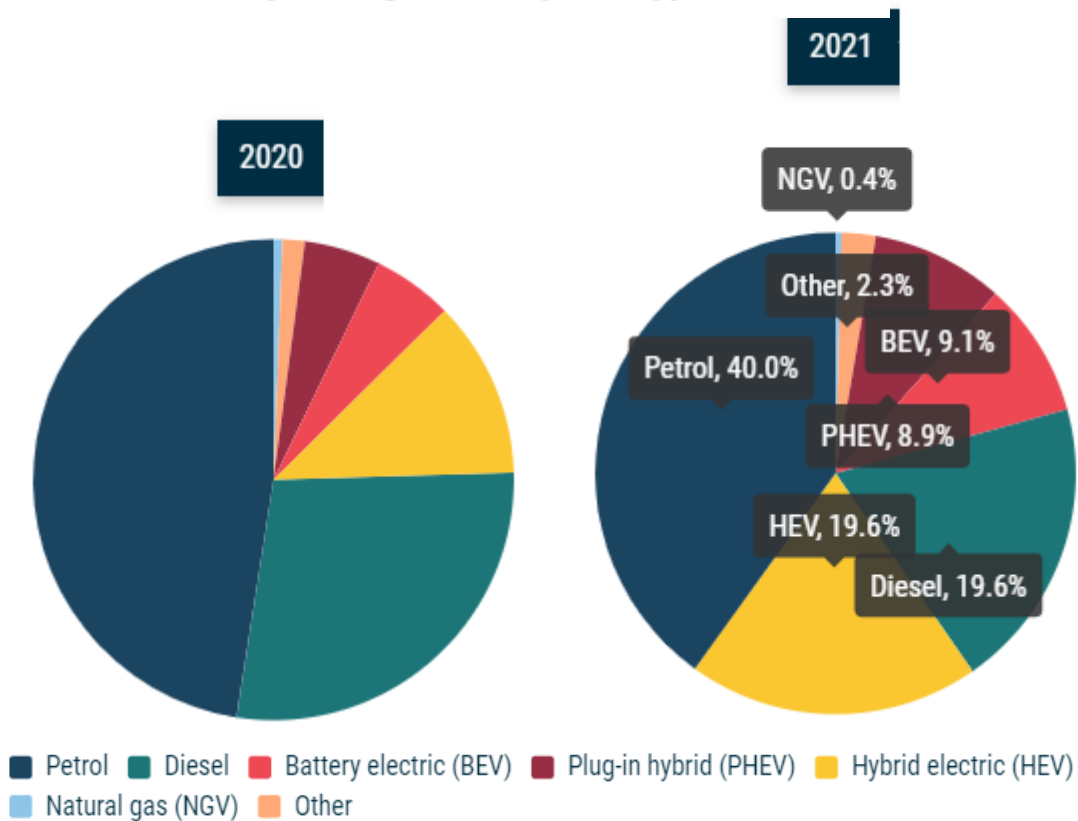
- Ásványvíz: 70-120 Ft/l
- Tej ára: 255-625 Ft/l
- Kóla ára: 235-463 Ft/l
- Sör ára: 500-1500 Ft/l
- Brent 94,64 \$/bbl
- USD/HUF 440,42
- Kőolaj ára: $94,64/159 * 440,42 = 262,14$ Ft/l
- Benzin ára: 695 Ft/l

A személygépjárművek elterjedésének alakulása **meghajtási módok** szerint

10⁹ személygépjármű



New passenger cars by fuel type in the EU



Motorbenzin szabvány (MSZ EN 228)

Jellemző	Mérték- egység	Vizsgálati módszer	Követelmény	
			Esz-95	Esz-98
♣ Kísérleti oktánszám	-	MSZ EN ISO 5164	≥ 95.0	≥ 98.0
Motoroktánszám	-	MSZ EN ISO 5163	≥ 85.0	≥ 88.0
♣ Etanoltartalom	v/v%	MSZ EN ISO 22854	≤ 10	
Ólomtartalom	mg/l	MSZ EN 237	≤ 5	
♣ Sűrűség 15 °C-on	g/cm ³	MSZ EN ISO 12185	0.720 - 0.775	
♣ Kéntartalom	mg/kg	MSZ EN ISO 20846	≤ 10	
Gyantatartalom, oldószerrel mosott	mg/100ml	MSZ EN ISO 6246	≤ 5	
Korróziós fokozat, 3 ó, 50°C	-	MSZ EN ISO 2160	1. osztály	
♣ Benzol	%(V/V)	MSZ EN 12177	≤ 1.0	
Oxigéntartalom	%(m/m)	MSZ EN ISO 22854	≤ 3,7	
♣ Aromástartalom	%(V/V)	MSZ EN ISO 22854	≤ 35.0	
Olefintartalom	%(V/V)	MSZ EN ISO 22854	≤ 18.00	
Külső megjelenés	-	Érzékszervi	tisztá és átlátszó	

Motorbenzin szabvány (MSZ EN 228)

Illékonysági osztályok

			Átállási időszakban		
			Nyáron	Télen	
Gőznyomás DVPE	kPa	MSZ EN 13016-1	45 - 60	50 - 80 vagy 60 - 90	50 - 80 vagy 60 - 90
70 °C-ig átdesztillált mennyiség	%(V/V)	MSZ EN ISO 3405	20 - 48	22 - 50	22 - 50
100 °C-ig átdesztillált mennyiség	%(V/V)	MSZ EN ISO 3405	46 - 71	46 - 71	46 - 71
150 °C-ig átdesztillált mennyiség	%(V/V)	MSZ EN ISO 3405	≥ 75	≥ 75	≥ 75
♣ Végforrpont °C	°C	MSZ EN ISO 3405	≤ 210	≤ 210	≤ 210
Lepárlási maradék	%(V/V)	MSZ EN ISO 3405	≤ 2	≤ 2	≤ 2

