

Szénhidrogén ipari technológiák

Szétválasztó eljárások,
Extrakció, Kristályosítás, Szűrés

Kubovicsné Stocz Klára
2019.november



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

Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

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

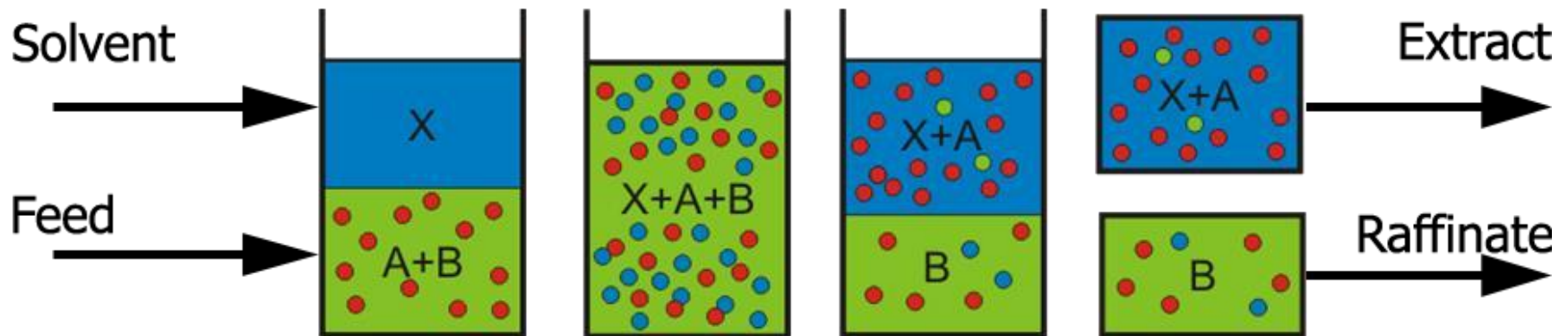
Alkalmazás:

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:

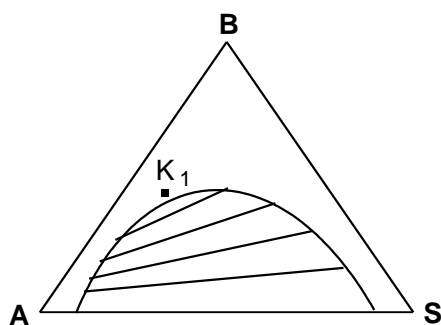
Az extrakció alkalmazása indokolt:

- ▶ 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.

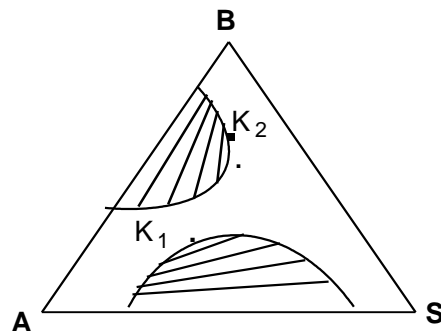
Folyadék-folyadék extrakció egyensúlyi viszonyai

Különböző folyadékokat adott hőmérsékleten és nyomáson összekeverve tapasztalható, hogy:

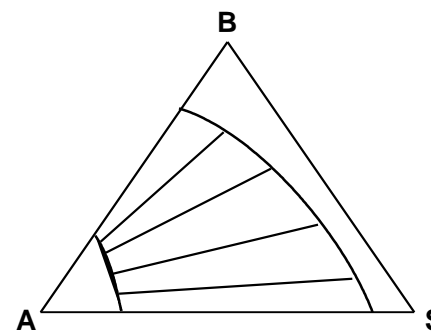
- ▶ tökéletesen elegyednek,
- ▶ korlátozottan elegyednek
- ▶ két fázist alkotva nem elegyednek



1 kritikus elegyedési pont



2 kritikus elegyedési pont



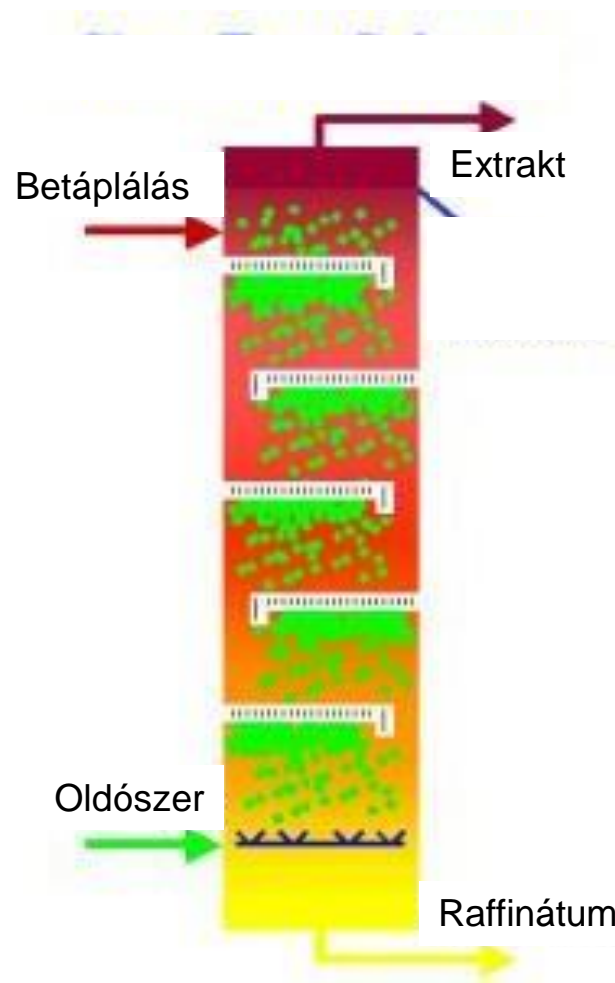
nincs kritikus elegyedési pont

- ▶ Korlátozott elegyedési tartomány – görbe alatti terület (heterogén fázis)
- ▶ Korlátlan elegyedési tartomány – a görbe fölötti terület (homogén fázis)
- ▶ Binódák – az egymással egyensúlyban lévő fázisok összetételeit összekötő egyenesek
- ▶ K – kritikus elegyedési pont(ok)

Folyadék-folyadék extraktor

Szita tányér

- ▶ kapacitás: 30-50 m³/m²-hr
- ▶ Jó hatásfok mert a visszakeveredés minimális
- ▶ Több betáplálás problémát okozhat
- ▶ korlátozott flexibilitás (kapacitás)



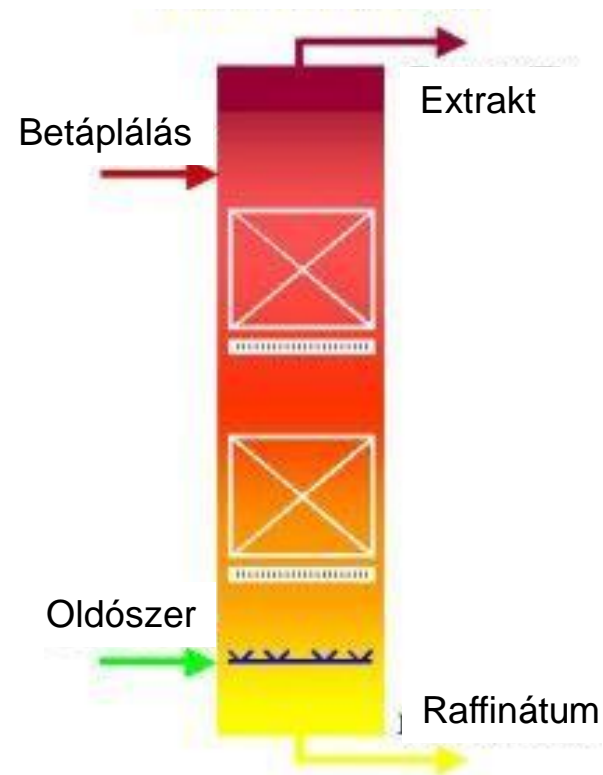
Folyadék-folyadék extraktor

Rendezetlen töltet

- ▶ kapacitás: 20-30 m³/m²-hr
- ▶ Alacsony hatásfok a visszakeveredés és nedvesedés miatt
- ▶ korlátozott flexibilitás (kapacitás)

Rendezett töltet

- ▶ kapacitás: 40-80 m³/m²-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

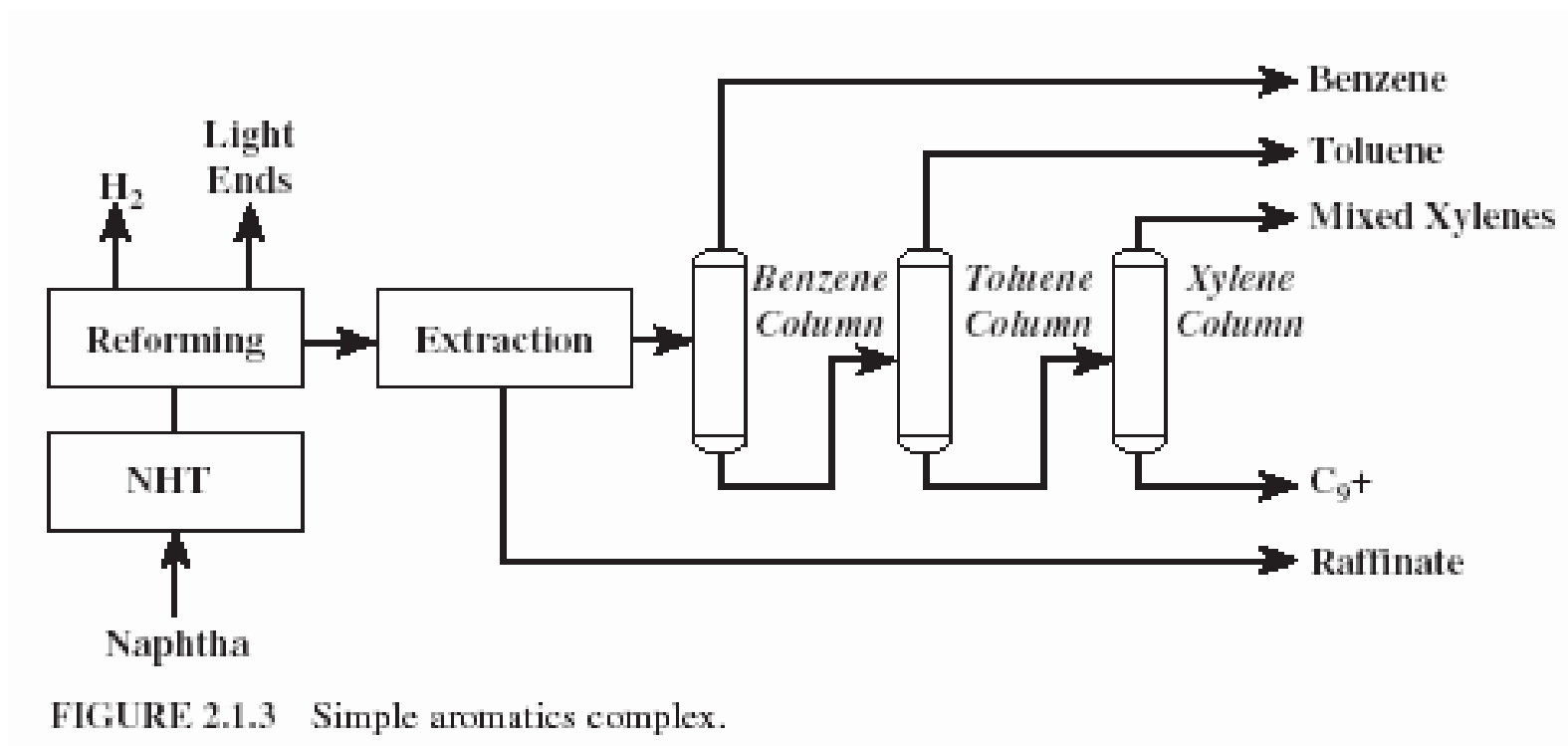
„Advanced” elválasztás

Szuperkritikus extrakció

Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

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.

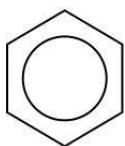
„High severity” FCC benzin

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.

