



SZÉNHIDROGÉNIPARI TECHNOLÓGIA

Prof. Dr. Hancsók Jenő, D.Sc.

hancsokj@almos.uni-pannon.hu

Pannon Egyetem

MOL Ásványolaj- és Széntechnológiai Intézeti Tanszék

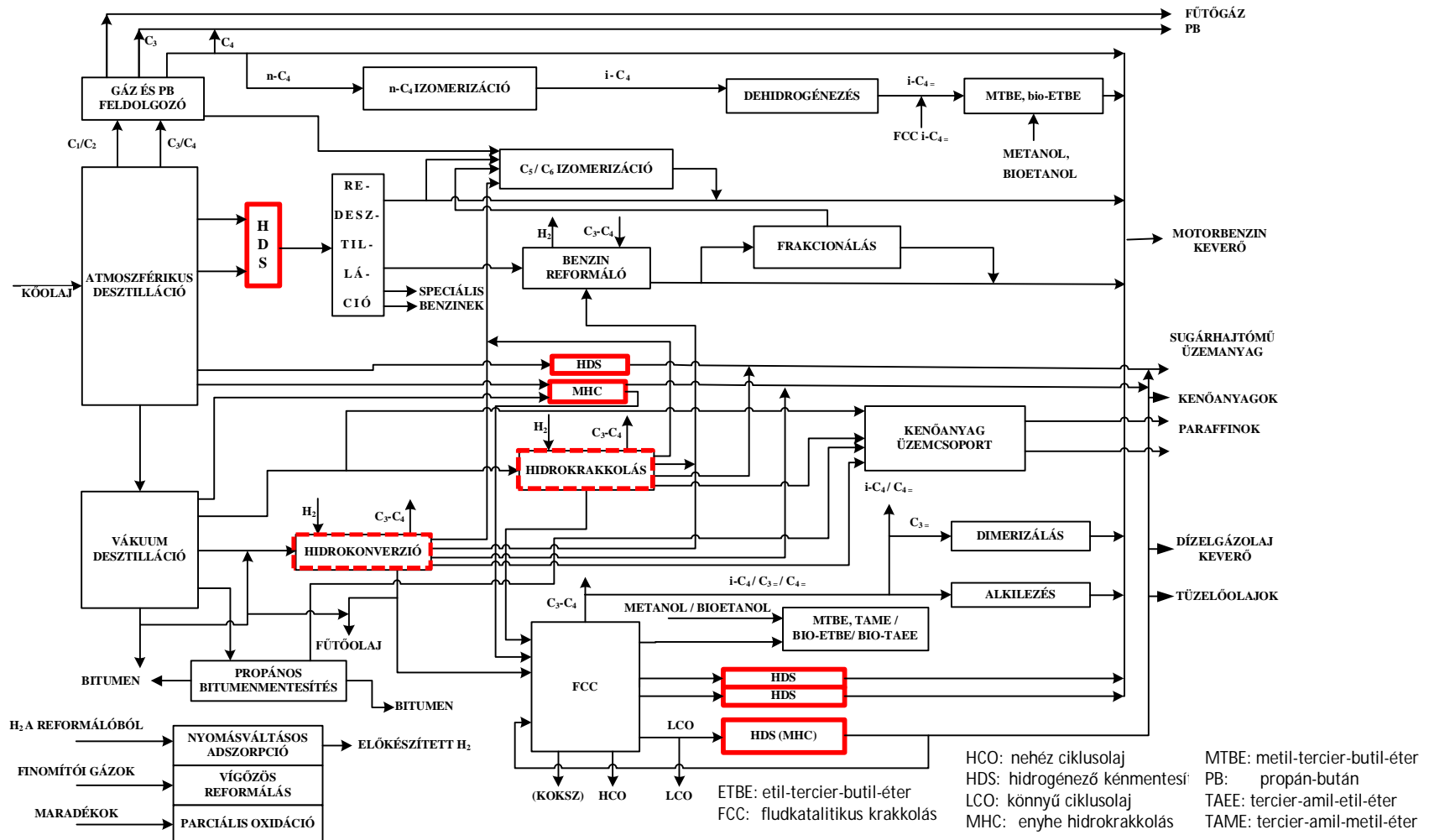


BME Vegyésmérnöki és Biomérnöki Kar
2019. Október 10.



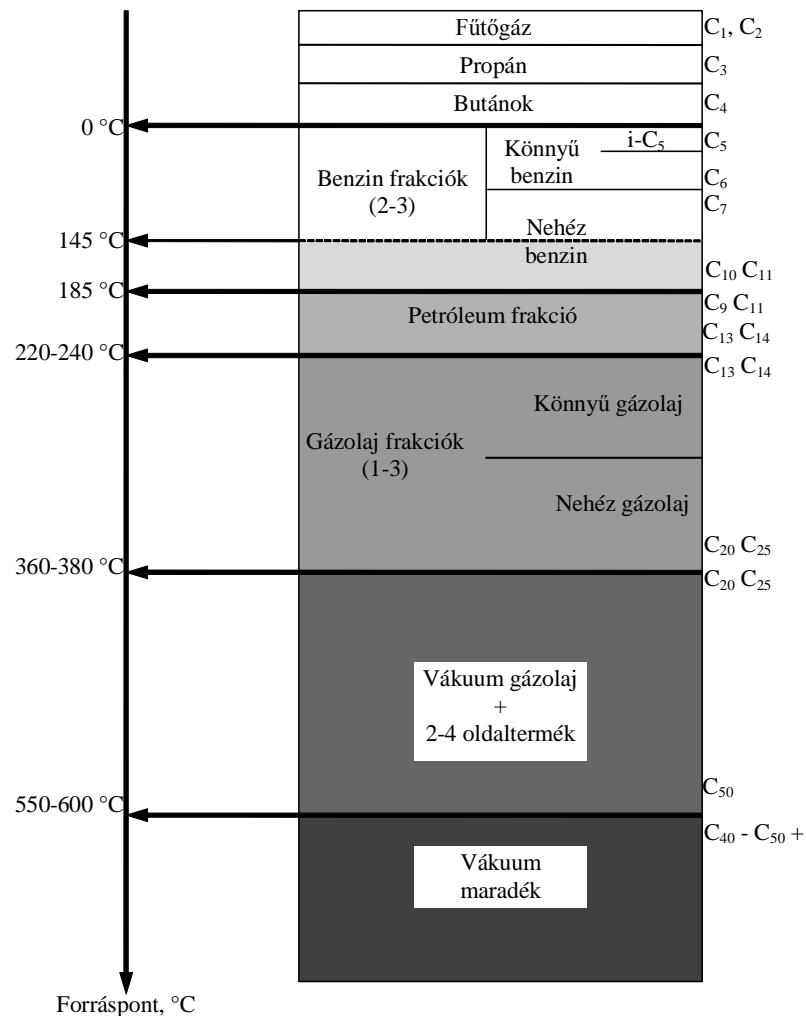


KORSZERŰ KŐOLAJFINOMÍTÓ BLOKKVÁZLATA





KŐOLAJIPARI TERMÉKEK SZÉNATOMSZÁMA ÉS ATMOSZFÉRIKUS FORRÁSPONTJA





SZÉNHIDROGÉN FRAKCIÓK/PÁRLATOK KÉNTÉLENÍTÉSE



SZÉNHIDROGÉN FRAKCIÓK/PÁRLATOK KÉNTÉLENÍTÉSE

- **Szükségesség, jelentőség**
 - n **termékek minőségi előírásainak kielégítése**
 - n **katalizátormérgezés megakadályozása
továbbfeldolgozáskor**
 - n **korrózió-megelőzés**
 - n **gépjárművek utóátalakító katalizátorainak
védelme**
 - n **általános és célirányos környezetvédelem**



FŰTŐGÁZOK KÉNTÉLENÍTÉSE

Elv:

Abszorpció – deszorpció (esetleg laza kémiai kötés)

Abszorbensek: etanol-aminok (pl.: metil-dietanol-amin)

(lásd még H₂S kinyerése)



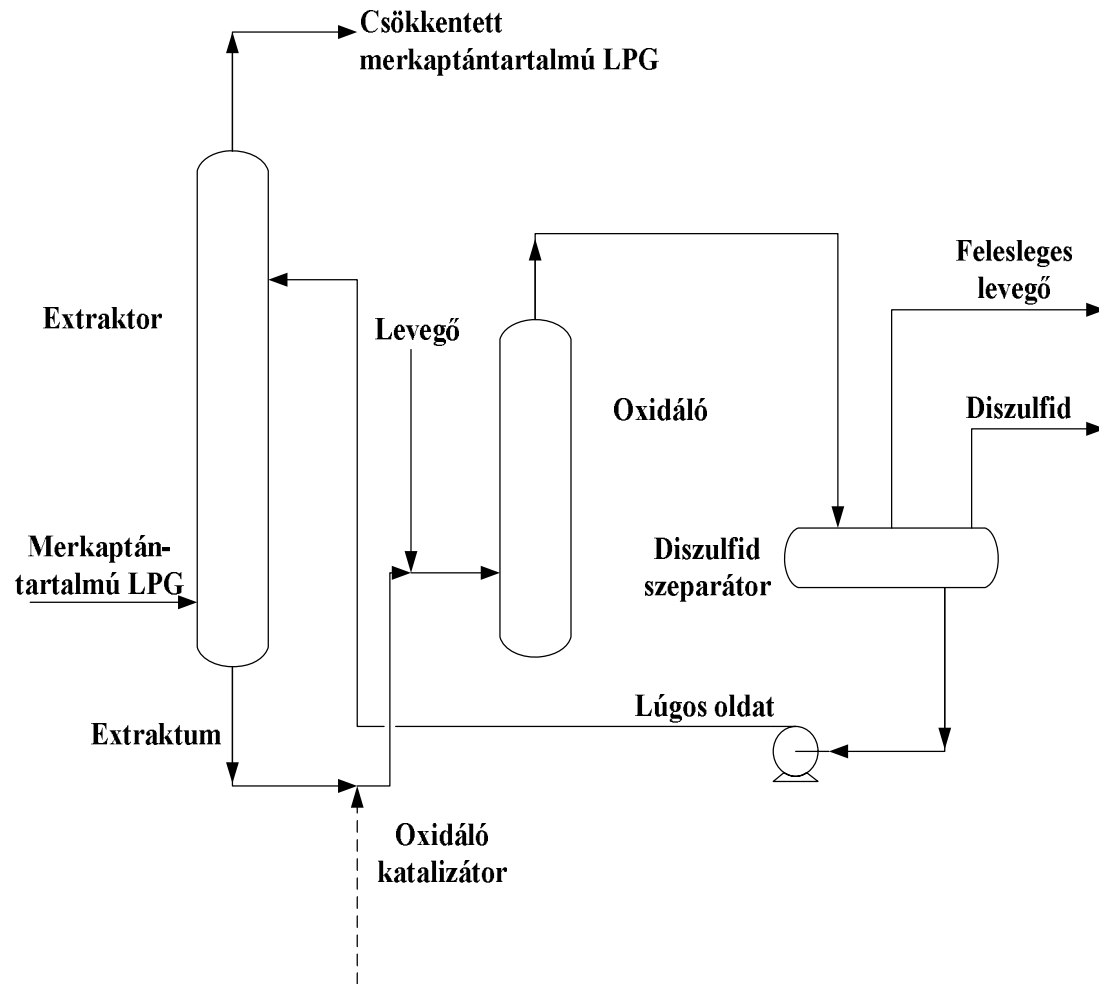
LPG (PB) KÉNTELENÍTÉSE

- **LPG kéntartalmú vegyületeinek példái**
 - n **Karbonil-szulfid (COS; fp.: -50°C)**
 - n **Metil-merkaptán (CH₃SH; fp.: +6°C)**

- **Technológiák**
 - n **Eltávolítás lúgoldattal**
Merkaptán-átalakítás:
 - **RSH + NaOH ® RNa + H₂O**
 - **H₂S + 2 NaOH ® Na₂S + 2 H₂O***Lúgregenerálás:*
 - **2RNa + 1/2 O₂ + 2 H₂O ® RSSR + 2 NaOH + H₂O**
 - **2 Na₂S + 4 H₂O + 2 O₂ katalizátor → Na₂S₂O₃ + 2 NaOH + 3 H₂O**
 - n **Eltávolítás molekulaszitával**



LPG (PB) KÉNTELENÍTÉS (MEROX)