MOTORBENZINEK ÖSSZETEVŐI

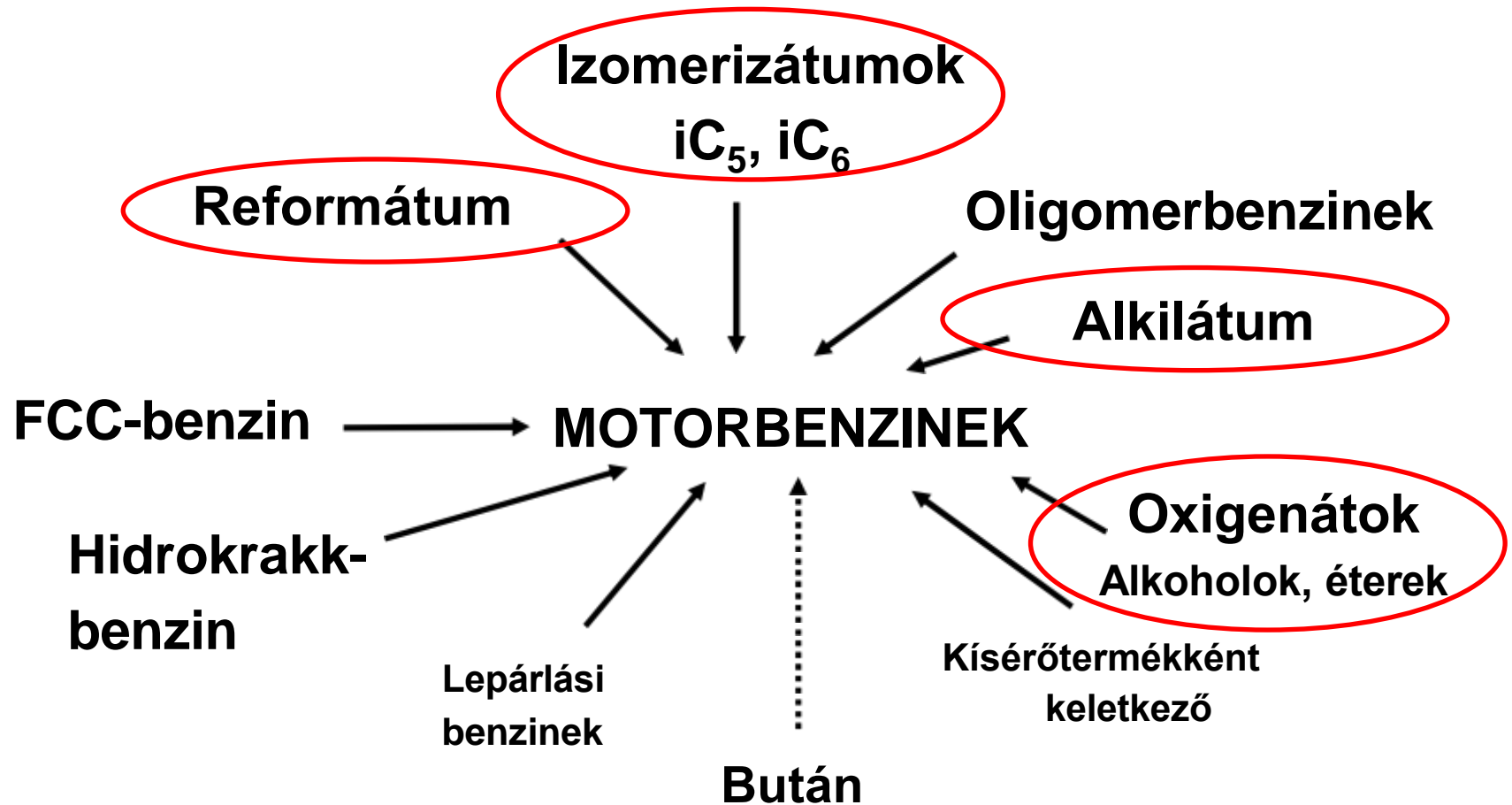


KEVERŐKOMPONENSEK

ADALÉKOK

Az adalékokról a „Termék keverés” c. előadáson lesz szó.
Kis mennyiségben alkalmazzuk őket, sokféle van belőlük. A motorbenzin
valamelyik minőségi tulajdonságát vagy a teljesítményét javítják

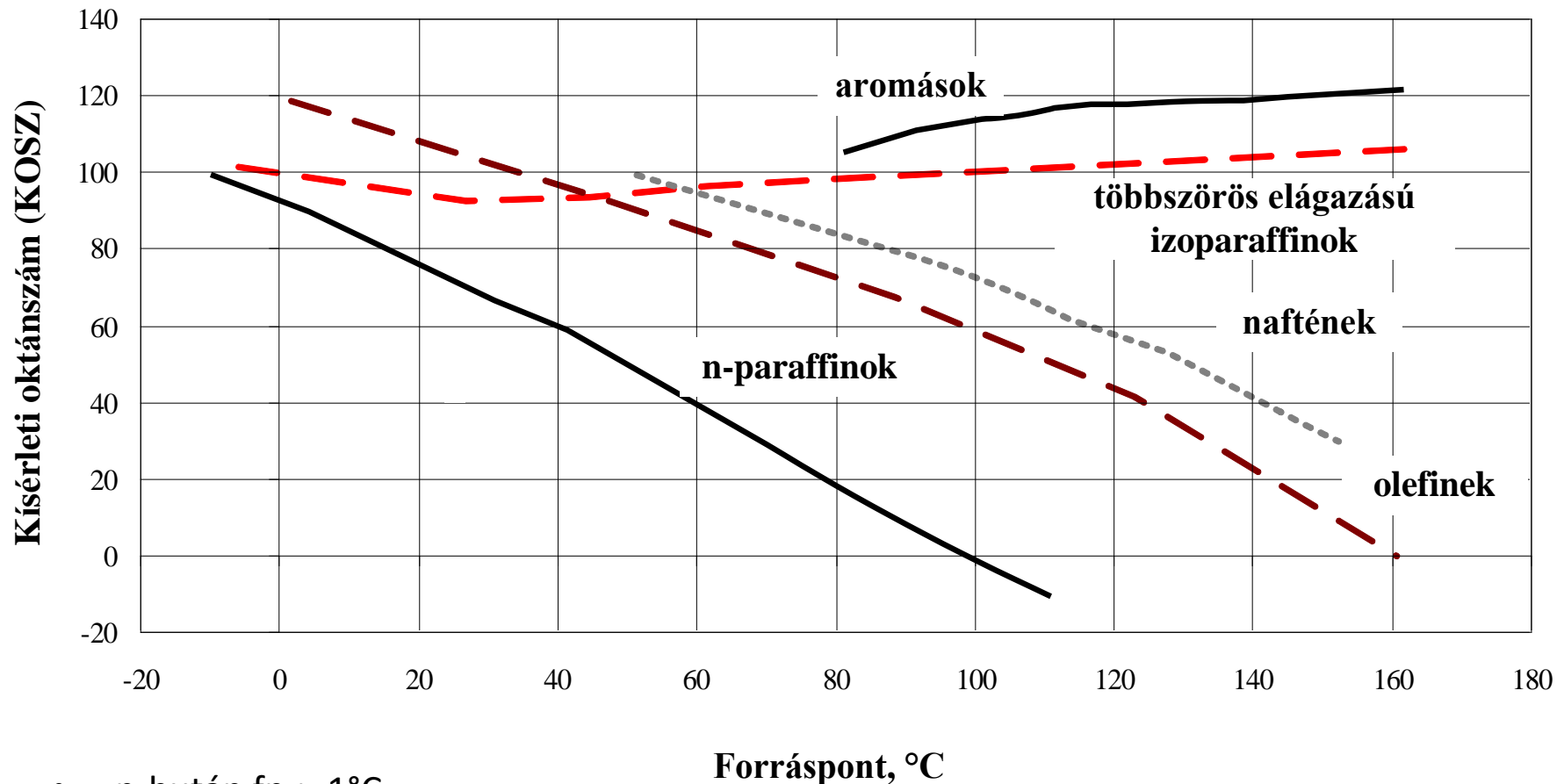
Motorbenzin **keverőkomponensek**



1. Könnyűbenzin izomerizálás



Az izomerizálás célja: **oktánszám**növelés



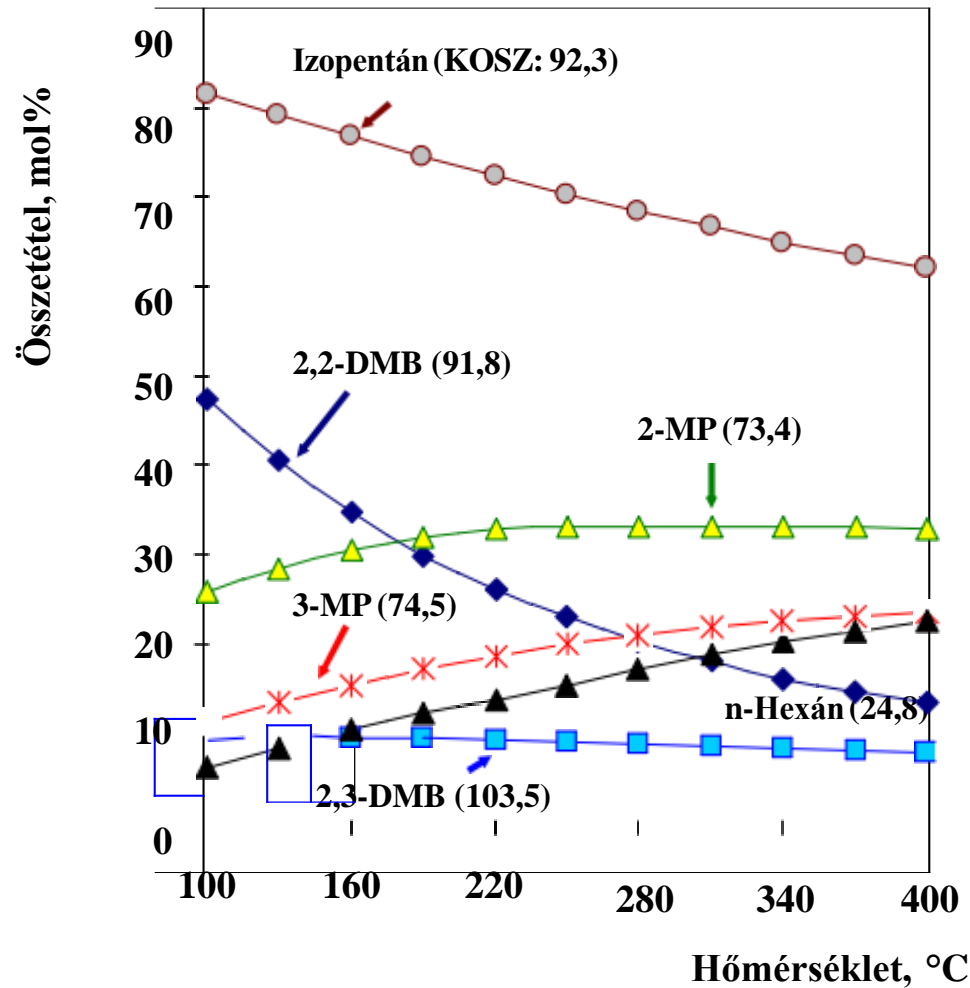
- n-bután fp.: -1°C
- n-Pentán fp.: 36 °C
- n-Hexán fp.: 69 °C
- n-Heptán fp.: 98 °C – RON=0 referencia vegyület
- 2,2,4-trimetil-pentán fp: 99 °C – RON=100 referencia vegyület

