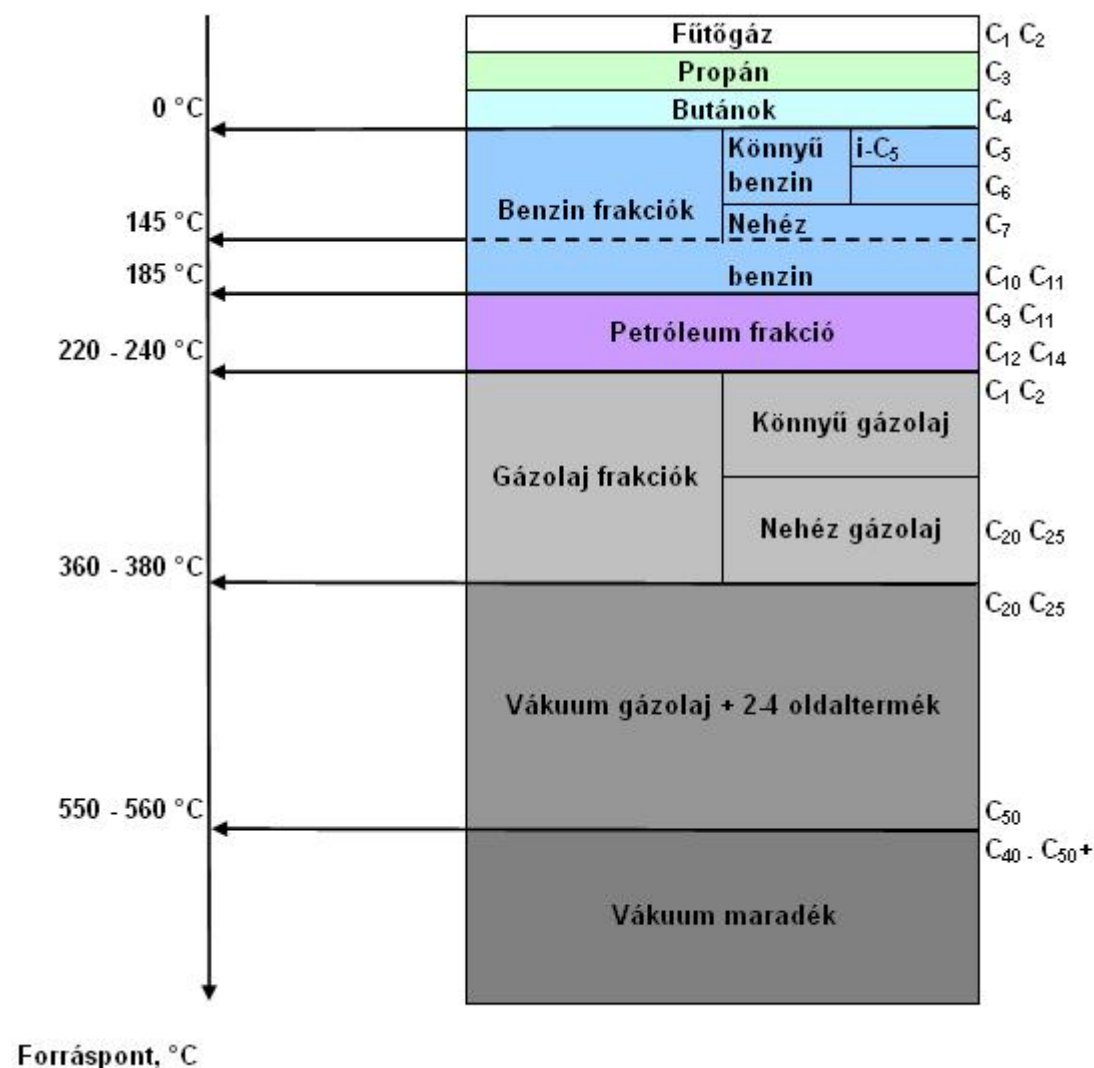


A kőolaj finomítás technológiái

Desztilláció

Az atmoszférikus és a vákuum desztillációval nyert különböző termékek forráspont és szénatomszám szerinti megoszlása látható a következő ábrán.



Kőolajfrakciók szénatomszám és atmoszférikus forráspont tartománya

Atmoszférikus desztilláció

A só és víz mentesített kőolaj feldolgozásának első lépése a desztilláció, ezen belül a légköri nyomáson végzett, azaz atmoszférikus desztilláció. A desztilláció fizikai elválasztó művelet, amely tulajdonképpen a kőolaj meghatározott forrásponthatárú részeinek elpárologtatásából és kondenzáltatásából áll. Ennek során a különböző forráspontú komponensekből, szénhidrogénekből álló kőolajat több frakcióra (azaz párlatokra, meghatározott forráspont tartományú szénhidrogénelegyekre) választják szét légköri nyomáson. A felhevített kőolajat a desztilláló torony elgőzöltető részébe vezetik, ahol a folyadék- és a gőzfázis szétválik. A gőzök a torony frakcionáló részében felfelé

haladnak, és közben nagyobb forráspontú komponenseik a lefelé csorgó folyadék (reflux) hatására fokozatosan kondenzálódnak, a folyadékfázis könnyebb komponensei pedig elpárolognak.