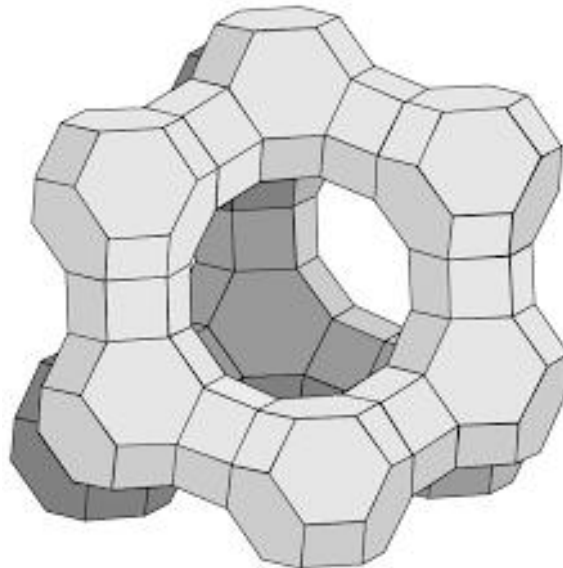


LPG (PB) KÉNTÉLENÍTÉSE ADSZORBCIÓVAL

Elv: adszorbcio-deszorbcio

Molekulaszurok (molekulaszitak)


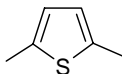
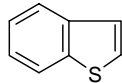
Pl.: 13X zeolit





BENZINEK KÉNTELENÍTÉSE

Benzinek kéntartalmú vegyületeinek példái

Vegyület	Képlet	Forráspont, °C
Merkaptánok		
etil-merkaptán	C_2H_5SH	35,0
n-nonil-merkaptán	$C_9H_{19}SH$	220
Szulfidok		
dimetil-szulfid	CH_3-S-CH_3	38
n-butyl-szulfid	$C_4H_9-S-C_4H_9$	188
Diszulfidok		
dimetil-diszulfid	$CH_3-S-S-CH_3$	109
etil-diszulfid	$C_2H_5-S-S-C_2H_5$	153
Tiofének		
tiofén		80
dimetil-tiofén		135
benzotiofén		221



KÖNNYŰBENZINEK KÉNTELENÍTÉSE

- kénvegyületek eltávolítása lúgoldattal (lásd. PB)
- átalakítás nem korrozív kénvegyületekké („édesítés”)

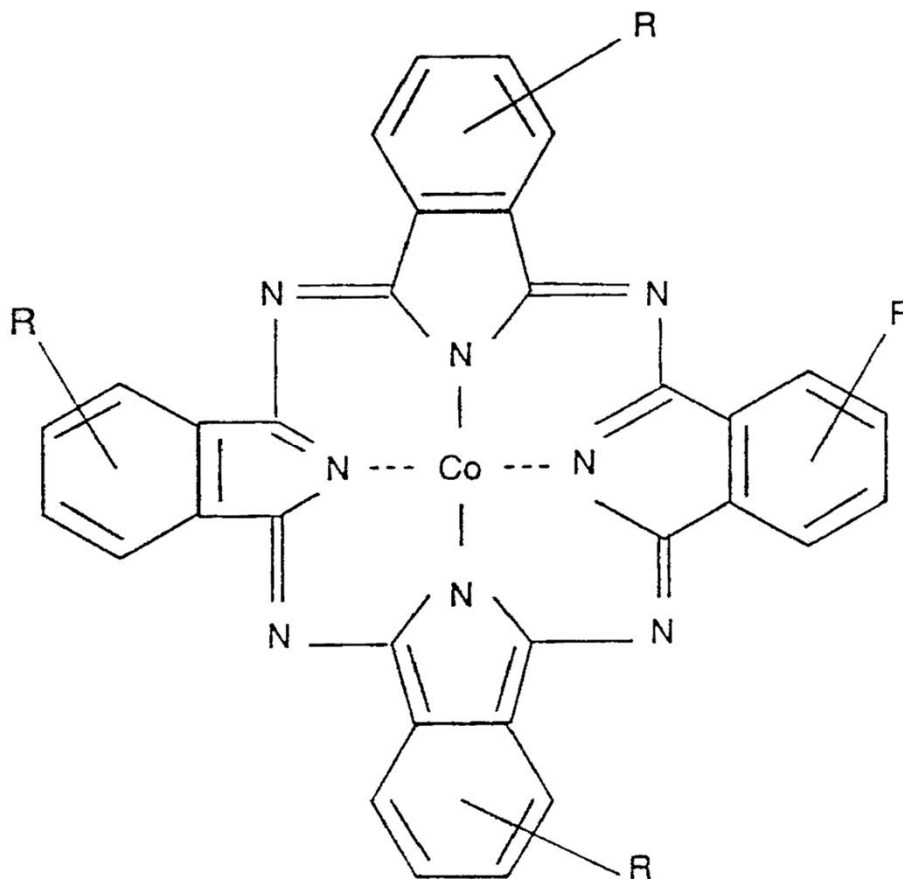
Az „édesítő folyamat” során a merkaptánt kevésbé korrozív diszulfiddá alakítják át, amely a termékben marad à kéntartalom gyakorlatilag nem változik

- $2 \text{RSH} + 2 \text{OH}^- \text{®} 2 \text{RS}^- + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{RS}^- + \text{kat.}^0 \text{®} \text{RSSR} + \text{kat.}^{2-}$
- $\text{kat.}^{2-} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \text{®} \text{kat.}^0 + 2 \text{OH}^-$

(kat.: katalizátor, pl. kobalt-ftálocianin)

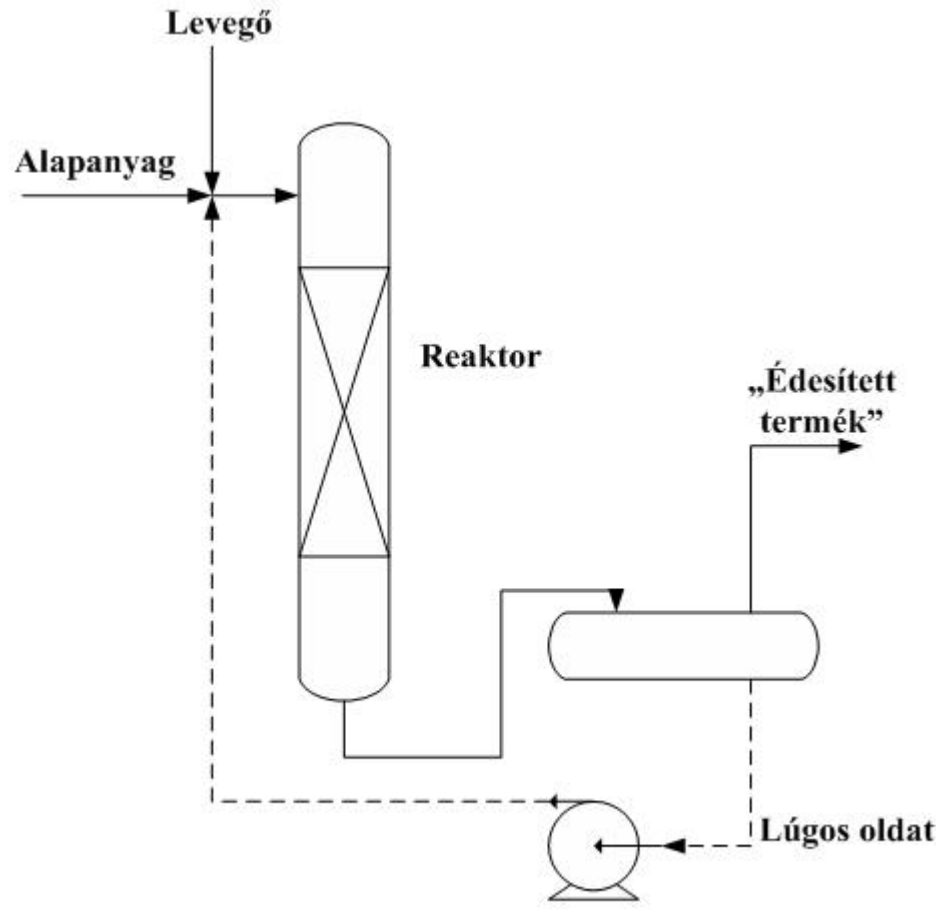


A KOBALT-FTÁLOCIANIN MOLEKULASZERKEZETE





ÁLLÓÁGYAS MERKAPTÁNT „ÉDESÍTŐ” ELJÁRÁS (MEROX)

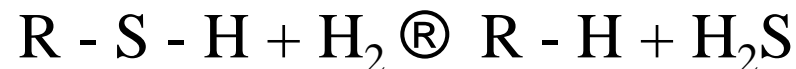




Teljes-, közép- és nehézbenzin-frakciók hidrogénező kéntelenítése

Hidrogénező kéntelenítés példareakciói

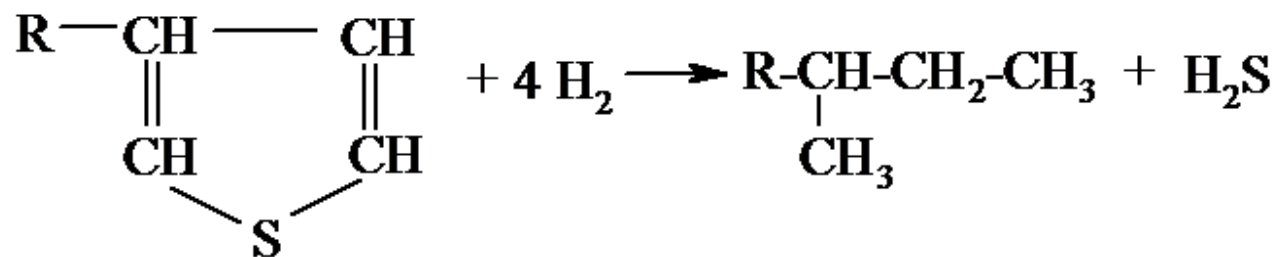
n **Merkaptánok:**



n **Diszulfidok:**



n **Tiofének:**





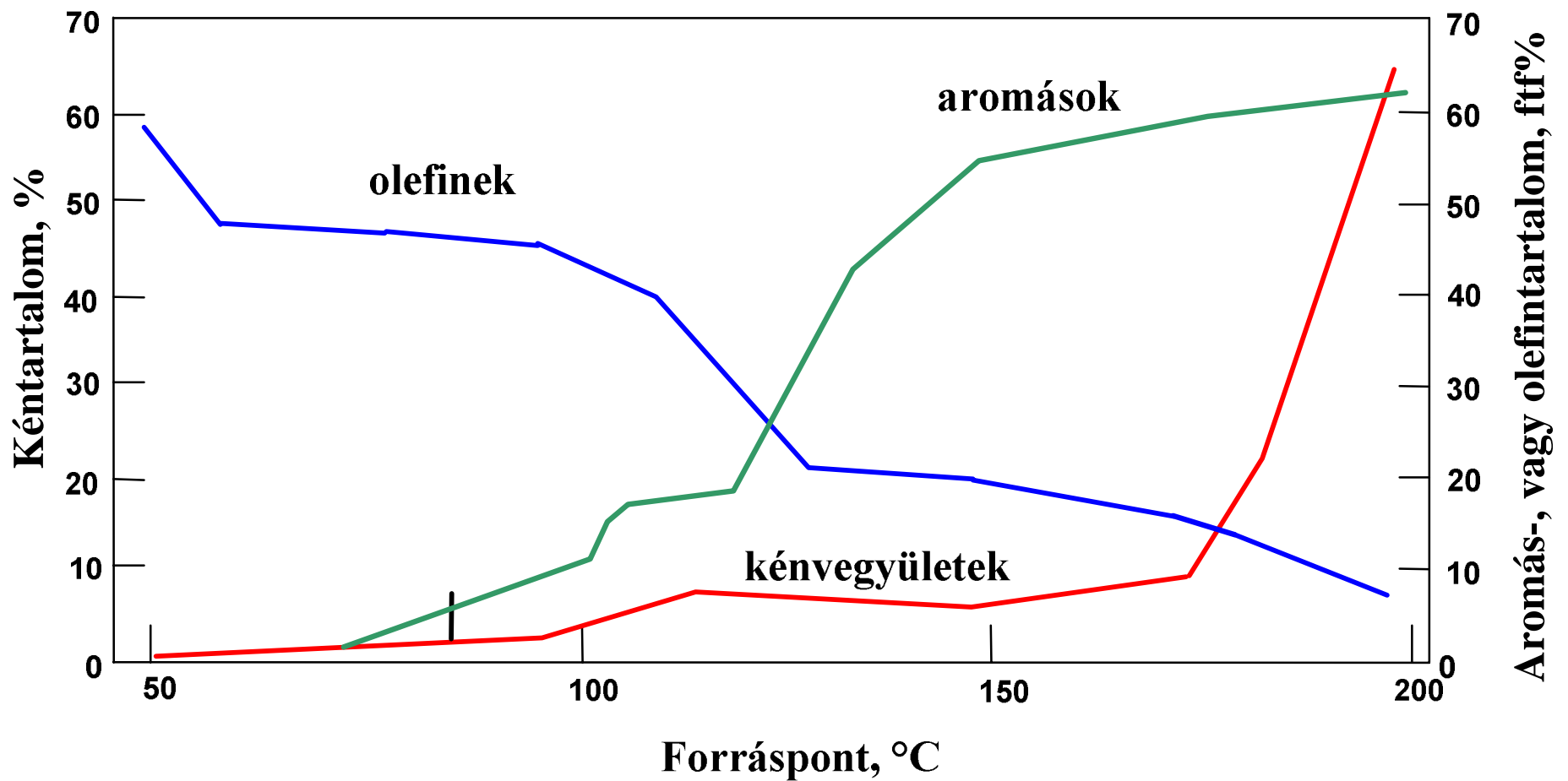
Krakk- és pirolízisbenzinek kéntartalom- csökkentése