Az izomerizálás **termodinamikája**

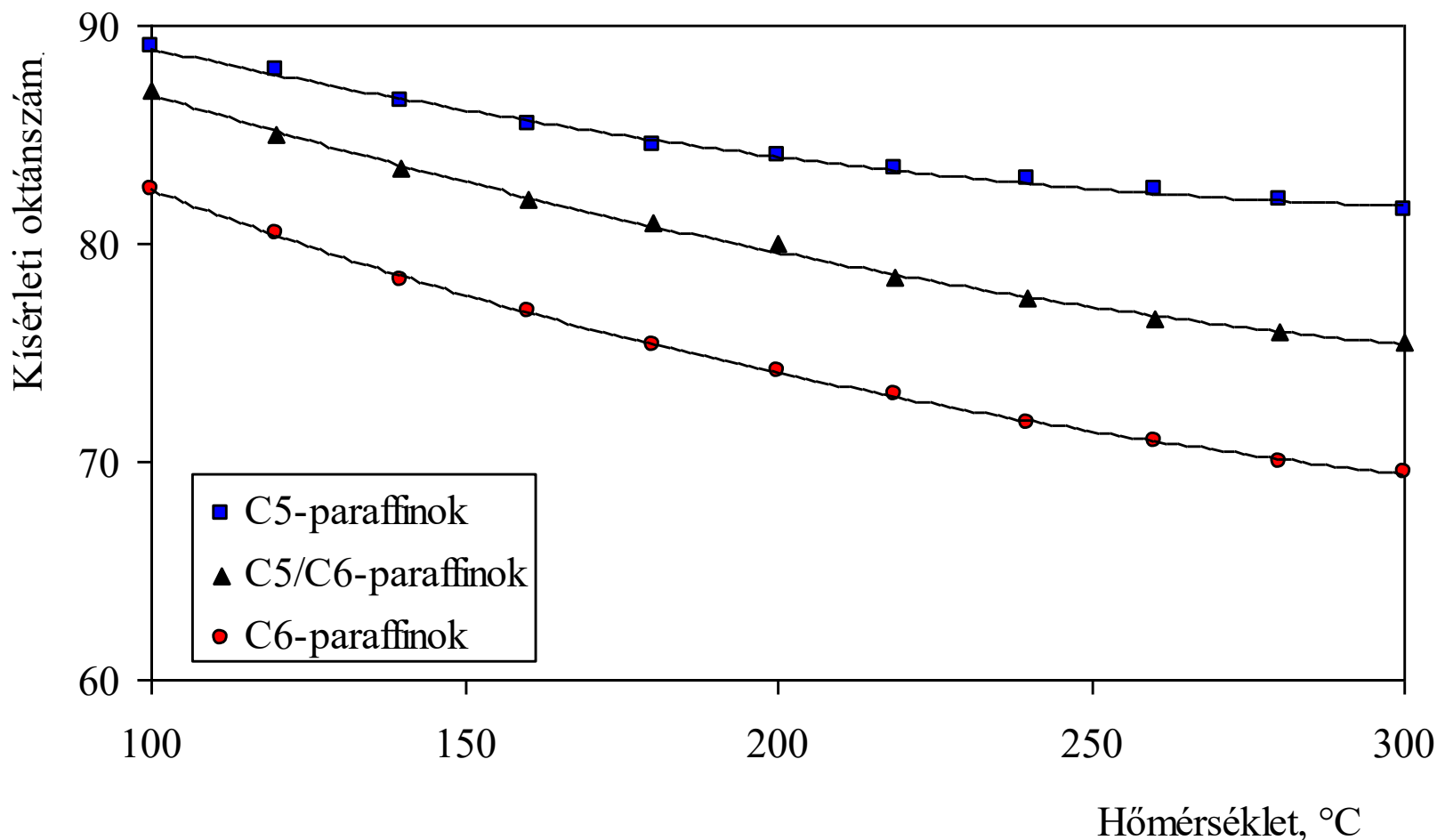
Paraffin szénhidrogén	Reakcióhő (25°C), kJ/mol
n-pentánból	
2,2-dimetil-propán	-19,93
2-metil-bután	-8,04
n-hexánból	
2,2-dimetil-bután	-18,39
2,3-dimetil-bután	-10,59
2-metil-pentán	-7,12
3-metil-pentán	-4,44

- Összességében **enyhén exoterm** folyamat

Az izopentán és a hexán izomerek egyensúlyi koncentrációja



A C5-C6 nyíltláncú paraffinok egyensúlyi elegyeinek **oktánszáma**



HIDROIZOMERIZÁLÓ KATALIZÁTOROK

Kedvező aktivitás

hőmérséklete:

Magas

Közepes

Alacsony

$\geq 300^\circ\text{C}$

Pt(0,5-0,6)/g-Al₂O₃/F

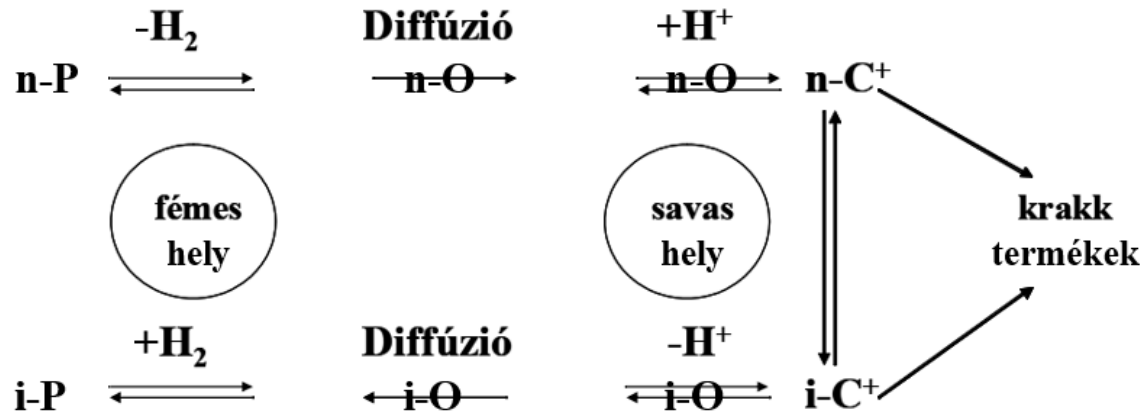
F: 3-4%

200°C-300°C

Pt(0,3-0,5)/H-Y zeolit
Pt(0,3-0,5)/H-Mordenit

$\leq 200^\circ\text{C}$

Pt(0,3-0,4%)/Al₂O₃/klór (7-10%)
Pt/szulfátzott fémoxid
Vegyes fémoxid



n-P: n-paraffin; n-O: n-olefin; n-C⁺: n-karbénium-ion;