Az oldalmegcsapolásokon elvett frakciók kezdő forráspontja mindig kisebb az előírt értéknél. Ezért az oldaltermékeknek a legkisebb forráspontú komponenseit kigőzölő oszlopokban közvetlenül sztrippeléssel, vagy közvetett úton kigőzöléssel távolítják el és visszavezetik a desztillációs oszlopba.

A csökemencés desztilláció folyamatos üzemben működik. A desztilláció vezérlő paraméterei: a folyamatos egyenletes mennyiségben történő betáplálás, a csökemence kilépő hőmérséklete, a torony fejhőmérséklete, a megcsapolások mértéke és a kigőzölő oszlopokban, valamint az evaporációs zóna alatt, a sztripp gőzök mennyisége.

Az üzem technológiai egyensúlyának alapja az egyenletes betáplálás. A csökemence kilépő hőmérsékletének az emelésével párhuzamosan nő a párlathozam és a maradék viszkozitása. A torony fejhőmérsékletével a fejtermék minőségét lehet szabályozni. A megcsapolások mértéke befolyásolja az egyes termékek hozamát és minőségét.

Az evaporatív zónából a folyadék a desztilláló kolonna alsó részébe jut. A könnyű komponensek kigőzölése után kapják az atmoszférikus desztillációs maradékot, a pakurát. Amelyet a legegyszerűbb kiépítettségű finomítók értékesítenek, általában viszont a vákuum desztillációs rendszerben dolgozzák fel.

Vákuum desztilláció

A vákuum desztilláció legkönnyebb terméke a vákuumgázolaj, az oldaltermékek pedig különböző olajpárlatok, a kőolaj eredetétől (összetételétől) függően.

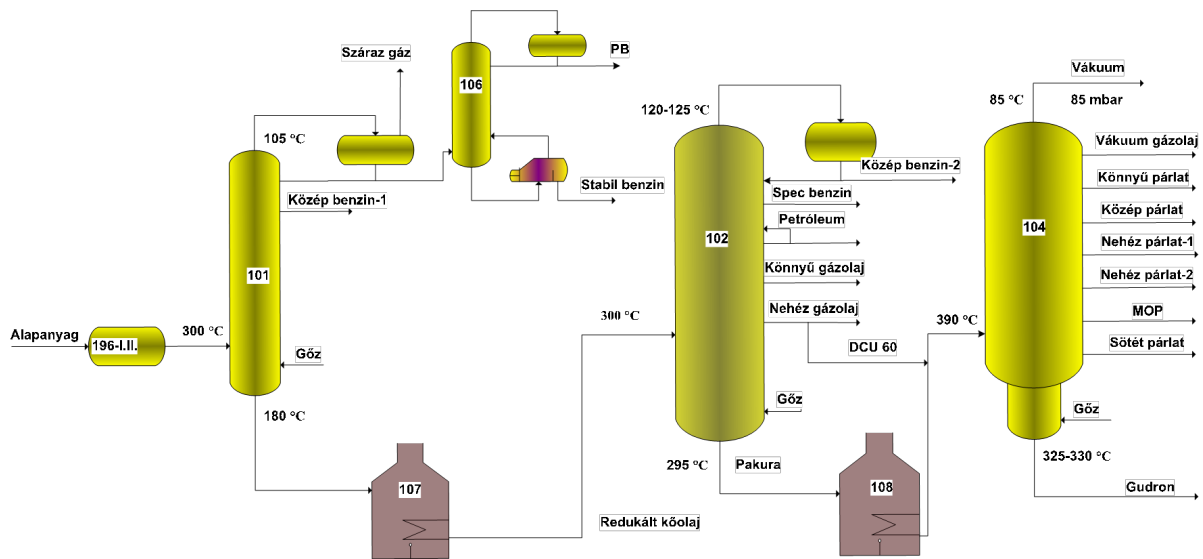
A vákuum desztilláció az atmoszférikus desztillációhoz hasonlóan megy végbe. A nehéz szénhidrogének forráspontját azonban nyomás csökkentésével a krakkolódás megakadályozásának érdekében a bomlási hőmérséklet alá kell vinni. A vákuum desztillációra kerülő szénhidrogén elegyekben nagy molekuláinak légköri nyomáson való elpárologtatása már nagyobb energiát igényel, mint a C-C kötések felszakítása.

