

**Szénhidrogénipari technológia**

**Finomítói konfigurációk**

**Dr. Holló András, Szalmásné Dr. Pécsvári Gabriella**

**BME**

**Budapest**

**2019. 10. 24.**

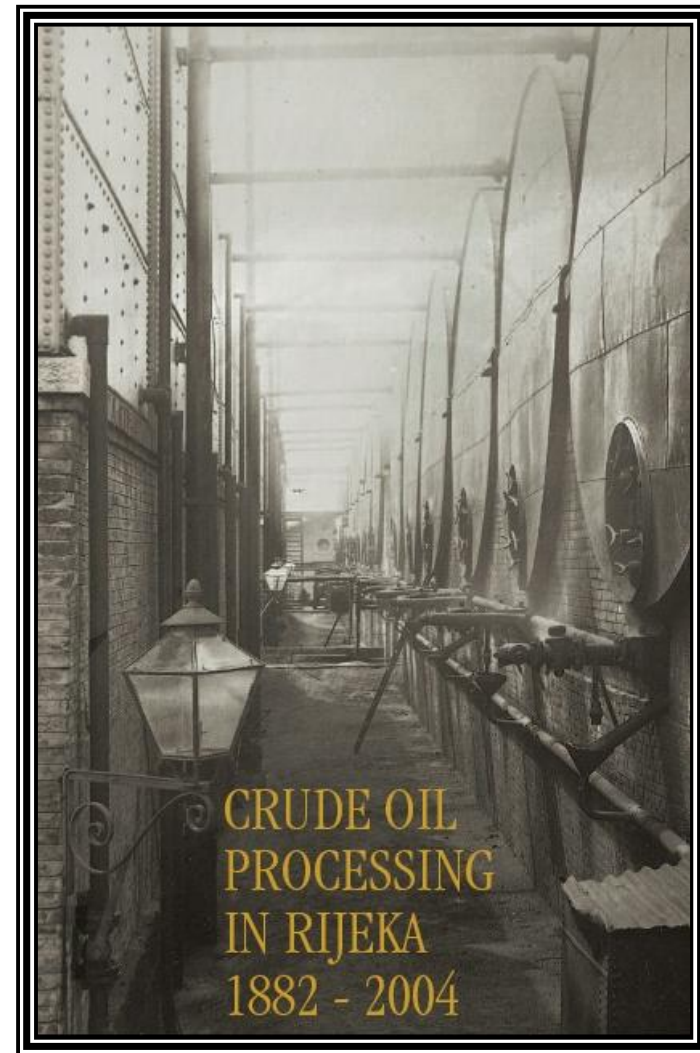
**A dokumentum nem sokszorosítható, osztható meg a szerzők írásos engedélye nélkül!**

# Milestones in Technical Development & Short History I

## Market demand

**19th Century:** The rising demand for oil was motivated in particular for lighting paraffin lamps.

Refinery structure. Simple, **batch distillation type.**



# Milestones in Technical Development & Short History II



Mather photograph



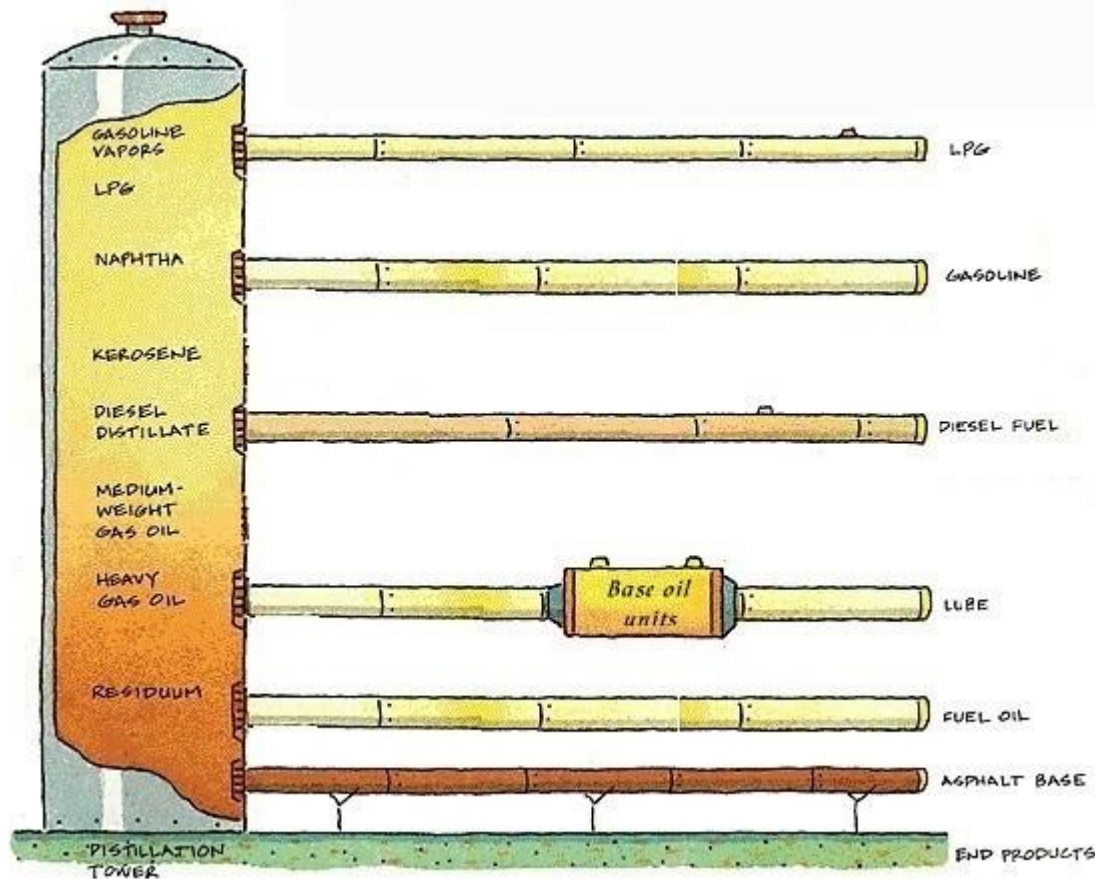
Photo courtesy Drake Well Museum



# Milestones in Technical Development & Short History III

## Early refining Technology (pre-war-era)

Motor fuels and fuel oil production in **Topping** refineries with gasoline, diesel, base oil and bitumen production. High octane gasoline is only achievable with octane booster additives. Products are corrosive due to sulphur content.

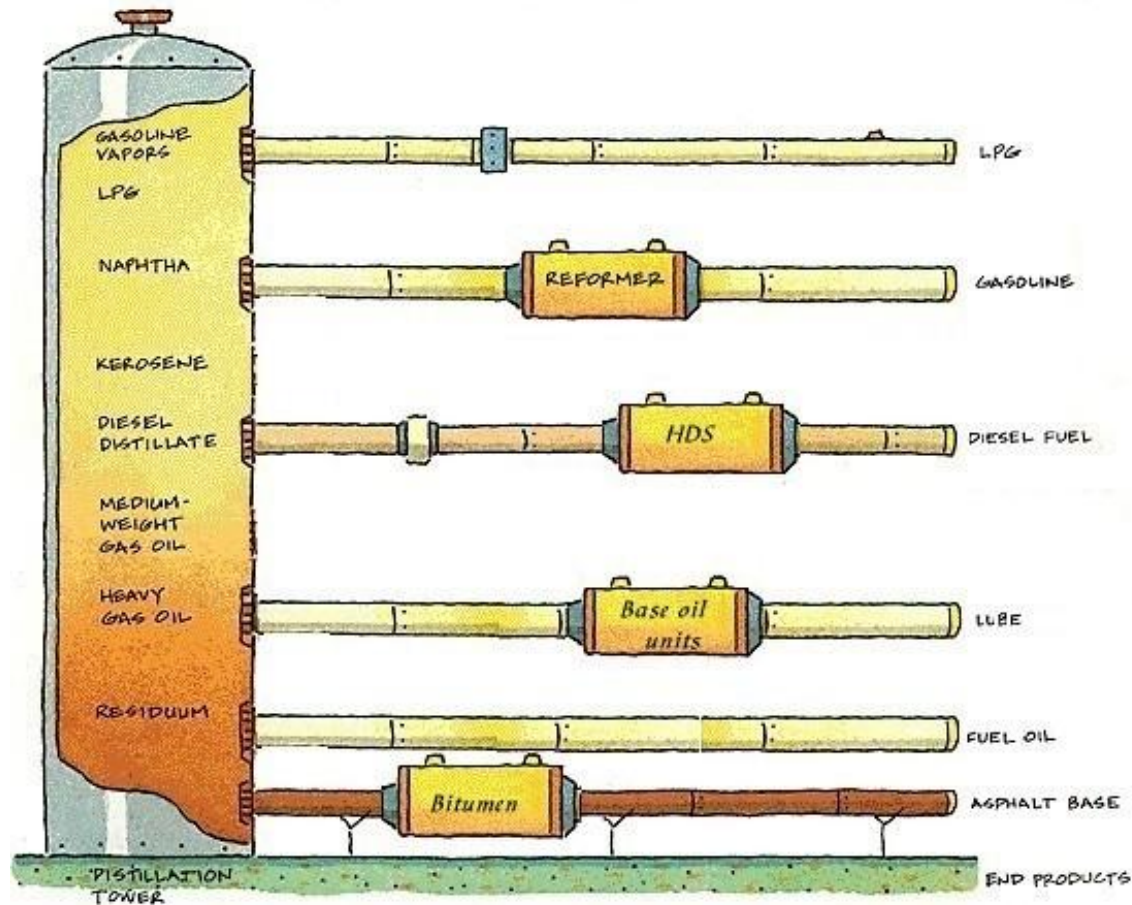




## Milestones in Technical Development & Short History IV

**Hydroskimming refinery:** motor fuel, heating oil and "black products" (fuel oil, base oil and bitumen)

**Increasing demand of quantity and quality, engine developments:** much more complex refinery is required (octane number enhancement, desulphurisation)



# Hungarian fuel qualities in the „ancient times”

Year	1950
	Gasoline
Octane number, min.	70
Sulphur content, max.	-
Distillation	
IBP, max	52 °C
E100, min	20%
FBP, max	196°C
Lead content	kb. 0.5 cm <sup>3</sup> /l



# Quality improving technologies

## 1. Applicability improvement of the products:

**Gasoline:** octane number improvement and light compounds supply

Catalytic reforming

Isomerisation

ETBE production

Alkylation

**Base oil** Base oil and paraffin production technologies

**Bitumen** Bitumen blowing and modification

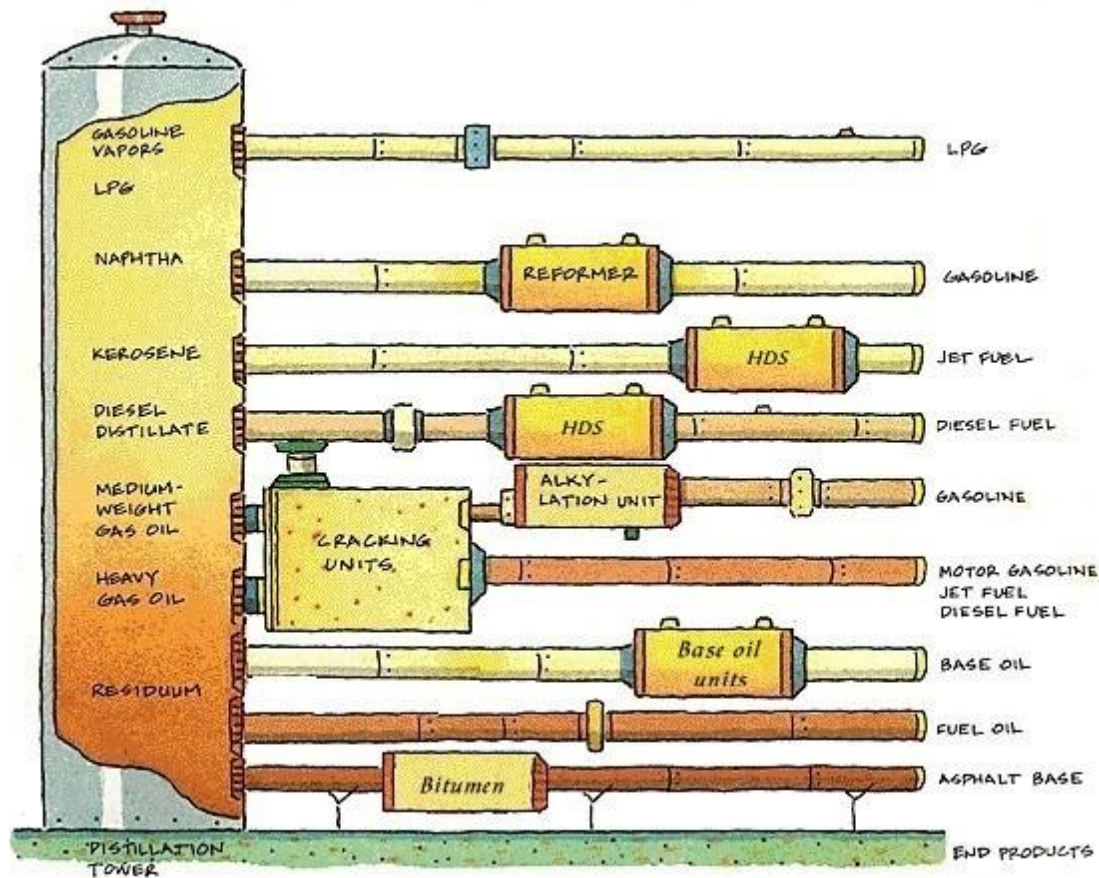
## 2. Products must meet stricter environmental and emission requirements

**Gasoline**  
**Diesel** ← Desulphurisation

# Milestones in Technical Development & Short History V

Crude oil price boom – specific yields from crude must be increased  
Conversion and bottom of the barrel upgrading technologies