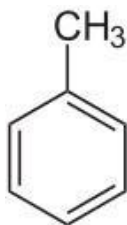
Aromás termékek

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

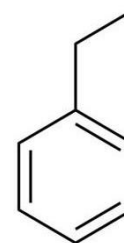
BENZOL:



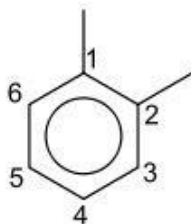
TOLUOL:



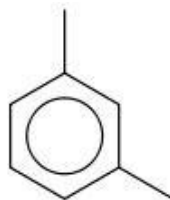
ETIL-BENZOL:



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 ³ | 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 ³ | 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 ³ | 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 ³ | 0.8820 - 0.8850 |
| Hazen szín | max. 20 |

Aromás Extrakció, MOL Group

| Hely | Technológia | Liszenzor | Soldószer |
|-----------------------|-------------|-----------|-----------------------------|
| MOL, Dunai Finomító | Carom | UOP | Tetraetilén glikol + adalék |
| SLOVNAFT, Bratislava | Arosolvan | LURGI | N-Metil-2-Pyrrolidon (NMP) |
| Fejlesztési lehetőség | GT-BTX | GTC | Szulfolan + adalék (Tectiv) |



Agenda



Extrakció

Aromások előállítása

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

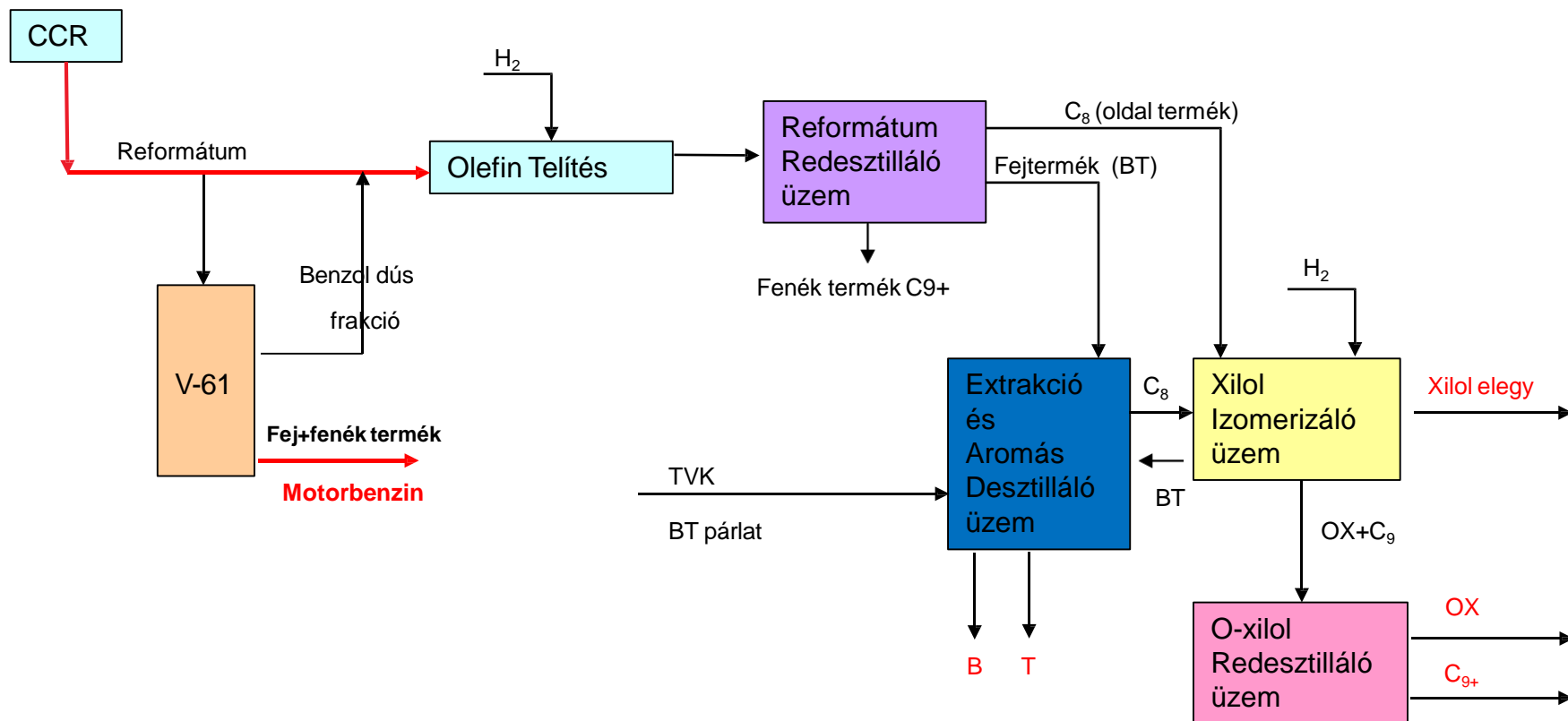
„Advanced” elválasztás

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.

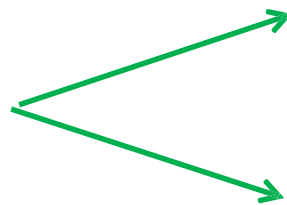
Olefin Eltávolítás

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

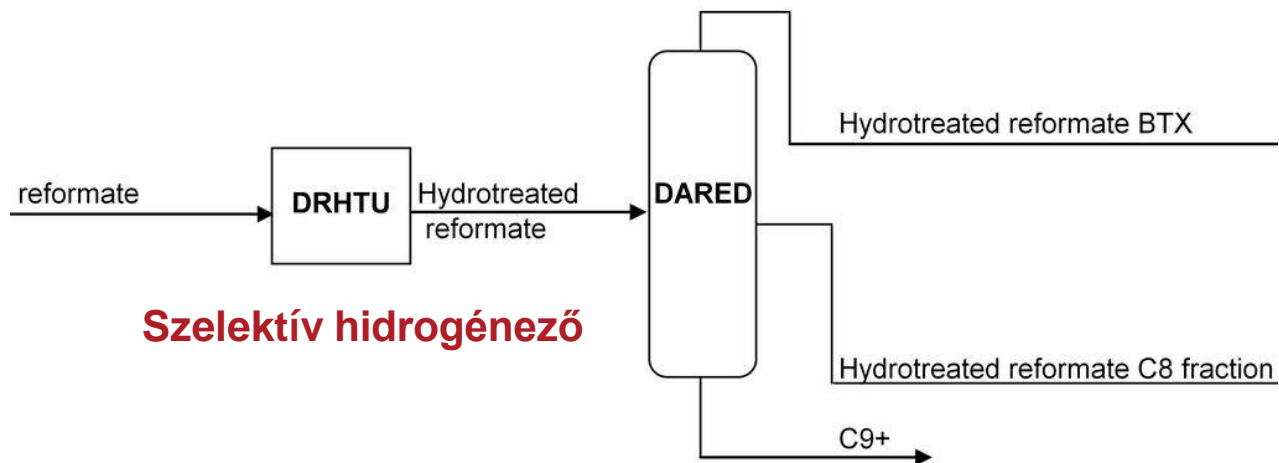
Különálló üzem

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.

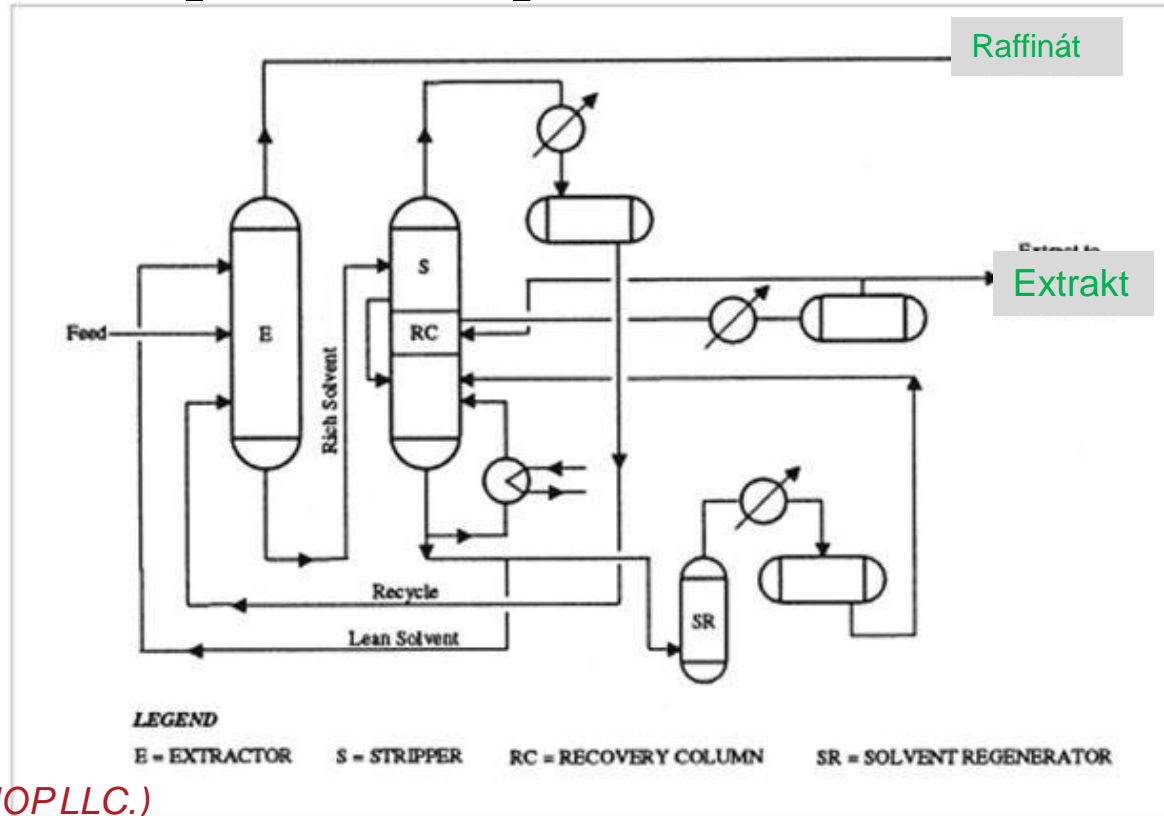


BTX frakció

BTX frakció az Aromás extrakciós üzemben kerül tovább feldolgozásra, ahol a nem aromás tartalomtól extrakcióval választják szét. A C₉⁺ 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



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

Technológiai liszenzorok:

UOP, Lurgi, Lyondell, Axens, oldószerek: (Szulfolan, Glikolok, NMP, Dimetil-szulfoxid, stb.)

Aromás extraháló oldószerrel szembeni elvárások

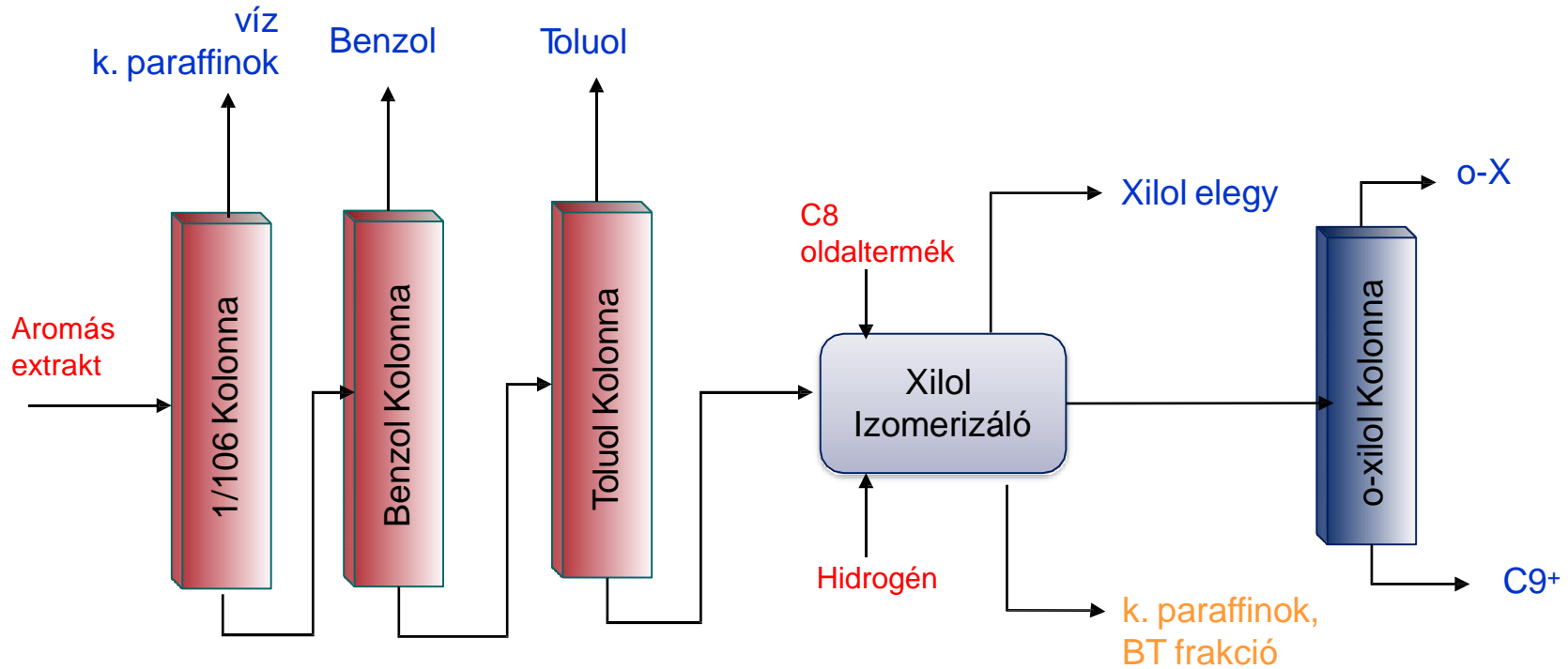
- ▶ termikus stabilitás
- ▶ kémiai stabilitás
- ▶ alacsony toxicitás
- ▶ alacsony korrozivitás
- ▶ rendelkezésre állás
- ▶ mérsékelt költség
- ▶ kellően alacsony kristályosodási hőmérséklet
- ▶ forráspont sokkal magasabb mint az o-xilol forráspontja ($T_b \approx 140 \text{ }^\circ\text{C}$)
- ▶ a fajlagos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