i-C⁺: izo-karbénium-ion; i-O: izo-olefin; i-P: izo-paraffin

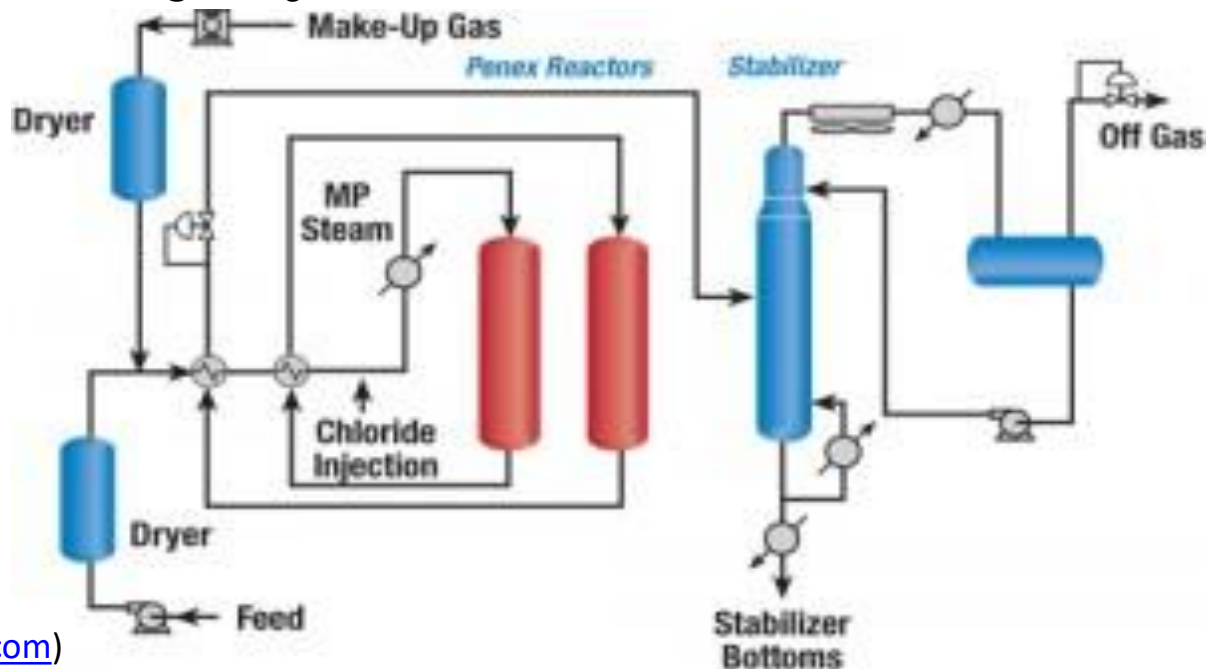
Az izomerizálás **mechanizmusa** kétfunkciós katalizátoron

Alacsony reakcióhőmérséklet **előnyei**

- Alapanyag- és energiatakarékosság
- Nagyobb izoparaffin-hozam
- Nagyobb oktánszám
- Kisebb hidrogénfelhasználás

Könnyűbenzin izomerizálás

- **Cél:** nC_{5-6} átalakítása iC_{5-6} -tá, oktánszámnövelés
- **Alapanyag:** kénmentesített könnyűbenzin
- **Üzemi paraméterek:** 150-250°C, 20-30 bar
- **Hőszínezet:** exoterm
- **Katalizátor:** Pt/ Al_2O_3
- **Termékek:** iC_5 , iC_6



2. Katalitikus reformálás



A reformálás **célja**

- **Célja:**

- Magas oktánszámú benzin keverőkomponens előállítása
- Egyedi aromások kinyerésére alkalmas termékelegy előállítása

- **Alapanyaga:**

- Kénmentesített nehézbenzin (<1 ppm S)

- **Reakciók:**

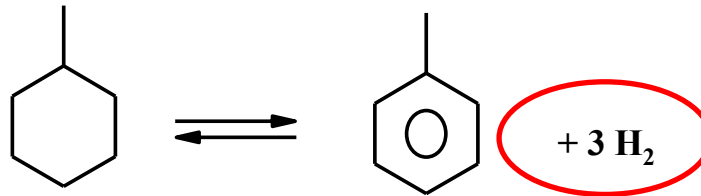
- Számos reakció, összetett folyamat

Főreakciók 1.

Dehidrogénezés

cikloparaffin → aromás

Hőszínezet
 $\Delta H = +205 \text{ kJ/mol}$



sűrűség, g/cm^3

0,7694

0,8669

KOSZ:

73,8

119,7

paraffin → olefin

$\Delta H = +90 \text{ kJ/mol}$



sűrűség, g/cm^3

0,6838

0,7026

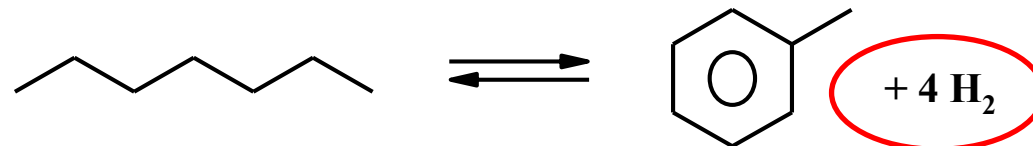
KOSZ:

0

89,8

Dehidrociklizáció

$\Delta H = +238 \text{ kJ/mol}$



sűrűség, g/cm^3

0,6838

0,8669

KOSZ:

0

119,7

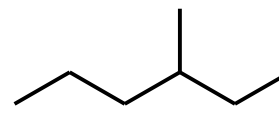
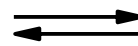
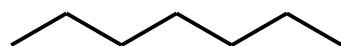
Főreakciók 2.

Izomerizáció

n-paraffin → i-paraffin

$\Delta H = -4,4 \text{ kJ/mol}$

sűrűség, g/cm³



0,6838

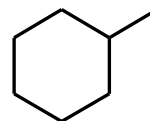
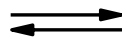
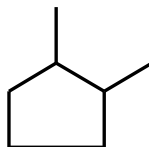
0,6871

KOSZ:

0

52,0

C5-cikloparaffin → C6-cikloparaffin



sűrűség, g/cm³

0,7913

0,7694

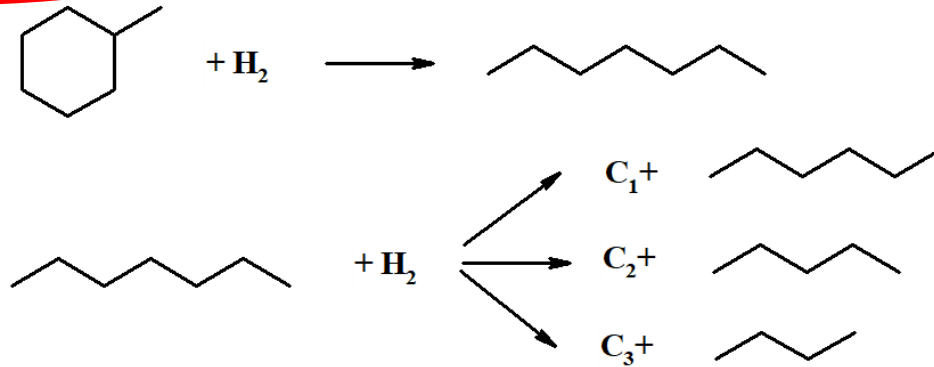
KOSZ:

100,4

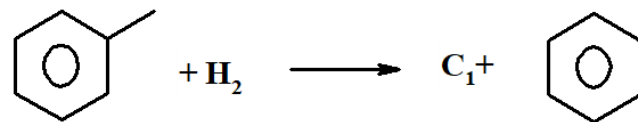
73,8

Mellékreakciók

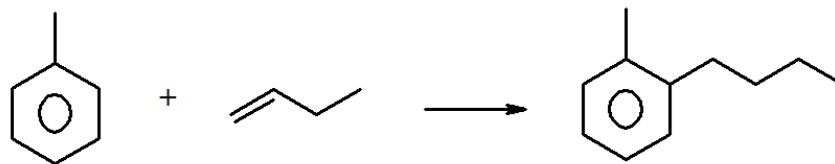
Hidrokrakkolás



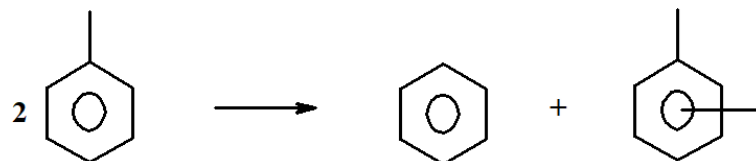
Hidrodealkilezés



Alkilezés



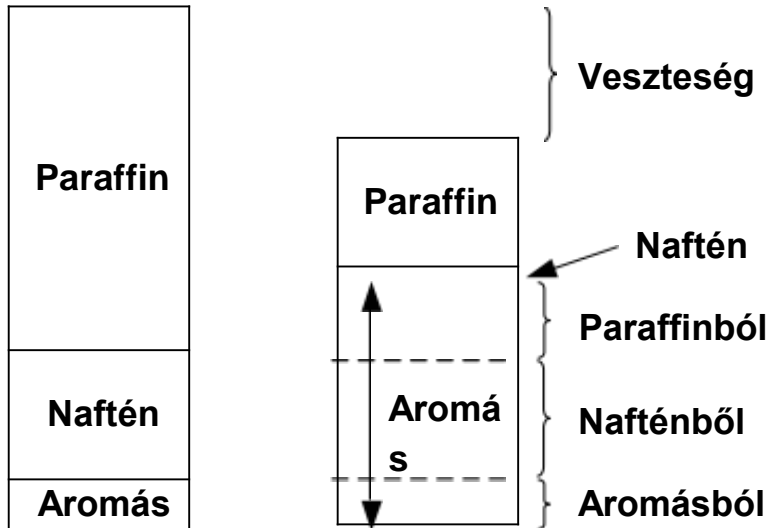
Diszproporcionálódás



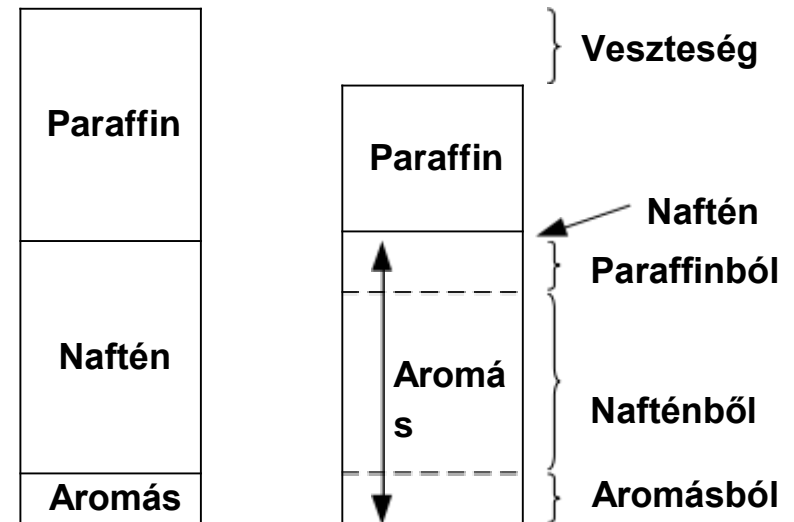
Kokszképződés

Térfogat-hozam összefüggés

Kis naftén-
tartalmú
alapanyag



Nagy naftén-
tartalmú
alapanyag

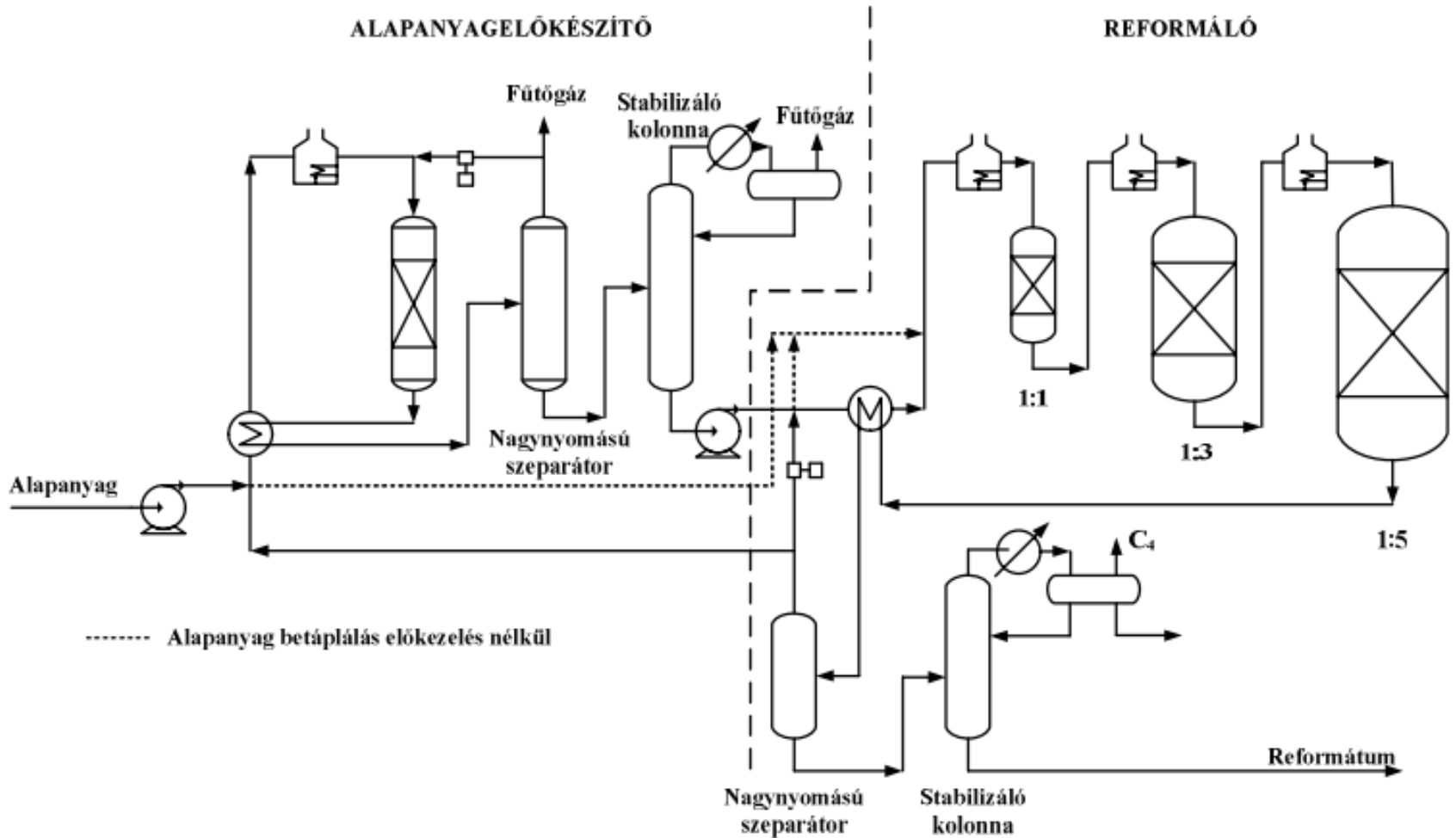


- A termék sűrűsége szignifikánsan nagyobb az alapanyag sűrűségénél

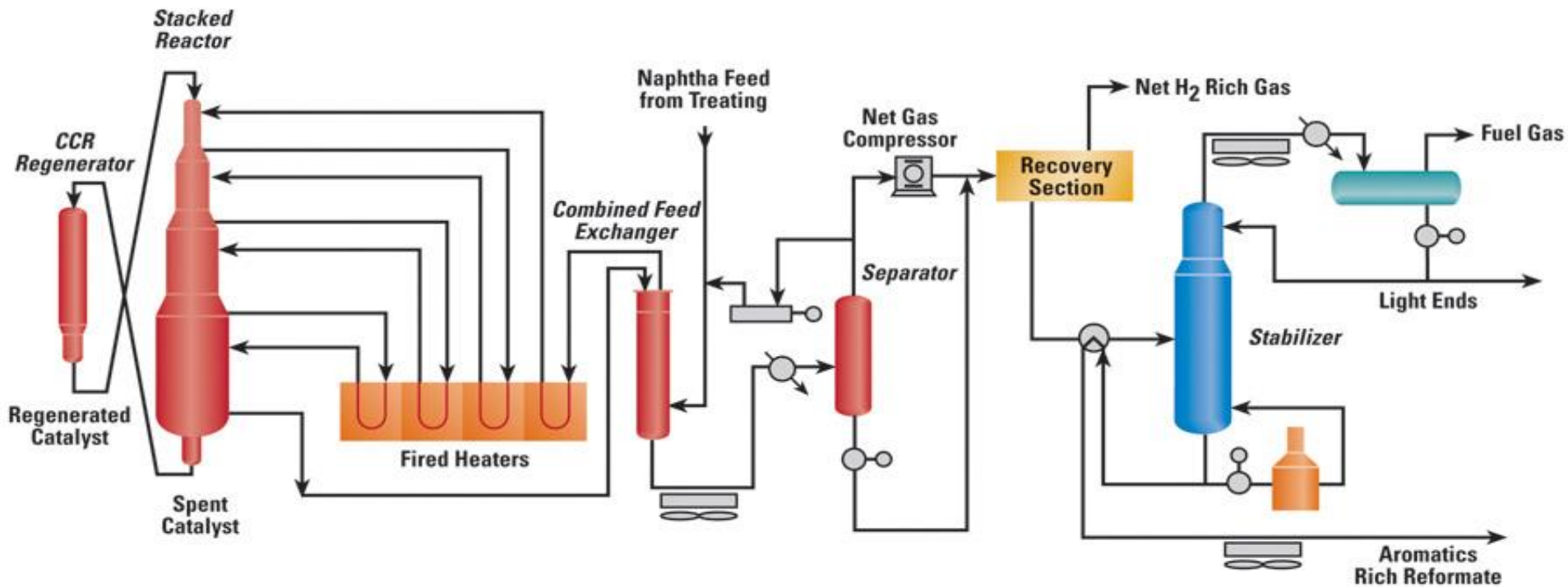
Műveleti paraméterek

- **Hőmérséklet:** 480-520 °C
- **Nyomás:** 5-8 bar vs. 20-30 bar
- **Folyadékterhelés:** 1,5-3,0 M³/m³h
- **H₂/szénhidrogén arány:** 5:1 – 12:1 mólarány
- **Katalizátor:** bifunkciós, többfémű
 - Hidrogénező-dehidrogénező funkció
 - Platina (fő komponens)
 - Rénium, ón, stb. (stabilizálja a platinát, szelektivitás nő)
 - Izomerizáló funkció (vázátrendezés)
 - Savas hordozó ($\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$)

Elavult ipari megoldás: állóágyas technológia



BAT ipari megvalósítás: mozgóágyas technológia (CCR)



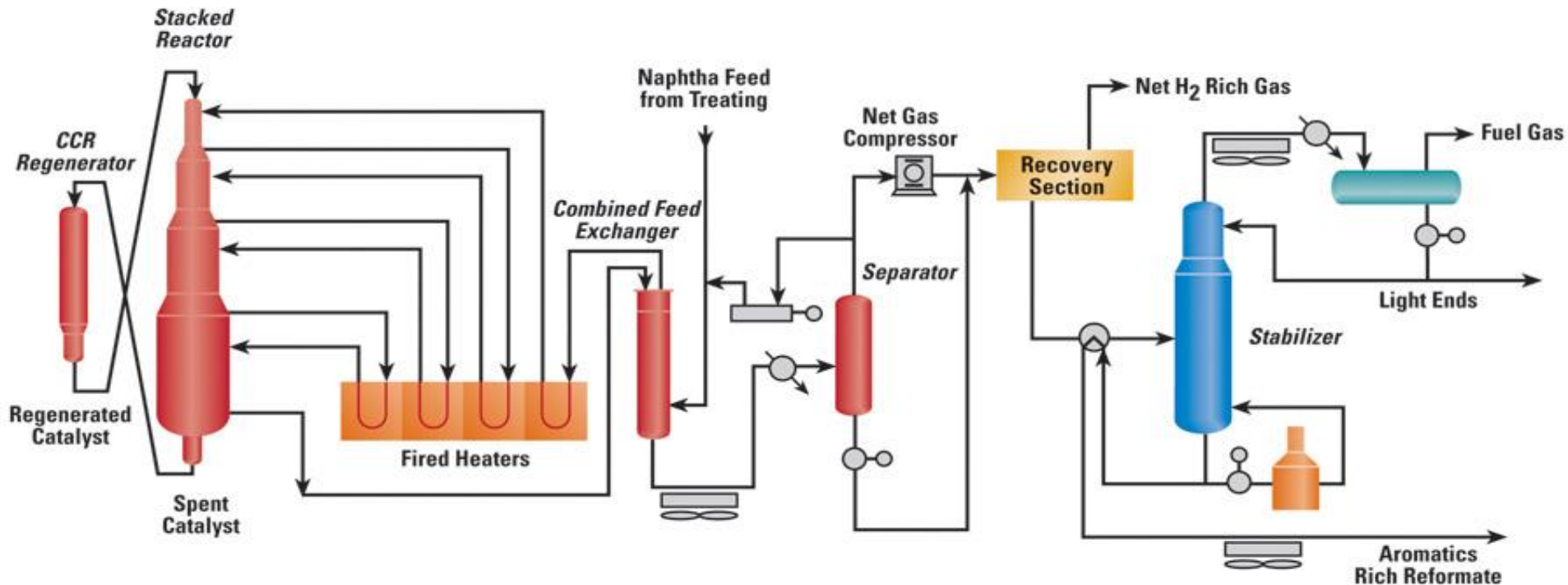
- **BAT:** Best Available Technology
- **CCR:** Continuous Catalyst Regeneration

A CCR technológia **előnyei**

- Kisebb **nyomás**
 - Kisebb üzemeltetési költség
 - Termék oldal felé tolt reakcióegyensúly
- **Folyamatos** üzemelés 4-5 évig
 - Nincs termelés kiesés
- Nagyobb katalizátor **aktivitás**
 - Jobb szelektivitás (több aromás termék)
 - Több hidrogén