A vákuum előállításához vákuum desztillációs oszlop fejtermékét egy kondenzátoron vezetik át, ahol a szénhidrogének kondenzálódnak. A továbbáramló gázokat egy barometrikus, vízzel hűtött kondenzátorba vezetik. Ahol a vízgőz kondenzál, és ezzel az adott hőmérsékleten víz gőztenzióinak megfelelő nyomás alakul ki. Ez általában 40-50 Hgmm. A nem kondenzálódó gázok eltávolítására is szükség van. Ezek sztripp gőzökből és tömítetlenség következtében a rendszerbe kerülő levegőből származnak. A barometrikus kondenzátorból ezen permanens gázok eltávolítására sorba kapcsolt gőzsugár-ejektorokat vagy vákuumszivattyúkat használnak.

A vákuum desztillációs oszlop evaporációs zóna hőmérséklete, amely a korábban a csökemencében bevitt hő és a kialakult nyomás függvénye határozza meg a gőzfázisba kerülő szénhidrogének mennyiségét és minőségét.

A vákuum desztillációs csökemence kilépő hőmérsékletét 400 °C, alatt kell tartani a hőbomlás megakadályozására. A párlatmennyiség növelése érdekében nagyobb vákuumot kell biztosítani az evaporációs zónában. Miután a barometrikus kondenzátorban kialakuló nyomás a vízgőz tenziójával azonos, minimális nyomáscsökkenést kell biztosítani. Ezért a vákuum desztillációs oszlopokban speciális tölteteket alkalmaznak. A vákuum miatt nagyobbak a fajlagos gáztérfogatok, ezért azonos kapacitáshoz lényegesen nagyobb átmérő tartozik. A cseppfelhordás veszélye is nagyobb.

A vákuum desztilláció termékei a vákuum gázolaj és széles párlat, vagy speciális olaj párlatok. A párlatok minőségét oldal sztripperekben kigőzöléssel állítják be. A vákuum maradékot, a gudront a bitumenfúvató, vagy bázisolaj gyártó, illetve koksizáló üzemekben dolgozzák fel.



Atmoszférikus és vákuum desztilláció

101 előlepárló oszlop, 102 atmoszférikus desztillációs oszlop, 104 vákuum desztillációs oszlop, 106 benzinstabilizáló oszlop, 107, 108, csőkemencék, 196-I,II só mentesítő berendezések

Motorhajtóanyagok

A kőolajfinomítás egyik fő célja komplex és energetikai finomítók esetében a minél nagyobb mennyiségű és minél jobb minőségű motorhajtó anyagok – autó gáz, motorbenzin, gázturbina üzemanyag (kerozin) és diesel gázolaj – előállítása. Ezen mennyiségi és minőségi követelmények kielégítése részben a feldolgozott kőolaj minőségétől (szénhidrogén összetétel, heterovegyület tartalom, stb.), részben a finomító kiépítettségétől, komplexitásától függ. Egy jól kiépített finomító a feldolgozott kőolajból 85 % feletti motorhajtóanyag (fehérárú) kihozatait tud produkálni.

A napjainkban forgalmazott motorhajtóanyagok következők:

- autógáz
- benzin (ESZ-95, EVO)
- kerozin (Jet A-1)
- gázolaj
- bio üzemanyagok

Motorikus PB főbb minőségi követelményei

A gázüzemű motorok elterjedésének szélesedésével piaci igényként jelentkezett a motorikus célokra kevert PB üzemanyag előállítása és forgalmazása. A PB keverék összeállításánál a fő szempont a biztonságos üzemeltetés és a lehetőségekhez képest alacsony gőznyomás a tárolási hőmérsékleten. A motorikus PB főbb minőségi előírásai a következők:

Jellemző	ME	PB motorikus
Sűrűség 15 °C-on	g/cm ³	525-555
MON		min. 89
Kéntartalom	mg/kg	max. 50,0
1,3-Butadién	s%	max. 0,5
C ₃ szénhidrogének	s%	max. 50,0
C ₄ szénhidrogének	s%	min. 50,0
Gőznyomás -5 °C-on	kPa	min. 150
Gőznyomás 40 °C-on	kPa	max. 1550

A motorbenzinek főbb minőségi követelményei

A motorbenzinekkel szemben támasztott főbb minőségi követelmények – figyelembe véve az Otto-motorok működési elvét, energiaátalakítási folyamatát, hatásfokát, égéstermékeit és a felhasználók által elvárt teljesítményt, továbbá a környezetvédelmi és humánbiológiai előírásokat – a következők:

Jellemző	ME	ESZ-95	ESZ-98	ESZ-95 E5	ESZ-98 E5	EVO NEO
Sűrűség	g/cm³	0,7200-0,7750				
RON		min. 95	min.98	min. 95	min.98	min. 99
MON		min. 85	min. 88	min. 85	min. 88	min. 88
70 °C-ig átdestillál	tf%	22-50				
100 °C-ig átdestillál	tf%	46-71				
150 °C-ig átdestillál	tf%	min. 75				
Végforrpont	°C	max. 210		max. 205		
Benzoltartalom	tf%	max. 1,0				
Aromástartalom	tf%	max. 35,0				
Kéntartalom	mg/k g	max. 10,0				
Olefintartalom	tf%	max. 18,0				
Bioetanol	tf%	megadandó		min. 4,4		
Biokomponens	tf%	megadandó		min. 4,4		
Gőznyomás	kPa	télien:60-90 / nyáron: 45-60				50-80

A napi szóhasználatunkban szerepel az oktánszám, de a pontos jelentésével a hétköznapi emberek számára nincs tisztában.

Kompresszió tűrés a motorhajtóanyagoknak az a tulajdonsága, amely megszabja, hogy milyen mértékben tűri az üzem során fellépő nyomás- és hőigénybevételeket anélkül, hogy az égési sebesség hirtelen felgyorsulása kopogásban nyilvánulna meg. Az oktánszám egyenlő egy olyan izo-oktán (2,2,4-trimetil-pentán) és n-heptán elegy térfogatszázalékban kifejezett izo-oktán tartalmával, amely szabványos üzemi körülmények mellett kompresszió tűrés szempontjából azonos a vizsgálandó mintával. (A n-heptán és 2,2,4-trimetil-pentán szerkezeti képlete a 6. oldalon található)

A meghatározás körülményeitől függően megkülönböztetünk kísérleti (RON) és motor (MON) oktánszámot. A kísérleti oktánszám a motor alapszárti paramétereire jellemző (600 fordulat/perc, a benzin/levegő keverék nincs előmelegítve) kompresszió tűrést mutatja meg, míg a motor oktánszám – szokták úti oktánszámnak is nevezni – a leterhelt motor paramétereire jellemző (900 fordulat/perc, 149 °C-ra előmelegített benzin és levegő) kompresszió tűrést mutatja meg. A töltőállomásoknál kijelzett oktánszámok kontinensenként változhatnak. Európában általában a kísérleti oktánszámot, Amerikában a kísérleti és a motor oktánszám összegének a felét jelenítik meg jellemző oktánszámként.

Sugárhajtómű üzemanyag (jet-üzemanyag, kerozin) főbb minőségi követelményei

A repülés fejlődésével egyre nagyobb teljesítményű hajtóműveket fejlesztettek ki. A 60-as években. Mikor még bővében voltunk a kőolajnak a hajtóműfejlesztők határozták meg, hogy milyenek legyenek az adott hajtóműben elégetett üzemanyag jellemzői. Ekkor még más típusú üzemanyagot használtak a turbólégcsavaros és a sugárhajtású repülőgépeknél. A sugárhajtóművek estében más előírások vonatkoztak hangsebesség alatt és hangsebesség felett alkalmazott üzemanyagokra. A fentiek következtében még a 80-as évek elején is, amikor Magyarországon megkezdődött a sugárhajtómű (RT) üzemanyaggyártás, csak Európában több mint tízféle üzemanyag volt forgalomban. Az olajár robbanások és a logisztikai költségek emelkedése szükségessé tette az üzemanyagok szabványosítását. A következő táblázat a jet üzemanyag legfontosabb minőségi paramétereit mutatja be.

Jellemző	ME	JET A-1	RT
Sűrűség	g/cm ³	0,775-0,840	min. 0,775
Aromástartalom	tf%	max. 22,0	
Füstölési pont	mm	min. 19	min. 25
Olefintartalom	tf%	max. 5,0	
Merkaptánkén tartalom	s%	max. 0,003	max. 0,001
Kéntartalom	s%	max. 0,200	max. 0,100
10 tf% átdeszillál	°C	max. 205	max. 175
Végforrpont	°C	max. 300	max. 280
Kristályosodási pont	°C	max. -47,0	max. -55,0
Kinematikai viszkozitás -20 °C-on	mm ² /sec	max. 8,0	max 16,0*
Elektromos vezetőképesség	pS/m	50-600	
Szilárdanyag tartalom	mg/dm ³	max. 1,00	

*-40 °C-on mérve

Mint látható a kéntartalom előírás nem túl szigorú. A kénes komponensek közül egyedül a merkaptántartalomra van szigorú előírás a turbina alkatrészek korrózió elleni védelme érdekében. A REB kőolajból atmoszférikus desztillációval nyert petróleumok kéntartalma megfelel ennek az előírásnak. A merkaptántartalom csökkentését különböző MEROX (merkaptán mentesítő) eljárások alkalmazásával is el lehet érni. Mivel hazánkban a 80-as évek elején a szigorúbb minőségi előírásoknak (lásd a táblázat megfelelő oszlopát) megfelelő RT típusú sugárhajtómű üzemanyaggyártáshoz alakították ki a gyártósort, mikor a 90-es években átálltunk a JET A-1 gyártásra a feldolgozási soron nem változtatnunk, mert az külön beruházást és engedélyeztetést jelentett volna. Amennyiben a jövőben a felszíni járművek üzemanyagainak előírásaihoz hasonlóan szigorodik a sugárhajtómű üzemanyagok előírása is, várhatóan sokkal kisebb technológiai változtatással vagy a jelenlegi minőséggel meg tudunk majd felelni a szigorúbb követelményeknek.