Oldószer szerkezeti összetétele:

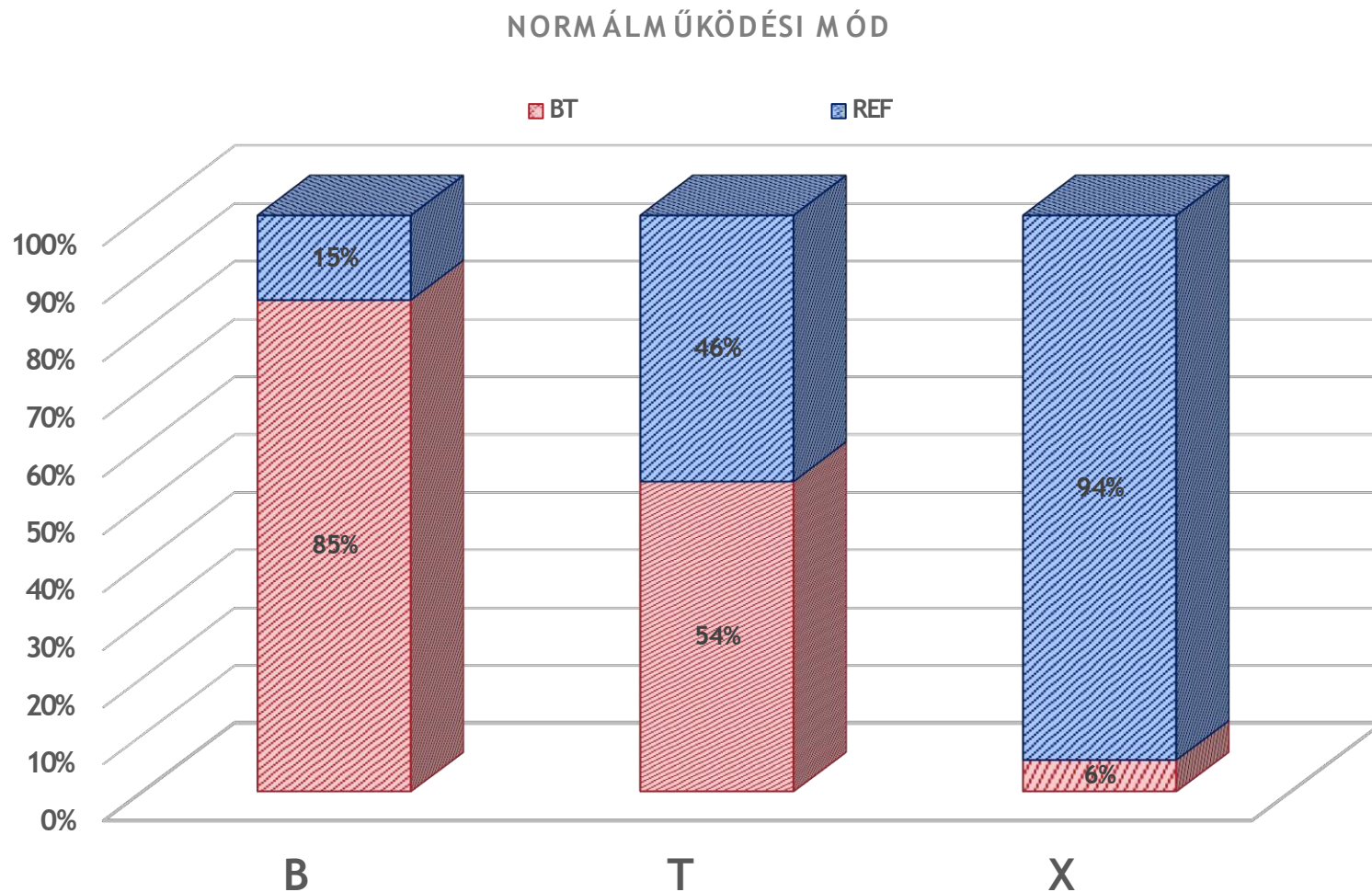
- ▶ Rövid szénhidrogén gyűrű és poláris csoport (ez által oldódik vízben és szelektíven aromásokban).

Aromások desztillációja a Dunai Finomítóban

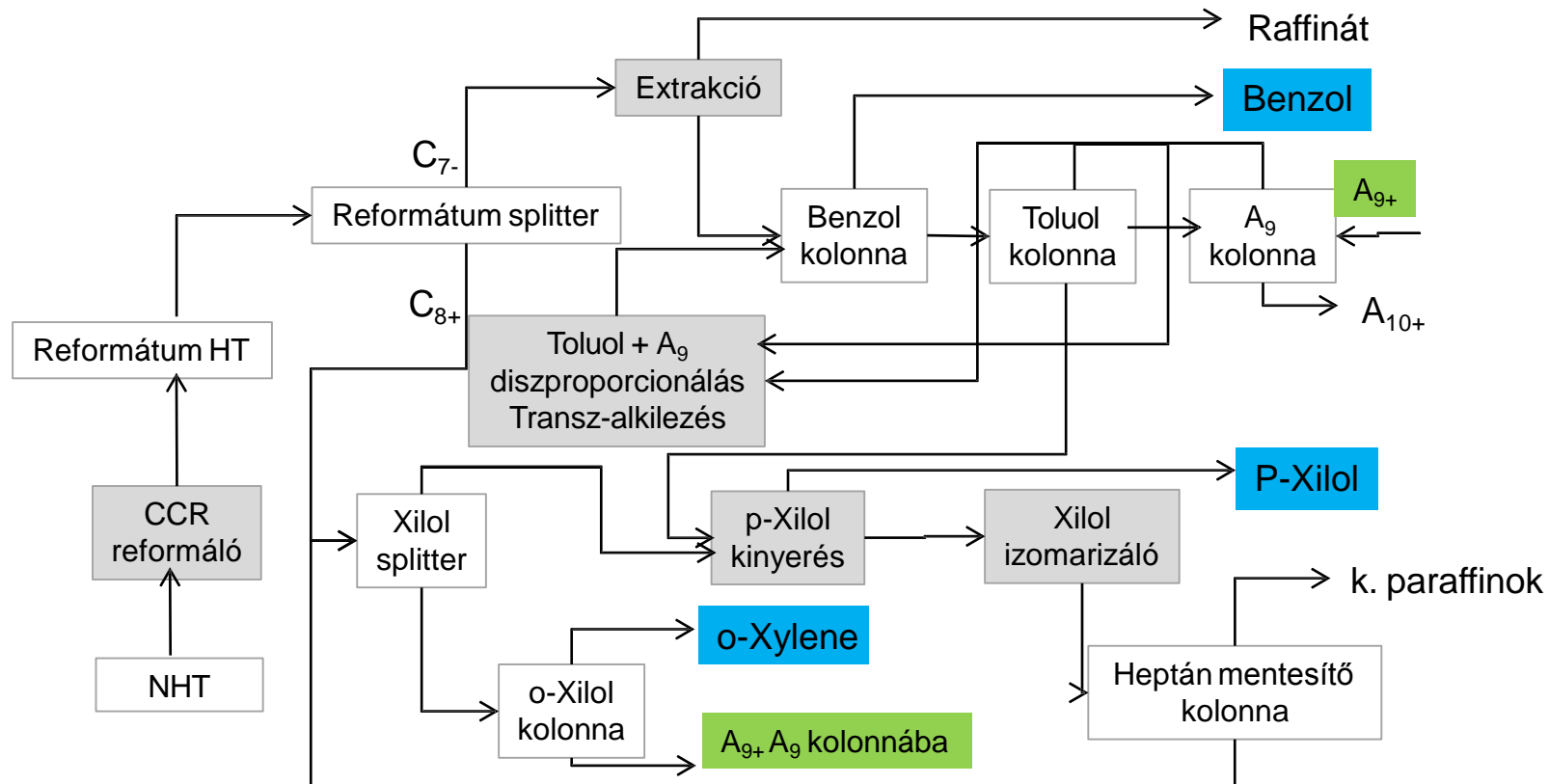
Az Aromás extraktot desztillációs kolonnákban egyedi komponensekre választják (Benzol, Toluol, Xilol és C₉⁺). A Xilol Izomerizáló üzemben a kereskedelmi igényeknek megfelelően az o-xilol mennyiségét lehet növelni oly módon, hogy az egyensúlyi elegyből az o-xilolt kidesztilláljuk, majd a maradék xilol elegyet visszacirkuláljuk a reaktorba.



Benzol, toluol és xilolok megoszlása a Gőzkrakkoló (SC_BT) és a Reformáló(REF) termékeiben



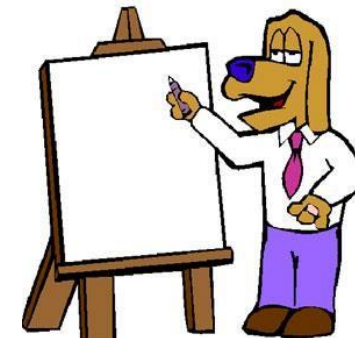
Integrált Aromás gyártási struktúra



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

Ideális és Reális elegyek

A korlátlanul elegyíthető komponensek elegyei feloszthatók ideális- és reális elegyekre

– **Ideális elegyek: Rault törvényt követik**

- bármely komponens fugacitása egyenlő a tiszta komponens fugacitásának és moltörtjének szorzatával $f_i = f_i^0 x_i$
- A komponens parciális nyomása egyenlő a tiszta komponens gőznyomásának és moltörtjének szorzatával $p_A = P_A x_A$

– **Dalton törvény alapján:**

- Oldat fölötti gőznyomás megegyezik a komponensek parciális nyomásának összegével:

$$p = p_A + p_B$$

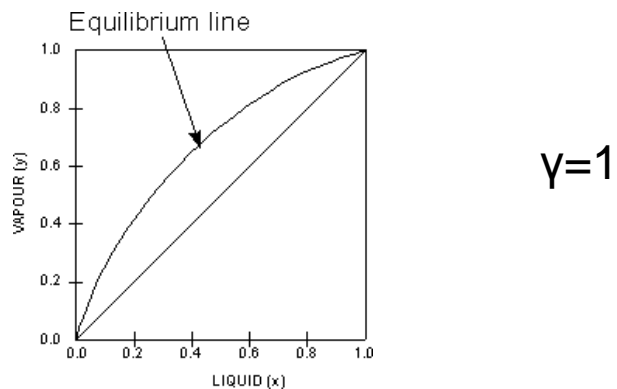
– **Reális elegyek: nem követik a Rault törvényt**