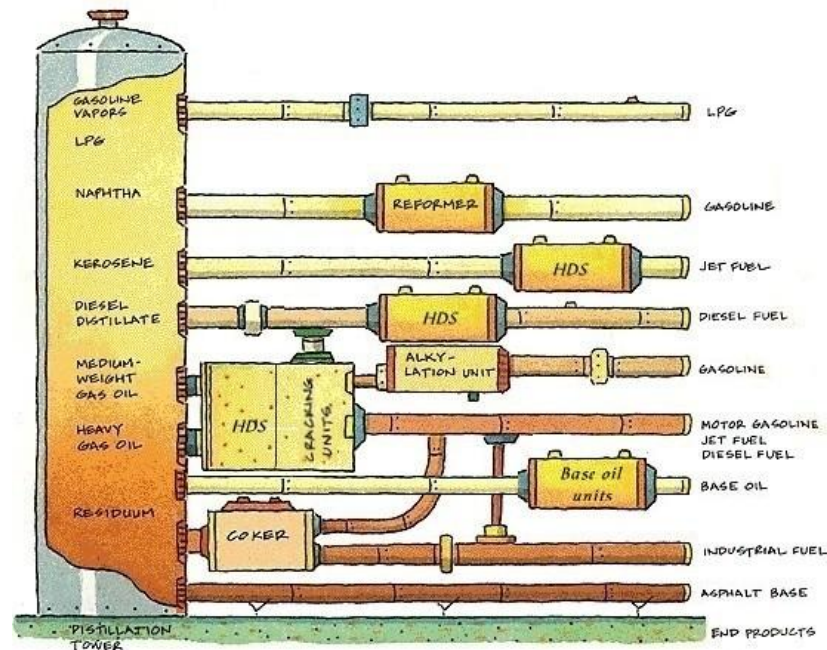
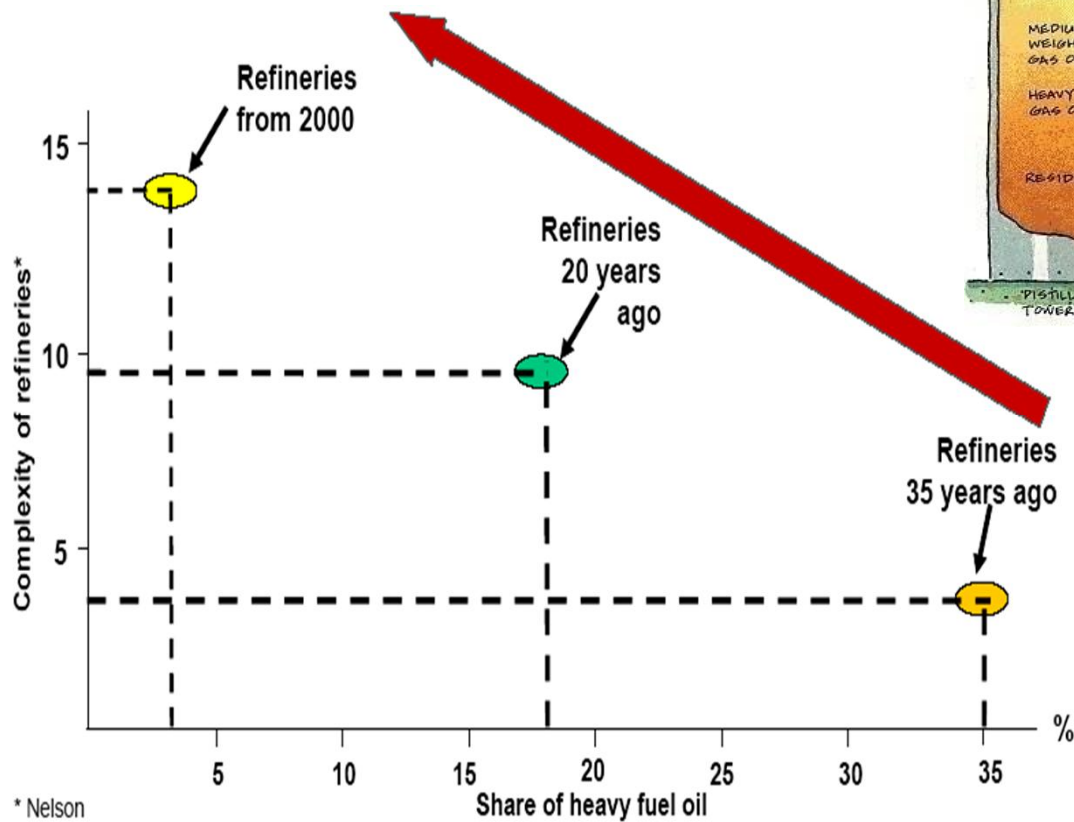
**High complexity refinery:**



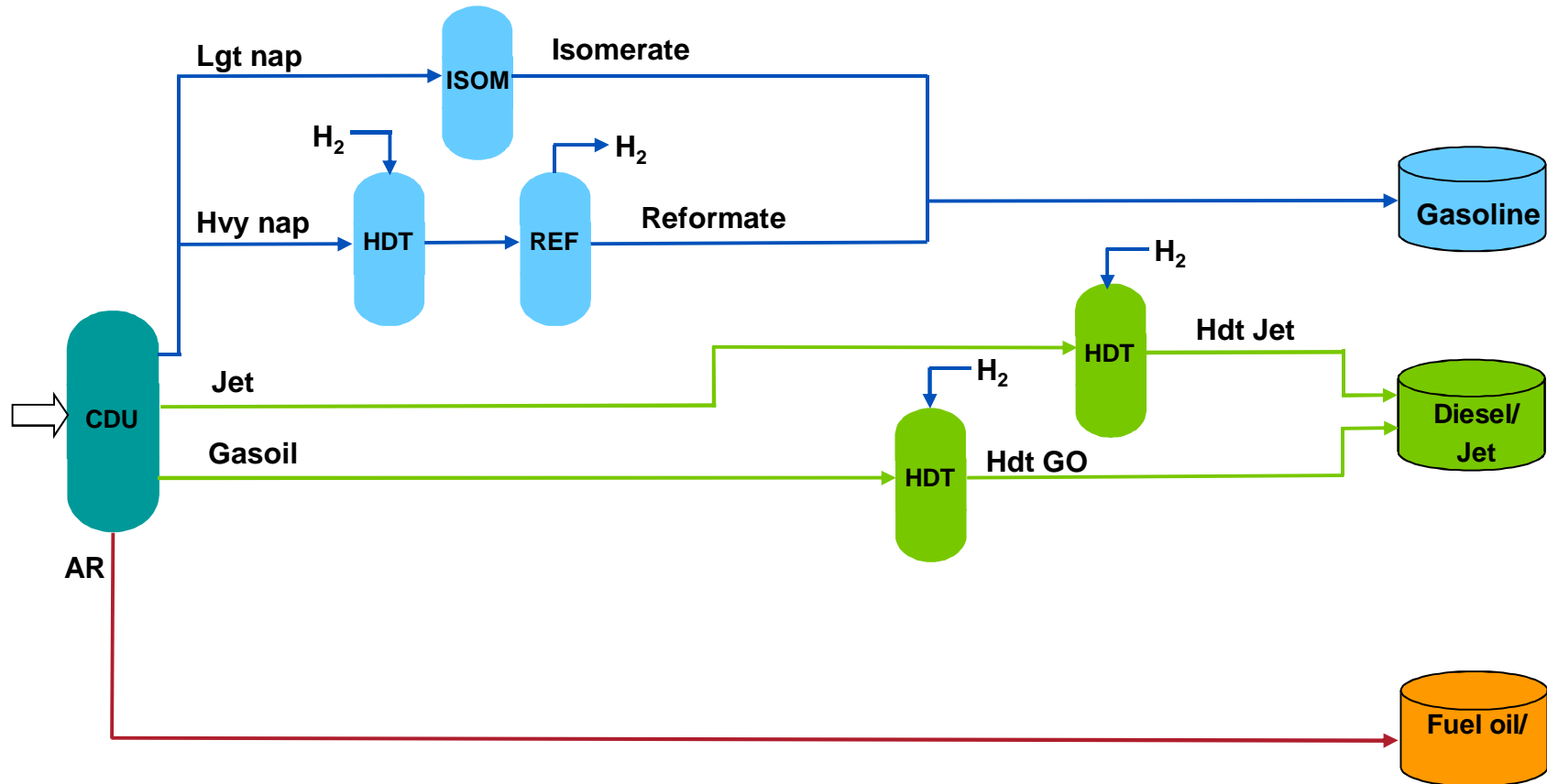


# Main Development Direction of Refineries from 1995

## Residue upgrade process



## Hydroskimming refinery



## Refinery configurations - II

	Hydroskimming		
	Crude A	Crude B	Crude C
Products	Yield, %	Yield, %	Yield, %
LPG	0,6	1,2	1,8
C3=	0,0	0,0	0
Benzene rich cut	0,2	0,7	1,1
Virgin Naphtha	0,8	3,8	5,5
Mogas	3,7	10,9	16,3
<b>Sum gasoline</b>	<b>4,7</b>	<b>15,5</b>	<b>22,9</b>
JET	2,8	6,1	11,3
Diesel Fuel	6,5	12,5	18,8
Heating Oil	1,3	4,8	3,4
<b>Sum Middle Distillates</b>	<b>10,5</b>	<b>23,4</b>	<b>33,5</b>
Fuel Oil 1%	1,2	4,5	3,0
LCO+FCCslurry	0,0	0,0	0,0
<b>Fuel Oil 3,5%</b>	<b>78,2</b>	<b>51,0</b>	<b>34,4</b>
Bitumen	4,1	2,7	1,8
Coke	0,0	0,0	0,0
Sulphur	0,1	0,2	0,3
Sum product	99,4	98,5	97,7
loss + own cons.	0,6	1,5	2,3
crude oil ( USD/t)	504,0	544,0	580,0
<b>Gross margin ( USD/t)</b>	<b>-56,0</b>	<b>-11,0</b>	<b>11,0</b>
( fuel oil 400USD/t)			
Gross margin ( USD/t)	-17	14	28
( fuel oil 450USD/t)			