Diesel-gázolajok főbb minőségi követelményei

Jellemző	ME	nyári	nyári B5	téli	téli B5	extra téli B5	EVO NEO
Sűrűség	g/cm ³	0,8200-0,8450					
Cetánszám		min. 51,0					
Cetánindex		min. 46					
250 °C-ig átdestillál	tf%	max. 65,0					
350 °C-ig átdestillál	tf%	min. 85,0					
95 tf% átdestillál	°C	max. 360,0					
Policiklikus aromástartalom	tf%	max. 11					
Kéntartalom	mg/kg	max. 10,0					
Zavarosodási pont	°C				max. -6,0	max. -16,0	max. -20,0
CFPP	°C	max. 5,0			max. -20,0	max. -26,0	max. -30,0
FAME tartalom	tf%	max. 5,0	4,4-5,0	max. 5,0	4,4-5,0		

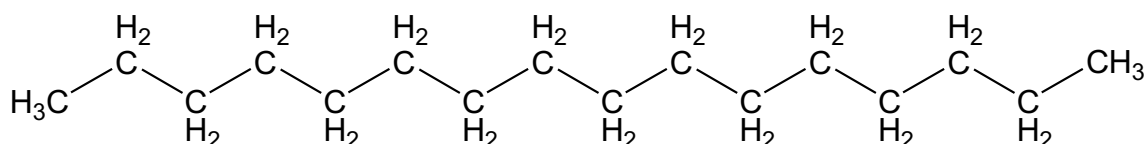
13. táblázat

A gázolajok esetében elvárás a könnyű gyulladás és jó égési tulajdonság, amit a cetánszám jellemez.

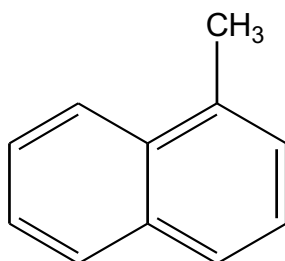
A benzin oktánszámához hasonlóan a diesel olajok esetében az egyik legjellemzőbb minőségi paraméter a cetánszám. Erről is gyakran beszélünk anélkül, hogy pontosan tisztában lennénk a jelentésével. A cetánszám a gázolajok öngyulladási hajlamának jellemzésére szolgáló szám. A vizsgált gázolaj cetánszáma egyenlő a vizsgáló motorban vele egyenlő égési tulajdonságokat mutató n-cetánból és α -metil-naftalinból készült elegy térfogatszázalékban kifejezett cetántartalmával.

n-cetán 100

α -metil-naftalin 0



cetán (hexadekán)

 α -metil-naftalin

Mivel a cetánszám megmérése bonyolult és időigényes eljárás az üzemanyag egyéb, könnyebben meghatározható tulajdonságaiból (sűrűség, forrpontgörbe értékei) számítással meghatározott cetán indexet (CI) használják az égési tulajdonságok jellemzésére.

Ezen kívül természetesen a szigorú környezetvédelmi elvárásoknak is meg kell felelni. Elvárás, hogy a gázolaj égése során minimális mennyiségű kén- és nitrogénoxid keletkezzen, illetve az égés minél tökéletesebb legyen, hogy a kipufogó gázokkal csak minimális mennyiségű korom részecske kerüljön a levegőbe.

Alacsony hőmérsékleten is jó folyási tulajdonságokkal (viszkozitás) és az éghajlatnak megfelelő hideg tulajdonságokkal (hideg szűrhetőségi határhőmérséklet – CFPP, zavarosodási pont) kell rendelkeznie.

Mivel a jelenleg futó motorok nagy része még nem bio üzemanyagra lett tervezve, a FAME tartalom maximum 5,0 % lehet. Az ilyen üzemanyag még nem károsítja az üzemanyagszűrő műanyag és gumi alkatrészeit.

Motorbenzin keverőkomponensek gyártása

A kőolaj ugyan tartalmaz bizonyos mennyiségben nagy oktánszámú szénhidrogéneket, de néhány kivételtől eltekintve ezek kis koncentrációjuk, valamint fizikai és kémiai tulajdonságaik miatt más vegyületektől csak nagyon költséges eljárásokkal választhatók el. Ezért szükség van olyan finomítói eljárásokra is, amelyek elsődleges célja nagy oktánszámú keverőkomponensekben dús áramok előállítása.