- az eltérés a molekulák oldatbeli aktivitásváltozásával kapcsolatos (kémiai kölcsönhatás, disszociáció, hidratáció)
- a reális oldatok tulajdonságainak eltérését az ideálistól az aktivitási tényező határozza meg $p_A = P_A x_A Y_A$
- Rault törvénytől negatív irányba eltérő esetben: $Y < 1$
- Rault törvénytől pozitív irányba eltérő esetben: $Y > 1$
- Ha az eltérés a Rault törvénytől olyan jelentős, hogy meghatározott összetételű elegyek forráspontja lepárlás közben állandó, maximális vagy minimális érték lehet akkor *azeotróp elegyekről* beszélünk

Ideális és Reális elegyek x-y diagramja

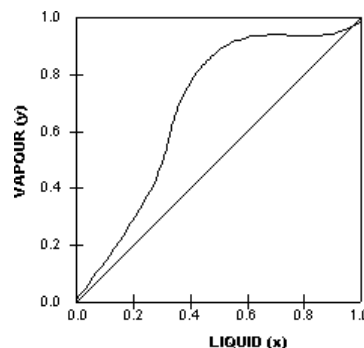
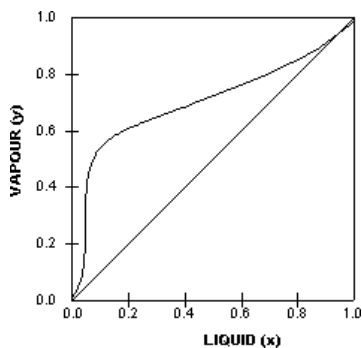
Ideális elegyek:

– *elválasztás relatíve egyszerű*



Reális elegyek:

- *elválasztás bonyolultabb*

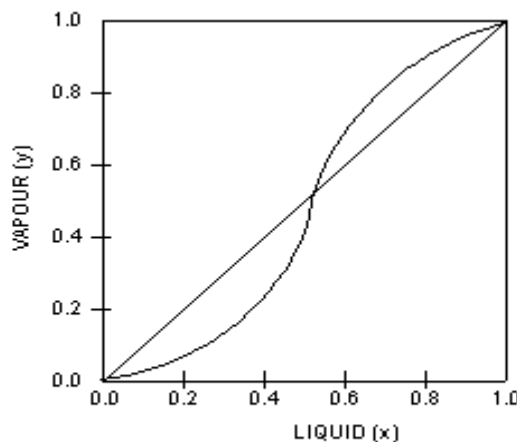


$\gamma>1$

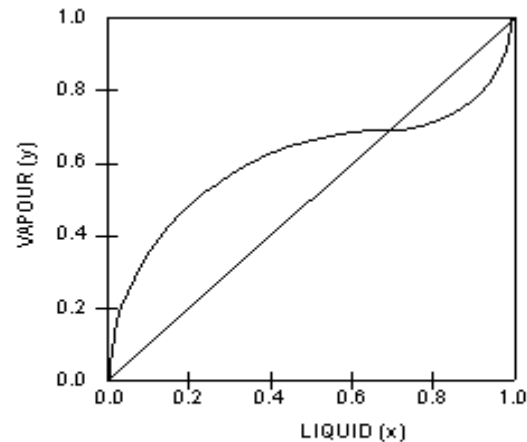
Azeotróp elegyek x-y diagramja

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

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

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 **oldószerral 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.

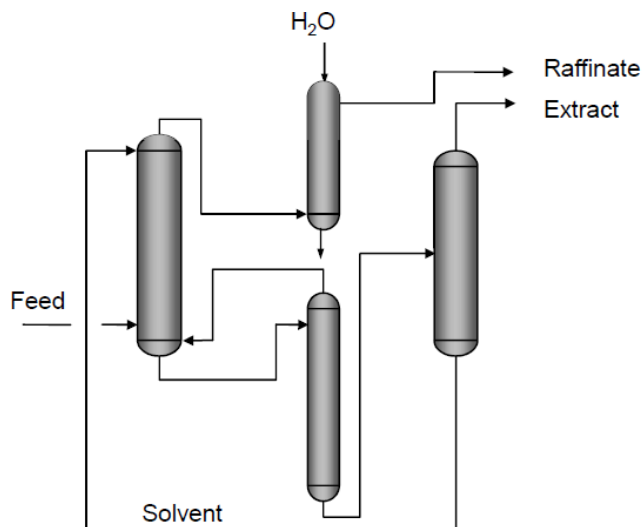
Aromások elválasztása extraktív desztillációval

Technológia: 2 desztillációs kolonna:

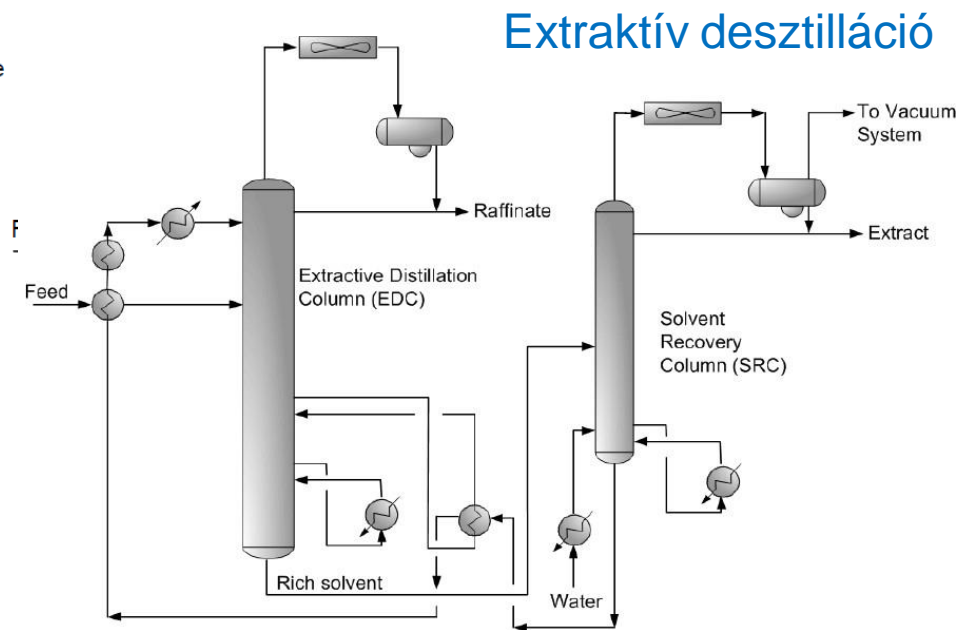
- Extraktív desztillációs kolonna (EDC)
- Oldószer kinyerő kolonna (SRC)
- Speciális oldószer (Tentative-100)

Előnyök:

- 30-40 %-kal alacsonyabb beruházási költség, kisebb helyigény
- 20-30 %-kal alacsonyabb energia felhasználás
- Szélesebb szelektivitási tartomány (C₅-C₉)
- Stabilabb működés
- Alacsony oldószer felhasználás



Folyadék-folyadék extrakció

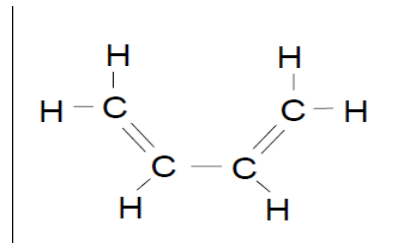


Extraktív desztilláció

Butadién kinyerése extraktív desztillációval

Technológia fő részei:

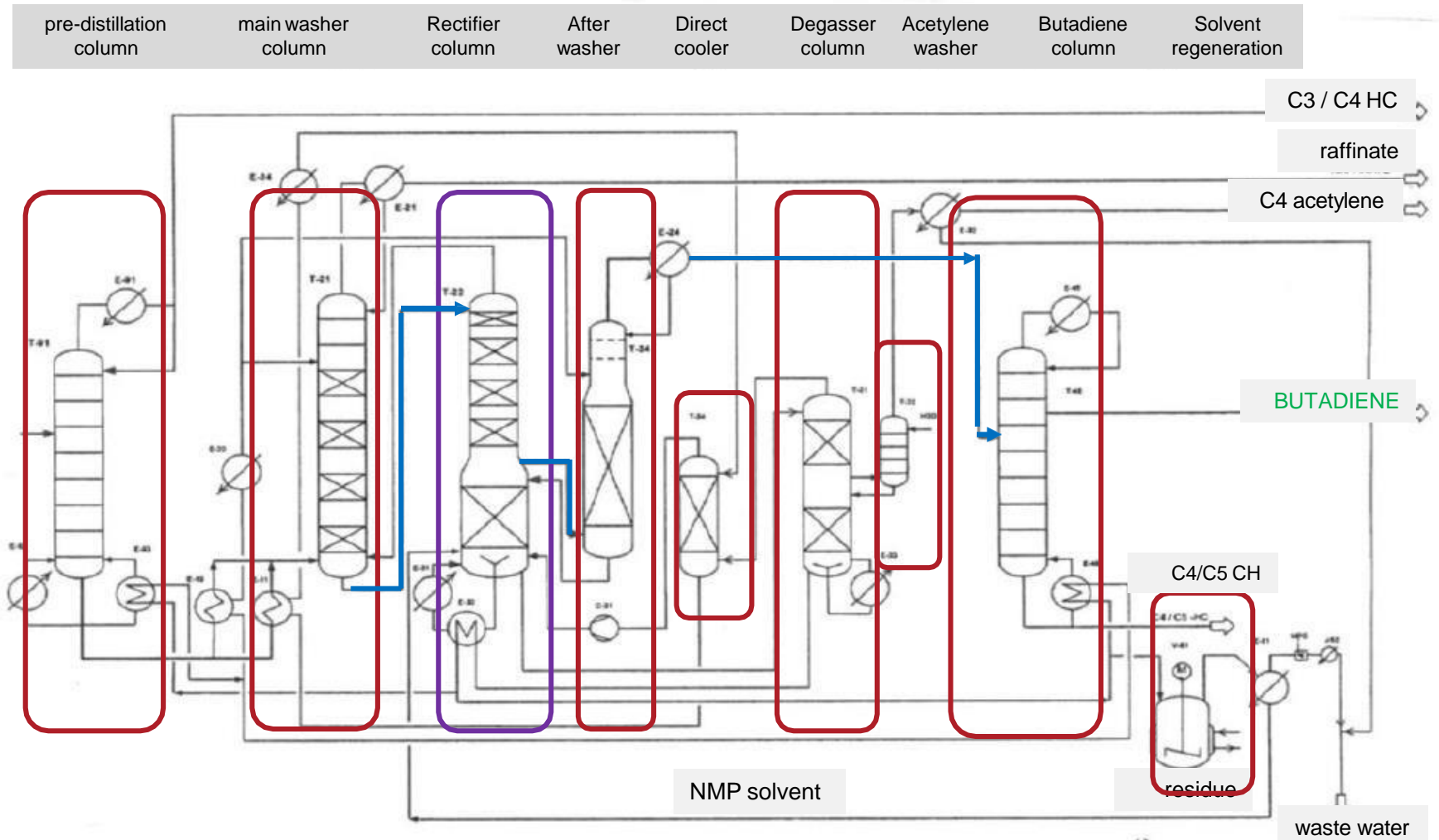
- Extraktív desztilláció
- Hagyományos desztilláció
- Oldószer gázmentesítő, regeneráló



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

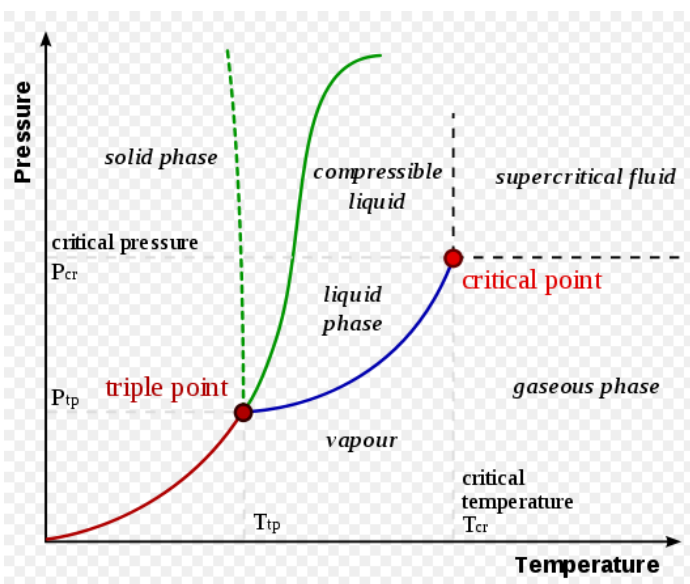
„Advanced” elválasztás

Szuperkritikus extrakció

Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Szuperkritikus extrakció



Azt a nyomást, amelyet a kritikus hőmérsékleten kell kifejteni ahhoz, hogy a cseppfolyósodás bekövetkezzen, kritikus nyomásnak nevezük.