7.3 hordó = 1 tonna,  
ha a kőolaj sűrűsége:  
861,7 kg/m<sup>3</sup>



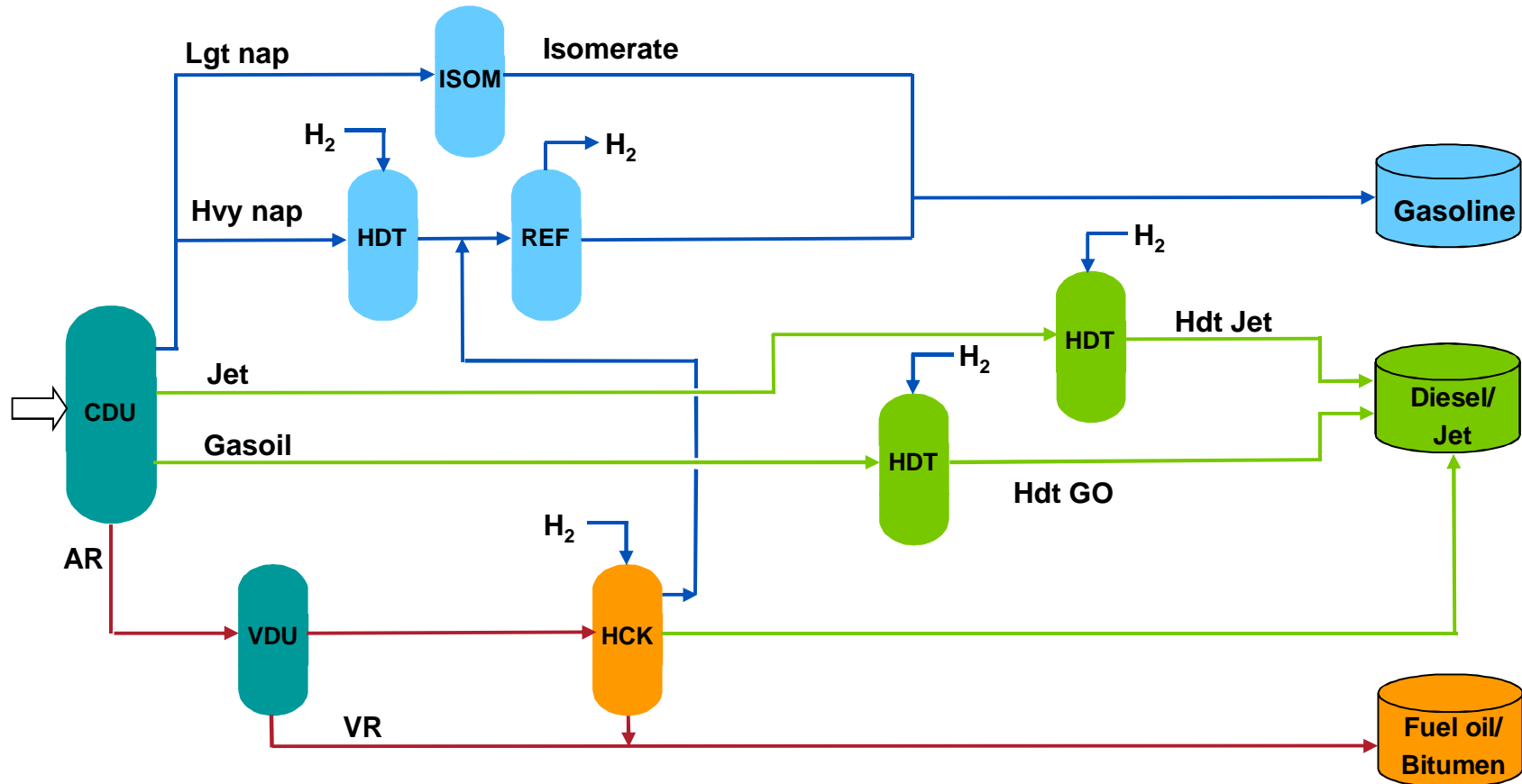


## Refinery configurations - IV

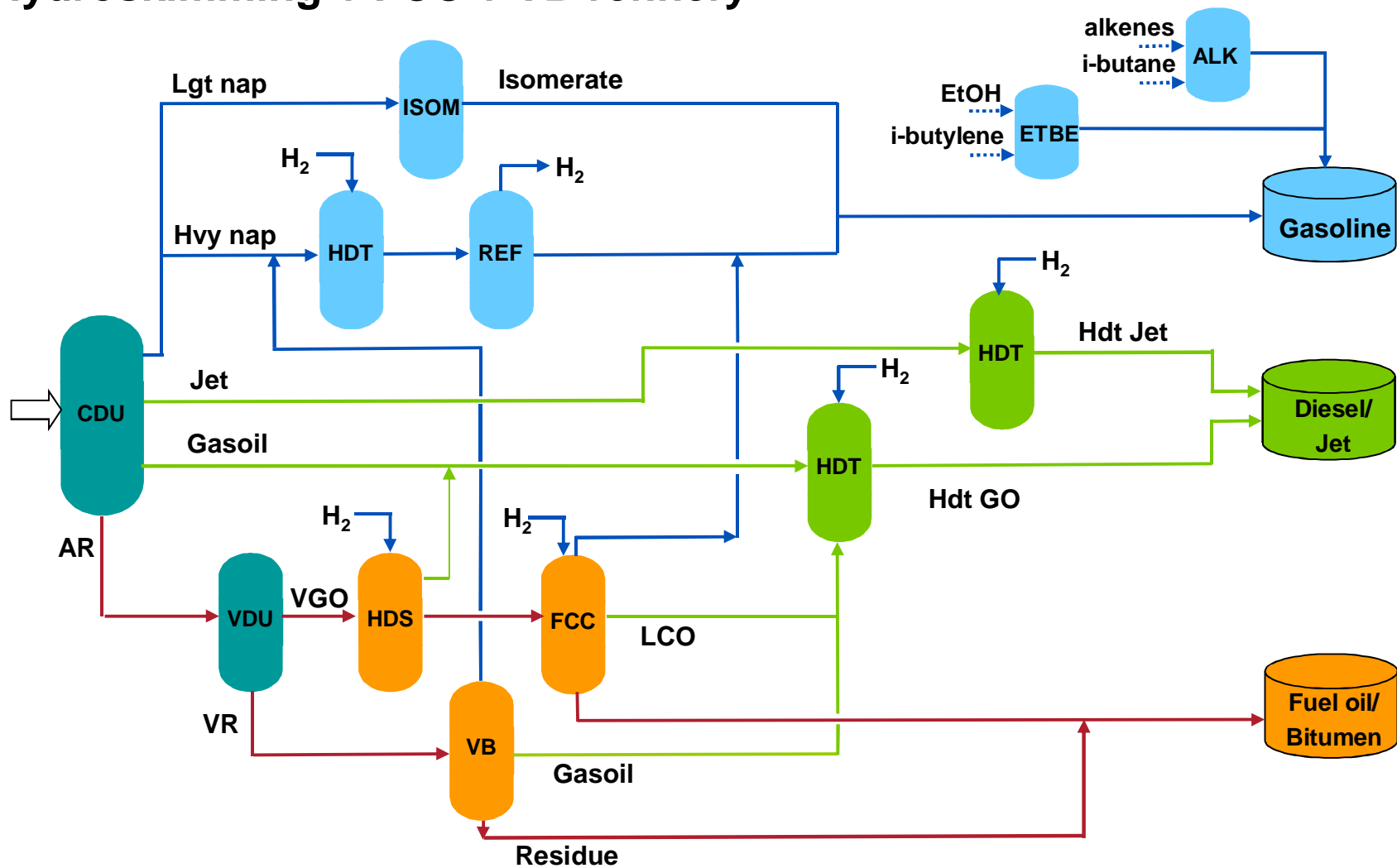
### u Hydroskimming + FCC refinery

	Hydroskimming			Hydroskimming + FCC		
	Crude A	Crude B	Crude C	Crude A	Crude B	Crude C
Products	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %
LPG	0,6	1,2	1,8	3,0	4,9	4,1
C3=	0,0	0,0	0	0,7	1,2	1,016726
Benzene rich cut	0,2	0,7	1,1	0,3	0,8	1,1
Virgin Naphtha	0,8	3,8	5,5	1,1	4,2	5,8
Mogas	3,7	10,9	16,3	13,4	26,1	26,2
<b>Sum gasoline</b>	<b>4,7</b>	<b>15,5</b>	<b>22,9</b>	<b>14,8</b>	<b>31,2</b>	<b>33,2</b>
JET	2,8	6,1	11,3	2,8	6,1	11,3
Diesel Fuel	6,5	12,5	18,8	24,3	29,7	29,1
Heating Oil	1,3	4,8	3,4	1,0	1,4	1,2
<b>Sum Middle Distillates</b>	<b>10,5</b>	<b>23,4</b>	<b>33,5</b>	<b>28,1</b>	<b>37,2</b>	<b>41,6</b>
Fuel Oil 1%	1,2	4,5	3,0	0,2	0,3	0,2
LCO+FCCslurry	0,0	0,0	0,0	0,8	1,2	0,8
<b>Fuel Oil 3,5%</b>	<b>78,2</b>	<b>51,0</b>	<b>34,4</b>	<b>44,9</b>	<b>17,9</b>	<b>12,2</b>
Bitumen	4,1	2,7	1,8	2,4	0,9	0,6
Coke	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Sulphur	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,6
Sum product	99,4	98,5	97,7	95,3	95,6	94,4
loss + own cons.	0,6	1,5	2,3	4,7	4,4	5,6
crude oil ( USD/t)	504,0	544,0	580,0	504,0	544,0	580,0
<b>Gross margin ( USD/t)</b>	<b>-56,0</b>	<b>-11,0</b>	<b>11,0</b>	<b>23,0</b>	<b>83,0</b>	<b>67,0</b>

## Hydroskimming + HCK refinery



## Hydroskimming + FCC + VB refinery

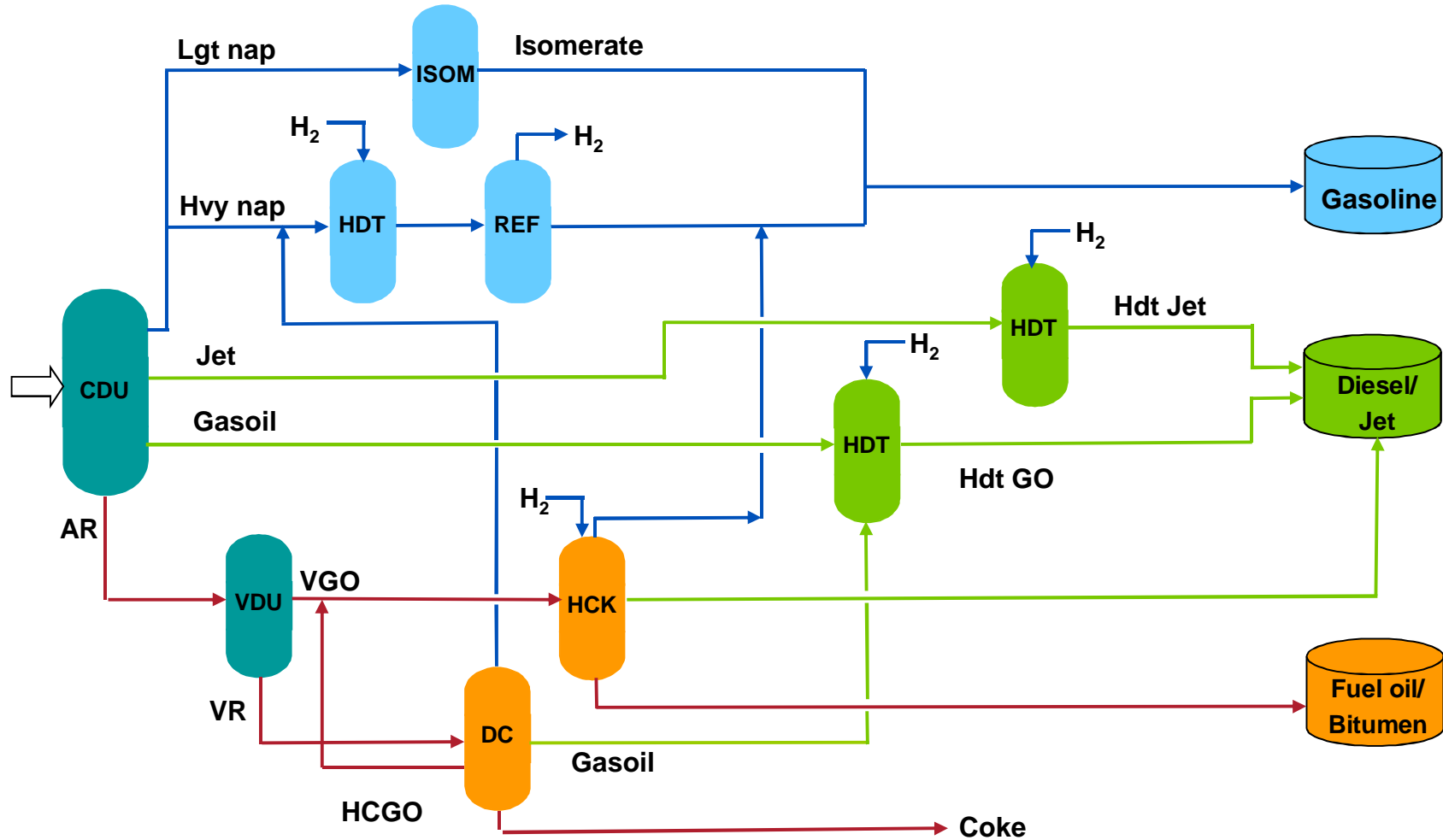








## Hydroskimming + HCK + DC refinery

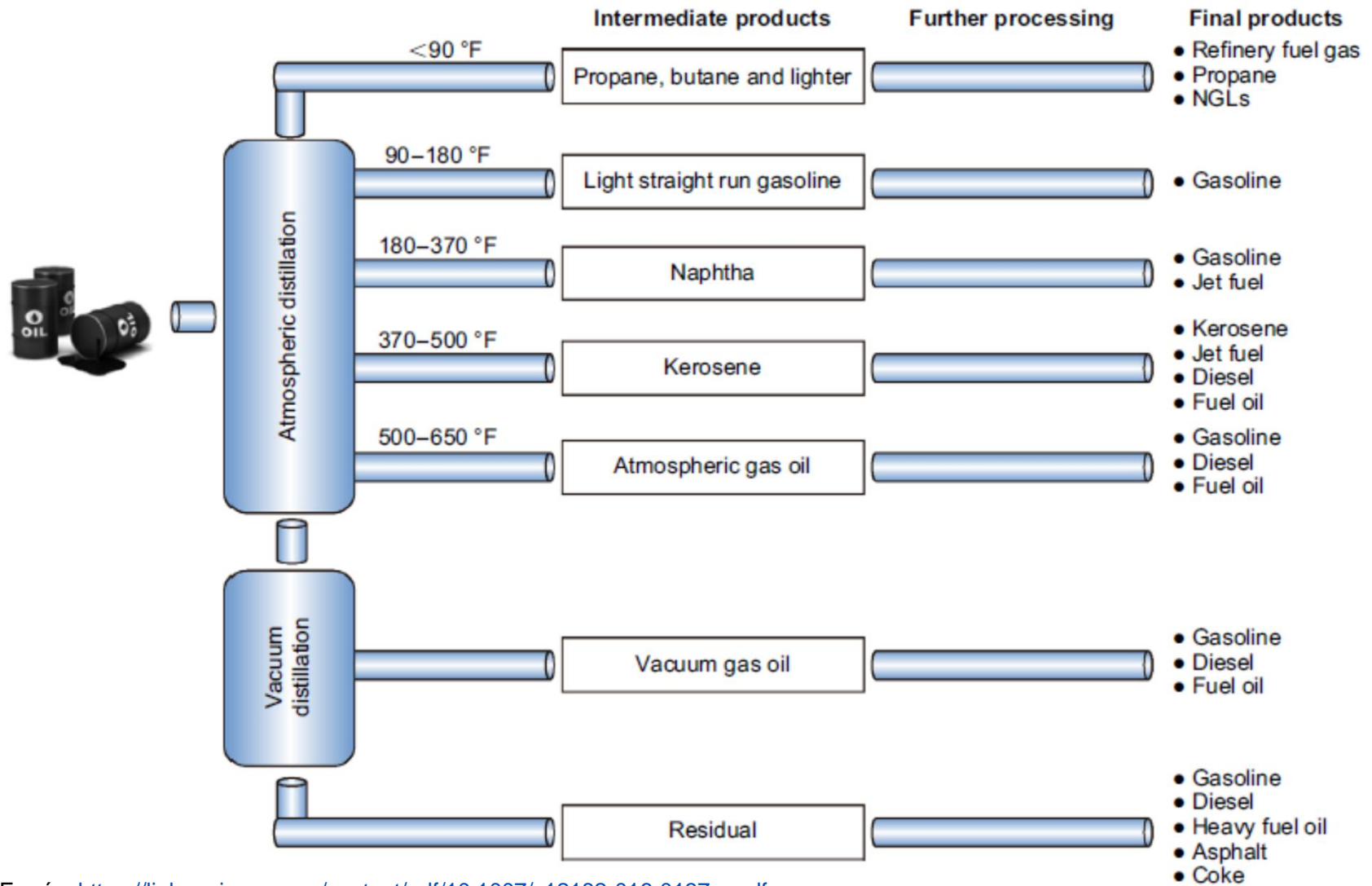


# Refinery configurations - X

## Hydroskimming + FCC + DC refinery

	Hydroskimming			Hydroskimming + FCC			Hydroskimming + FCC+ DC		
	Crude A	Crude B	Crude C	Crude A	Crude B	Crude C	Crude A	Crude B	Crude C
Products	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %	Yield, %
LPG	0,6	1,2	1,8	3,0	4,9	4,1	6,8	6,5	5,1
C3=	0,0	0,0	0	0,7	1,2	1,016726	1,7	1,6	1,3
Benzene rich cut	0,2	0,7	1,1	0,3	0,8	1,1	0,3	0,8	1,2
Virgin Naphtha	0,8	3,8	5,5	1,1	4,2	5,8	1,4	4,4	5,9
Mogas	3,7	10,9	16,3	13,4	26,1	26,2	21,1	29,2	28,3
<b>Sum gasoline</b>	<b>4,7</b>	<b>15,5</b>	<b>22,9</b>	<b>14,8</b>	<b>31,2</b>	<b>33,2</b>	<b>22,8</b>	<b>34,4</b>	<b>35,4</b>
JET	2,8	6,1	11,3	2,8	6,1	11,3	2,8	6,1	11,3
Diesel Fuel	6,5	12,5	18,8	24,3	29,7	29,1	38,7	35,4	33,0
Heating Oil	1,3	4,8	3,4	1,0	1,4	1,2	1,7	1,7	1,3
<b>Sum Middle Distillates</b>	<b>10,5</b>	<b>23,4</b>	<b>33,5</b>	<b>28,1</b>	<b>37,2</b>	<b>41,6</b>	<b>43,2</b>	<b>43,2</b>	<b>45,7</b>
Fuel Oil 1%	1,2	4,5	3,0	0,2	0,3	0,2	0,3	0,3	0,2
LCO+FCCslurry	0,0	0,0	0,0	0,8	1,2	0,8	1,4	1,5	1,0
<b>Fuel Oil 3,5%</b>	<b>78,2</b>	<b>51,0</b>	<b>34,4</b>	<b>44,9</b>	<b>17,9</b>	<b>12,2</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>	<b>0,0</b>
Bitumen	4,1	2,7	1,8	2,4	0,9	0,6	0,0	0,0	0,0
Coke	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	9,5	3,8	2,6
Sulphur	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	0,6	1,0	0,9	0,8
Sum product	99,4	98,5	97,7	95,3	95,6	94,4	86,6	92,1	92,0
loss + own cons.	0,6	1,5	2,3	4,7	4,4	5,6	13,4	7,9	8,0
crude oil ( USD/t)	504,0	544,0	580,0	504,0	544,0	580,0	504,0	544,0	580,0
<b>Gross margin ( USD/t)</b>	<b>-56,0</b>	<b>-11,0</b>	<b>11,0</b>	<b>23,0</b>	<b>83,0</b>	<b>67,0</b>	<b>49,0</b>	<b>94,0</b>	<b>74,0</b>