Kihívások

- n **Kénatomok eltávolítása**
- n **Olefinok hidrogénezésének elkerülése**
- n **Merkaptánok
rekombinációjának/újraképződésének elkerülése**
- n **Minimális oktánszám csökkenés**



FCC-BENZINEK JELLEMZŐ ÖSSZETÉTELE





Krakk- és pirolízisbenzinek kéntartalomcsökkentési lehetőségei

n **Szelektív hidrogénezés (ipari megvalósítás)**

Teljes FCC benzin, könnyű- és közép frakcióra bontás szükség esetén;

Katalizátorok:

- **CoMo/Al₂O₃ csökkentett összes fémtartalommal**
- **Pt, Pd/ USY**

Műveleti paraméterek:

- **T: 180-240 °C**
- **P: 15-40 bar**
- **LHSV: 1,5-4,0 h⁻¹**
- **H₂/alapanyag arány: 200-300 Nm³/m³**

PETRÓLEUM FRAKCIÓK HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉSE (HETEROATOM ELTÁVOLÍTÁSA)

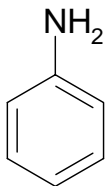
Kéntartalmú vegyületek példái

220-280°C-ig forró kénvegyületek (lásd benzinek is)



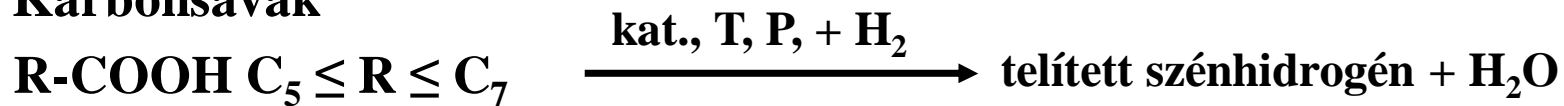
Nitrogéntartalmú vegyületek példája

n Anilin



Oxigéntartalmú vegyületek példája

n Karbonsavak



R: alkil-csoport



GÁZOLAJOK KÉNTÉLENÍTÉSE

Elvi lehetőségek példái:

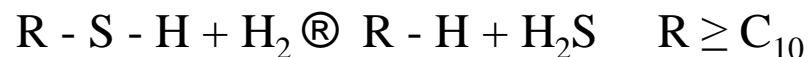
- n **Hidrogénező kéntelenítés**
- n **Adszorpciós/kemiszorpciós eljárások**
- n **Extrakció/részben reaktív extrakció**
- n **Oxidatív kéntelenítés**
- n **Biokatalitikus kéntelenítés**



GÁZOLAJOK HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉSE (HETEROATOM ELTÁVOLÍTÁSA)

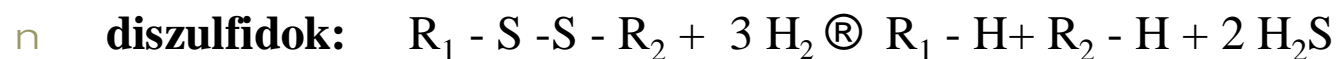
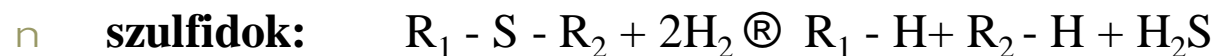
○ Alapreakciók

n Merkaptánok:

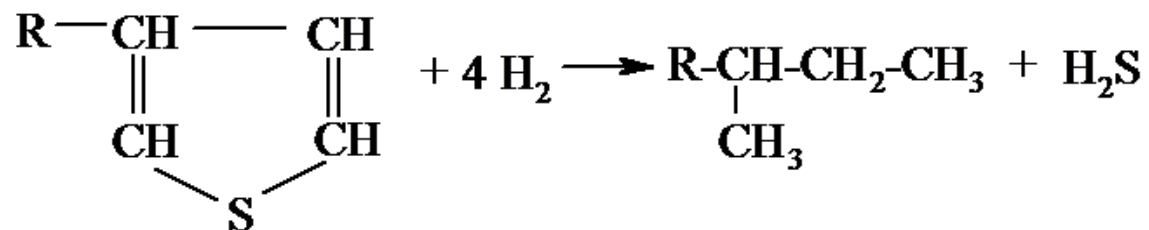


n Szulfidok:

○ nyítláncúak:

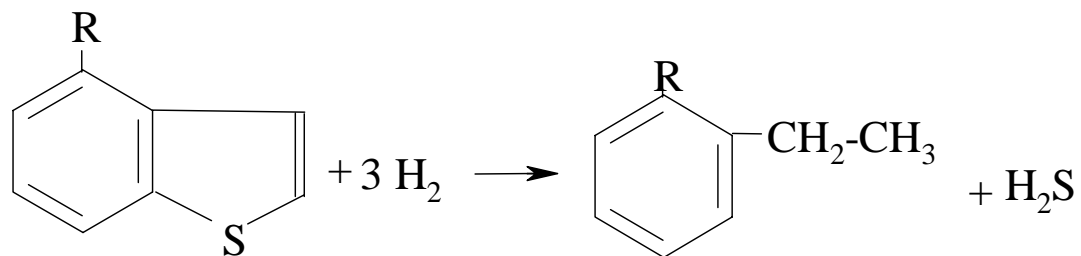


n ciklikusak: tiofének:

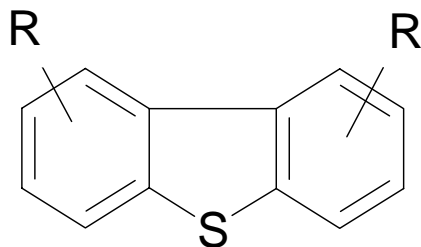


GÁZOLAJOK HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉSE (HETEROATOM ELTÁVOLÍTÁSA)

n benzo-tiofének:



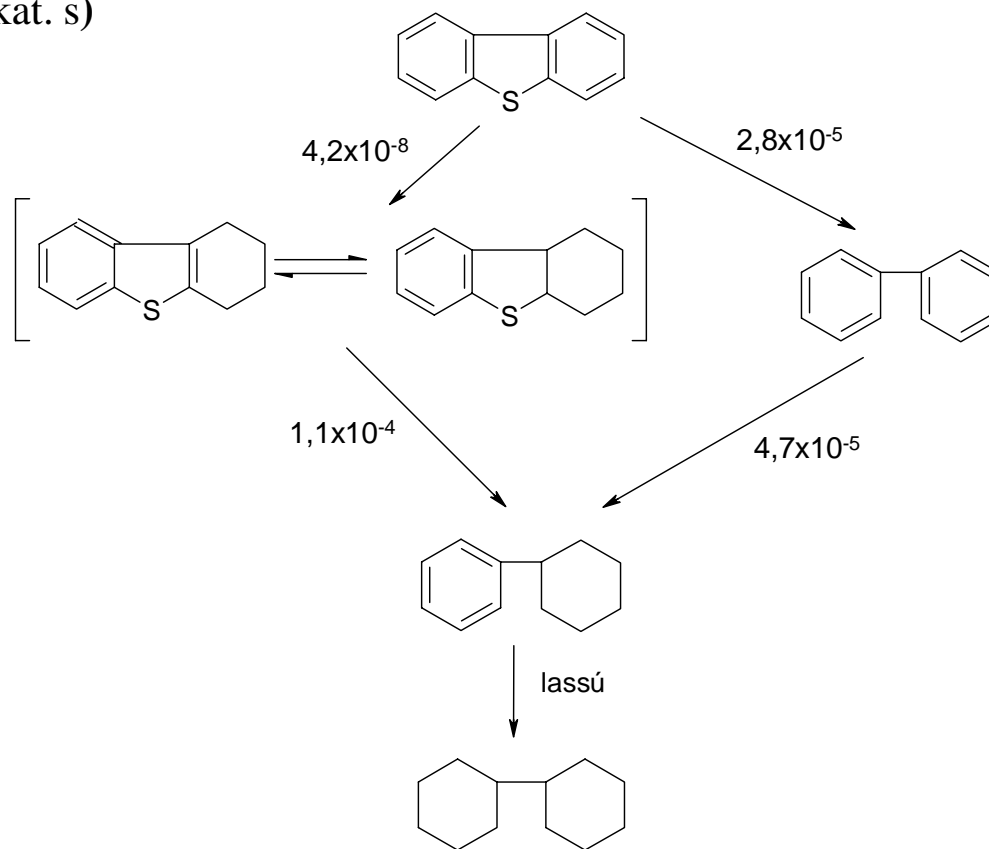
n dibenzo-tiofének:



GÁZOLAJOK HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉSE (HETEROATOM ELTÁVOLÍTÁSA)

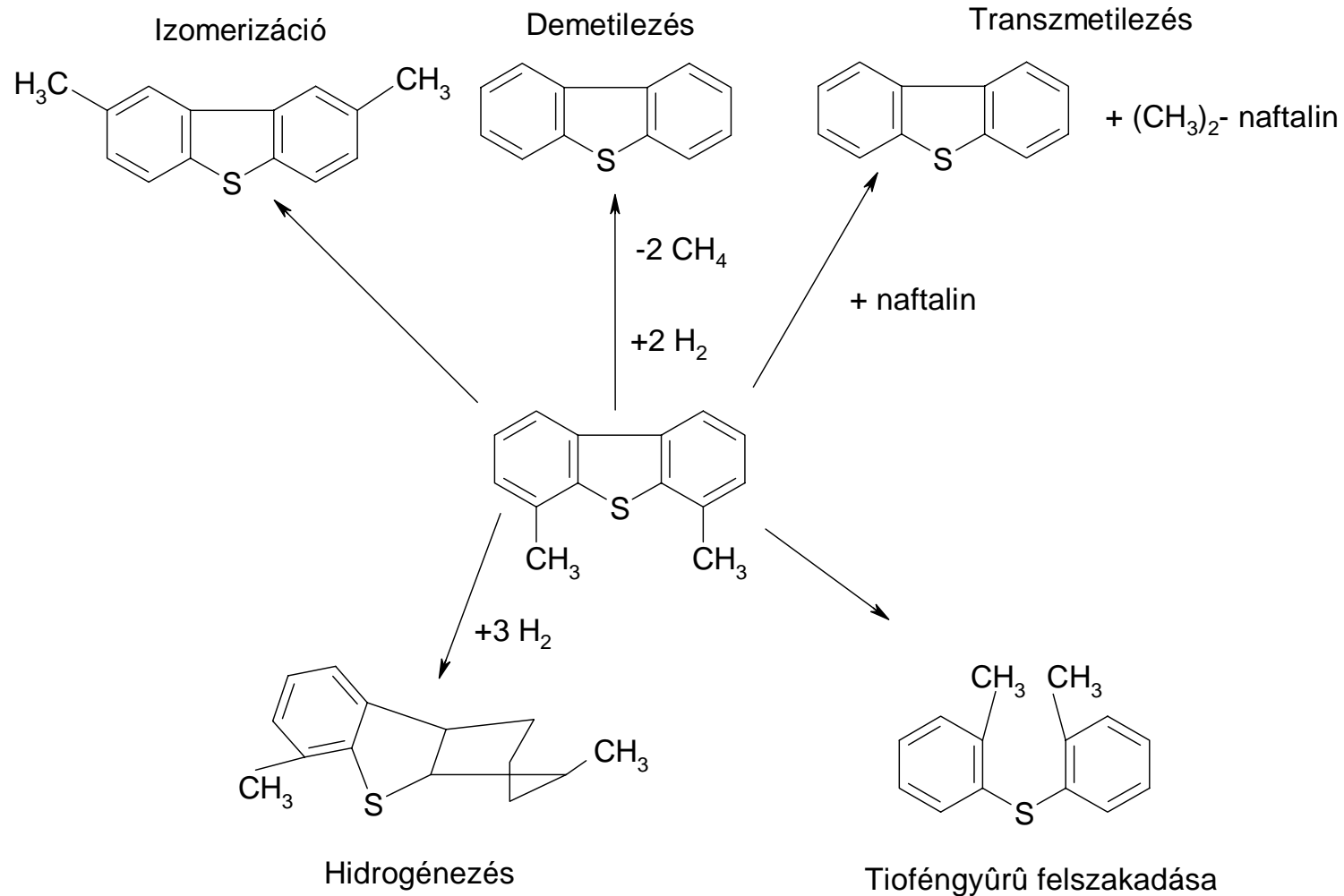
Dibenzo-tiofén kéntelenítés reakcióhálója