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 mint 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 alkalmazási területei

- ▶ **Élelmiszeripari alkalmazások**
 - ▶ koffein, zöld nedves kávébabból történő extrakciója
 - ▶ nikotin kinyerése dohányból
 - ▶ fűszerkivonat (pl. fahéj, gyömbér, vanília)
 - ▶ gyógynövény hatóanyag kinyerése (pl. kamilla)
- ▶ **Környezetvédelmi alkalmazások**
 - ▶ szennyezett talaj tisztítására (pl. policiklusos aromás szénhidrogének, poliklórozott bifenilek, klór-fenolok, dioxinok és az olajszennyezések)
 - ▶ növényvédőszer-nyomok eltávolítása növényekből
- ▶ **Olajipari alkalmazás**
 - ▶ vákuum maradék extrahálása C3 / C4 / C5 oldószerekkel

Példák a mellékletben

Agenda



Extrakció

Aromások előállítása

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

„Advanced” elválasztás

Szuperkritikus extrakció

Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Kristályosítás

▶ Kristály

olyan szilárd test, amelynek elemei (ionjai, atomjai, molekulái) bizonyos rendezettséget, ún. térrács alakzatot mutatnak.

▶ Kristályosítás

az a folyamat, melynek során folyadék halmazállapotú (oldatból vagy olvadékból) komponenselegeből szilárd halmazállapotú anyagot választunk el.

▶ Egyszerű átkristályosítás

ismételt kristályosítás \longrightarrow tisztább anyag

▶ Frakcionált átkristályosítás

ismételt kristályosítás \longrightarrow a melléktermék is értékes

Kristályosítás

A kristályosítás fázisai:

▶ Tútelítés

- ▶ koncentrációval (pl. vízelvétel bepárlással) vagy
- ▶ hűtéssel hajtják végre)

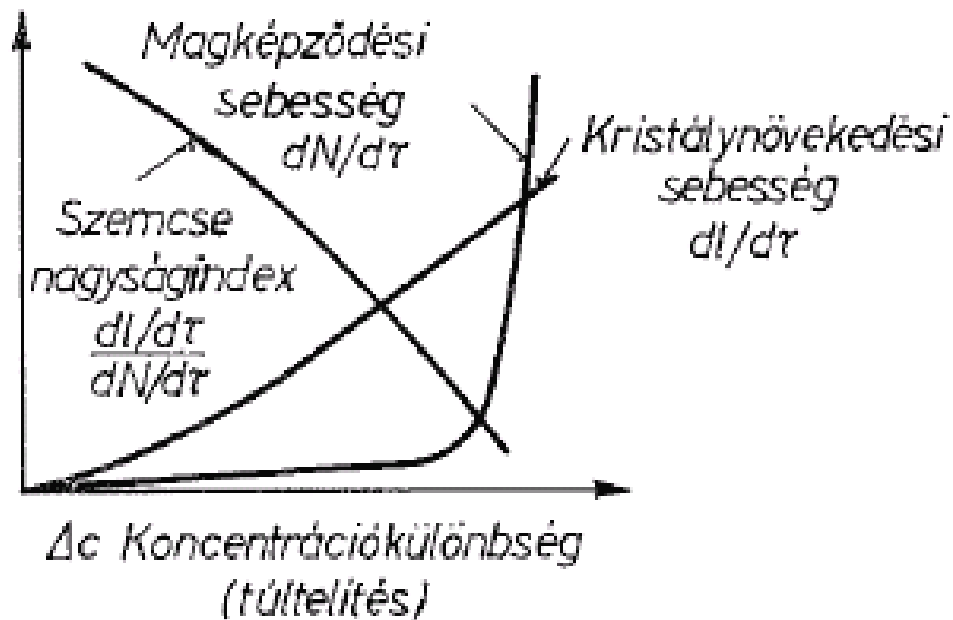
▶ Gócképződés

- ▶ Homogén (csak a tútelítés hozza létre, egy elemi cellának kell kialakulnia Brown-mozgással)
- ▶ Heterogén (kristályosodás idegen anyagok felületén is megindulhat)
- ▶ Másodlagos (már meglévő kristályok ütközése, dörzsölődése során a felületéről leváló szilánkok újabb gócként funkcionálnak).

Kristályosítás

A kristályképződést befolyásoló tényezők:

- ▶ Túltelítettség nagy → sok kristálymag → apró kristályok → általában nehezen szűrhető
- ▶ Túltelítettség kicsi → kevés kristálymag → nagyobb kristályok → jobban szűrhető (a keverés nem lehet túl nagy és megfelelő tartózkodási idő szükséges)

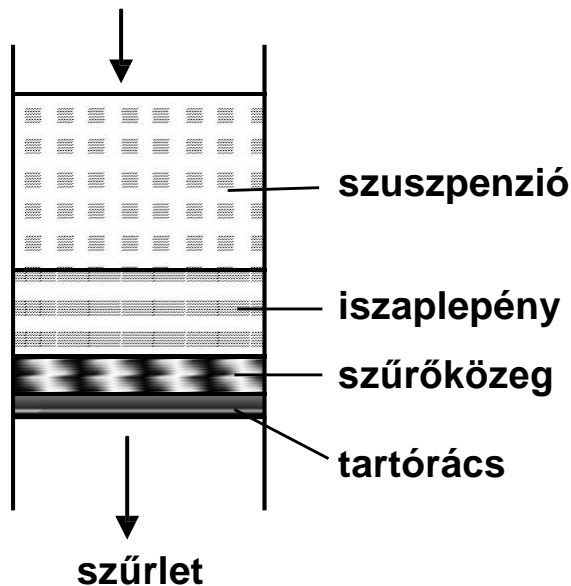


Szűrés

A szűrés:

nyomáskülönbség (mint hajtóerő) hatására végbemenő, hidrodinamikai szétválasztó művelet.

Szakaszos szűrő teljesítménye (Darcy-törvény):



$$v = \frac{1}{A} \frac{dV}{dt} = B \frac{\Delta p}{\eta l} \left[\frac{\text{m}^3}{\text{m}^2 \text{h}} \right]$$

Ahol: v : szűrési sebesség, [m/h]

A : szűrőfelület, [m²]

t : szűrési idő, [h]

V : szűrt folyadék mennyisége, [m³]

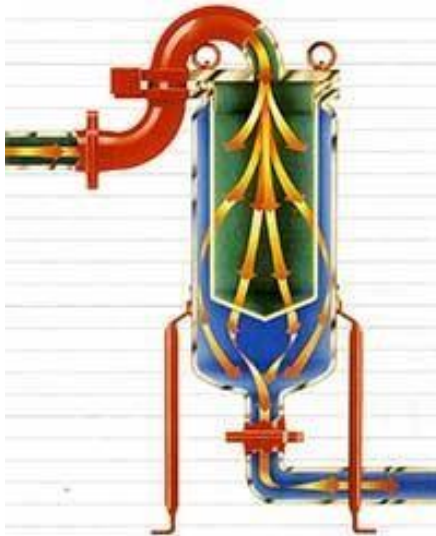
B : permeabilitási koefficiens, [m²]

Δp : nyomáscsökkenés az iszaprétegen, [N/m²]

η : a szűrlet dinamikai viszkozitása, [Pa.s]

l : a lepeny vastagsága, [m]

Szűrő berendezések



táskászűrő



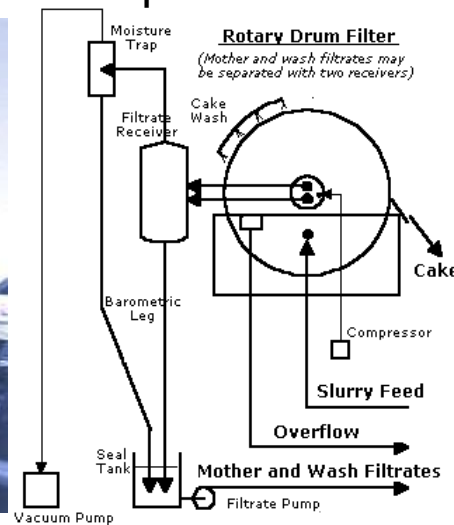
Keretes szűrőprés



Szalag szűrő



Vákuum dobszűrő



dobszűrő

Agenda



Extrakció

Aromások előállítása

Aromások extrakciója és desztillációja a DF-ban

„Advanced” elválasztás

Szuperkritikus extrakció

Kristályosítás, szűrés

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Kenőolajgyártás

Kenőanyagok feladatai:

- ▶ egymáson elmozduló felületek között fellépő súrlódás csökkentése
- ▶ dugattyús gépeknél a jó tömítés biztosítása
- ▶ súrlódáskor keletkezett hő elvezetése

Kenőolajok viszkozitása:

- ▶ Kenőanyagok legjellemzőbb tulajdonsága

$$F = \eta A \frac{dv}{dx}$$

Ha $\frac{dv}{dx} = 1$ és a felület $A = 1$, akkor $F = \eta$, vagyis a súrlódási erő egyenlő a dinamikai viszkozitással.

A dinamikai viszkozitás az az erő, amely két egymástól egységnyi távolságra fekvő egységnyi felületű rétegnek egymáshoz képest egységnyi sebesség gradienssel való elmozdításához szükséges.

Viszkozitási index

A kenőolajok viszkozitása és a hőmérséklet:

A kenőolajok viszkozitása változik a hőmérséklettel. Ennek a mértéke rendkívül fontos kenéstechnikai szempontból.

A viszkozitás hőmérséklettől való függését a viszkozitást index megadásával fejezzük ki. Ez egy empirikus mérőszám, elméleti alapjai nincsenek, de használata az egész világon elterjedt és elfogadott.

$$V.I. = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100 \quad \text{ahol:}$$

V.I.: viszkozitási index;

U: kinematikai viszkozitás 40 °C-on (mm²sec⁻¹);

L: 0 indexű referenciaolajnak 40 °C-on mért viszkozitása, amelynek 100 °C-on mért viszkozitása egyenlő a vizsgált olaj 100 °C-on mért viszkozitásával (mm²sec⁻¹);

H: 100-as indexű referenciaolajnak 40 °C-on mért viszkozitása, amelynek 100 °C-on mért viszkozitása megegyezik a vizsgált olaj 100 °C-on mért viszkozitásával (mm²sec⁻¹).

Kenőolaj előállítása

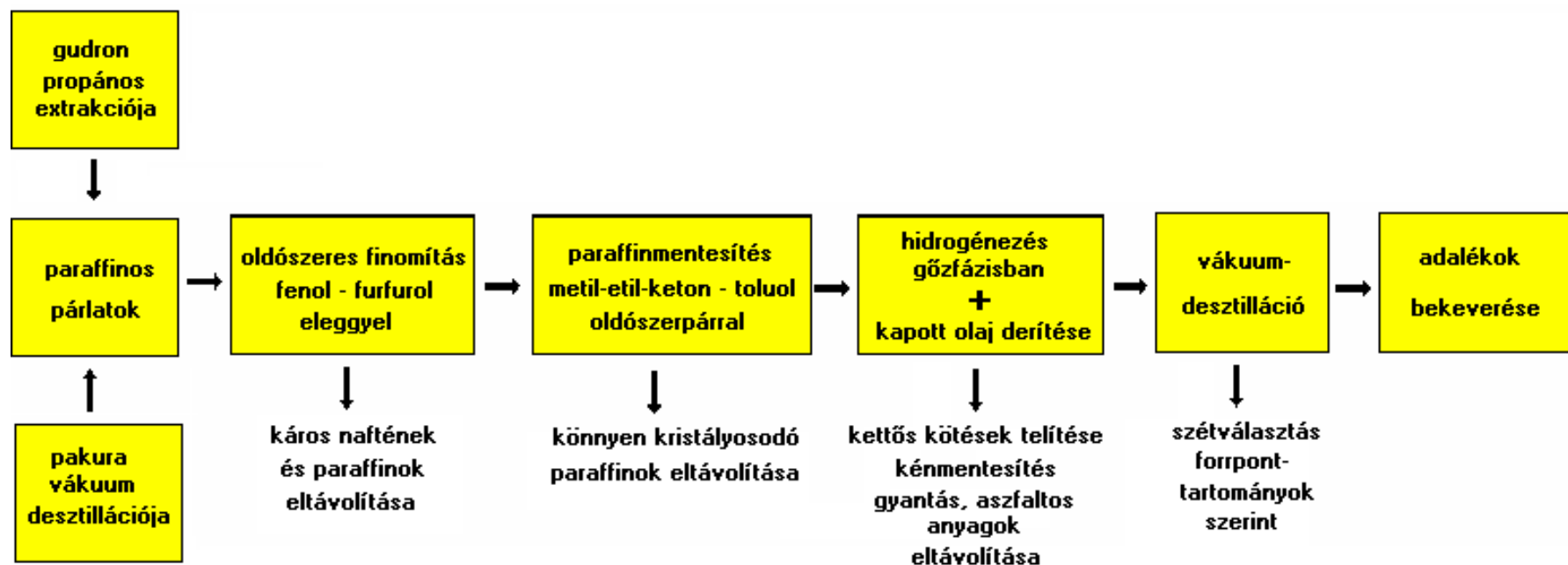
A kenőanyagok túlnyomórészt kőolajból készülnek, tehát szénhidrogénből állnak. A különböző típusú szénhidrogének azonban kenéstechnikai szempontból nem egyenértékűek, így a kenőanyaggyártás során az alkotókat válogatni kell.