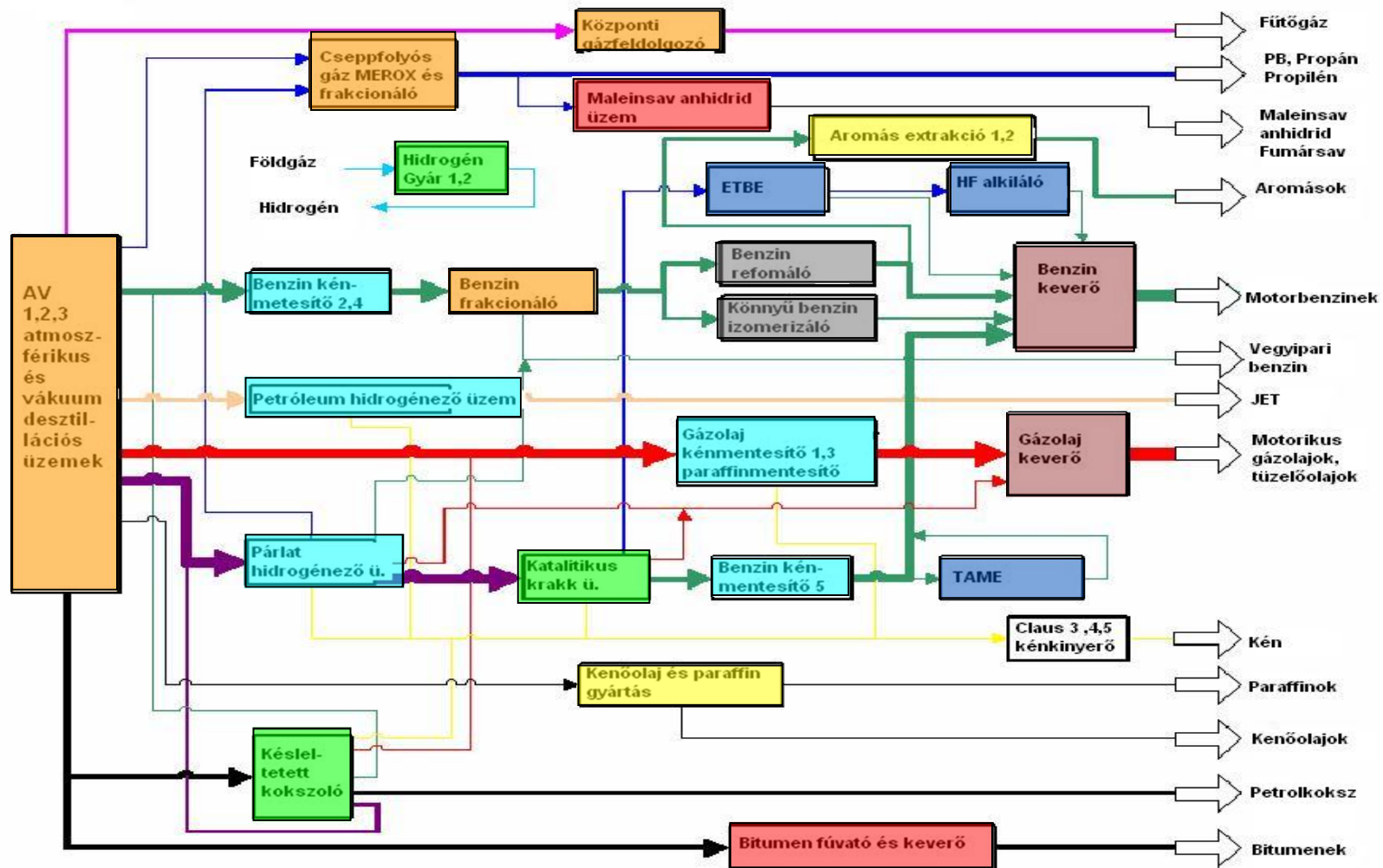
# Refinery products



Forrás: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12182-016-0137-y.pdf>



# Kőolajfinomító (DUFÍ\*)



Forrás: MOL

\*DUFÍ: Dunai finomító

## **Refinery Complexity Analysis: The Nelson Complexity Index**

- ⊃ The index was developed by Wilbur L. Nelson in the 1960s to quantify the relative cost of the components that make up a refinery.
- ⊃ The Nelson Complexity Index is a pure cost index. It provides a relative measure of refinery construction cost based upon the distillation and upgrading capacity a refinery has.
- ⊃ The Nelson index compares the costs of various upgrading units such as a catalytic cracker, or a reformer to the cost of a crude distillation unit.

# Nelson Complexity Index II

The OGJ (Oil and Gas Journal) every year makes research activity and publishes the „Worldwide Refining Survey and Complexity Analysis”.

## Generalized Refinery Complexity Indices

1998+ Spreadsheets

Refining Process	Generalized Complexity Index
Distillation Capacity	1
Vacuum Distillation	2
Thermal Processes	2.75
Coking	6
Catalytic Cracking	6
Catalytic Reforming	5
Catalytic Hydrocracking	6
Catalytic Hydrorefining	2.5
Catalytic Hydrotreating	2.5
Alkylation/Polemerization	10
Aromatics/Isomerization	15
Lubes	60
Asphalt	1.5
Hydrogen (Mcf)	1
Oxygenates (MTBE/TAME)	10

Hydrorefining and “treating” have been combined in latest spreadsheets.

$$NCI = \sum_{i=1}^N F_i * \frac{C_i}{C_{CDU}} \quad [5]$$

Where:

- $F_i$  is a complexity factor
- $C_i$  is a unit capacity
- $C_{CDU}$  is a capacity of crude distillation unit
- $N$  is a number of all units

## Calculation of the Nelson index, example

Unit Type	Base	Nelson Factor	Nelson Complexity
	Unit Size kbd		
CDU	100	1	1
VDU	60	2	1.2
FCC	50	6	3
Hydrocracker	30	6	1.8
Delayed Coker	20	6	1.2
Cat Reformer	30	5	1.5
Alkylation	10	10	1
Lubes	1	60	0.6
		<b>Total</b>	<b>11.3</b>

## Nelson index of Valero refineries

Refinery	Capacities (MBPD) <sup>(1)</sup>		Nelson Complexity Index
	Throughput	Crude	
Corpus Christi <sup>(2)</sup>	370	275	15.1
Houston	175	90	15.4
Meraux	135	125	9.7
Port Arthur	375	335	12.7
St. Charles	305	215	16.1
Texas City	260	225	11.1
Three Rivers	100	89	13.2
<b>U.S. Gulf Coast</b>	<b>1,720</b>	<b>1,354</b>	<b>13.4</b>
Ardmore	90	86	12.1
McKee	200	195	8.3
Memphis	195	180	7.9
<b>U.S. Mid-Continent</b>	<b>485</b>	<b>461</b>	<b>8.9</b>
Pembroke	270	210	10.1
Quebec City	235	230	7.7
<b>North Atlantic</b>	<b>505</b>	<b>440</b>	<b>8.8</b>
Benicia	170	145	16.1
Wilmington	135	85	15.8
<b>U.S. West Coast</b>	<b>305</b>	<b>230</b>	<b>16.0</b>
<b>Total</b>	<b>3,015</b>	<b>2,485</b>	<b>12.0*</b>

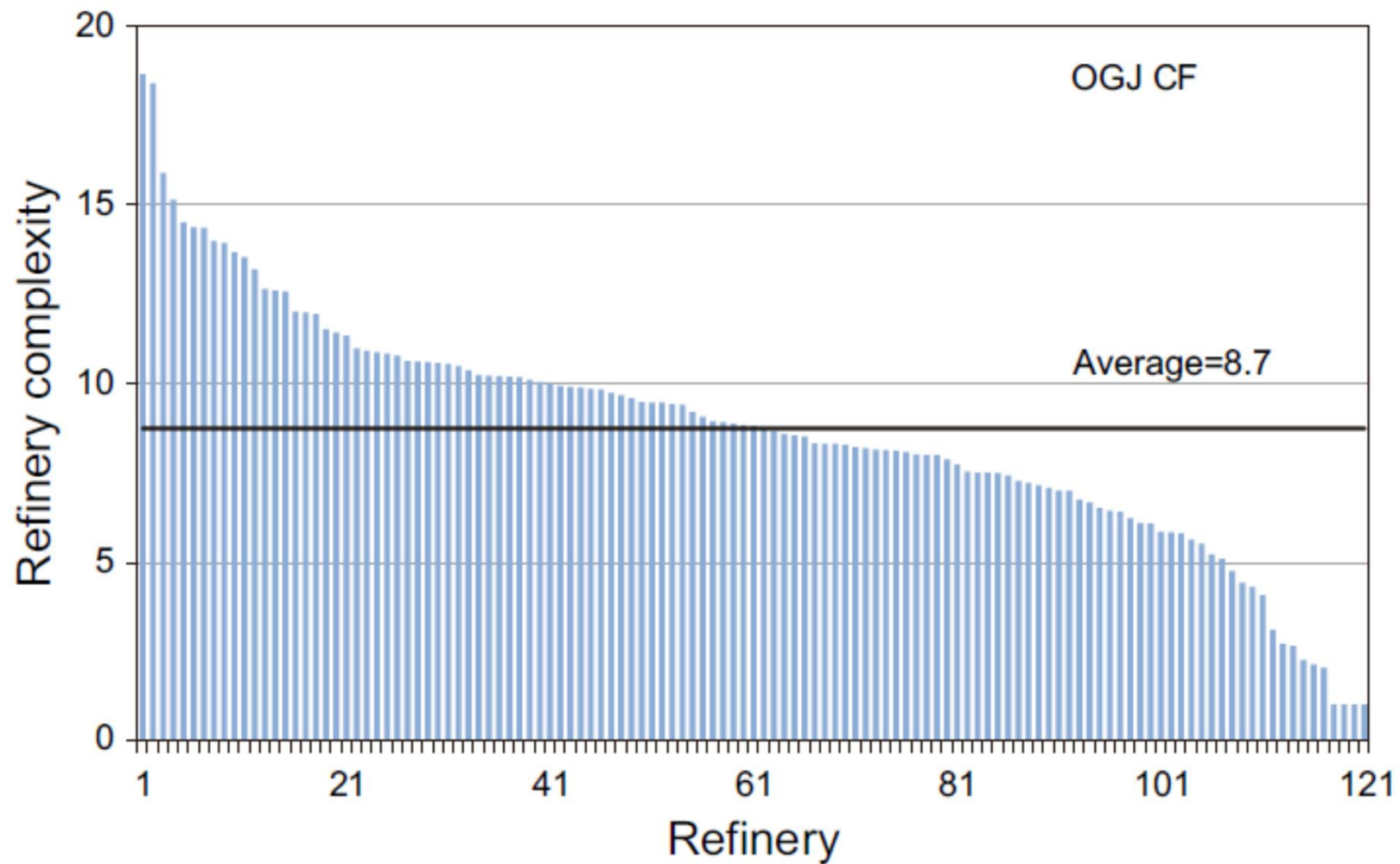
<sup>(1)</sup>Capacities and Nelson complexity indices as of Jan 1, 2016.

<sup>(2)</sup>Represents the combined capacities of two refineries—Corpus Christi East and Corpus Christi West. 45MBPD increase in throughput compared to 2014 is related to the 70MBPD Crude Unit commissioned in December of 2015, net of 25MBPD of displaced low sulfur atmospheric resid purchases.

\*Weighted average.

# Nelson Complexity Index III

## NCI of refineries world-wide



Forrás: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12182-016-0137-y.pdf>



# Nelson Complexity Index IV

**Table 9** Most complex US refineries circa 2014. *Source: OGJ (2014)*

Company	Location	Capacity, Mbpd	CI	Conversion capacity, %
Delek US Holdings Inc.	El Dorado, AR	80	18.7	76
Total SA	Port Arthur, TX	169	18.4	73
Calumet Lubricants Co.	Princeton, LA	10	15.9	80
National Cooperative Refining Assoc.	McPherson, KS	85	15.1	94
Phillips 66	Los Angeles, CA	139	14.5	85
Shell Oil Products, USA	Martinez, CA	145	14.4	105
Valero Energy Corp.	Corpus Christi, TX	205	14.4	77
Chevron Corp.	Richmond, CA	257	14.0	90

1998 OGJ complexity factors used in the complexity index calculation

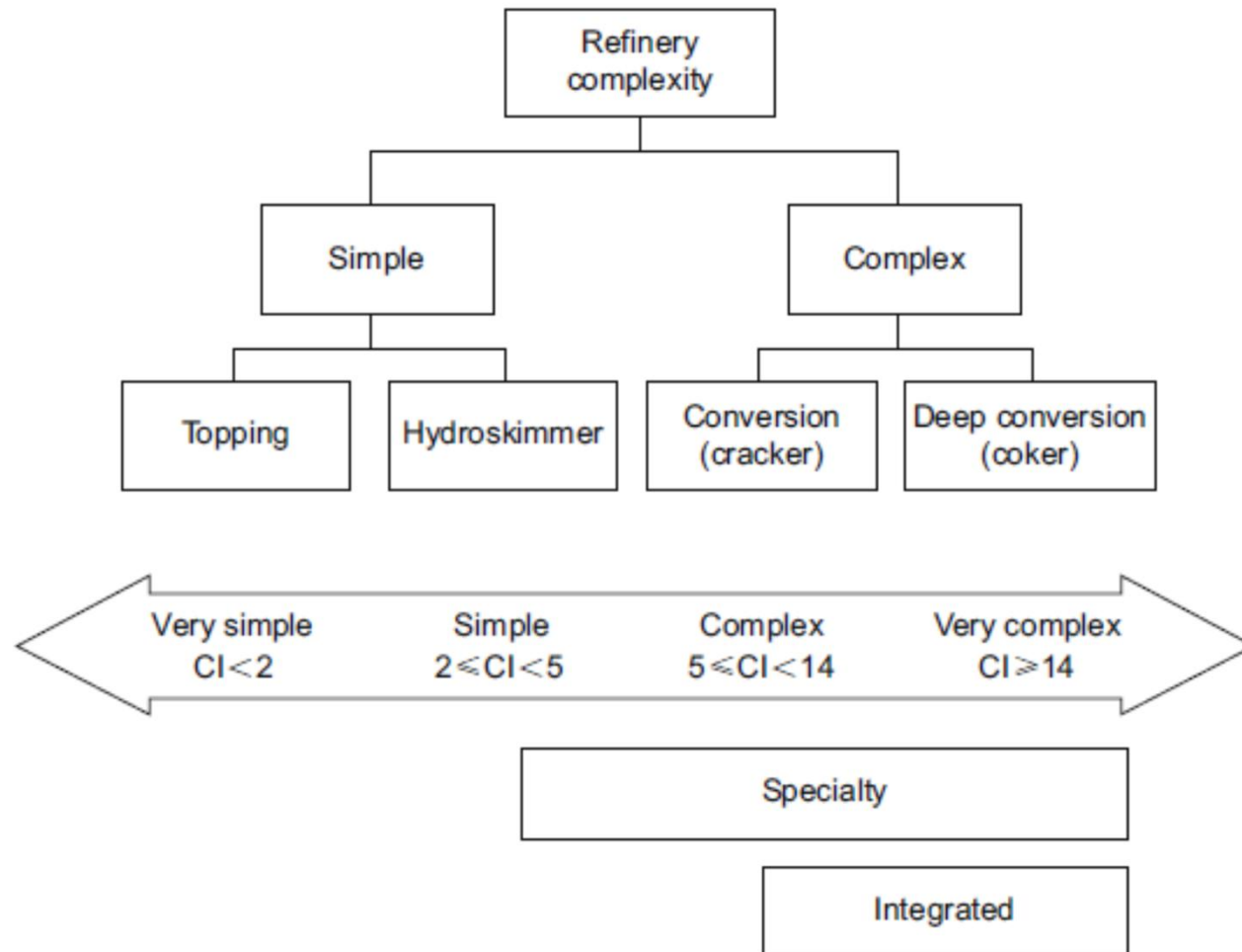
**Table 10** World's largest refineries circa 2014. *Source: OGJ (2014)*

Rank	Company	Location	Capacity, Mbpd	CI	Conversion capacity, %
1	Paraguana Refining Center	Cardon/Judibana, Falcon, Venezuela	940	6.3	33
2	SK Innovation	Ulsan, South Korea	840	7.2	23
3	GS Caltex Corp.	Yeosu, South Korea	785	7.4	38
4	S-Oil Corp.	Onsan, South Korea	669	7.7	29
5	Reliance Industries Ltd.	Jamnagar, India	660	3.3	39
6	ExxonMobil Refining & Supply Co.	Jurong/Pulau Ayer Chawan, Singapore	593	5.3	10
7	Reliance Petroleum Ltd.	Jamnagar, India	580	6.7	54
8	ExxonMobil Refining & Supply Co.	Baytown, Texas	561	10.2	57
9	Saudi Arabian Oil Co.	Ras Tanura, Saudi Arabia	550	3.2	9
10	Formosa Petrochemical Co.	Mailiao, Taiwan	540	7.0	42

1998 OGJ complexity factors used in the complexity index calculation



# Nelson Complexity Index V





# Crude Oil Assay II

## Brent blend, U.K. North Sea marker crude, assayed

Anne K. Rhodes, Refining/Petrochemical Editor

World marker crude Brent blend was assayed in August 1994. The price of this 38° API, 0.84 wt % sulfur from the U.K. North Sea is used to determine the prices of many other world crudes.