(Számok: sebességi állandók, $\text{dm}^3/\text{gkat. s}$)



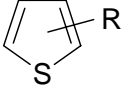
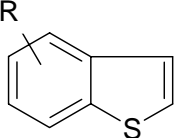
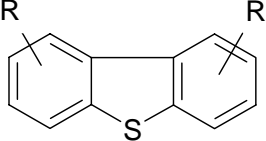
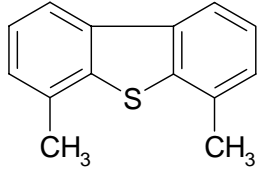


ALTERNATÍV REAKCIÓUTAK A SZTÉRIKUSAN GÁTOLT DIALKIL-DIBENZO-TIOFÉNEK KÉNTÉLENÍTÉSE



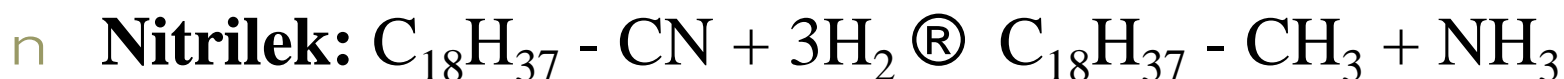


A JELLEMZŐ KÉNVEGYÜLETEK RELATÍV REAKTIVITÁSA

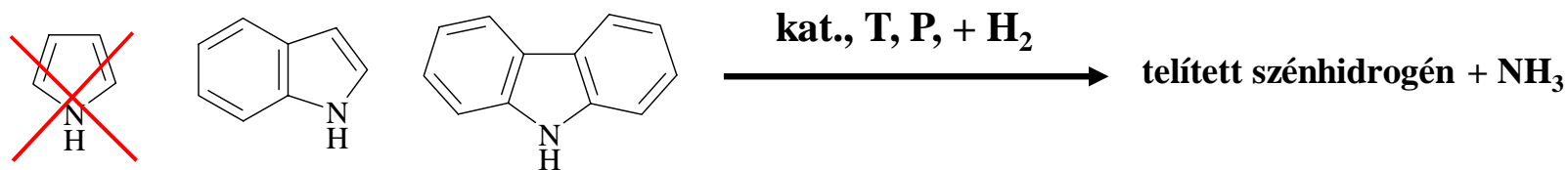
Kénvegyület	Képlet	Relatív reaktivitás
Tiofének		1
Benzotiofének		0,6
Dibenzotiofének		0,04
4- és/vagy 6-metil-dibenzotiofén		0,004

GÁZOLAJOK HIDROGÉNEZŐ NITROGÉNELTÁVOLÍTÓ REAKCIÓINAK PÉLDÁI

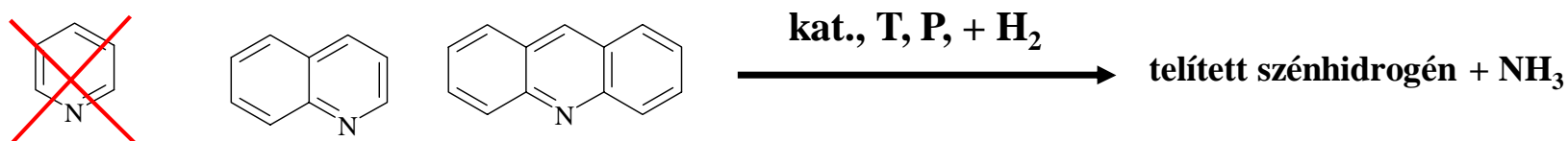
○ Nitrogéneltávolító reakciók:



n Pirrol-származékok (pirrol, indol, karbazol)



n Piridin-származékok (piridin, kinolin, akridin)



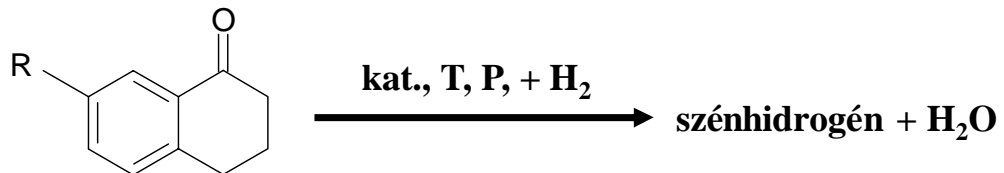
GÁZOLAJOK HIDROGÉNEZŐ OXIGÉNELTÁVOLÍTÓ REAKCIÓINAK PÉLDÁI

○ Oxigéneltávolító reakciók:

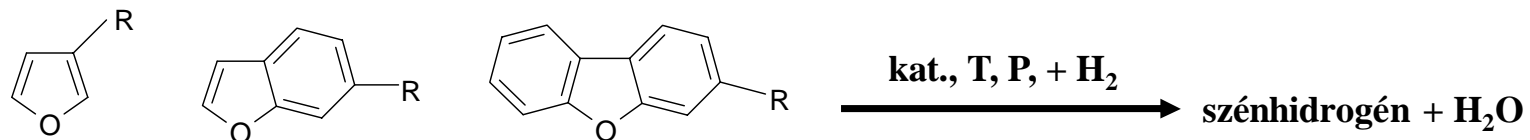
- n fenol-származékok (alkil- és allil-fenolok, naftolok)



- n ketonok (tetralonok)



- n furán-származékok (alkil-furánok, benzofurán, dibenzofurán)

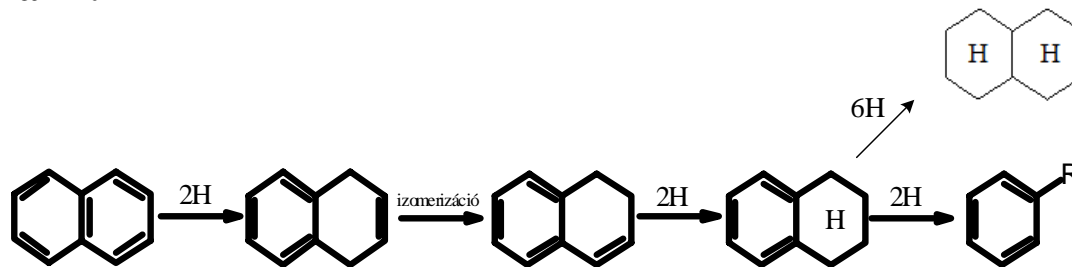


- n karbonilok (karboxilsavak: R-COOH, aldehidek: R-COH, amidok: R-CONH₂)

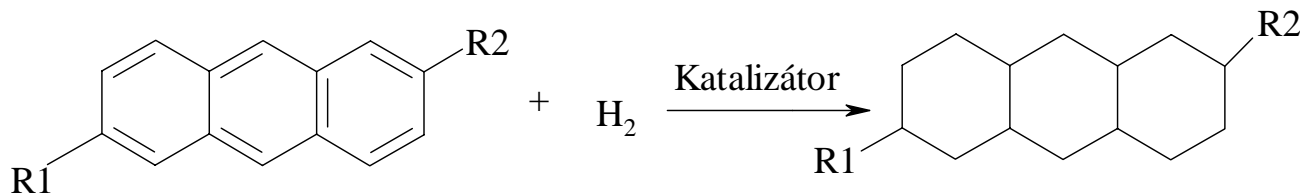


A HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉS KÍSÉRŐREAKCIÓI; AROMÁSOK HIDROGÉNEZÉSE (TELÍTÉSE) (20-40%)

FŐLEG A TÖBBGYŰRŰS AROMÁSOK TELÍTÉSE EGY-GYŰRŰSEKKÉ
naftalinból dekalin:



Többgyűrűs aromások telítése:





A HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉS KATALIZÁTORAI

- **Átmenetifém tartalmú katalizátorok (Ni, Co, Mo)**
Fémoxid hordozón (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2), esetleg zeolittal
(alapanyag kéntartalma kb. 250 mg/kg \rightarrow 1-2%)
pl.: $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{CoNiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

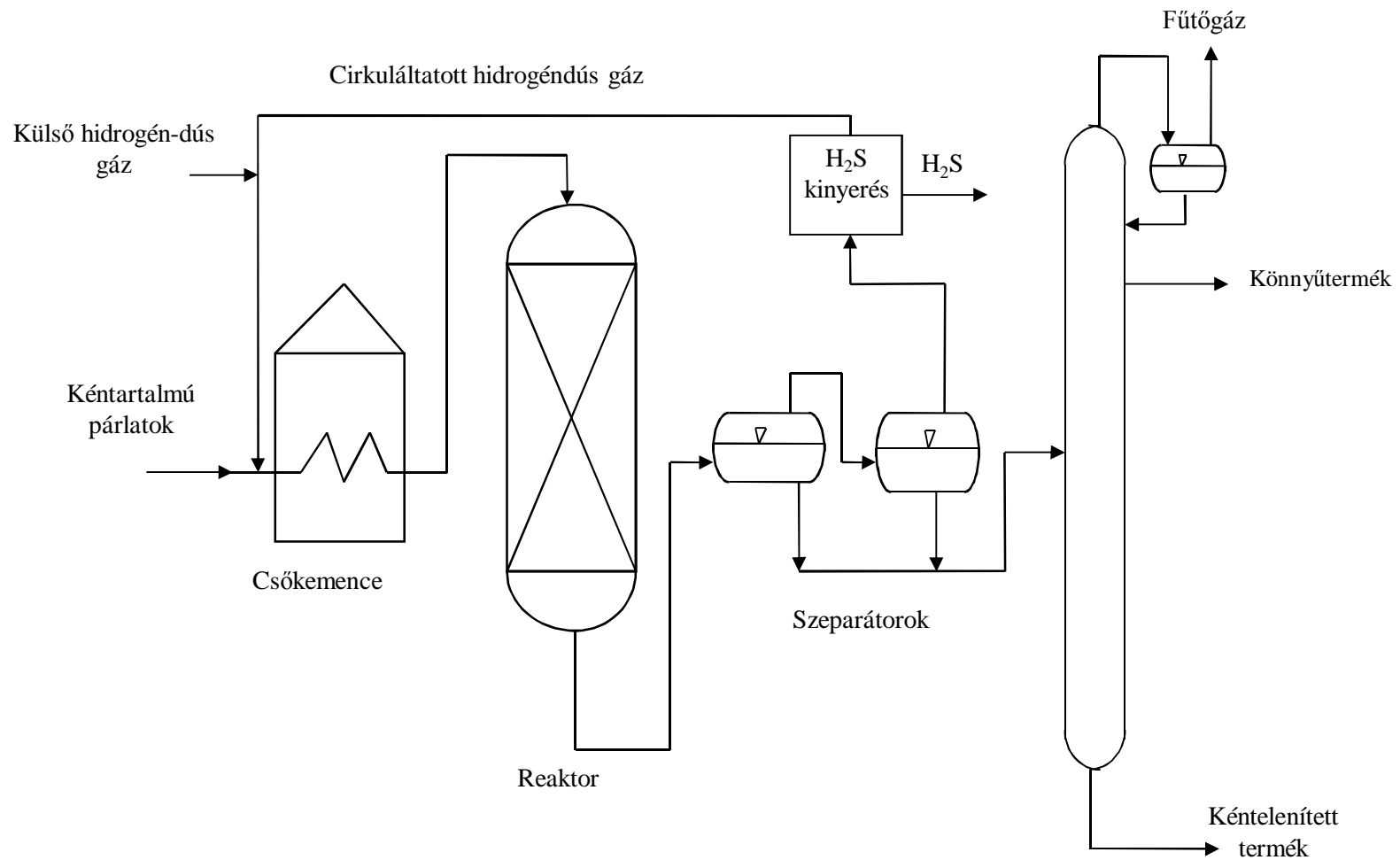
- **Nemesfém tartalmú katalizátorok (Pd, Pt, Re, Ir)**
 - n **fémoxid hordozós (Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2)**
 - n **zeolit hordozós (USY, MCM-41, MFI)**
(alapanyag kéntartalma \leq 250 mg/kg)
pl.: $\text{Pt-Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$; $\text{Pt-Pd}/\text{USY}$