Nem kívánatos komponensek:

- ▶ a nagy molekulatömegű nyíltszénláncú paraffinok kristályosodási hajlamuk,
- ▶ az aromás, nafténes anyagok oxidálhatóságuk,
- ▶ a nyíltszénláncú telítetlen szénhidrogének gyantásodási hajlamuk,
- ▶ a gyantás, aszfaltos anyagok kokszosodási tulajdonságuk miatt.

Kenőolaj fő tömegét elsősorban a rosszul kristályosodó, elágazó láncú, izoparaffinok alkotják.

Kenőolaj előállítás technológiai lépései:



Oldószeres Finomítás

Aparaffinos párlatok kenési szempontból hátrányos aromás és nafténes komponenseket (könnyen oxidálódhatnak) tartalmaznak. Ezeket az anyagokat szerves oldószeres extrakcióval távolítják el. (NMP extrakció)

Az oldószer eltávolítás után a kenőolaj még tartalmazza a hidegindítást gátló paraffinokat. Ezek elválasztása végett az olajat melegen metil-etil-ke-ton-toluol oldószerben oldják, lehűtik, a kiváló paraffinokat kristályokat leszűrik. Az így kapott olaj dermedéspontja már jelentősen csökken.

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Célja:

- ▶ A paraffinmentes olaj folyáspontjának és
- ▶ a paraffin olajtartalmának és dermedéspontjának / cseppenéspontjának beállítása.

Az oldószeres paraffinmentesítés során az oldószerrel hígított paraffinos vákuumtermékekből, finomítványokból hűtéssel választják le kristályos formában a paraffint, majd a keletkezett zagyot dobszűrőkkel, választják szét paraffinmentesített olajra és gacsra, illetve petrolátumra.

Az eljárás lépései:

- ▶ Alapanyag oldása az oldószerben és hűtése (kristályosítás)
- ▶ A kikristályosodott paraffinos fázis elválasztása az olajat és oldószert tartalmazó szűrlettől (szűrés)
- ▶ Az oldószer elválasztása a paraffinos lepényből és a szűrletből (flash desztilláció, sztrippelés)

Oldószeres paraffinmentesítés

A paraffinmentesítés főbb paraméterei

- ▶ Az alapanyag minősége
- ▶ Oldószer összetétel (víztartalom)
- ▶ Hígítás (mértéke, módja)
- ▶ Hűtés
- ▶ Szűrés (mosás)
- ▶ Oldószer visszanyerés

Oldószeres paraffinmentesítés

Oldószerrel szemben támasztott követelmények

- ▶ Jó olaj oldóképesség és szelektivitás (paraffin)
- ▶ Alacsony forráspont
- ▶ Alacsony fajhő és párolgáshő
- ▶ Alacsony viszkozitás a jó szűrési rátához
- ▶ Ne legyen toxikus és korrozív
- ▶ Alacsony dermedéspont
- ▶ Alacsony költségek, könnyű hozzáférhetőség

Víztartalom

- ▶ Csökkenti az olaj és a paraffin oldhatóságát
- ▶ Problémákat okoz a feldolgozás során (kifagy a zagyban, a lepényben, lerakódik a csillerekben, a szűrővásznon)

Oldószeres paraffinmentesítés

Alkalmas oldószer:

▶ **Aceton**

Alacsony paraffin oldékonyság, jó szelektivitás, alacsony forráspont, magas párolgáshő

▶ **Metil-etil-keton (MEK)**

Alacsony paraffin oldékonyság, jó szelektivitás, alacsony forráspont, magas párolgáshő

▶ **Toluol**

Jobb paraffin oldékonyság, magasabb forráspont, alacsonyabb párolgáshő hő

▶ **Metil-izobutil-keton (MIBK)**

Közepes paraffin oldékonyság, magasabb forráspont, alacsonyabb látens hő

▶ **Magasabb molekulatömegű ketonok**

Kiseb hűtési és oldószer visszanyerési költségek, magasabb viszkozitás és forráspont, nem alkalmas a nagy molekulatömegű olajok paraffinmentesítésére és az alacsony folyáspont biztosításához

Oldószeres paraffinmentesítés

Népszerű kétkomponensű oldószer elegyek:

▶ **Metil-etil-keton (MEK)**

- ▶ Szelektíven kicsapja a paraffinokat az oldatból
- ▶ Csökkenti a kristályosodáshoz szükséges hűtést
- ▶ Az olajfázis elválását okozhatja

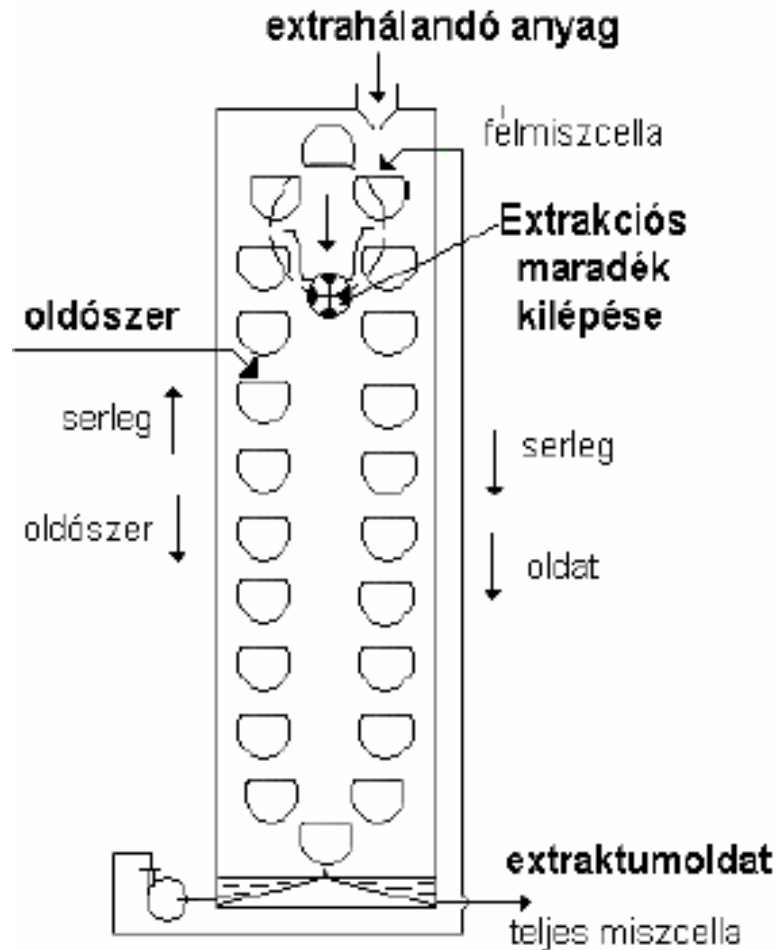
▶ **Plusz toluol vagy MIBK**

- ▶ Oldatban tartja az olajat
- ▶ Gátolja az olaj fázis elválását
- ▶ De felold valamennyi paraffint is



Köszönöm a figyelmet !

Bollman extraktor felépítése, működése

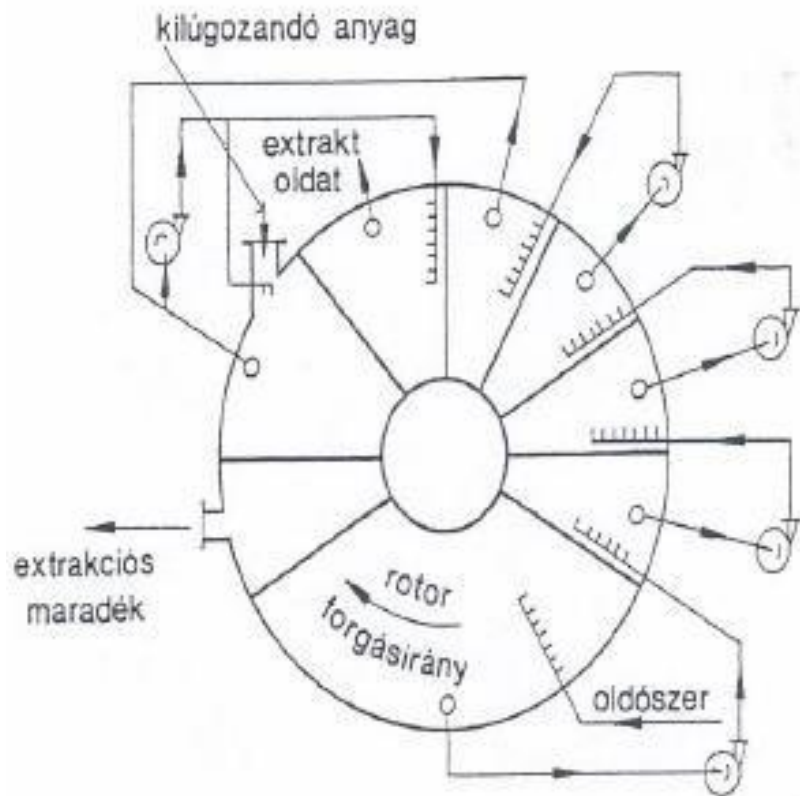


Függőleges, magas, szekrényes házban elhelyezett serleges, lánckerekes készülék. A két lánckerék között kifeszített végtelen láncra karok segítségével serlegek vannak felerősítve. A serlegek csuklósan rögzítettek, tehát tengelyükön elfordulhatnak, aljuk szitaszövetvből készül. A lánc mozgása közben az egyik oldalon felfelé a másik oldalon lefelé mozognak a serlegek, tehát az anyag és a bepermetezett oldószer az egyik oldalon egyenáramban van, a másik oldalon pedig ellenáramban van.

A szilárd anyagot az adagológaratból adagolják a serlegekbe, és az oldószert a legfelső serlegekre permetezik. A kényszerpályás billenőszerkezet kiborítja a kilúgozott szilárd anyagot, amelyet a házból két csiga szállít ki.

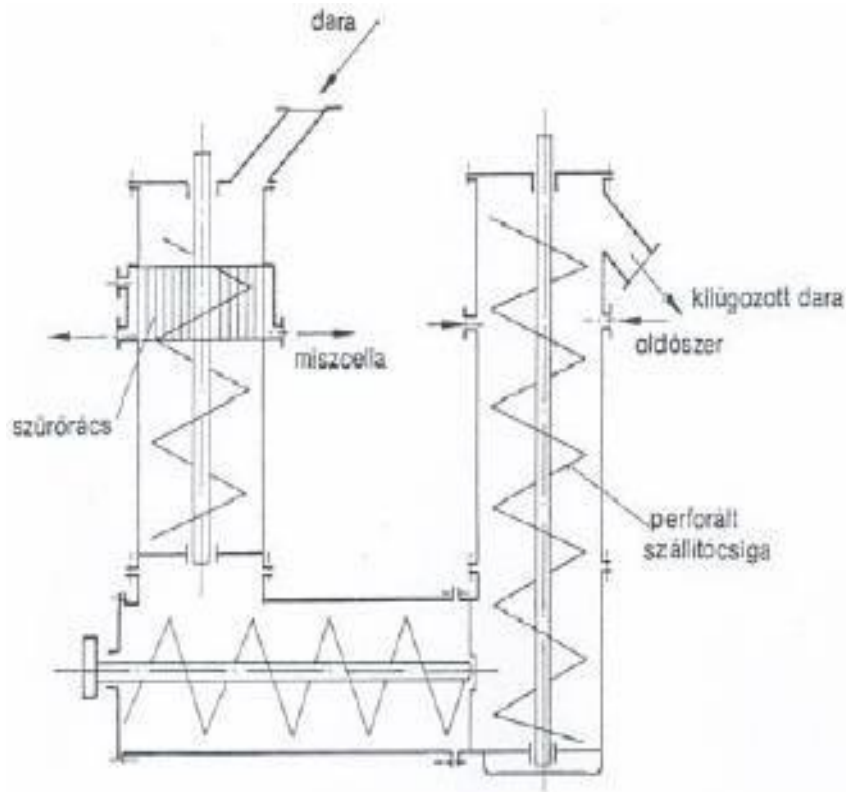
Az extraktor 30 serleget tartalmaz, egy serleg térfogata 270-450 liter, a körülfordulási idő 60-150 perc.