The assay was supplied by Enterprise Oil plc, London. Brent's distillation curve is shown in Fig. 1.

Brent's qualities have changed since an assay of the crude was last published in the Journal, at which time its stream recently had been commingled with Midian blend (July 8, 1991, p. 46). API gravity has increased by only 0.5° and sulfur content, by 0.05 wt %, but the crude's pour point has decreased from -12° C. to -42° C.

Brent blend comprises Don, North and South Corran, Ten, Eider, Dunlin, Dipsey, Morichison, Thistle, Deverran, Don, Hutton, K.W., Hutten, Ninian, Heather, Magoner, North Ailsay, Lyell, Staffa, and Southaypey fields. Lyell, Staffa, and Southaypey use some of Ninian's spare processing capacity. These fields have been added to the blend since an assay was last published. Oil from Shell-Eso's Pelagos field is scheduled to be added to the stream at the Comoros Alpha platform beginning in late 1995. And as of last November, Total expected to bring its Dauchies field on line via the Ahyon

North platform by the end of the year (OGJ, Nov. 14, 1994, p. 31).

Some say Brent's future as a world marker crude is in jeopardy, as Brent fields are in decline and BP's lease at the Sullom Voe terminal, in the Shetland Islands, north of Scotland, expires in the year 2000. In fact, Shell Exploration & Production has begun a program to redevelop Brent for gas production, although this will recover additional crude as well.

According to OGJ & Gas Journal records, Brent production in 1994 averaged about 655,000 bbl. That rate has been projected to decline to anywhere from

450,000 bbl to as low as 300,000 bbl over the next 4-5 years, as the fields that feed the Ninian and Brent systems decline.

BP's Fetisovsk field is set to be the first producer West of the Shetland Islands. In a recent test, a Fetisovsk well flowed 17,000 bbl of waxy, 26° API oil for some 6 weeks (OGJ, Oct. 31, 1994, p. 26). Fetisovsk will be produced using a floating storage, production, and offloading unit beginning in late 1995 or early 1996.

If the volume from such "West of Shetlands" developments becomes sufficient, the streams may be transported to Sullom Voe via

pipelines in the longer term. This may breathe new life into the aging Brent system.

### Brent Blend U.K. North Sea

Whole crude  
Density @ 15° C., kg/l: 0.8334  
Gravity, °API: 38.3  
Sulfur, wt %: 0.84  
Visc. @ 20° C., cSt: 6.07  
Visc. @ 50° C., cSt: 14.67  
Pour point, °C.: -42  
Acidity, mg KOH/g: 0.30  
Micro carbon residue, wt %: 2.23  
Asphaltenes, wt %: 0.45  
VFA, ppm: 63  
H<sub>2</sub>O, wt %: <0.0001  
Salt content (as NaCl), wt %: 0.015  
Water content, wt %: 0.18

Light ends (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)  
Yield, wt %: 5.87

Range, °C.: 0-100  
Yield, vol %: 22.3  
Yield, wt %: 10.3  
Density @ 15° C., kg/l: 0.6924  
Sulfur, wt %: 0.0006  
Mercaptan S, ppm: 31  
Paraffins, wt %: 42.8  
Naphthalenes, wt %: 11.9  
Aromatics, wt %: 5.3  
n-Paraffins, wt %: 30.9

Range, °C.: 95-175  
Yield, vol %: 38.7  
Yield, wt %: 25.4  
Density @ 15° C., kg/l: 0.7685  
Sulfur, wt %: 0.0012  
Mercaptan S, ppm: 14  
Paraffins, wt %: 44.9  
Naphthalenes, wt %: 16.7  
Aromatics, wt %: 15.4  
n-Paraffins, wt %: 20.1



Nov. 1994 • OGJ & Gas Journal

Source: OGJ

### TECHNOLOGY

Range, °C.: 0-150  
Yield, vol %: 23.8  
Yield, wt %: 20.8  
Density @ 15° C., kg/l: 0.7279  
Sulfur, wt %: 0.0007  
Mercaptan S, ppm: 21  
Paraffins, wt %: 65.5  
Naphthalenes, wt %: 23.6  
Aromatics, wt %: 10.9  
n-Paraffins, wt %: 25.9

Range, °C.: 150-220  
Yield, vol %: 13.9  
Yield, wt %: 12.5  
Density @ 15° C., kg/l: 0.8001  
Sulfur, wt %: 0.0048  
Mercaptan S, ppm: 42  
Visc. @ 40° C., cSt: 1.235  
Visc. @ 60° C., cSt: 0.9426  
Acidity, mg KOH/g: 0.056  
Stroke pt., mm: 22  
Poncor pt., °C.: -41.5  
Aniline pt., °C.: 55.0  
Cetane index: 26.6

Range, °C.: 220-300  
Yield, vol %: 22.2  
Yield, wt %: 22.5  
Density @ 15° C., kg/l: 0.8661  
Sulfur, wt %: 0.24  
Visc. @ 50° C., cSt: 2.831  
Visc. @ 100° C., cSt: 1.339  
Cloud pt., °C.: -9  
Pour pt., °C.: -9  
Wax content, wt %: 6.2  
Total nitrogen, mg/kg: 107  
Acidity, mg KOH/g: 0.025  
Aniline pt., °C.: 70.6  
Cetane index: 51  
Color stability: Stable

Range, °C.: 300-375  
Yield, vol %: 3.8  
Yield, wt %: 4.0  
Density @ 15° C., kg/l: 0.8795  
Sulfur, wt %: 0.49  
Visc. @ 50° C., cSt: 2.407  
Visc. @ 100° C., cSt: 2.734  
Cloud pt., °C.: 19  
Pour pt., °C.: 15  
Wax content, wt %: 17.3  
Total nitrogen, mg/kg: 532

Aniline pt., °C.: 80.5  
Cetane index: 49.5  
Range, °C.: 375-550  
Yield, vol %: 20.7  
Yield, wt %: 22.5  
Density @ 15° C., kg/l: 0.9091  
Sulfur, wt %: 0.64  
Visc. @ 60° C., cSt: 26.23  
Visc. @ 80° C., cSt: 12.49  
Visc. @ 100° C., cSt: 7.711  
Wax content, wt %: 21.7  
Total nitrogen, mg/kg: 1,447  
Basic nitrogen, mg/kg: 304  
Acidity, mg KOH/g: 0.052  
Aniline pt., °C.: 90.5  
Refractive index @ 60° C.: 1.4884

Range, °C.: 550+  
Yield, vol %: 36.7  
Yield, wt %: 40.9

Density @ 15° C., kg/l: 0.9285  
Sulfur, wt %: 0.86  
Visc. @ 50° C., cSt: 126.8  
Visc. @ 60° C., cSt: 77.36  
Visc. @ 80° C., cSt: 31.47  
Visc. @ 100° C., cSt: 16.80  
Visc. @ 120° C., cSt: 9.57  
Visc. @ 150° C., cSt: 5.57  
Pour pt., °C.: 26  
Wax content, wt %: 14.4  
Total nitrogen, mg/kg: 2,667  
Acidity, mg KOH/g: 0.19  
Micro carbon residue, wt %: 5.0  
Asphaltenes, wt %: 0.15  
VFA, ppm: 121  
Xylene equivalent, vol %: 5-50

Range, °C.: 550+  
Yield, vol %: 12.2  
Yield, wt %: 14.4  
Density @ 15° C., kg/l: 0.9076  
Sulfur, wt %: 1.21

Visc. @ 80° C., cSt: 97.4  
Visc. @ 100° C., cSt: 30.1  
Visc. @ 120° C., cSt: 12.9  
Visc. @ 150° C., cSt: 4.9  
Penetration @ 25° C.: >40  
Softening pt., °C.: 31.8  
Total nitrogen, mg/kg: 1,200  
Micro carbon residue, wt %: 15.0  
Asphaltenes, wt %: 2.05  
VFA, ppm: 250  
Xylene equivalent, vol %: 5

Dewaxed oil  
Density @ 15° C.: 0.9164  
Visc. @ 40° C., cSt: 106.2  
Visc. @ 60° C., cSt: 37.57  
Visc. @ 100° C., cSt: 0.539  
Viscosity index: 54  
Pour pt., °C.: -18  
\*Encapsulated  
\*Sample contained sediments

## NELSON-FARRAR COST INDEXES

### Refinery construction (1946 Basis)

(Explained on p. 145 of the issue of Dec. 20, 1993)

	1962	1976	1981	1982	1990	Sept. 1993	Aug. 1994	Sept. 1994
Pumps, compressors, etc.	202.5	536.6	1,177.0	1,216.6	1,254.6	1,204.9	1,286.1	1,205.1
Electrical machinery	180.5	287.2	548.1	550.4	555.5	526.3	561.3	559.3
Internal-comb. engines	183.4	348.5	754.4	809.2	820.6	822.6	842.0	841.0
Instruments	214.6	456.4	844.7	865.5	875.5	881.7	882.1	885.3
Heat exchangers	182.6	476.5	772.6	746.5	754.1	835.4	881.8	889.0
Wax crak. storage	198.6	423.8	807.5	837.6	842.8	842.2	820.7	811.5
Materials component	305.9	445.2	850.3	824.6	846.7	860.7	875.0	880.1
Labor component	288.6	722.4	1,633.3	1,578.2	1,620.2	1,637.7	1,673.0	1,682.2
Refinery (Inflation) index	237.6	615.7	1,282.9	1,277.3	1,315.8	1,325.7	1,366.0	1,360.2

### Refinery operating (1956 Basis)

(Explained on p. 143 of the issue of Dec. 30, 1993)

	1962	1976	1981	1982	1990	Sept. 1993	Aug. 1994	Sept. 1994
Fuel cost	100.0	384.5	443.8	425.9	431.5	398.3	508.0	497.0
Labor cost	89.9	145.5	360.8	281.1	288.2	280.8	250.3	250.3
Wages	123.0	314.3	787.4	824.9	868.0	870.6	854.9	870.1
Productivity	121.0	216.1	280.6	295.8	302.4	307.7	333.5	308.0
Invest., maint., etc.	121.7	252.6	511.4	619.2	524.3	528.5	542.4	544.4
Chemical costs	96.7	185.2	268.3	278.9	270.2	258.0	276.4	273.1
Operating indexes	103.7	209.2	392.8	353.3	364.3	395.6	431.3	418.0
Process units*	105.6	207.1	418.6	415.1	416.0	408.5	444.7	446.0

### OGJ REPRINTS

Reprints of any article or advertisement appearing in OJ & Gas Journal may be purchased by contacting Jane Bazzani, Reprint Dept., PennWell Publishing Co., Box 1200, Tulsa, OK 74122, 1-800-371-4463 or 918-832-3151, ext. 375. Minimum: 100 black-and-white copies; 500 four-color copies.

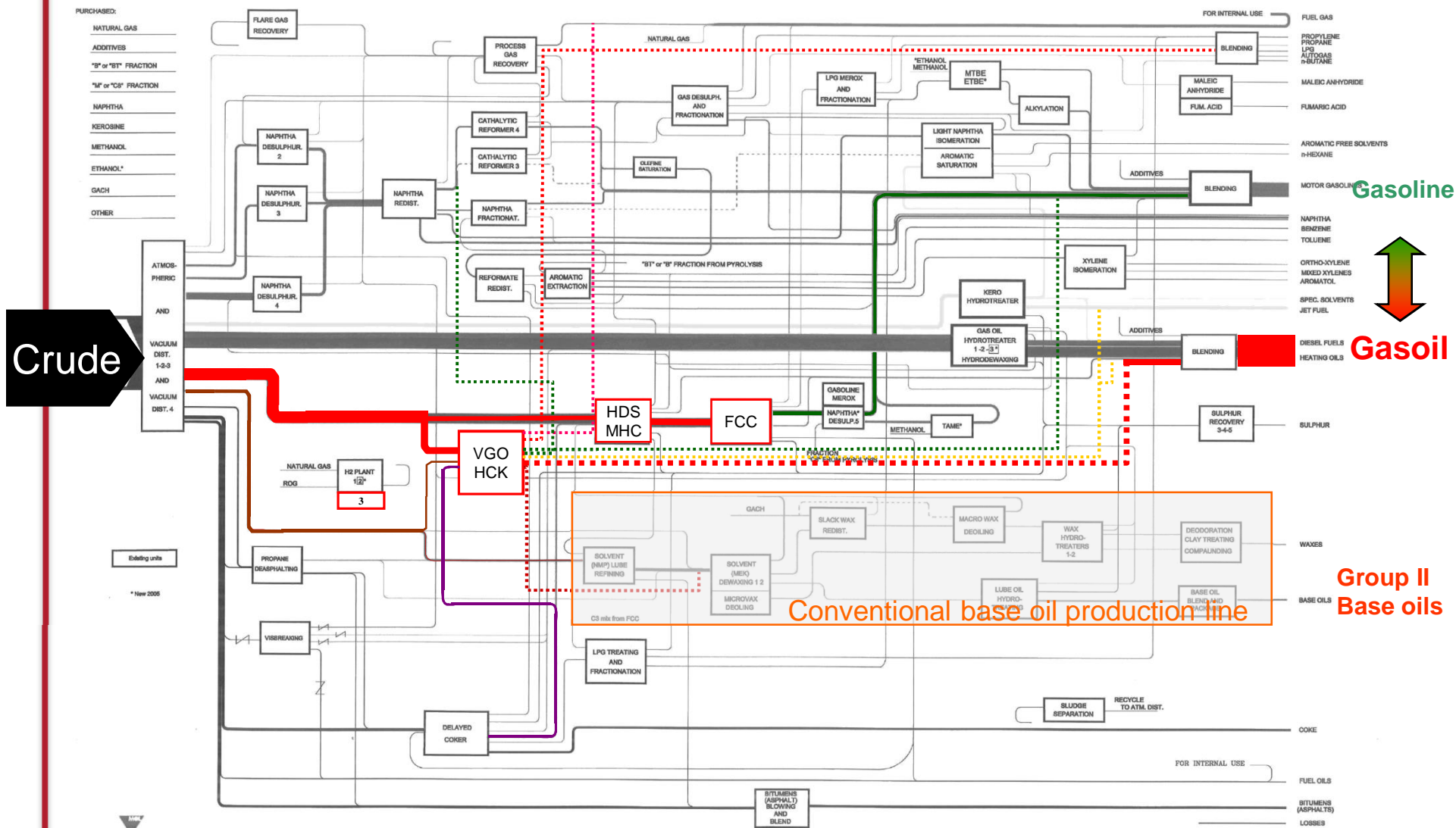
\*Add separate indexes for chemicals, if any are used. See current Quarterly Cost Indexing, last issue, months of January, April, July, and October.

These indexes are published in the first issue of each month. They are compiled by Gerald L. Foran, Journal Contributing Editor.

Indexes of selected individual items of equipment and materials are also published on the Cost Indexing page in the first issue of the months of January, April, July, and October.