USY: ultrastabilis Y-típusú zeolit

MCM: mezopórusos anyagok (Mesoporous Catalyst Materials)



A HIDROGÉNEZŐ HETEROATOMELTÁVOLÍTÁS ELVI VÁZLATA





KÜLÖNBÖZŐ PÁRLATOK HIDROGÉNEZŐ KÉNTELENÍTÉSÉNEK JELLEMZŐ ADATAI

Alapanyag	Benzin	Petróleum	KGO	NGO	VGO
Jellemzői:					
TBP vágási pontok, °C	70-200	160-240	240-350	300-380	350-550
Kéntartalom, % (mg/kg)	(100-1000)	0,1-0,4	0,2-2	0,5-3	1-4
Műveleti paraméterek:					
Hőmérséklet, °C	310-330	330-350	340-360	350-380	360-380
Nyomás, bar	20-30	20-35	35-60	70-80	70-90
Folyadékterhelés, h ⁻¹	4,0-6,0	2,0-4,0	1,0-3,0	0,8-2,0	0,5-2
H ₂ /alapanyag arány, tf/tf	100-150	150-200	200-250	250-300	300-400
Termék kéntartalma, mg/kg	<1	<1-50	£10-50	£10-500	£50-500
Katalizátor élettartama, hónap	48				24
Relatív katalizátorköltség, 1/t	1	1,2	1,2	2	3,6

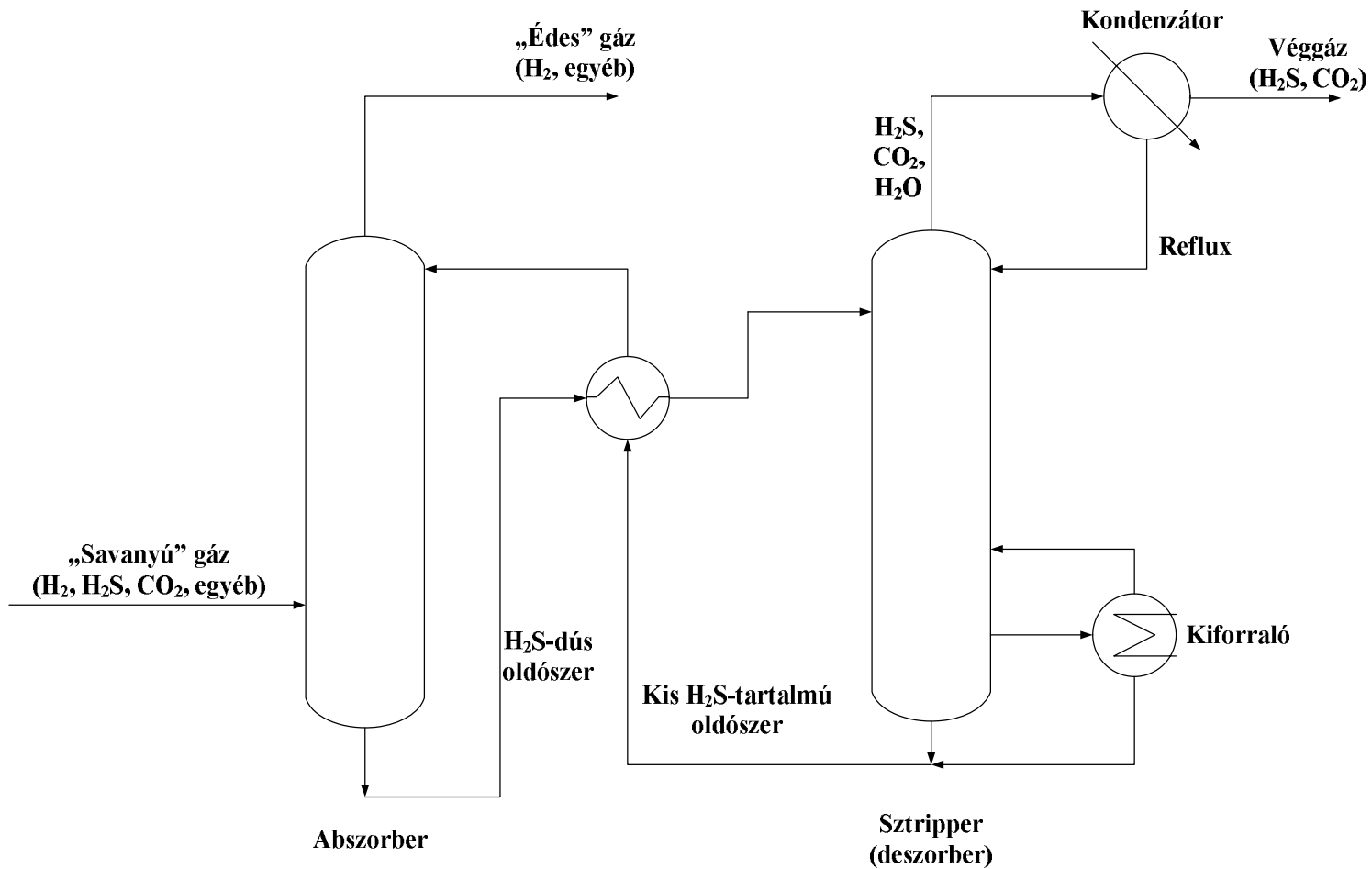
KGO: könnyűgázolaj; NGO: nehézgázolaj; VGO: vákuumgázolaj



Kénkinyerés és -előállítás kén-hidrogéntartalmú gázokból

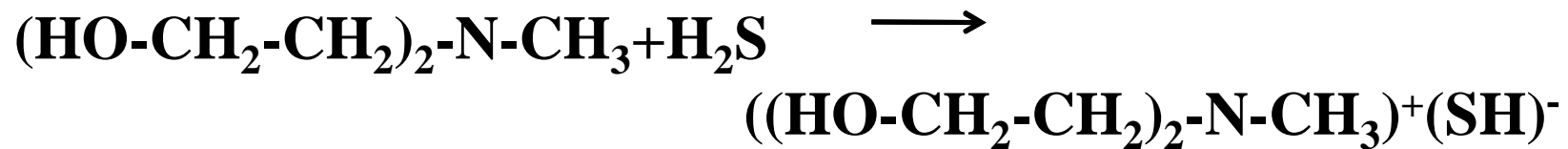


KÉN-HIDROGÉN KINYERÉSE NAGY HIDROGÉNTARTALMÚ ÁRAMOKBÓL





A REAKCIÓ EGYENLETE





A LEGGYAKRABBAN ALKALMAZOTT ABSZORBENSEK

Oldószer	MEA	DEA	MDEA
Molekulatömeg	61	105	119
Koncentráció (tf%)	15	30	50
Minimális H ₂ S terhelés ($n_{\text{H}_2\text{S}}/n_{\text{amin}}$)	0,05	0,02	0,01
Maximális H ₂ S terhelés ($n_{\text{H}_2\text{S}}/n_{\text{amin}}$)	0,6	0,6	0,5
Kapacitás (H ₂ S/dm ³)	1,77	2,18	2,77

MEA: mono-etanol-amin

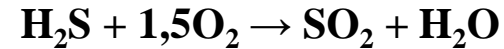
DEA: di-etanol-amin

MDEA: metil-di-etanol-amin



KÉNELŐÁLLÍTÁS KÉN-HIDROGÉNBŐL

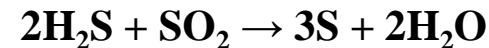
(1) Részleges égés az égetőkamrában



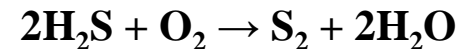
vagy (az elégetlen H_2S -t is figyelembe véve)



(2) Claus reakció az égetőkamrában és a katalitikus konverterben

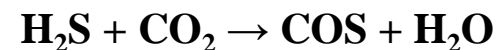


(1+2) Bruttó reakció



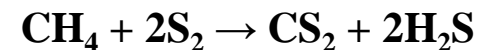
COS képződés

(egy a számos lehetőség közül)

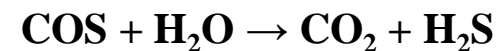


CS₂ képződés

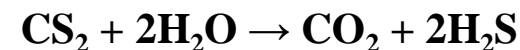
(egy a számos lehetőség közül)



COS hidrolízis



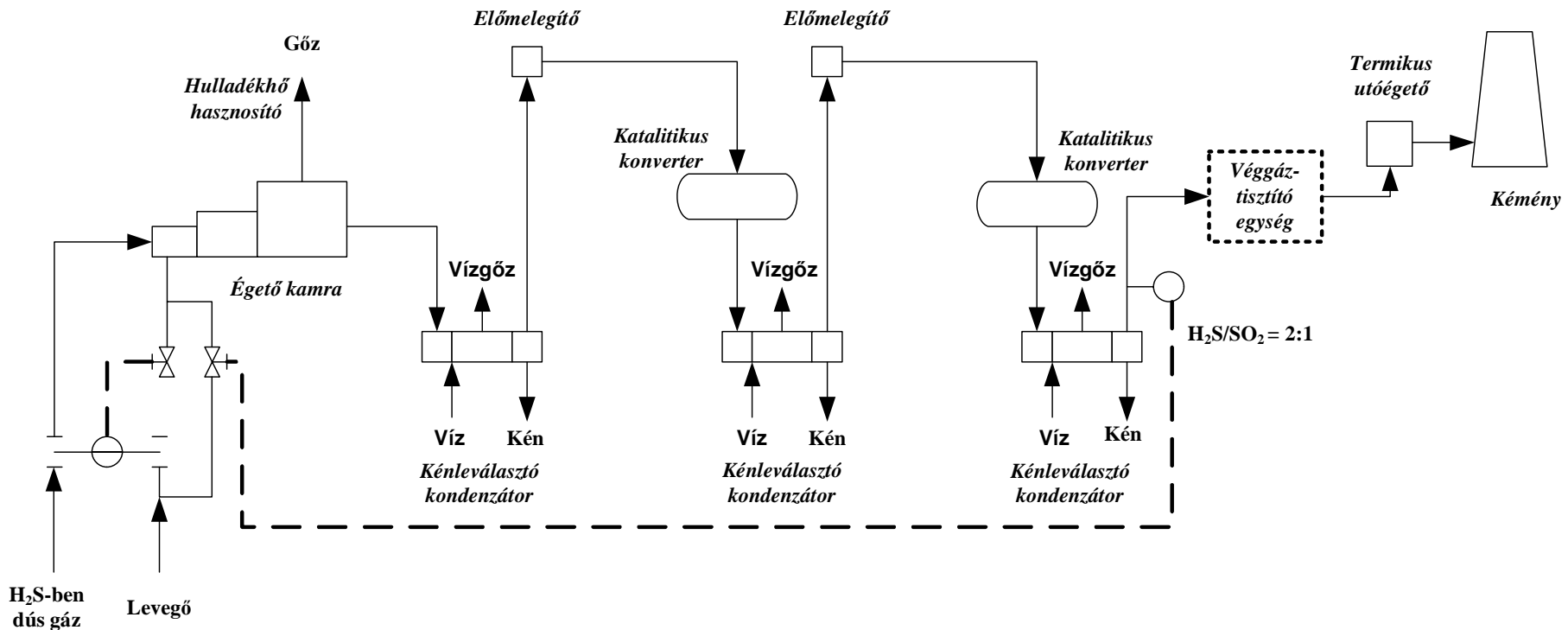
CS₂ hidrolízis



KÉN ELŐÁLLÍTÁSA KÉN-HIDROGÉNBŐL CLAUS ELJÁRÁSSAL

Termikus lépés: $\text{H}_2\text{S} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow 1/x \text{S}_x + \text{H}_2\text{O}$

Katalitikus lépés: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 \leftrightarrow 3/x \text{S}_x + 2 \text{H}_2\text{O}$