Rotacell extraktor felépítése, működése:



A kör alakú forgórész több rekeszt tartalmaz. Mindegyik rekeszben billenő szitalemez tartja a szilárd anyagot. A forgórész lassan forog egy ugyancsak rekeszre osztott állótartály felett. A forgórész felett permetező perforált csövek vannak. A forgórész forgása során egymás után mindegyik kamra az előkészített magvakat betápláló berendezés, majd a permetezők sorozata alá jut. Nem egészen egy teljes fordulatot leírva, a rekeszek a kilúgozott maradék szilárd anyagot az alsó állórekeszek egyikébe ürítik. Innen ezt folytonosan elszállítják. Az oldószer a permetezőről a szilárd anyagrétegen és a szitalemezen át az alsó tartály megfelelő állórekeszébe jut. Innen egy szivattyú a következő permetezőcsőbe szállítja. Az extrakció ellenáramú: a legtöményebb oldat a legfrissebben megrakott szitalemezről csurog le. Az oldószeresítés céljából az egész berendezés zárt „ház”-ban foglal helyet.

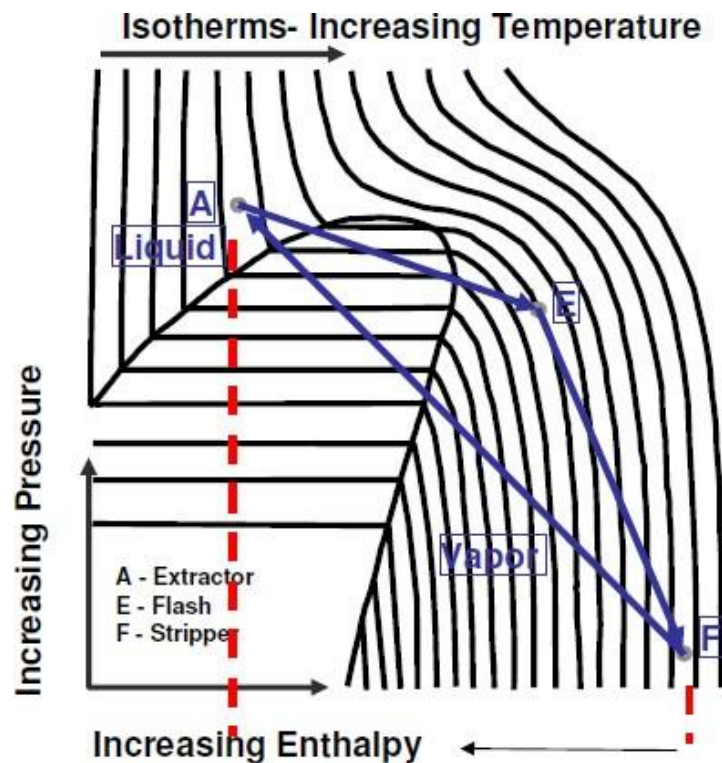
Hildebrandt extraktor felépítése működése:



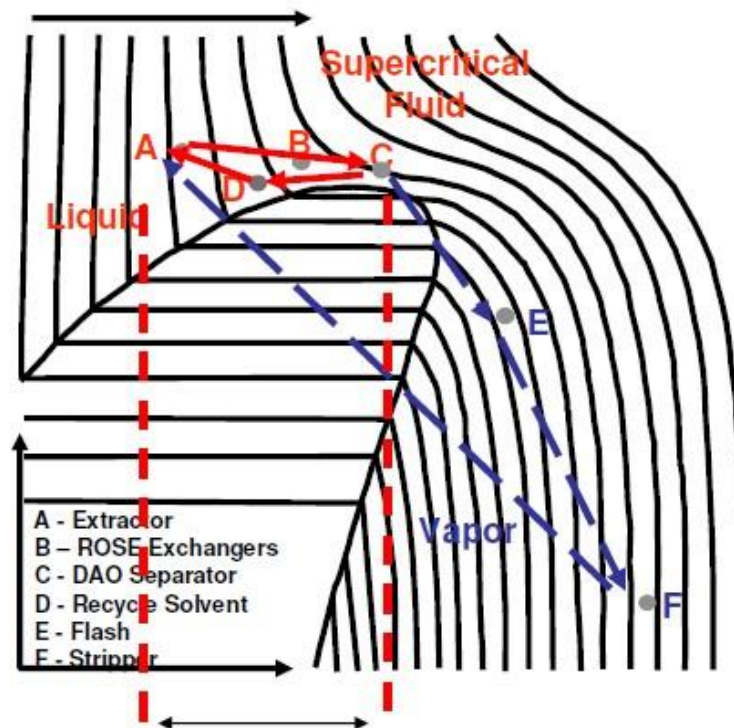
Az egész berendezés jellegzetes U alakú. Az extraktor három csőből és bennük perforált levelű csigákból áll. A szállítócsigák (kissé) különböző sebességgel forognak úgy, hogy a szilárd anyag különösen az U alsó vízszintes szárában tömörül össze. A csövekben belül különleges vezetősínek akadályozzák meg a szilárd anyagot abban, hogy továbbjutása során foroghasson.

A friss oldószert az U jobb oldali szárába felül vezetik be, és ellenáramban halad végig a szilárd anyaggal szemben.