# Deleted project: Integration of Hydrocracking Unit

## MOL RT DANUBE REFINERY PROCESSING SCHEME



# u Szénhidrogénipari technológia

## Segédüzemek

**Dr. Holló András, Szalmásné Dr. Pécsvári Gabriella**

BME

Budapest

2018. 10. 24.

**A dokumentum nem sokszorosítható, osztható meg a szerzők írásos engedélye nélkül!**

## Bitumen gyártás

Alapanya: vákuumdesztilláció maradéka

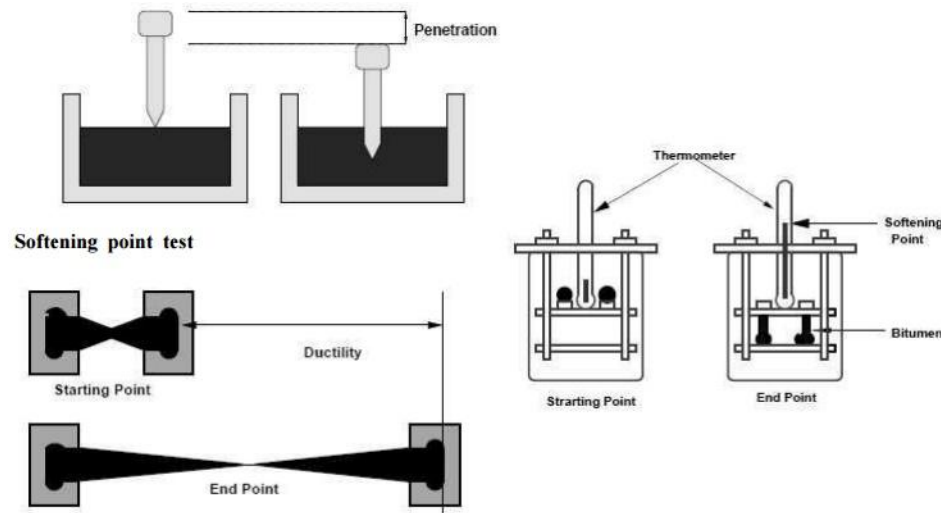
Tulajdonságait meghatározó vegyületcsaládok:

- u Aszfaltének - bitumenek vázát alkotják (hőérzékenység)
- u Gyantás anyagok (rugalmasság, tapadó képesség)
- u Olajos részek (aromás/ paraffinos)

Bitumenek jellemzése:

u **Lágyuláspont**

u **Penetráció**





## Bitumen gyártás

A bitumengyártás feladata **gudronból** különböző minőségű bitumenek előállítása. Két fő folyamatban történhet:

1. Enyhe oxidáció levegő átfúvatásával (hőmérséklet: 280-290 °C

- Fúvatási hőmérséklet:
  - Magasabb hőmérséklet – építési bitumen gyártás.
  - Alacsonyabb hőmérséklet – útépitési bitumen gyártás.
- A fúvatás időtartama (tartózkodási idő):
  - Növelésével alacsonyabb hőmérsékleten azonos hatás érhető el.
- Fúvató levegő mennyisége

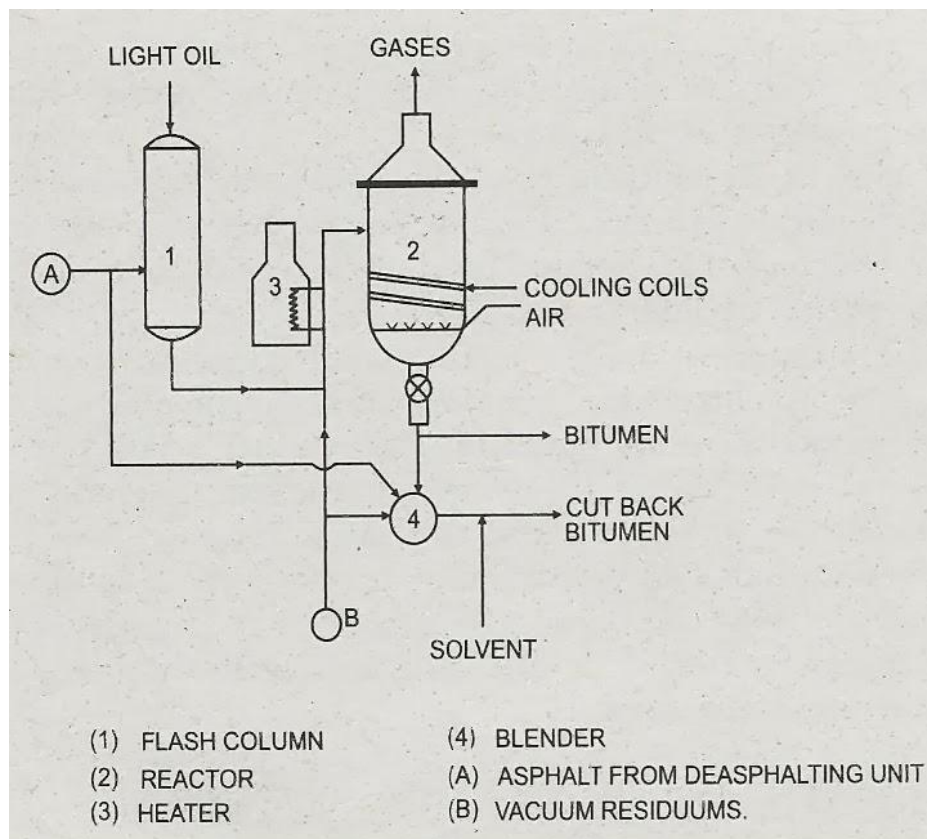
2. Speciális adalékokkal (polimerekkel) történő modifikálás kolloid malom segítségével

- Speciális bitumenek előállítása:
  - Útépités
  - Zsindely lemez gyártás
  - Szigetelő lemez gyártás
- **Modifikálás:**
  - **Speciális adalékokkal (polimerek) való keverés.**
  - **Tulajdonságok beállítása**



## Nem üzemanyag célú termékek

### Bitumen fúvatás folyamata



### Bitumen modifikálás



# Innováció: technológia Pannon Egyetem és a MOL közös fejleszté

Használt gumiabroncs



Gumiőrlemény



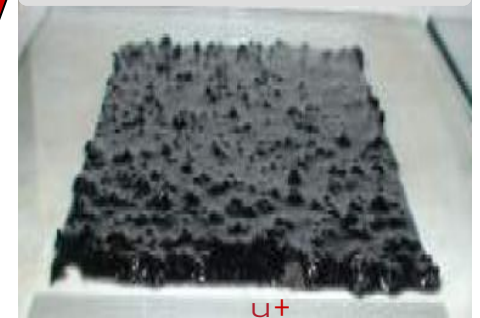
u+

Bitumen



## Gumibitumenek

Gumibitumen



u+

Ásványi anyag



Gumibitumen:  
bitumen és hulladék  
gumiabroncsokból  
származó  
gumiőrlemény,  
esetleg további  
adalékanyagok  
felhasználásával  
előállított útépitési  
kötőanyag (Asphalt  
Rubber Binder,  
ASTM D 6114)



Normál bitumennel  
épített út

Gumibitumennel  
épített út

13 év használat után.....

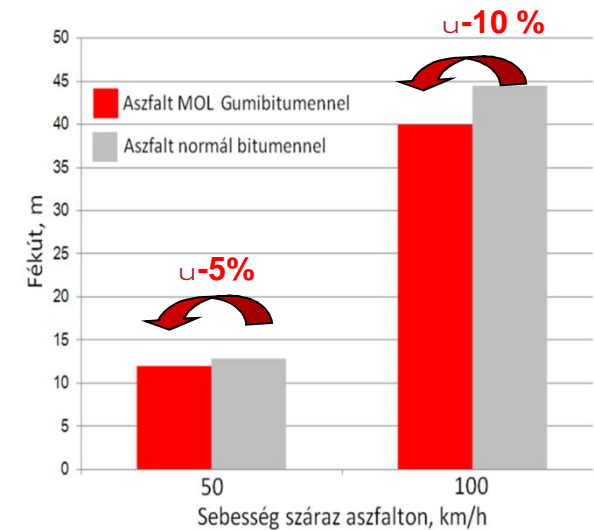
# Gumibitumen

**Ötlet:** elhasznált autógumiból készült gumiőrlemény bekeverése az útépítő bitumenbe

## Előnyei:

- u hosszabb élettartam, kisebb fenntartási költség
- u kedvezőbb felhasználási tulajdonságok (nagyobb terhelhetőség, jobb fáradási tulajdonságok kevésbé repedezik)
- u jobb tapadás, csökken a kátyúk kialakulása
- u kisebb menetzaj kisebb féktávolság

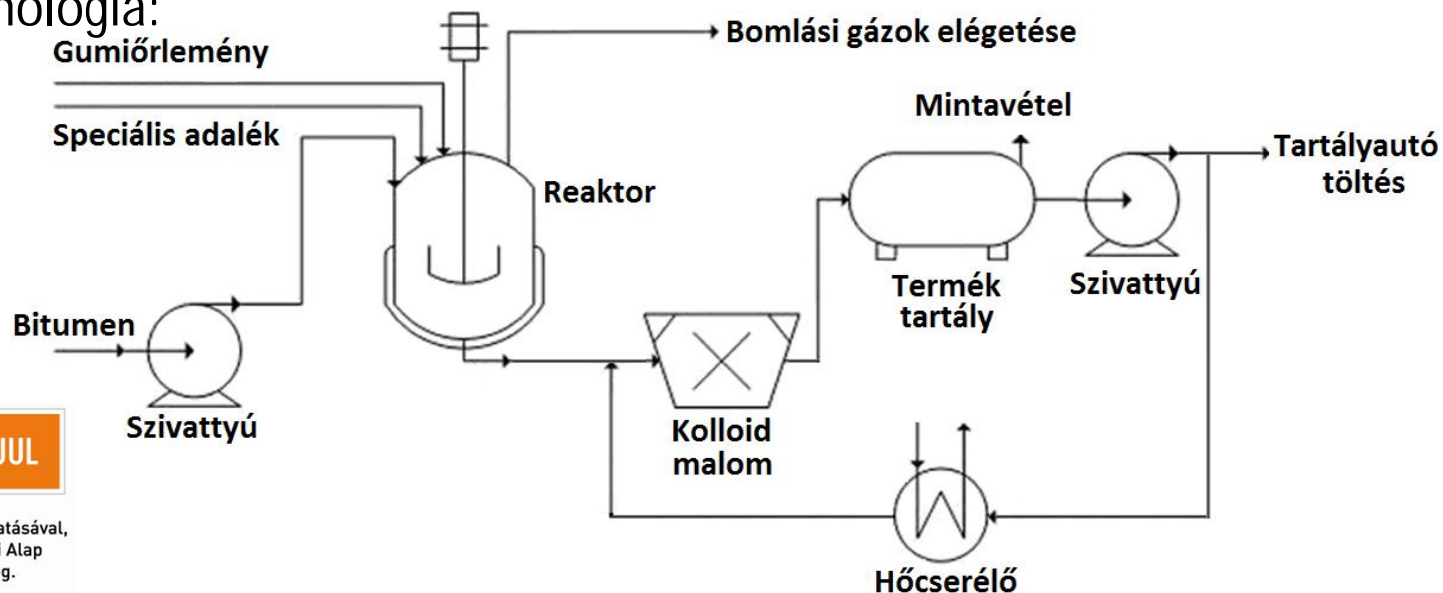
MAGYARORSZÁGON, ÚJ NYOMVONALON ELŐSZÖR  
VILLÁNYBAN ÉPÜLT TELJES GUMIBITUMENES  
ASZFALTBURKOLAT





# Új típusú gumibitumen termék a MOL-tól

- A beruházás költsége: 420 M Ft, ebből GOP támogatás: 128 M Ft
- A gyártástechnológia:

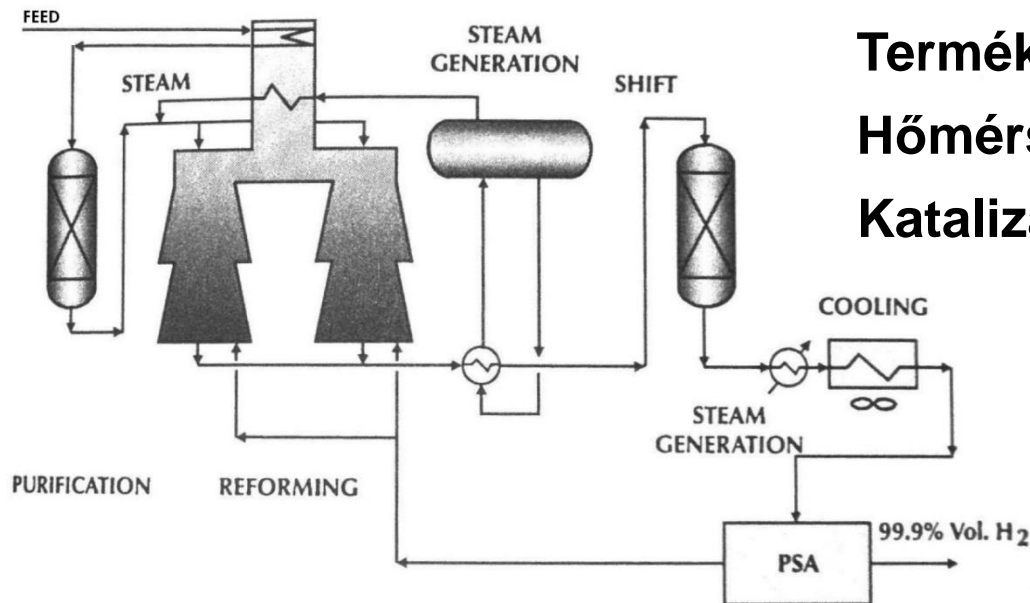


A projekt az Európai Unió támogatásával,  
az Európai Regionális Fejlesztési Alap  
társfinanszírozásával valósul meg.

- Kapacitás: 5000 t/év gumibitumen
- Ehhez kb. 750 tonna, gumiabroncsból előállított gumiőrlemény szükséges (kb. 125 ezer db elhasznált személygépkocsi gumiabroncsból állítható elő)
- Az 5000 t gumibitumen mennyiség Budapest - Zamárdi közötti (120 km) útszakasz 6 m széles, 5 cm vastag kopórétegének építéséhez elegendő.

### Hidrogén gyártás

Metán vízgőzös reformálásával



**Feladata:** Hidrogén előállítása a hidrogénező, hidrokrakkoló, kénmentesítő üzemek részére

**Alapanyag:** metán + víz

**Termék:** hidrogén (99,9 % tisztaságú)

**Hőmérséklet:** 800 – 850°C

**Katalizátor:** Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



**Hidrogén források a finomítóknban:**

- Benzinreformálás,
- Vegyipari alapanyag vízgőzös pirolízise (petrolkémia),
- Hidrogéngyár (pl. metán vízgőzös reformálása).