GÁZOLAPÁRLATOK AROMÁSTARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSE



GÁZOLAJOK HIDROGÉNEZŐ AROMSÁTELÍTÉSE

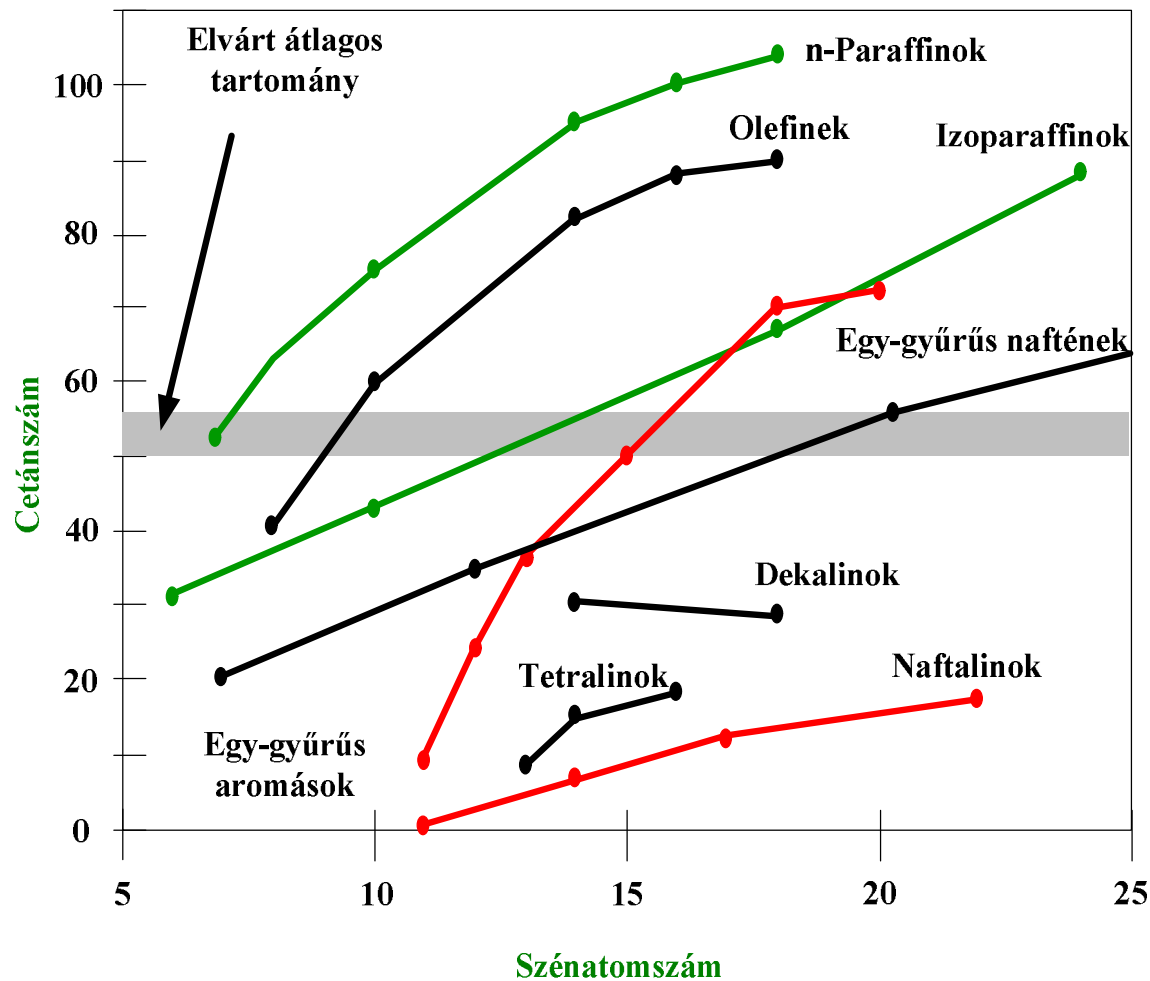
Szükségesség, jelentőség

Kisebb aromástartalmú, és így kedvezőbb alkalmazástechnikai tulajdonságú pl. nagyobb cetánszámú, kisebb károsanyagkibocsátású – különösen részecskék – középpárlatok előállítása, alapanyag- és energiatakarékos, környezetbarát és gazdaságos módon.



RENDSZERSZEMLÉLETŰ FELISMERÉS

Elméleti megfontolások





GÁZOLAPÁRLATOK AROMÁSTARTALMÁNAK CSÖKKENTÉSE

- **nem katalitikus eljárások**
 - n savas finomítás
 - n fizikai elválasztás
 - adszorpció
 - extraktív desztilláció
 - oldószeres extrakció
 - folyadékmembrán permeáció
- **katalitikus eljárások**
 - n részleges vagy teljes hidrogénezés
(a cél főleg az aromás szénhidrogének nafténekké való átalakítása)
 - n hidrokrakkolás (különböző mértékű)

GÁZOLAJOK AROMÁS VEGYÜLETEINEK PÉLDÁI

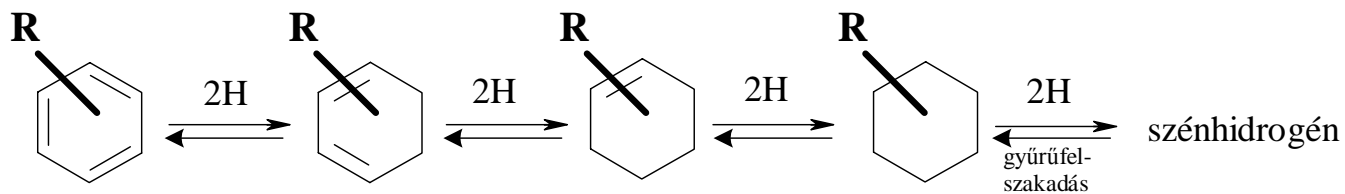
Egy-gyűrűs aromások	Kétgyűrűs aromások	Háromgyűrűs aromások
<p>- alkil-benzolok</p>	<p>- naftalinok és alkil-naftalinok</p>	<p>- antracének</p>
<p>- benzo-cikloparaffinok</p>	<p>- bifenilek</p>	<p>- fenantrének</p>
<p>-benzo-dicikloparaffinok</p>	<p>- nafténaromások (indének)</p>	<p>- fluorének</p>

AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK TELÍTÉSE

Erősen exoterm reakció

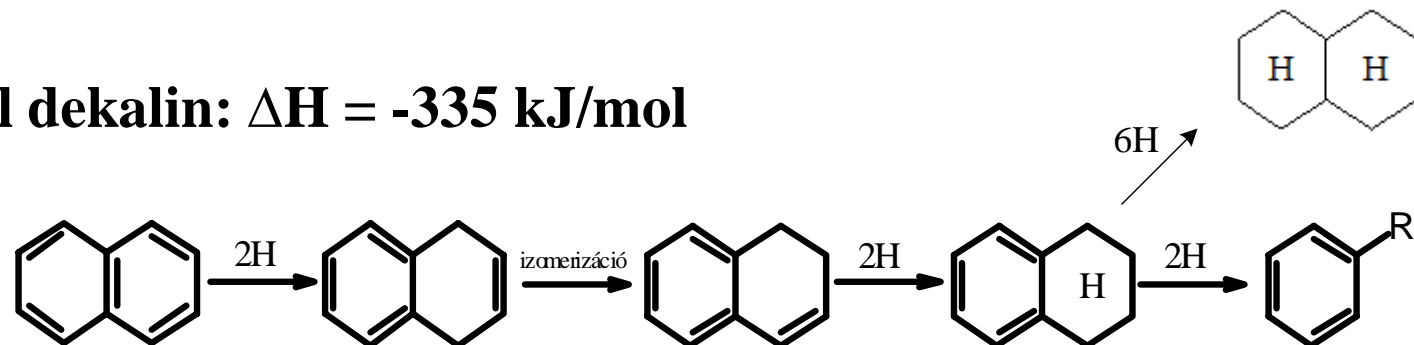
- alkil-benzolból alkil-ciklohexán:

toluol \rightarrow metil-ciklohexán: $\Delta H = -205$ kJ/mol
 etil-benzol \rightarrow etil-ciklohexán : $\Delta H = -202$ kJ/mol
 kumul \rightarrow 2-ciklohexil-propán: : $\Delta H = -184$ kJ/mol



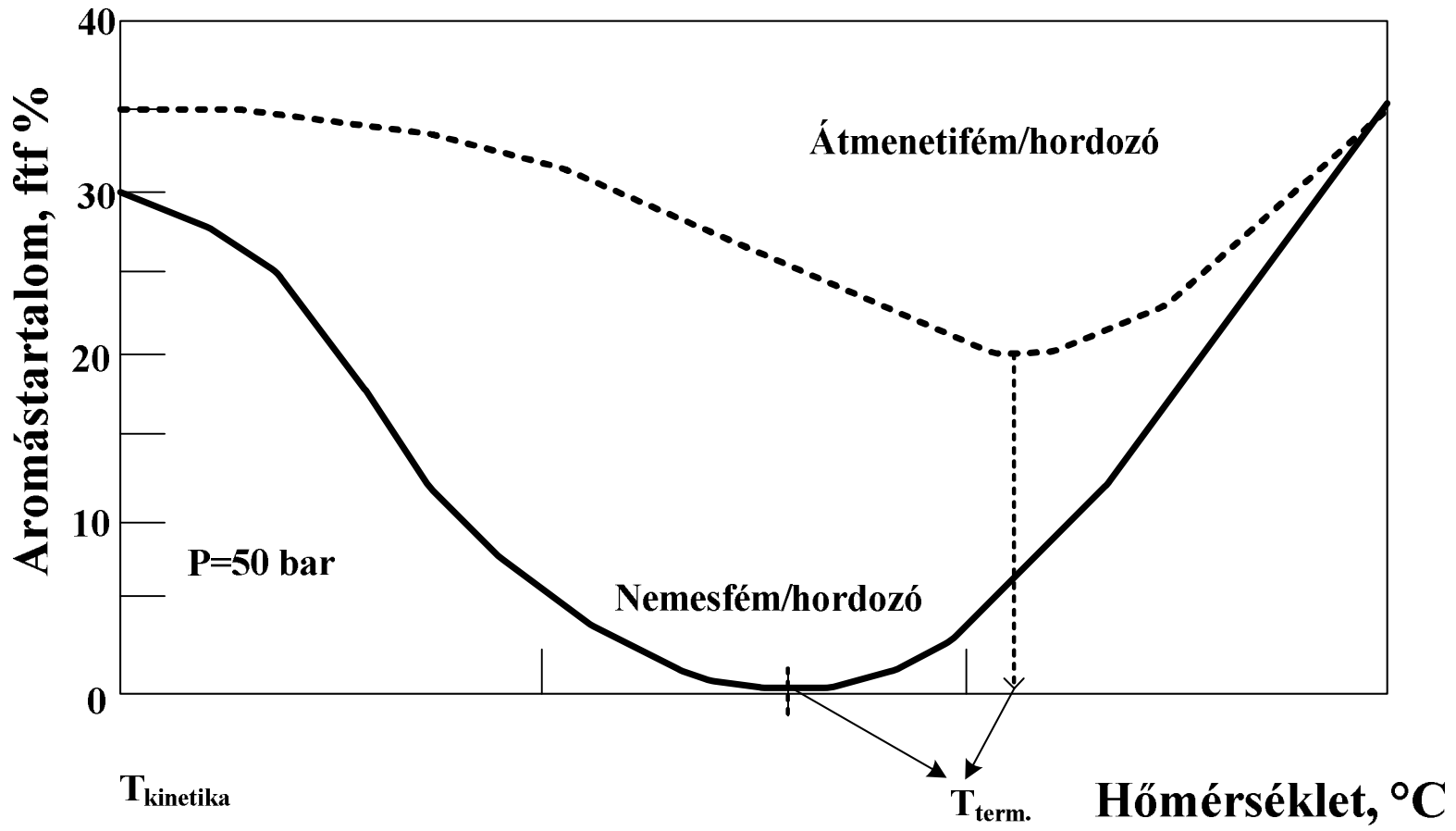
(a reakcióhő az alkilánc méretének növekedésével csökken; egyre kevésbé exoterm a reakció)

- naftalinból dekalin: $\Delta H = -335$ kJ/mol





AROMÁS SZÉNHYDROGÉNEK HIDROGÉNEZÉSÉT BEFOLYÁSOLÓ KINETIKAI ÉS TERMODINAMIKAI HATÁSOK





AZ AROMÁSHIDROGÉNEZÉS KATALIZÁTORAI

○ NAGY KÉNTŰRÉSŰ KATALIZÁTOROK

(alapanyag kéntartalom ≥ 250 mg/kg)

- n Mo, W (VI.csoport) és Co, Ni (VIII. csoport) szulfidált állapotban γ -Al₂O₃ hordozón.
Aktivitási sorrend: Mo > W >> Ni > Co
- n NiMo/Al₂O₃, CoMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ szulfidált állapotban
Aktivitási sorrend: NiW > NiMo > CoMo > CoW
- n Csak részleges aromástelítés (kb 50-80 %-ig; legalább 60 bar H₂ parciális nyomás)