 - Magasabb oktánszám (RON 102-105)

CCR reformálás

- **Cél:** Magas oktánszámú benzinkeverő komponens előállítása
- **Alapanyag:** kénmentesített nehézbenzin
- **Üzemi paraméterek:** ~500°C, 8 bar
- **Hőszínezet:** endoterm
- **Katalizátor:** Pt-Re/Al₂O₃
- **Termékek:** Reformátum, hidrogén, benzoldús frakció



3. Éterezés, oxigéntartalmú vegyületek



Alkoholok

1. melléklet a 17/2017. (V. 26.) NFM rendelethez

A forgalmazott motorbenzin minőségi követelményei

9	Szénhidrogén-összetétel:			
10	- Olefintartalom	% (V/V)	-	18,0
11	- Aromás anyag-tartalom	% (V/V)	-	35,0
12	- Benzoltartalom	% (V/V)	-	1,0
13	Oxigéntartalom	% (m/m)	-	3,7
14	Oxigenátok:			
15	- Metanol (stabilizáló adalékok hozzáadása szükséges)	% (V/V)	-	3
16	- Etanol (stabilizáló adalékok hozzáadására lehet szükség)	% (V/V)	-	10
17	- Izopropil-alkohol	% (V/V)	-	12
18	- Tercier-butil-alkohol	% (V/V)	-	15
19	- Izobutil-alkohol	% (V/V)	-	15
20	- Molekulánként öt vagy több szénatomot tartalmazó éterek	% (V/V)	-	22
21	- Egyéb oxigenátok [az MSZ EN 228:2012 szabvány szerinti értéknél nem magasabb végső forráspontú egyéb monoalkoholok és éterek]	% (V/V)	-	15
22	Kéntartalom	mg/kg	-	10

- Kellemeset a hasznossal: **alkohol ~ bioetanol**

Éterek

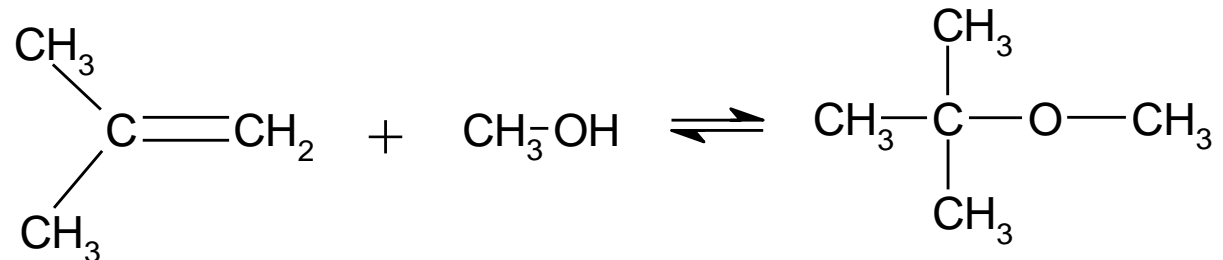
Jellemzők	MTBE	ETBE	TAME
Forráspont, °C	55,2	71,7	86,1
Lobbanáspont, °C	-28	-19	-11
Oxigéntartalom, %	18,2	15,7	15,7
Kísérleti oktánszám (KOSZ)	118	118	110
Motoroktánszám (MOSZ)	100	102	97
Vízoldhatóság			
komp. a vízben, v/v %	4,3	2,0	0,6
víz a komp.-ben, v/v %	1,4	0,6	0,6