A nagy oktánszámú keverőkomponensek gyártása történhet

- részben a meghatározott forrásponttartományú és kis oktánszámú lepárlási benzinek kémiai úton történő minőségjavításával (pl. izomerizálás, reformálás),
- vagy kisebb szénhidrogénekből (pl. C_1 - C_4) olyan nagyobb molekulatömegűeknek (pl. alkilezéssel C_7 - C_9 szénatomszámú izoparaffinok),
- vagy nagyobb szénatomszámúakból ($>C_{20}$ - C_{25}) olyan kisebb molekulatömegű szénhidrogénelegyeknek (pl. C_5 - C_{11} -nek katalitikus krakkolással való)

előállításával, amelyek forráspontja 20 és 210 °C között van, és oktánszámuk is nagy.

A speciálisan **nagy oktánszámú keverőkomponensek gyártására** szolgáló fontosabb eljárások a következők:

- alkilezés,
- polimerizáció (helyesebben oligomerizáció),
- éterek szintézise,
- n-paraffinok izomerizálása,
- benzinreformálás,
- katalitikus krakkolás.

Motorbenzin keverőkomponenseket **kísérőtermékként szolgáltató** eljárások a

- koksizálás,
- viszkozitástörés,
- közép- és nehézpárlatok katalitikus kénmentesítése,
- hidrokrakk.

További keverőkomponens-áramok keletkeznek a kőolaj és a földgáz szállításhoz történő előkészítésekor kinyert ún. gázolinok (főleg butánokból és C_5 - C_6 szénhidrogénekből állnak), továbbá a könnyű (gázhalmazállapotú) olefinek cseppfolyós szénhidrogénelegyek 750-900 °C-on végzett vízgőzös pirolízisével (bontásával) történő előállításakor (pirolízis benzin).

A következőkben nagyon röviden tárgyaljuk ezeknek az eljárásoknak a céljait és főbb jellegzetességeit.

Katalitikus benzinreformálás

Az 1900-as évek elején felmerült az igény, hogy a szénhidrogéneket úgy alakítsák át, hogy minél jobban megfeleljenek a felhasználói igényeknek. 1930 és 1940 közötti időszakban megoldották a reformálás elméleti kérdéseit. A II. világháború kirobbanása erős lökést adott a folyamat ipari megvalósításának, hiszen a légierők térnyerésével megnőtt a kereslet a magas oktánszámú repülőbenzin iránt, amit főleg toluol bekeveréssel értek el, illetve a háború következtében toluol hagyományos (nitrálás $\rightarrow$ trinitro-toluol) felhasználása is növekedett. A negyvenes évek elején főleg savas (Al_2O_3) katalizátorokat használtak. Az első ipari méretű üzemeket a 40-es évek elején a Standard Oil, Kellogg és Amoco építette.

A háború után a kutatás tovább folytatódott a kutatás. Vladimir Haensel a UOP kutatója fejleszt ki az első platina tartalmú katalizátort, ezzel megjelennek a kétfunkciós (fém és a hordozó savas jellege) katalizátorok. A UOP 1949-ben felépíti az első ilyen katalizátort használó üzem, melyet Platforming néven szabadalmaztat.

Az 50-es évek közepétől – a motorizáció ugrásszerű növekedésével és az autómotorok teljesítményének növekedésével – nő az igény a jó minőségű, magas oktánszámú benzin iránt. Ekkor az oktánszámnövelés céljára a termikus krakk üzemekből származó benzinek és a 20-as évektől alkalmazott különböző nehézfém-tartalmú (pl. ólom-tetraetil) adalékok álltak rendelkezésre.

1970-ben az USA-ban elfogadják a Tiszta Levegő Törvényt (Clean Air Act), amely az első amerikai környezetvédelemmel foglalkozó törvény. A törvény bevezetése következtében az autógyáraknak olyan motorokkal felszerelt gépkocsikat kell gyártani, melyek kevésbé szennyeznek a levegőt. 1975-ben meg jelennek az első katalitikus füstgáz átalakítókkal ellátott autók, melyek már nem használhattak ólmozott benzint, mert az ólom katalizátorméreg.

A növekvő oktán igény kielégítésére a 60-as évek végén kifejlesztik a kétfémes katalizátorokat, amelyben a platina mellett réni-umot is alkalmaznak. A technológia terén is nagy ugrás következik be a 70-es évek elején, megjelennek a folyamatos regenerálású üzemek.

A benzinreformálás a motorbenzinek előállításának egyik legfontosabb technológiája volt még a 90-es évek elején is. Az európai motorbenzinek tömegének 35-40 %-a származott reformált benzinből. Az USA-ban ez a hányad valamivel kisebb, de ott is 30 % körüli volt. Az aromástartalom előírás szigorításával a reformátum jelentősége csökkent, szerepét az alkilezésből és az észterezésből származó komponensek vették át. A hazai benzineknek jelenleg mintegy 20 % reformátum.