○ KIS KÉNTŰRÉSŰ KATALIZÁROK

(kéntartalom ≤ 250 mg/kg, inkább ≤ 10 -20 mg/kg)

- n Pt vagy Pt, Pd amorf Al₂O₃ – SiO₂, vagy savas (USY) hordozón
- n Nagymértékű aromástelítés (kb. 95 %-ig; T_{max}: 300-310 °C, p_{H₂}: 25-40 bar)



IPARI ELJÁRÁSOK

Különbségek:

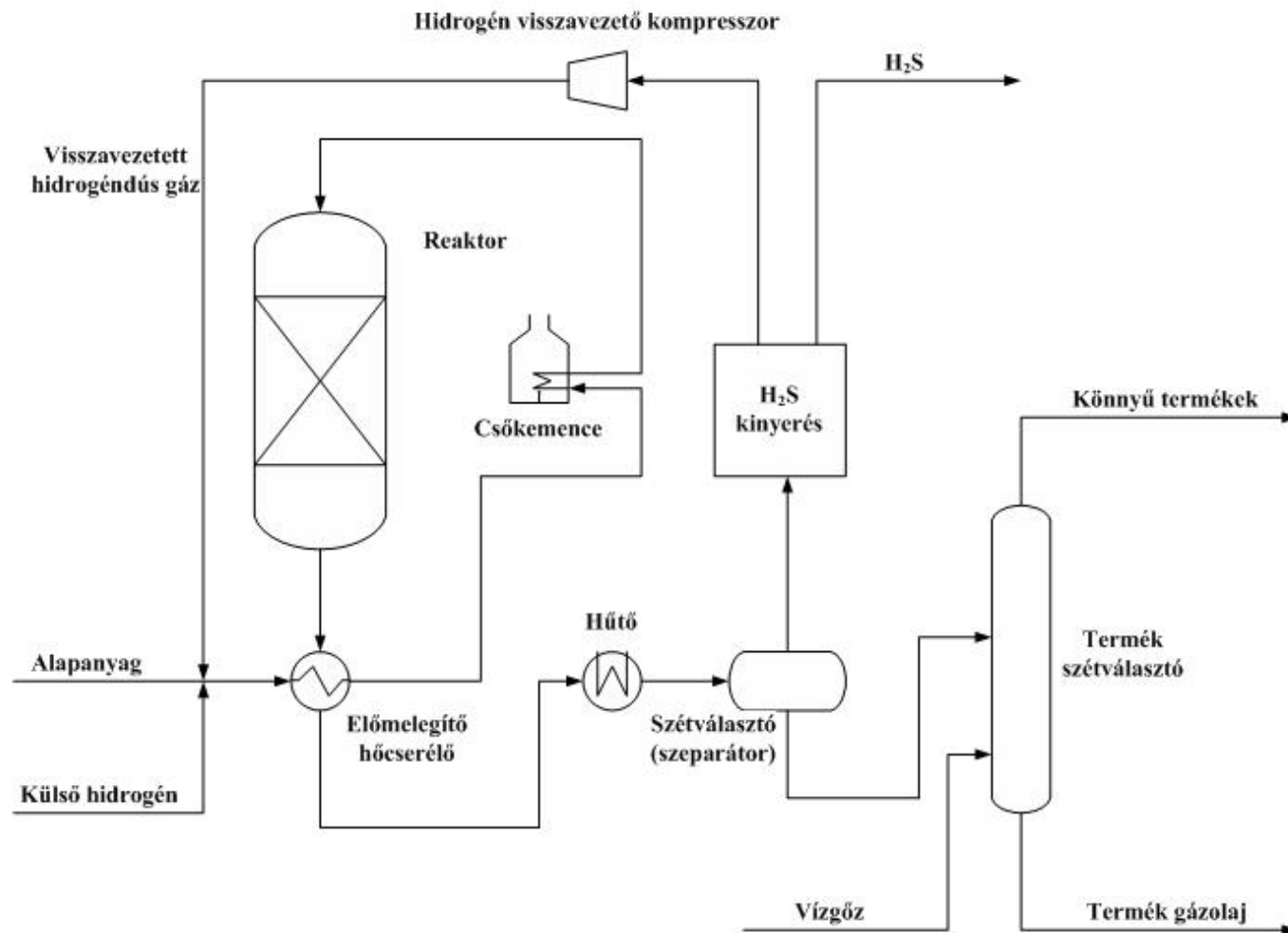
- heteroatomeltávolítás és az aromástelítés sorrendjében (egyidőben vagy egymást követően);
- az alkalmazott reaktorok számában;
- az alkalmazott katalizátor (ok)ban;
- a katalizátorok elhelyezési módjában (pl. osztott ágy);
- az anyagáramoknak katalizátortöltetre való bevezetési módjában;
- a köztes hűtés módjában;
- az alkalmazott műveleti paraméterkombinációkban, stb.

Az iparban alkalmazott aromástelítő eljárásokat két fő csoportba sorolhatjuk:

- egylépéses és
- kétlépéses eljárások.

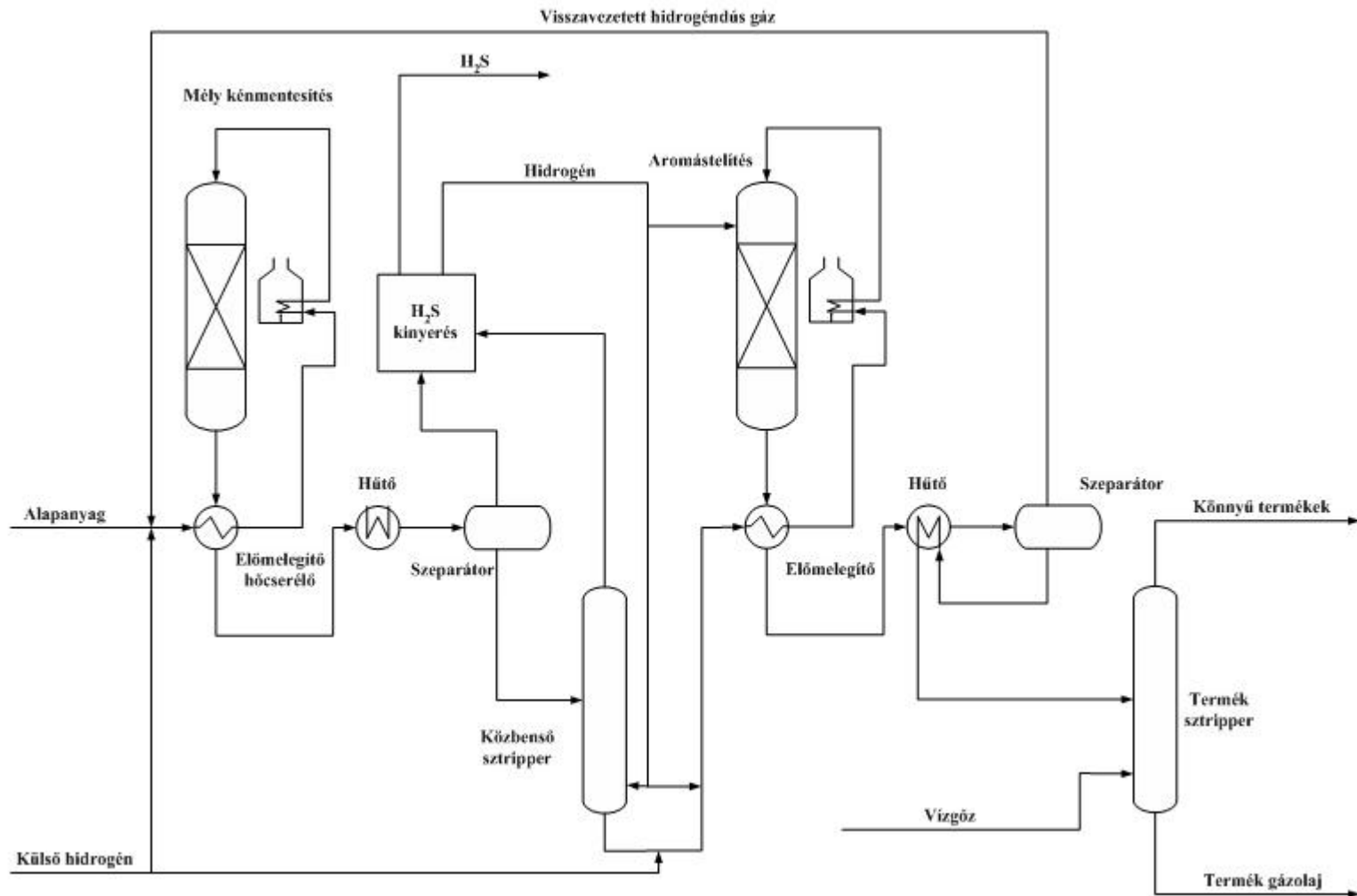


GÁZOLAJPÁRLATOK EGYLÉPÉSES AROMÁSTARTALOM- CSÖKKENTÉSÉNEK ELVI VÁZLATA





GÁZOLAJPÁRLATOK KÉTLÉPÉSES AROMÁSTARTALOM- CSÖKKENTÉSÉNEK ELVI VÁZLATA





**GÁZOLAJOK NORMÁL-PARAFFIN
TARTALMÁNAK KATALITIKUS
ÁTALAKÍTÁSA
(„PARAFFINMENTESÍTÉS”)**



GÁZOLAJOK NORMÁL-PARAFFIN TARTALMÁNAK KATALITIKUS ÁTALAKÍTÁSA

Szükségesség, jelentőség

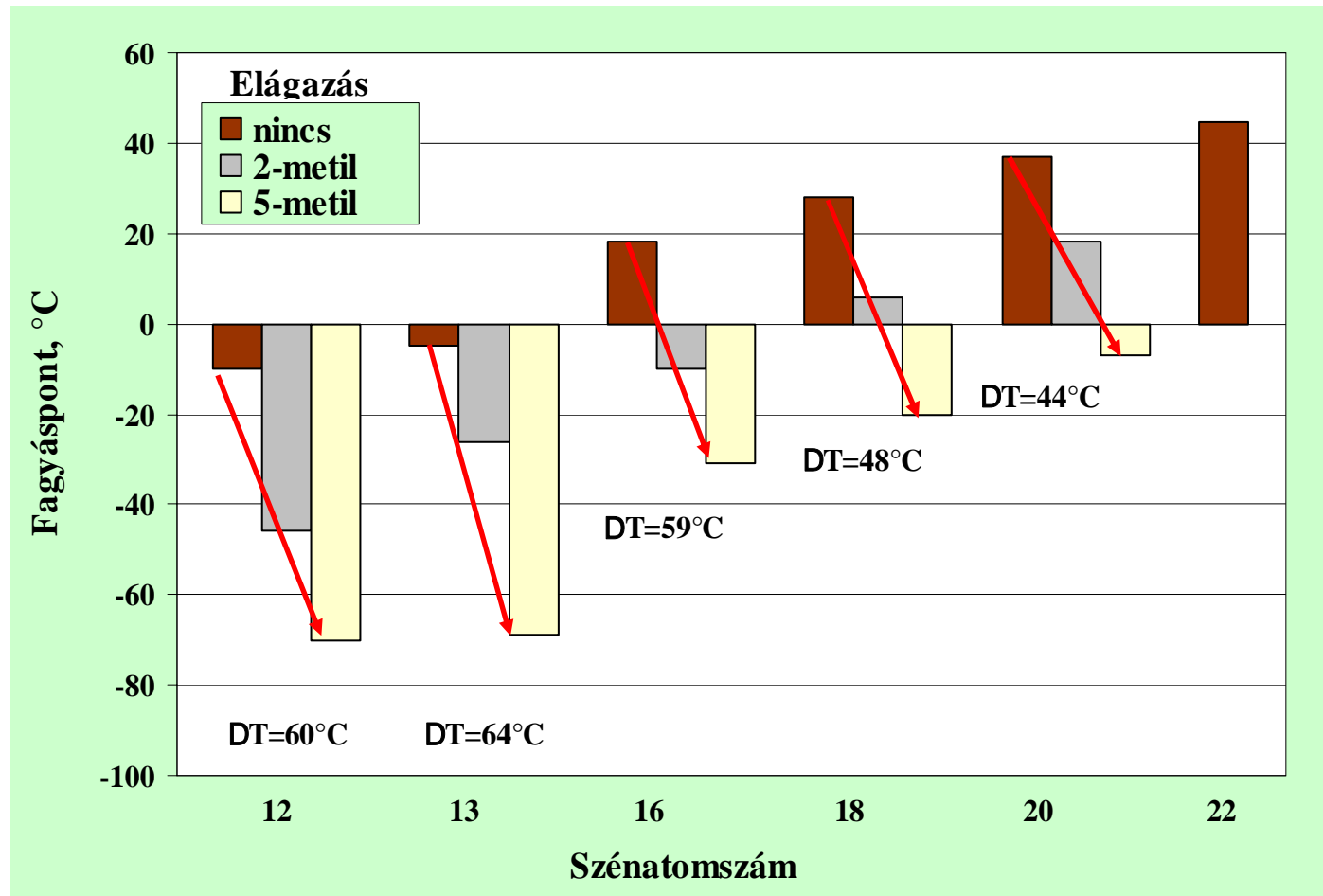
**A magas dermedéspontú (fagyáspontú) paraffinokból
alacsonyabb dermedéspontúak előállítása
(hidegszűrhetőségi határhőmérséklet – CFPP csökkentése)**