## A gőzreformálás alapjai

### Metánreformálás

egyszerű sztöchiometria

shift reakció gyorsan, párhuzamosan játszódik le

a teljes folyamat erőteljesen endoterm hőszínezetű

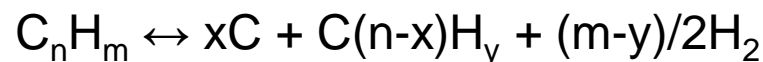
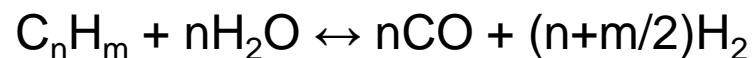


### Nehezebb szénhidrogének reformálása

a sztöchiometria a szénhirogéntől függ

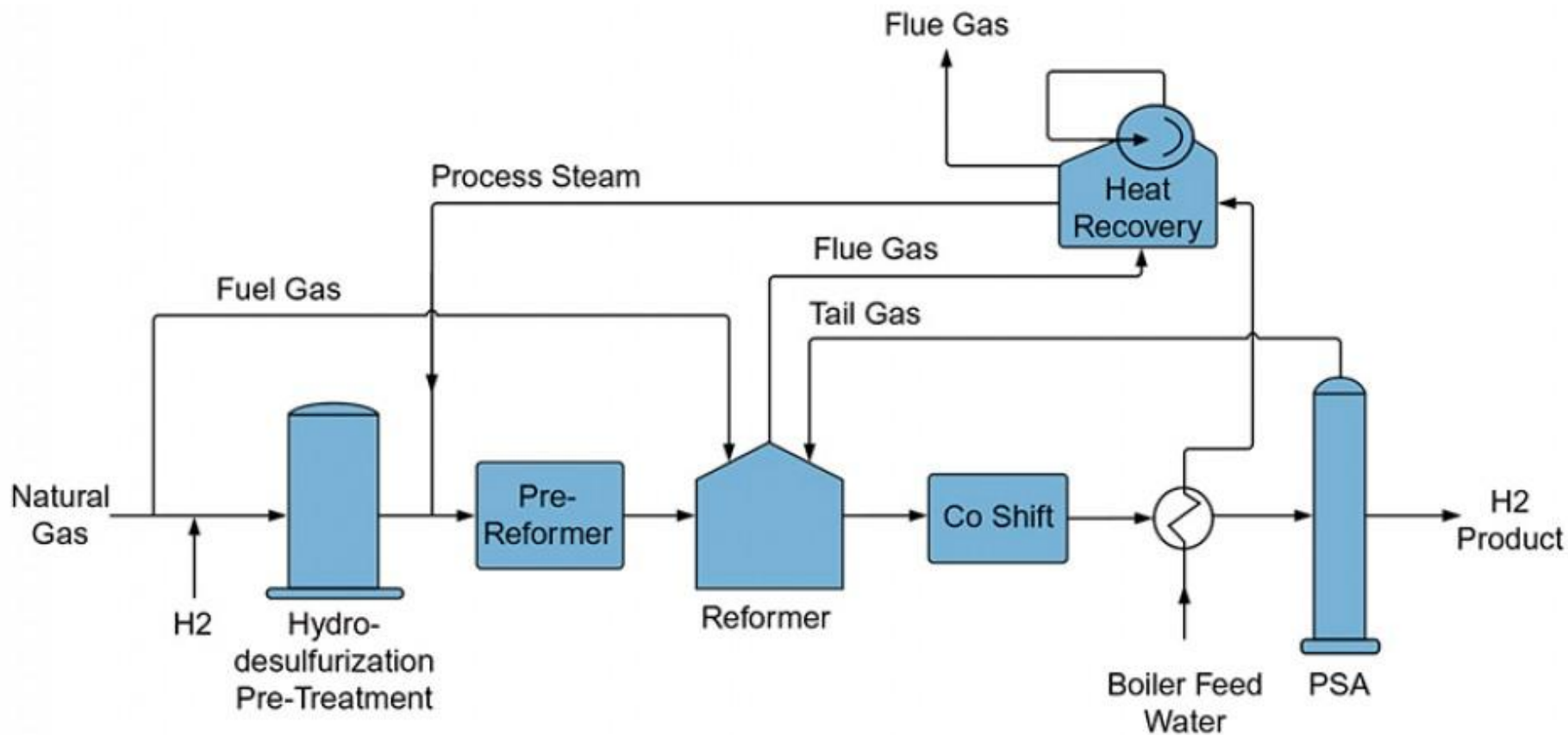
krakkolódás léphet fel melléreakcióként

a folyamat endoterm



## Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás II

### Hidrogéngyártás blokkjának sémája

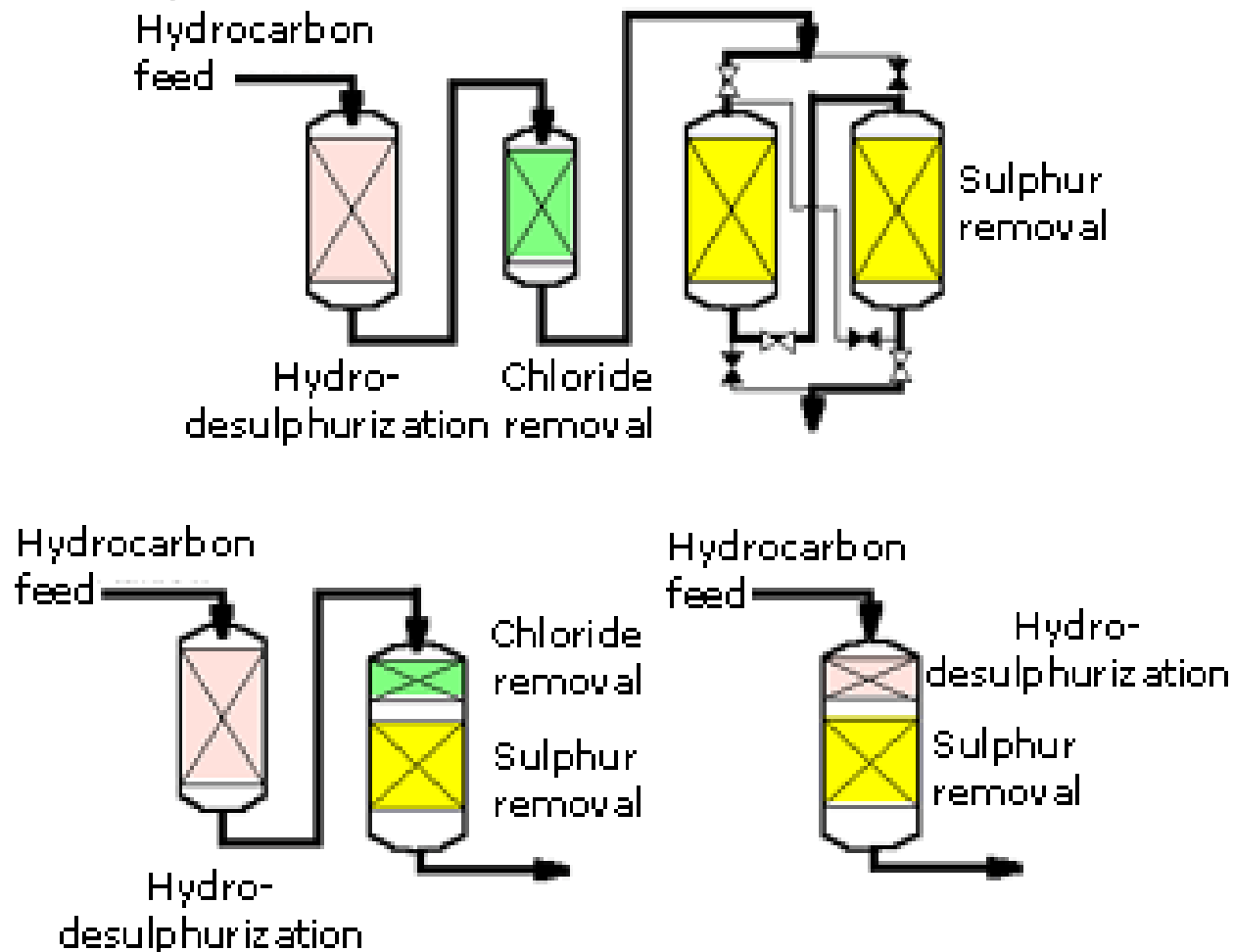


Forrás: <https://www.engineering-airliquide.com/smr-x-zero-steam-hydrogen-production>



## Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás III

### Alapanyag előkezelés



## **u Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás IV**

**A kéntelenítő üzemrész célja a földgáz alapanyagban lévő kénvegyületek és klór eltávolítása a reformáló katalizátorok deaktiválásának, illetve mérgeződésének megelőzésére.**

**Az összes szerves szulfid/klorid vegyület hidrogén-szulfiddá ( $\text{H}_2\text{S}$ ) és sósavvá ( $\text{HCl}$ ) és a megfelelő szénhidrogénekké alakul hidrogénfogyasztás mellett.**

**Katalizátorok:**

- u Kénmentesítés Co/Mo**
- u  $\text{H}_2\text{S}$  és klorid eltávolítás ZnO / CaO**

## Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás V

### Ipari katalizátorok:

Előreformálás  $\text{NiO} / \text{MgAl}_2\text{O}_4$

Gőzreformálás  $\text{NiO}$

Shift reakciók  $\text{Fe/Cr}$  vagy  $\text{Cu/Cr}$

Ni: Robosztus, nagy aktivitású, kevésbé érzékeny a potenciális katalizátormérgekre legelterjedtebb

### Katalizátor hordozó:

Követelmények: igen jó hőállóság, nyomástűrés, savas centrumok nem megengedettek a krakkolódás miatt

$\alpha$ -alumínium-oxid, kalcium-alumínium-oxid, magnézium-alumínium-oxid

# Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás VI

## Adiabatikus előreformálás

Az előreformáló fő célja az összes magasabb szénhidrogént teljesen elreagáltatni egy időben a metán reformálással. Az előreformáló bevonása számos előnnyel jár:

- u Nincs szükség speciális, nehéz szénhidrogéneket is konvertáló katalizátort betölteni a csöves reformálóba
- u Kisebb gőz/szén arány melletti üzemeltetés válik lehetővé
- u Meghosszabbodott reformáló katalizátor élettartam, mivel az előreformáló katalizátor a kén elleni védelemként is szolgál.

tipikus üzemeltetési hőmérséklete 400-520°C Az előreformálóba való belépés előtt a kéntelenített alapanyagot (földgáz/hidrogén keverék) keverjük nagy nyomású gőzzel (45 barg, 450 °C).

## Reformáló üzembrész

A reformáló üzembrészben a szénhidrogén alapanyagot konvertáljuk olyan szintézis gázzá, ami főleg hidrogénből, szénmonoxidból és széndioxidból, illetve kisebb mennyiségű el nem reagált metánból áll.

- u hőmérséklet (800 – 890 °C)
- u nyomás (25 - 30 barg)
- u gőz- szén arány (2 - 4.5) .
- u A reformálóban a nettó reakció mindig endoterm.

## ***Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás VII***

### **Shift üzemrész**

- u A shift üzemrészben a szénmonoxidot alakítjuk át széndioxiddá
- u A Shift katalizátorok esetében az üzemi hőmérsékletek a  $\sim 195\text{ °C}$  (belépő) és  $313\text{ °C}$  (kilépő) között vannak a ciklusidő kezdetekor.

### **Füstgáz hulladék hőjének visszanyerés**

- u A reformáló hősugárzó részéből távozó füstgáz jelentős mennyiségű hőt tartalmaz. Ennek jelentős része visszanyerhető a reformáló konvekciós részébe telepített hőhasznosító kötegeken. Ezzel a hő visszanyerési vonallal és a reformáló csöveiben abszorbeált hőmennyiséggel az eltüzelt gázok égéshőjének  $\sim 90\%$ -a visszanyerhető

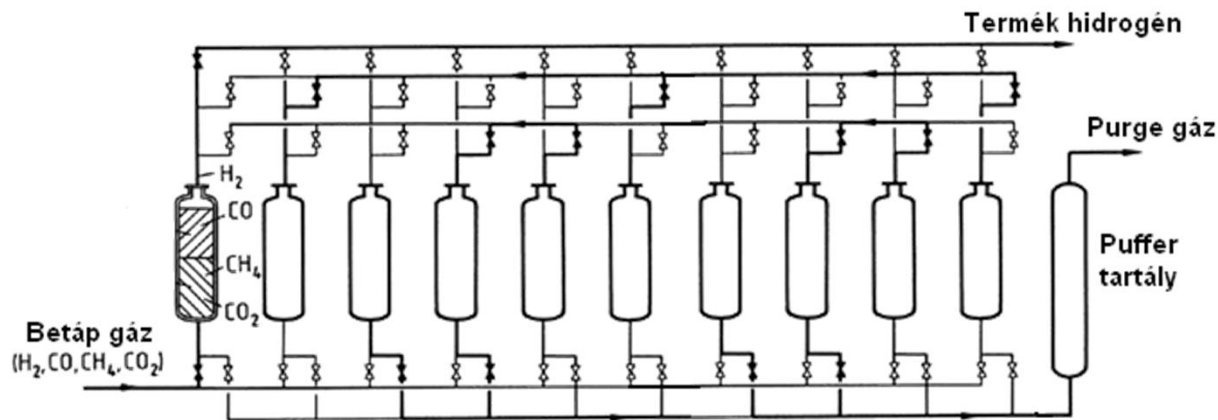
### **A hidrogén tisztítása**

- u A reakciógáz hidrogént, széndioxidot, kisebb mennyiségben szénmonoxidot és nitrogént, valamint metánt tartalmaz. A hidrogéntartalom  $99,9\%$  minimális tisztasági fokig tisztítható a PSA egységben.

## Kapcsolódó segédüzemek/Hidrogéngyártás VIII

### PSA (Pressure Swing Adsorption) egység

- u nagy tisztaság >99.9 vol.%
- u egyszerű rendszer
- teljesen automatizált



A nyomás csökkentésével a szennyeződések deszorbeálódnak és az adszorbens ágyak regenerálhatók.

Az adszorberek ciklusait egymáshoz képes eltolják annak érdekében, hogy folyamatos termék- és hulladék gáz anyagáramot lehessen biztosítani.

### Hidrogén visszanyerés

<b>PSA</b>	<b>Kriogénes</b>	<b>Membrános</b>
Nagy üzemi terület	Kis üzemi terület	Kis üzemi terület
Közepes CAPEX	Nagy CAPEX	Kis CAPEX
Alacsony OPEX	Nagy OPEX	Kis OPEX
H <sub>2</sub> >99 mol %	H <sub>2</sub> ~ 93 mol %	H <sub>2</sub> ~ 98 mol %
Nagy H <sub>2</sub> veszteség	Kis H <sub>2</sub> veszteség	Közepes H <sub>2</sub> veszteség
Nyomásveszteség nincs	Nyomásveszteség alacsony	Nyomásveszteség nagy



## *Kapcsolódó segédüzemek / Claus eljárás I*

### Claus eljárás:

Célja: A finomítóban keletkező  $\text{H}_2\text{S}$  tartalmú gázok feldolgozása folyékony vagy szilárd terméké.