Az eljárás alapvető célja közép- és nehézbenzinek aromás és izoparaffin tartalmának növelése, nagy oktánszámú motorbenzin komponens vagy egyedi aromásgyártás (benzol, toluol, xilolok – BTX) alapanyagának előállítására.

A reformált benzin kísérleti oktánszáma az üzemeltetési paraméterektől függően 95-105, aromástartalma 60-80 %, olefintartalma 1-2 %. A nagy aromástartalom miatt szenzibilitása nem túl jó (12-13 pont), továbbá ma már önmagában nem alkalmazható motorbenzinként, hiszen abban max. 42 % aromástartalom a megengedett.

Az üzemeltetés szigorúságától, az alapanyag minőségétől és az alkalmazott katalizátor típusától függően az alábbi reakciók mennek végbe:

Nafténok dehidrogénezése aromásokká

A nafténok dehidrogénezése aromás szénhidrogének és hidrogén képződése közben könnyen végbemegy. A dehidrogénező reakciók erősen endotermek (hőelnyelők), könnyen inicializálhatók a katalizátor fémes funkciójával. Kedvező a nagy reakcióhőmérséklet és az alacsony nyomás. A dehidrogénező reakciók mértékét különösen az első reaktoron bekövetkező hőmérsékletváltozással, a reformátum aromástartalmának ellenőrzésével és a képződő hidrogén mennyiségének mérésével követhetjük nyomon. Az első reaktorban bekövetkező nagy hőmérsékletesés, az egységnyi alapanyagra vonatkoztatott nagy hidrogénképződés és a képződött hidrogén tisztasága a jó dehidrogéneződés jelei.

Paraffinok hidrokrakkolása

A hidrokrakkolódás kevésbé kívánatos reakció, melynek során a nagy molekulájú paraffinláncok rövidebbekre tördelődnek szét (ezek a termékek lehetnek folyékony és gáz halmazállapotúak). Ezek a krakkreakciók hidrogént fogyasztanak és exotermek (hő felvevők). Az enyhe hidrokrakkolódás minimális gáztermelés mellett még megfelelően nagy folyadékhozamot eredményez. Mélyebb hidrokrakkolódás esetén nő a gázképződés és csökken a folyadékhozam.

Izomerizáció

Az izomerizáció egy olyan reakció, melyben a vegyület tapasztalati képlete nem, csak a szerkezete változik. Az izomerizációs reakciók az üzemi nyomástól függetlenek, enyhén exoterm jellegűek. A keletkező reakciótermékek vagy aromás, vagy pedig elágazó paraffin vegyületek.

Paraffinok dehidrociklizációja nafténokká

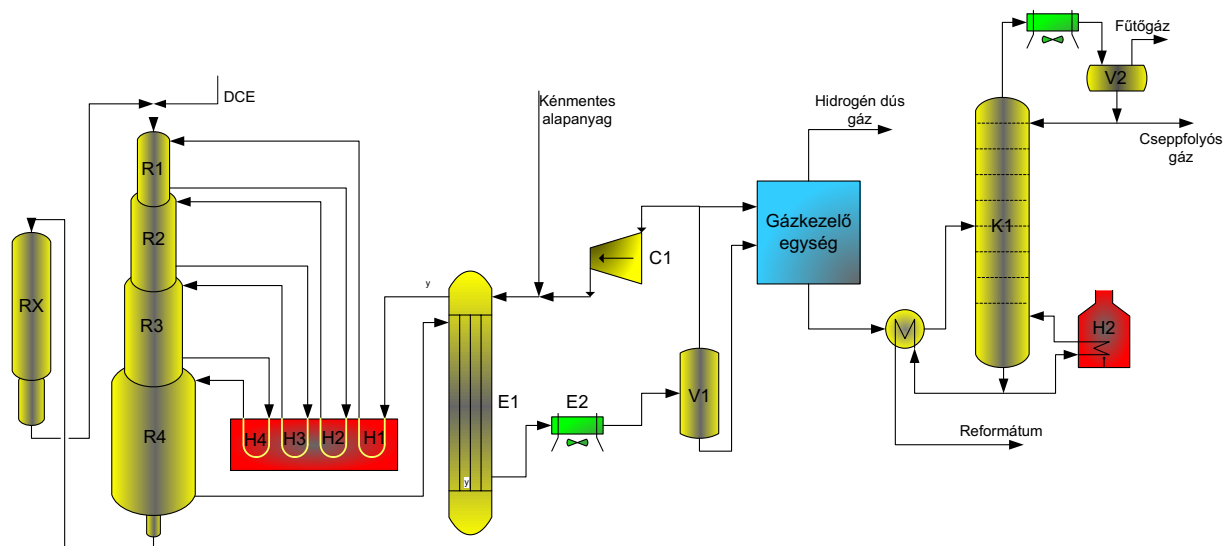
A paraffinok dehidrociklizációja nafténokká a reformálás legnehezebben végbemenő reakciója, mely a következő sémák szerint játszódhat le. A hat szénatom számú paraffinlánc dehidrociklizálódását követi a képződött nafténgyűrű dehidrogénezése aromásokká. A paraffinok molekulaszúlyának növekedésével a ciklizálás könnyebbé válik, mert nagyobb a nafténképződés statisztikai lehetősége. A katalizátor savas és fémes funkciója, valamint az alacsony nyomás és magas hőmérséklet segíti elő.