- **ETBE: Etil-TercierButil-Éter**
- Kellemeset a hasznossal: az etanol kukoricából ebben az esetben is

Az éterezés műveleti paramétereit

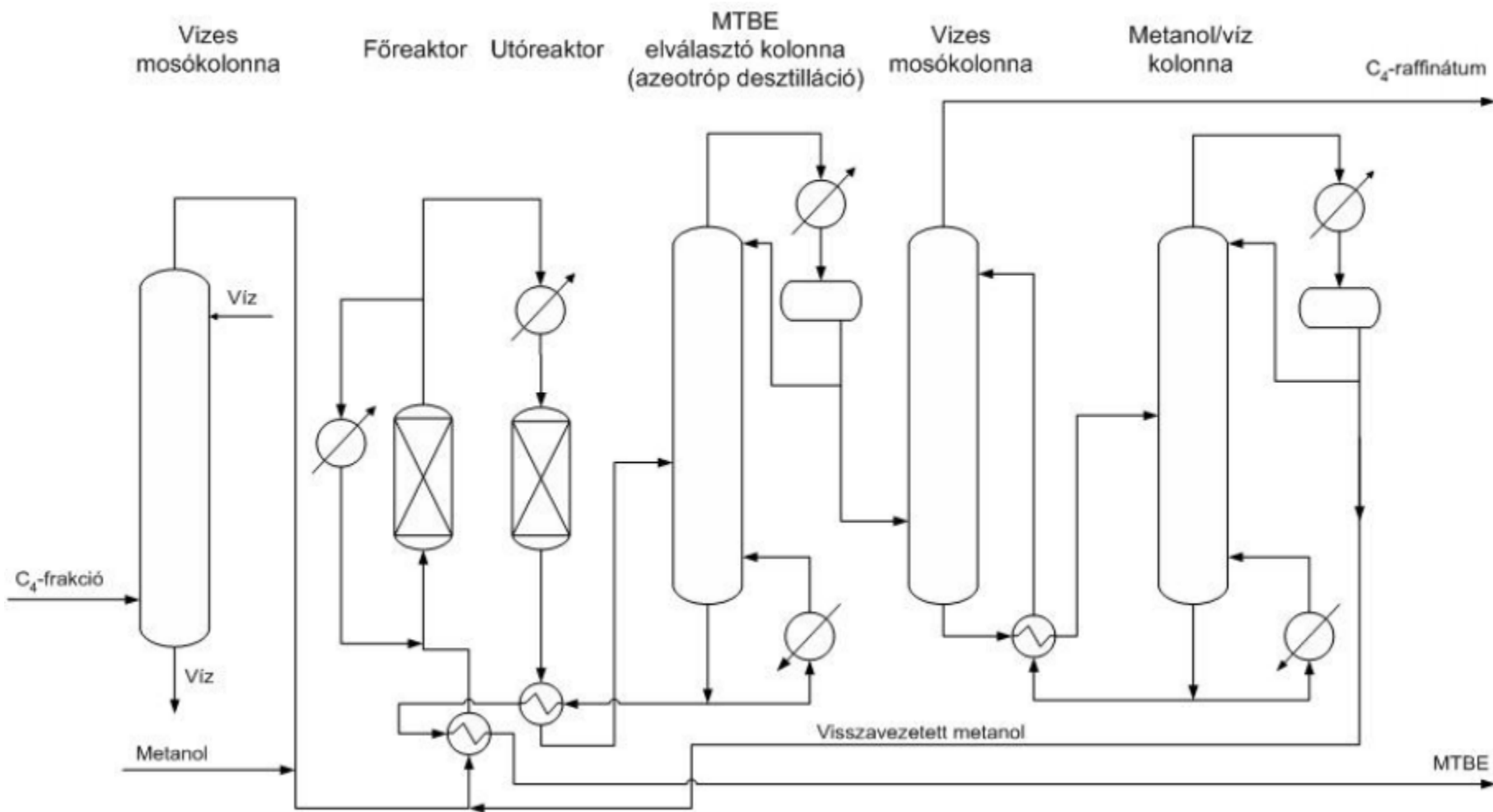
- **Katalizátor:** savas ioncserélő gyanta (relatív olcsó)
- Alapanyag: olefin C4 elegy (izo-butilén), alkohol
 - A olefinek közül a terciér olefinek szelektíven reagálnak az alkohollal, míg a többi olefin gyakorlatilag reagálás nélkül áthalad a reaktoron
 - Általában kismolekulás alkohollal végezzük a reakciót (MeOH, EtOH)
 - A biokomponens szabványi előírása óta jellemzően bio-etanollal

- **Reakció:**



- **Hőmérleg:** exoterm reakció, ~ 37 kJ/mol reakcióhő
- **Hőmérséklet:** 50-90°C a fő reaktorban, 40-60 °C a befejező reaktorban
- **Nyomás:** 7-20 bar
- Térsebesség: 4-6 m³/m³h
- Etanol/izobutilén mólarány: 1,1-1,2

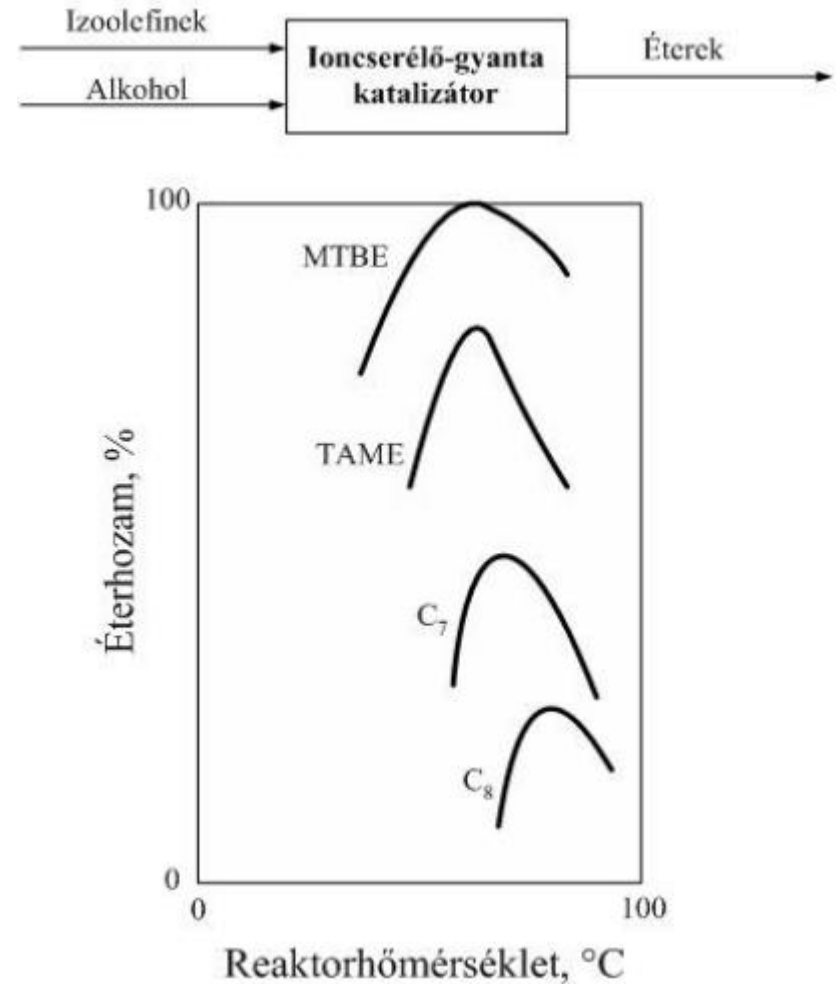
Az éterezés **folyamatábrája**



- A vizes mosás **ionmentes vízzel** történik (lúgnyomok a MEROX technológiából, ill. alkoholfelesleg visszanyerése)