Fagyáspontcsökkentés lehetőségei

- q **Szelektív hidokrakkolás**
- q **Szelektív izomerizáció**
- q **Az előző kettő különböző arányú kombinációja**



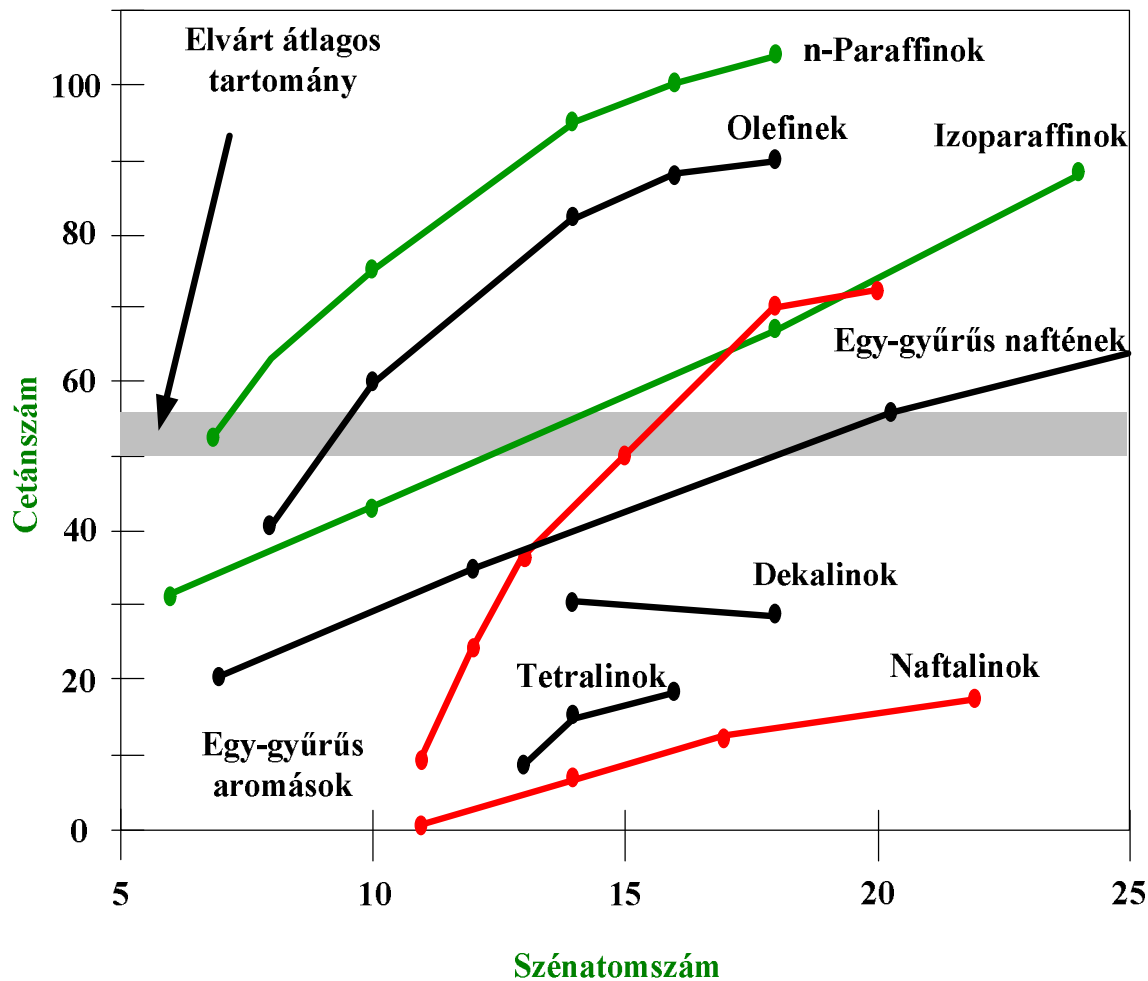
ELMÉLETI MEGFONTOLÁSOK SZÉNHIDROGÉNEK FAGYÁSPONTJA A SZÉNATOMSZÁM FÜGGVÉNYÉBEN





RENDSZERSZEMLÉLETŰ FELISMERÉS

Elméleti megfontolások





GÁZOLAJOK NORMÁL-PARAFFIN TARTALMÁNAK KATALÍTIKUS ÁTALAKÍTÁSA

- **Katalizátorok példái:**
 - n **Ni/ZSM-5 (főleg hidrokrakkolás)**
 - n **Pt/SAPO-11, Pt/HZSM-22 (főleg izomerizáció)**

- **Műveleti paraméterek**
 - n **Hőmérséklet: 330 – 370°C**
 - n **Nyomás: 30 – 50 bar**
 - n **LHSV: 1,0 – 2,0 m³/m³h**
 - n **H₂/szénhidrogén arány: 250 – 300 Nm³/m³**

- **Termékhozamok 80 – 95 %**
- **Fagyáspontcsökkenés (ΔT): 15 – 25°C**



AJÁNLOTT IRODALOM

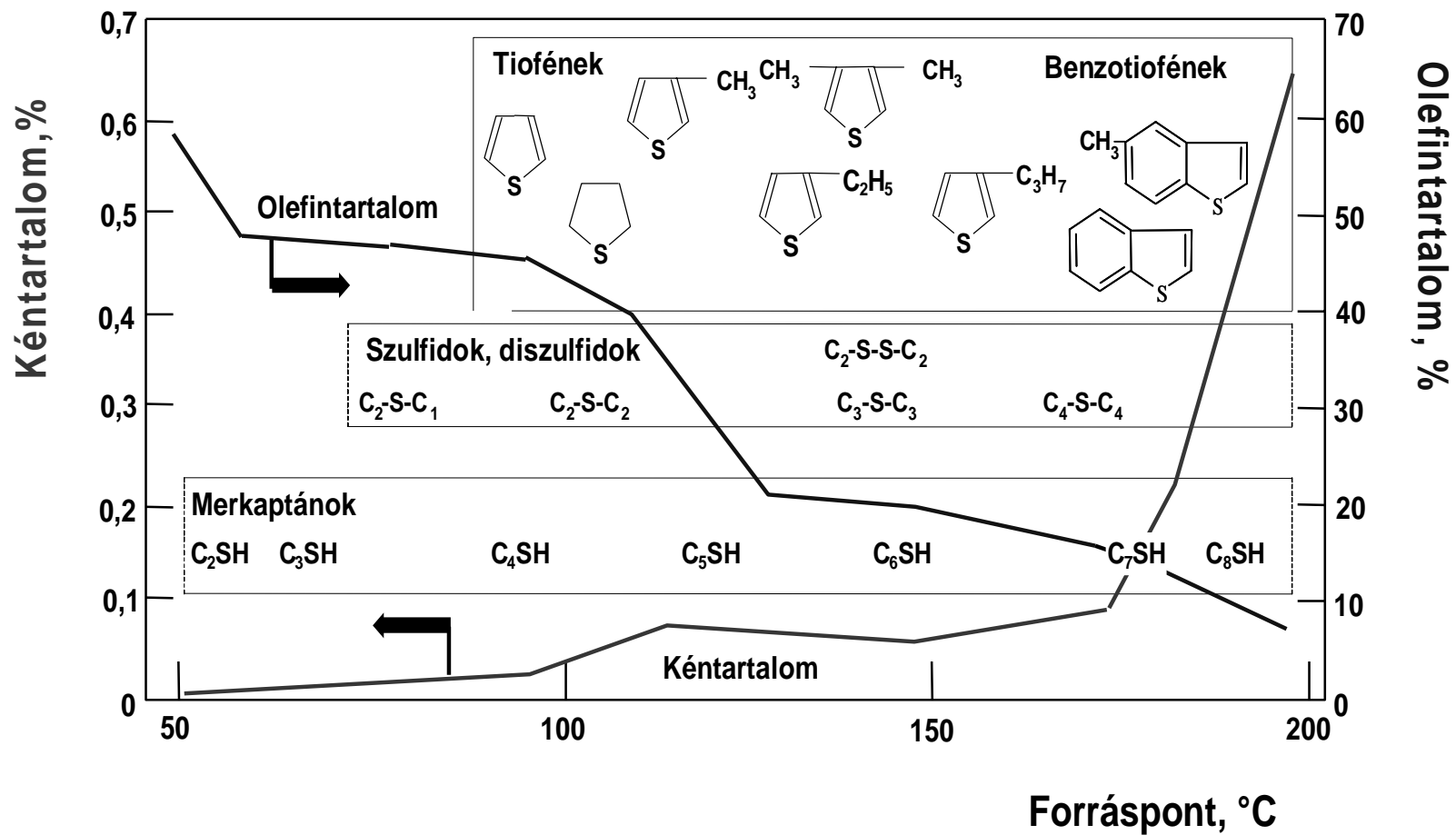
- Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok”, Tankönyv, Második bővített, és teljesen átdolgozott kiadás, 2016, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 041 7), 654 oldal
- Hancsók, J.: „Korszerű motor és sugárhajtómű üzemanyagok I. Motorbenzinek”, Tankönyv, Második bővített, és teljesen átdolgozott kiadás, 2014, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 009 7), 543 oldal
- Hancsók, J., Baladincz, J., Magyar, J. (szerkesztők): „Mobilitás és környezet”, gyűjteményes kiadvány, 2008, Pannon Egyetemi Kiadó, Veszprém (ISBN: 978-963-9696-50-1), 240 oldal
- Srivastava, S. P., Hancsók, J.: „Fuels and Fuel-Additives”, 2014, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (ISBN: 978-0-470-90186-1), 376 oldal
- Hancsók, J.: „Korszerű motor- és sugárhajtómű üzemanyagok II. Dízelgázolajok”, Tankönyv, Második bővített, és teljesen átdolgozott kiadás, 2016, Pannon Egyetem Kiadó, Veszprém (ISBN 978 963 396 041 7), 654 oldal
- Hancsók, J., Kasza, T.: „Katalitikus hidrogénező eljárások a kőolajiparban”, Oktatási segédlet, Veszprém, 2010.
- Magyar Kémikusok Lapja következő számai: 2005/6-12, 2006/1-12, 2007/1-7
- Gary, J.H.: Petroleum Refining Technology and Economics 3rd, Marcel Dekker, N.Y. 2004.
- Speight, J.G.: The chemistry and technology of petroleum 3rd. Marcell Dekker, 1999.
- Speight, J.G.: Petroleum Chemistry and Refining, Taylor and Francis 2006.
- Weissermel, K., Arpe, H.-J.: Ipari szerves kémia, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1993.
- Mc Ketta, J.: Petroleum Processing Handbook, Marcell Dekker, 1992.
- Hobson, G.D.: Modern Petroleum Technology, J. Wiley, 1986.
- Meyers, R.A.: Handbook of petroleum Refining Processes, McGraw-Hill Inc., N.Y., Toronto, 2016.
- Olah, G.A., Molnár, Á.: Hydrocarbon chemistry, John Wiley and Sons, Inc., 2017.



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!



JELLEMZŐ KÉN- ÉS OLEFINVEGYÜLET ELOSZLÁS FCC-BENZINEKBEN





Krakk- és pirolízisbenzinek kéntartalomcsökkentésének egyéb lehetőségei

- n **Katalitikus desztilláció**
- n **Hidrogénezés + izomerizáció**
- n **Kénvegyületek alkilezése**
- n **Adszorpció**
- n **Reaktív adszorpció**
- n **Membránszeparáció**
- n **Extraktív desztilláció**
- n **Kénvegyületek oxidálása**
- n **Biokatalitikus kéntelenítés**