Hagyományos vs. szuperkritikus SDA energia igényének összehasonlítása

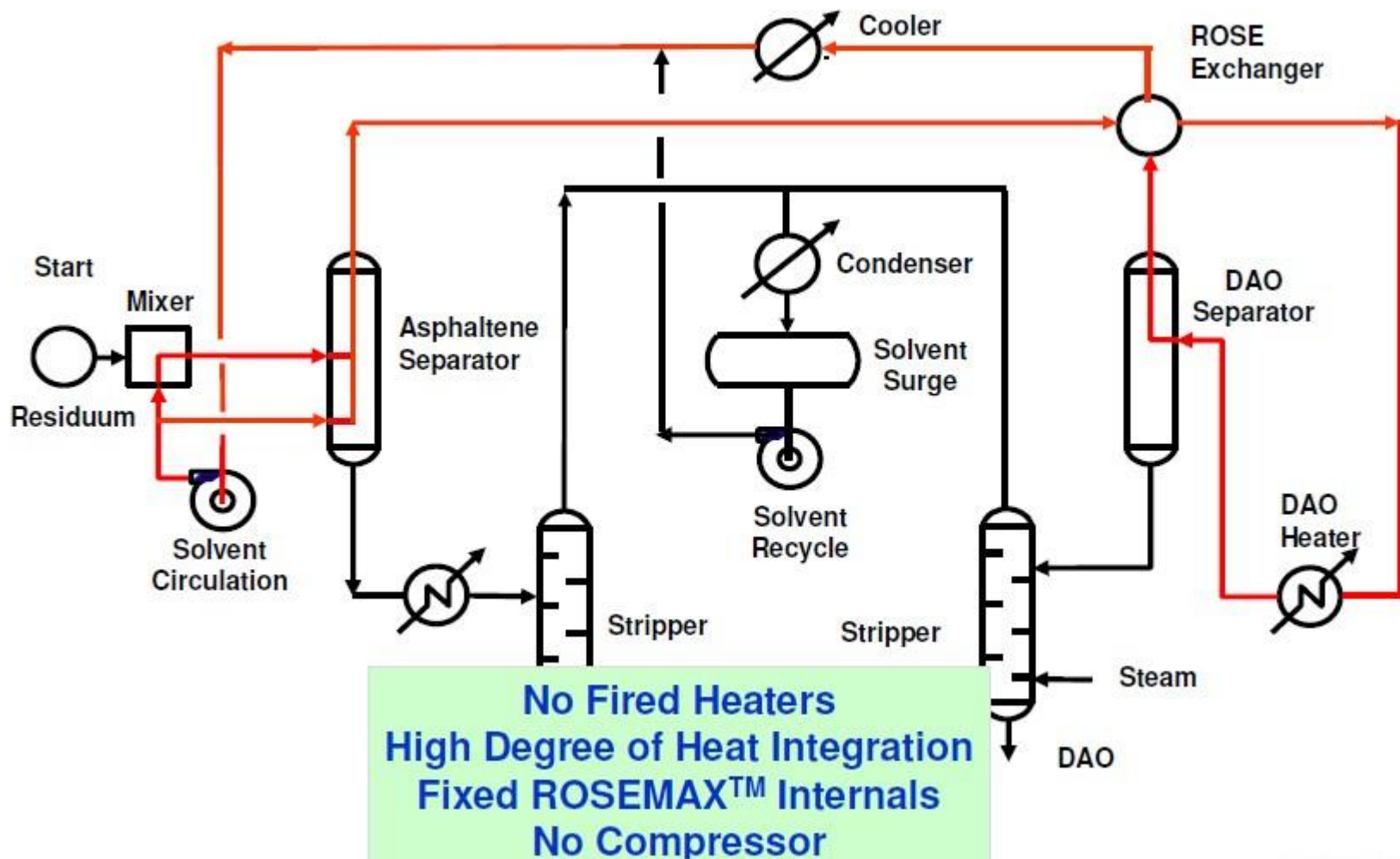


hagyományos SDA: magas energia igény

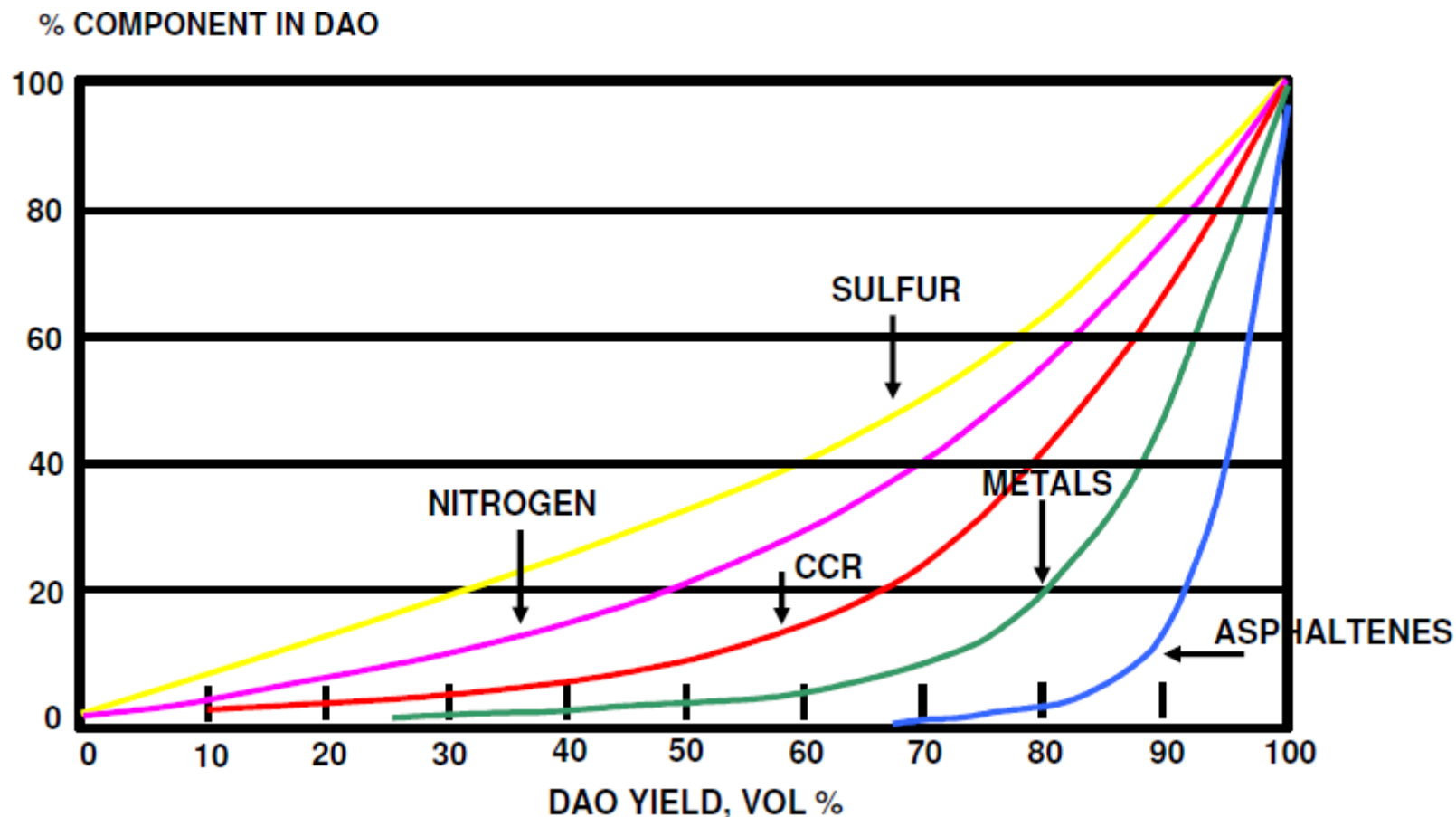


szuperkritikus SDA: alacsonyabb energia igény

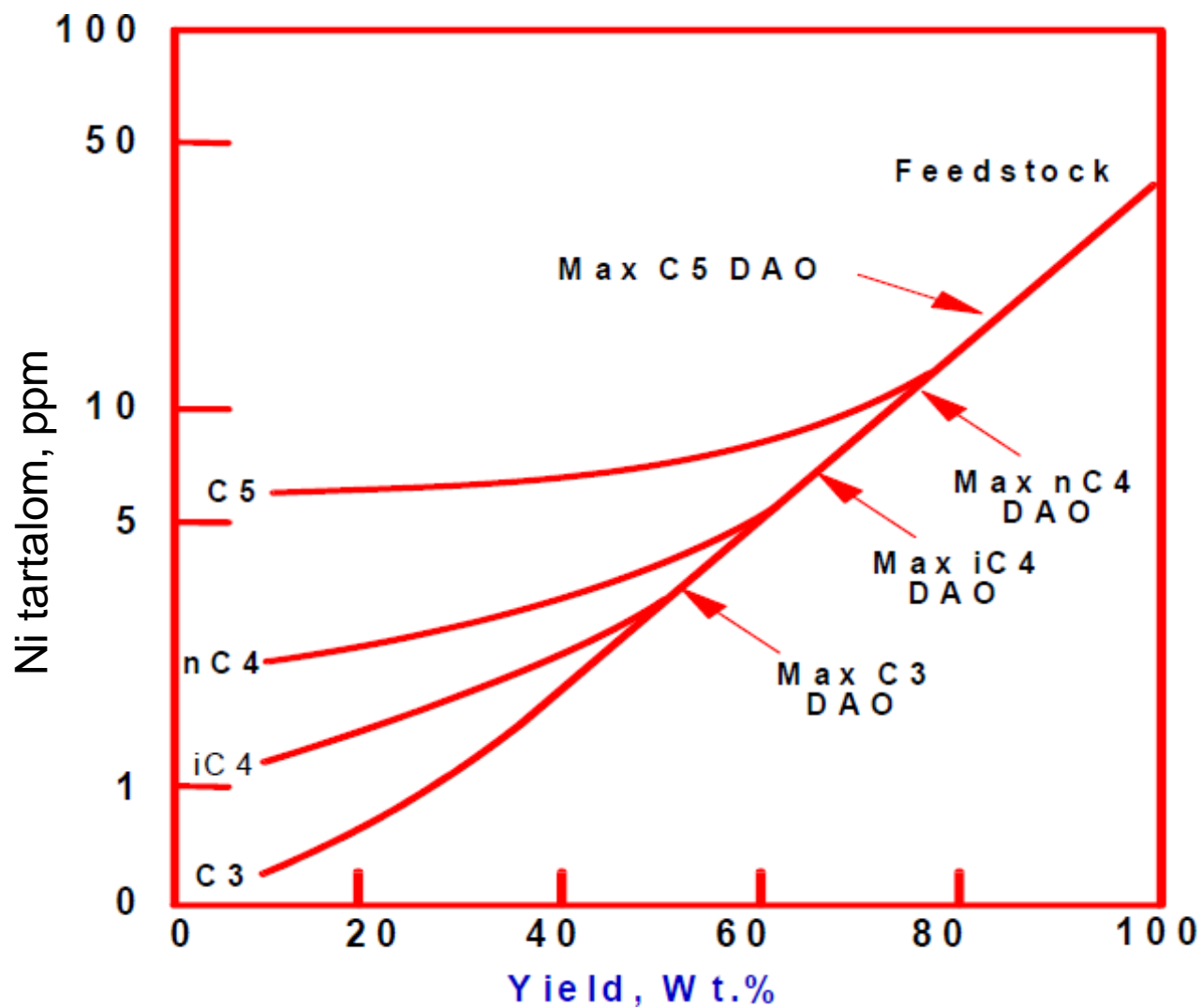
Két termékes Oldószeres Aszfaltmentesítés



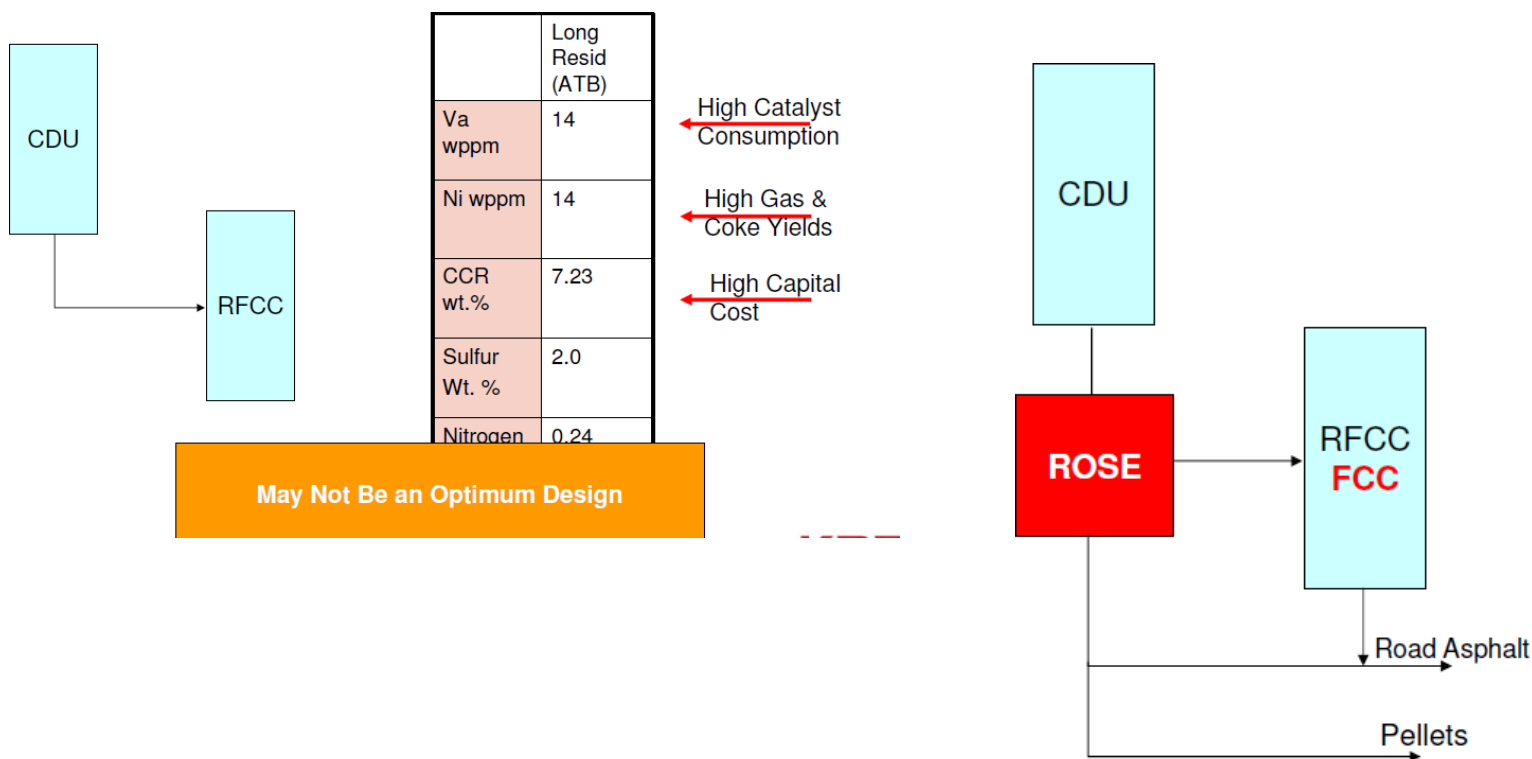
DAO termékminőség vs. DAO hozam



DAO hozam / oldószer típus / Ni tartalom



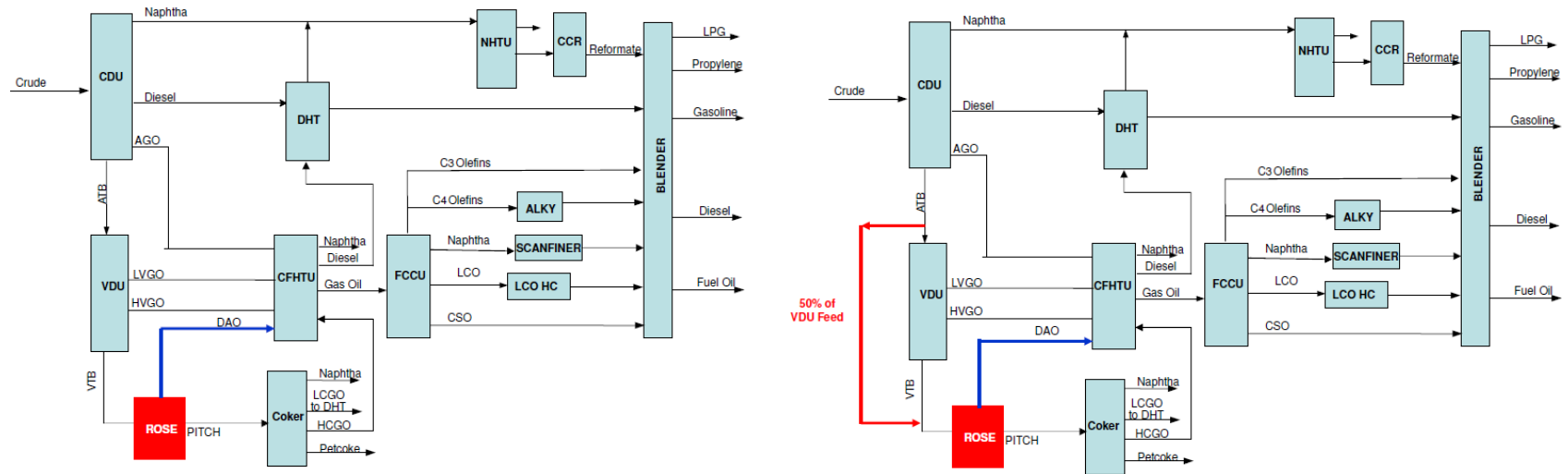
SDA alkalmazási területei (RFCC üzem)



Nyereség:

- ▶ RFCC/FCC: kisebb katalizátor költség, kisebb CAPEX, jobb konverzió
- ▶ Jó minőségű útépitési bitumen az aszfalténból (széleskörűen nem bizonyított)
- ▶ Peletizált aszfaltén (cement gyártás, IGCC, egyéb ipari alkalmazás)

Szűk keresztmetszet csökkentése nehezebb kőolaj esetén / kapacitásbővítés



| | Base | ROSE | VDU Bypass | Fill up Units |
|------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| Crude °API | 31.1 | 31.1 | 31.1 | 31.1 |
| MBPSD | 202 | 202 | 202 | 303 |
| VDU | 100 | 100 | 50 | 100 |
| Coker | 38 | 18 | 18 | 27 |
| Coke T/D | 2050 | 1420 | 1420 | 2130 |
| ROSE | - | 38 | 69 | 89 |
| FCC | 72 | 90 | 90 | 135 |