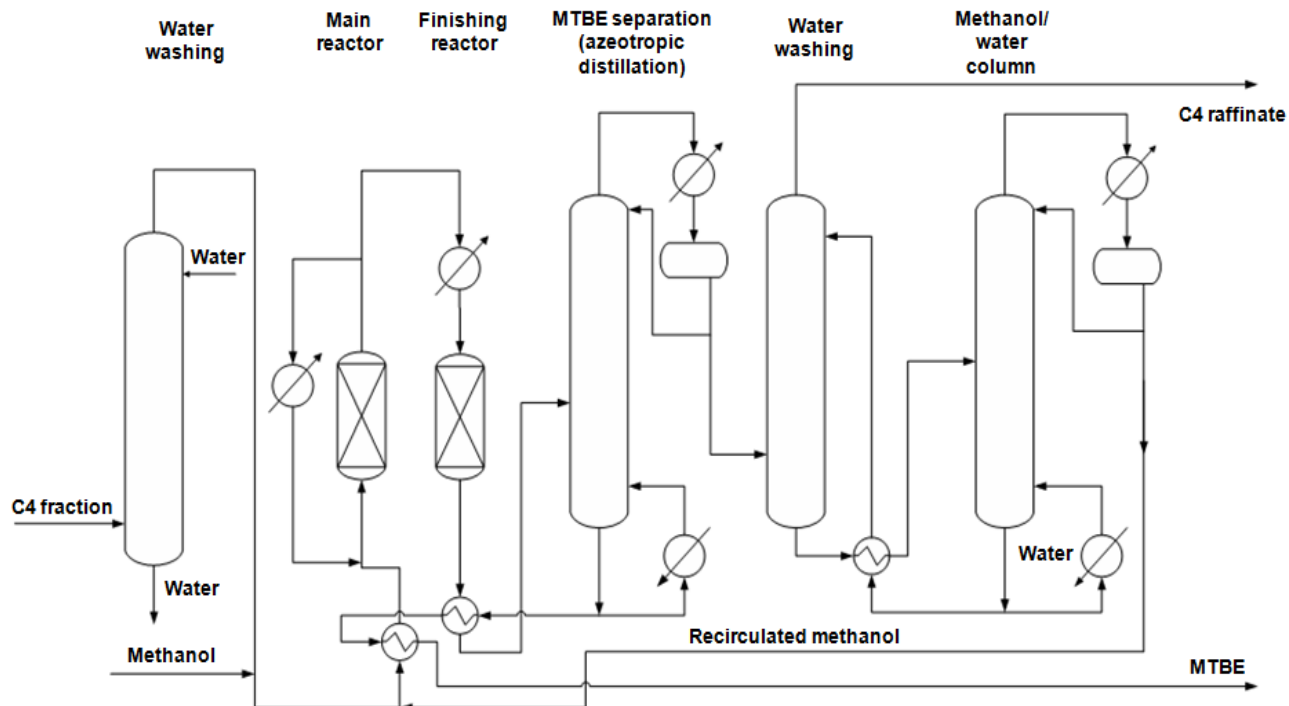
Jellemzően miért **C₄ olefineket** éterezünk?

- C₃ olefin nem tartalmaz terciér szénatomot, ráadásul a propilén **magas áron értékesíthető**
- C₆ és nehezebb olefineket **költséges** koncentrált formában előállítani
- Az **éterhozam szignifikánsan csökken** a szénatomszám növekedésével



Éterezés

- **Cél:** magas oktánszámú (bio) oxigenát előállítása
- **Alapanyag:** olefines C₄ frakció (izobutilén), (m)etanol
- **Üzemi paraméterek:** 50°C, 20 bar
- **Hőszínezet:** erősen exoterm
- **Katalizátor:** erősen savas ioncserélő gyanta
- **Termékek:** MTBE/ETBE, C₄ raffinát („maradék” C₄ olefinekkel)



4. Alkilezés



Az alkilezés **kémiája**

- **Reakció:**

- Alapanyag: i-bután + (C₃₌)/**C₄₌**/(C₅₌)
- Katalizátor: **HF** vagy H₂SO₄
- **Homogén katalitikus** folyamat
- Termék: alkilát(um) benzin

- **Mechanizmus:** karbénium ionon keresztül

- **Hőmérleg:**

- Erősen exoterm (-480 – -630 kJ/kg alkilátum)
- Hőelvezetés fontos

- Magasabb hőmérsékleten **polimerizációs mellékreakciók** indulnak be, ami magasabb forráspontú termékeket eredményez (hozam és oktántömeg veszteség)

Az alkilezés műveleti paramétereit

Paraméterek	HF	H ₂ SO ₄	Szilárd sav
Reaktorhőmérséklet, °C	25-45	6-10	100-250
Nyomás, bar	20	15	20-50
Izobután:olefin arány, térf./térf.	15-20	10-15	5-8
Savkoncentráció, %	58-90	98-99	-
Sav a keverékben, %	50-70	50-75	-
Savfogyás, kg/t alkilátum	0,4-0,7	35-150	-

- **HF technológia előnyei**

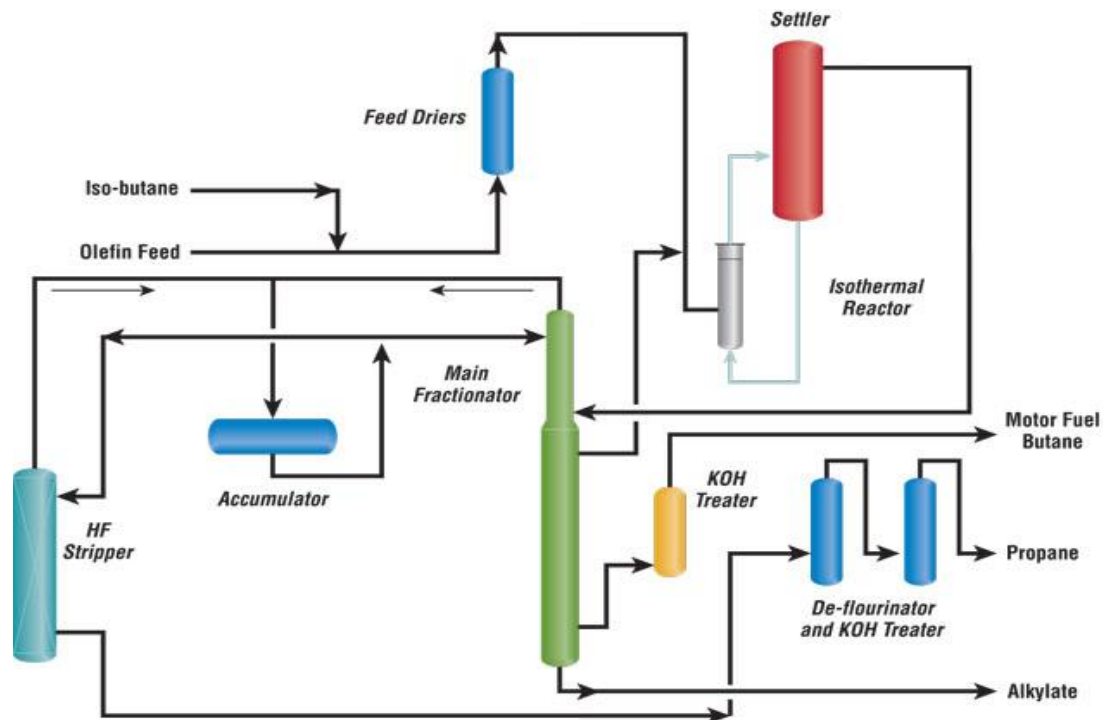
- Ideális reakcióhőmérséklet (ld. hűtővíz ~20-25°C)
- Nem kell tömény sav
- Minimális savfogyás (minimális veszélyes hulladék)

- **HF technológia hátránya**

- Kifejezetten veszélyes sav

(HF) Alkilezés

- **Cél:** aromásmentes benzin keverőkomponens előállítása
- **Alapanyag:** olefines C₄ frakció, olefines C₃ frakció és i-bután
- **Üzemi paraméterek:** 30°C, 2-5 bar
- **Hőszínezet:** exoterm
- **Katalizátor:** HF sav (vagy H₂SO₄ kénsavas technológia esetén)
- **Termékek:** alkilatbenzin, n-bután, propán



The End