Kénkinyerés hatásfoka 99,5-99,9 %

**Termikus reakció (1000 - 1400 °C)**

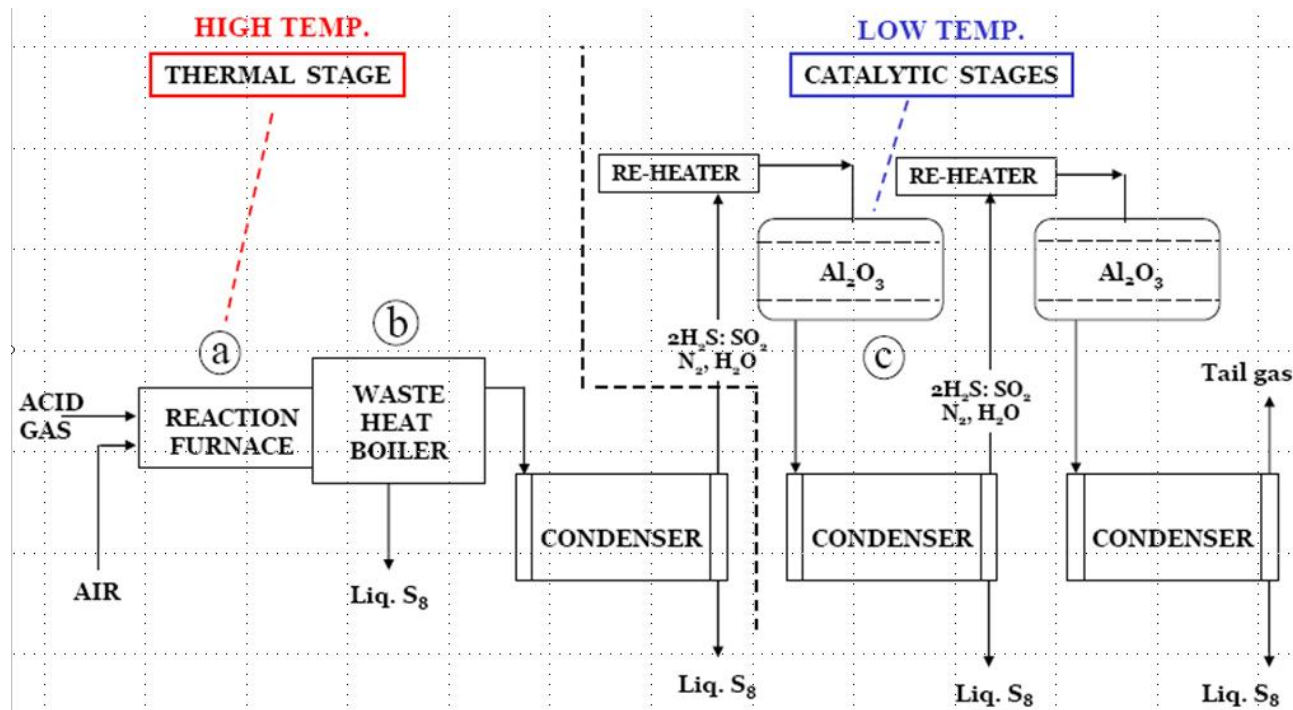


**Katalitikus reakció (200 - 340 °C)**



## u *Kapcsolódó segédüzemek / Claus eljárás II*

A kénkinyerő technológia egyszerűsített folyamatábrája



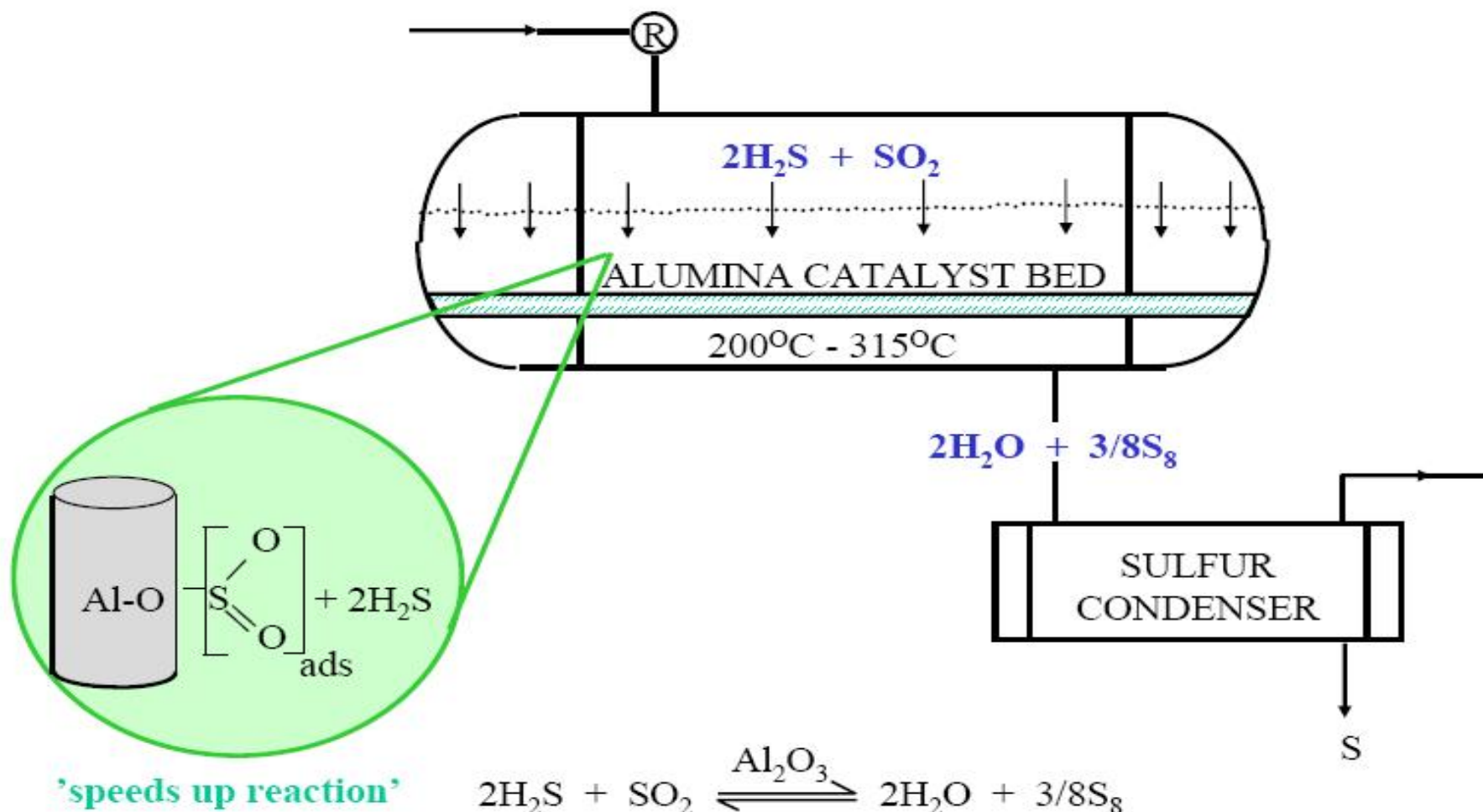
### A legújabb fejlesztésű katalizátorok:

- u  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  és  $\text{Fe}_3\text{PO}_4$  amorf és  $\alpha$ -alumínium-oxid hordozón
- u  $\text{Na}_2\text{O}$  /  $\text{Zn}$  promotorok (csökkentik az  $\text{SO}_2$  képződést, ezáltal növelik a kénkinyerés hatásfokát)



# Kapcsolódó segédüzemek / Claus eljárás IV

## CLAUS CONVERTER CHEMISTRY - MAIN REACTION

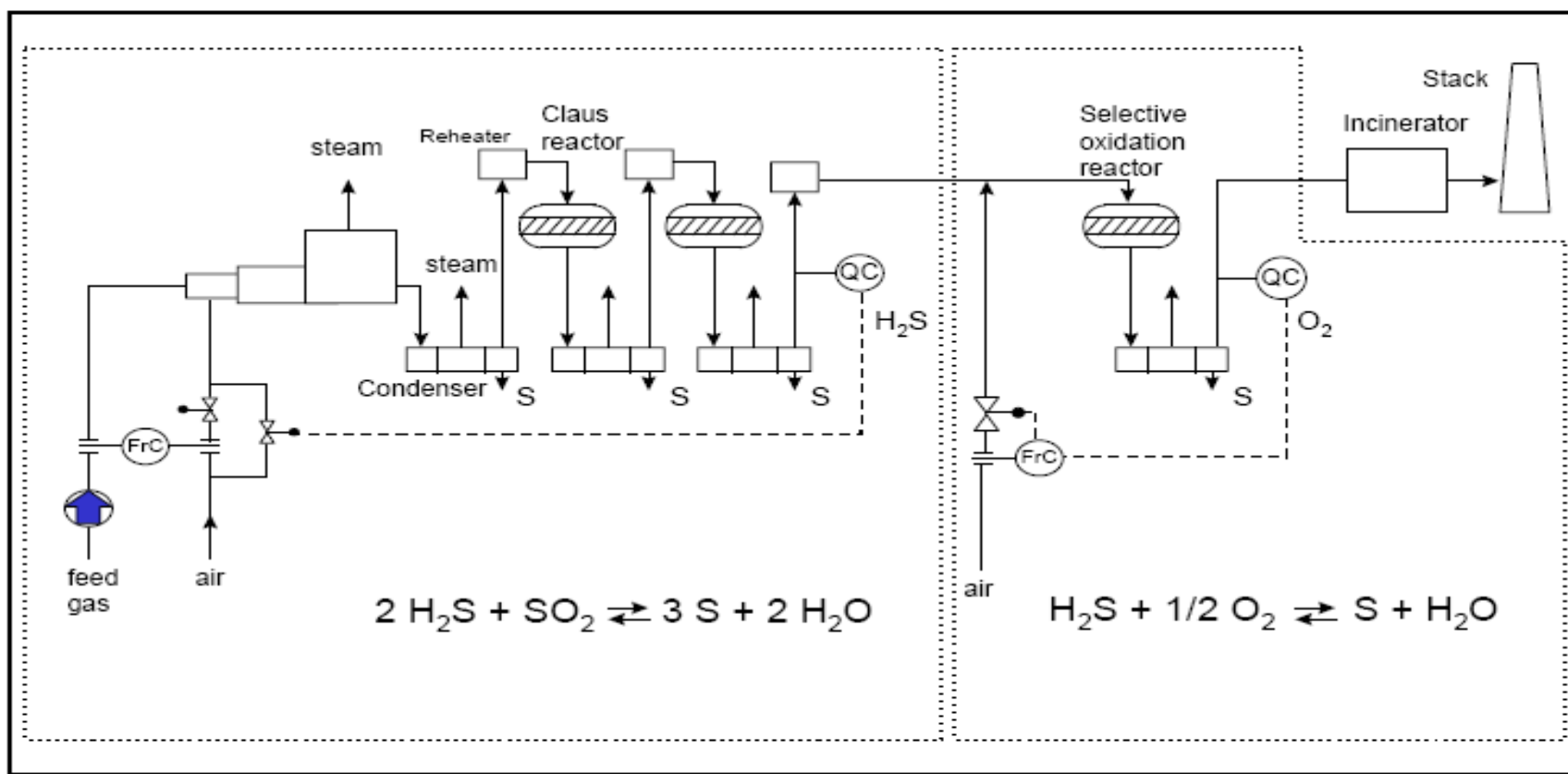


RESPONSIBLE FOR REMAINING 1/3 SULFUR CONVERSION

## u Kapcsolódó segédüzemek / Claus eljárás V

### TAIL GAS CLEAN-UP: DIRECT OXIDATION

e.g. Super-Claus™

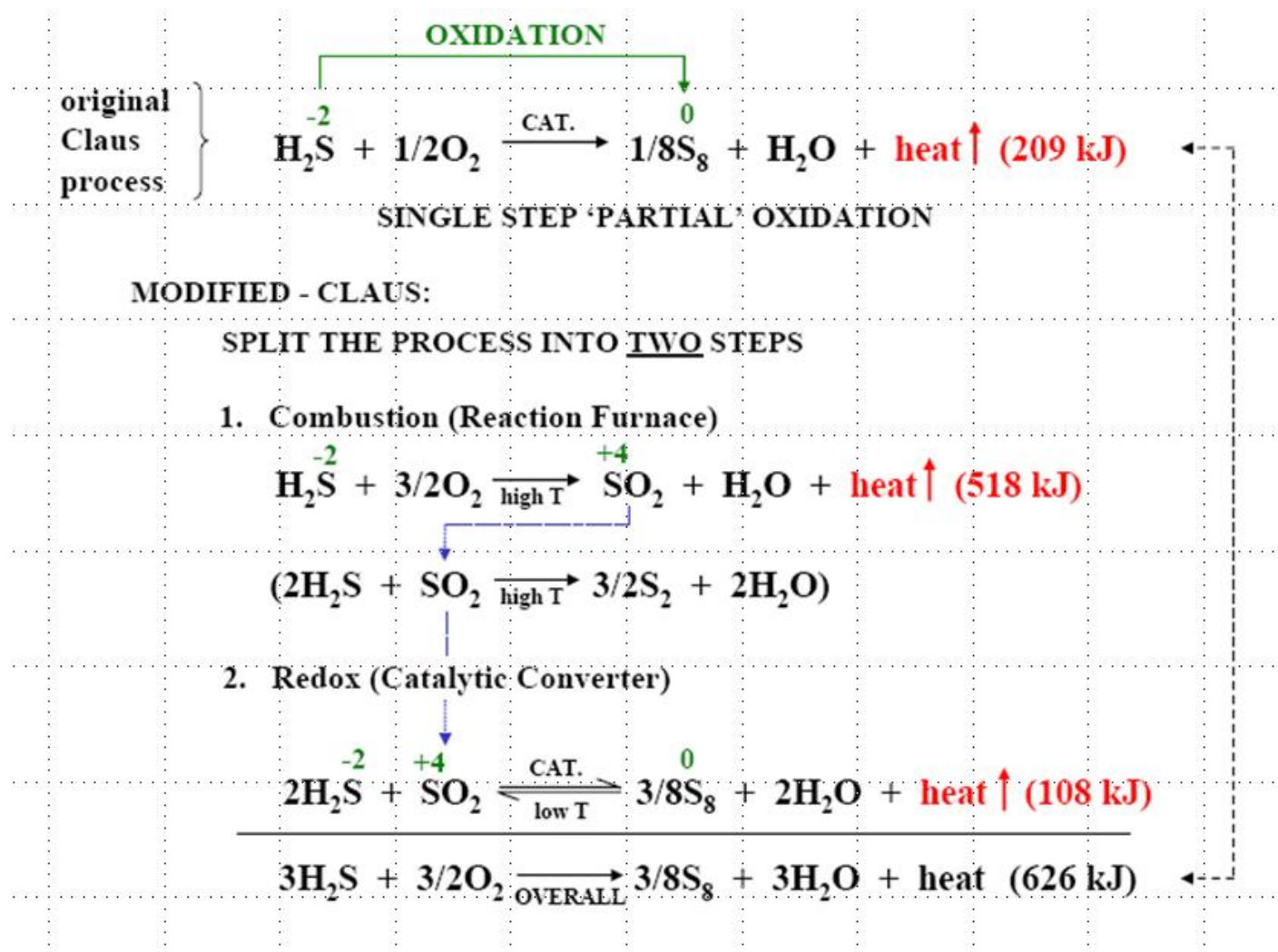


- Plant controlled to produce high  $\text{H}_2\text{S}/\text{SO}_2$  ratio
- $\text{SO}_2$  not converted; air added to tail gas



# Kapcsolódó segédüzemek / Claus eljárás VI

## A Claus folyamat kémiaja



A thick red horizontal bar is positioned at the top of the slide. A thin red vertical line extends from the top of this bar down the left side of the slide.

Köszönöm a figyelmet!

ahollo@mol.hu