Dezalkilezés

Általában csak nagyon szigorú üzemelési körülmények között (magas hőmérséklet és nagy nyomás) lejátszódó reakció, gyakran előfordul a katalizátor cserét követő üzemindulásokkor is. A reakció lejátszódását a katalizátor fémes centrumai segítik. Ezt a hatást kis mennyiségű kén, vagy egy másik fém hozzáadásával lehet csökkenteni.

Mivel a reformálási alapanyagban a paraffinok és nafténok igen széles skálája fordul elő, és mert a szóba jöhető reakciók mértéke erősen változik a komponensek szénatomszámának függvényében, a különböző reformálási reakciók egymással sorosan és párhuzamosan is végbemehetnek, s így hozzák létre a meglehetősen bonyolult reformálási reakciósémát:

A Dunai Finomítóban egy UOP CCR reformáló működik – ez látható a következő ábrán
A kénmentesített redesztillált (az alapanyag desztillációs tartománya attól függ, hogy a reformátumot mire akarják a továbbiakban felhasználni; motorbenzin keverő komponens gyártás esetén 90-170 °C) alapanyag az E1 alapanyag-reakciótermék hőcserélő előtt találkozik a C1 kompresszor által cirkuláltatott hidrogénnel. Az alapanyag-reakciótermék hőcserélőként napjainkban leginkább lemezes hőcserélőket használnak, mert sokkal jobb a hőátadásuk és kisebb a nyomásesésük, mint a hagyományos hőcserélőké. Ez azért fontos, mert a folyamatos regenerálású reformálók esetében a nyomáscsökkentésének csak a rendszer ellenállása szab határt.



CCR reformáló UOP

E1-alapanyag-reakciótermék hőcserélő, R1,2,3,4-reaktor, RX-regeneráló, C1-cirkulációs kompresszor, H1,2,3,4,5-csőkemence, V1-szeperator, K1-stabilizáló kolonna

A hőcserélőben előmelegített alapanyag hidrogén elegyet a H1 kemencében tovább melegszik és 500-510 °C hőmérsékleten lép be az R2 első reaktorba. Miközben a reaktorban lévő katalizátortöltet axiálisan át lejátszódnak a reformálási reakciói, melynek hatására az alapanyag elegy lehűl. Hogy a következő reaktorban is folytatódjon a reformálás fel kell melegíteni ismét 500-510 °C-ra. Ezt a műveletet mind a négy reaktor esetében végre kell hajtani. Természetesen, ahogy az alapanyag halad előre a reaktorokon a hőmérséklet csökkenés egyre kisebb lesz (lásd az elméleti résznél). A negyedik reaktorból kilépő reakcióelegy az E1 hőcserélőben átadja hőjét az alapanyagnak, majd egy hűtőben tovább hűl, s belép a V1 szeparátorba. A szeparátor fejen távozó hidrogén dús gáz egy részét a C1 cirkulációs kompresszor visszaforgatja a reformáló folyamatba, a képződött felesleg a szeparátor folyadék fázisával együtt a gázkezelő egységbe kerül.

A gázkezelő egységben a hidrogént két nyomásfokozaton mossák stabilizálatlan benzinnel a szénhidrogéngázok eltávolítása érdekében. A rekontaktálás után hidrogén kloridmentesítő töltet halad át, hogy a felhasználó üzemeknél a klór ne okozzon korróziós problémát. A reformátum a gázkezelő egységből a stabilizáló kolonnába kerül, ahol a könnyű részeket kiforralják. A stabilizált reformátumot (RON=101-103) kitarolják az üzemből.

Az R1 reaktor felső részén található egy ún. klórozó zóna, ahol diklór-etán adagolásával visszaállítják a katalizátor klórtartalmát, amit a regenerálóban elvesztett.

Katalitikus krakkolás

A katalitikus krakkolás (**F**luid **C**atalytic **C**racking, FCC) olyan, a kőolaj frakcióösszetételét megváltoztató eljárás, amelyben a nagyobb molekulatömegű szénhidrogének C-C kötéseinek felszakítása megy végbe, tehát a nagyobb szénatomszámú, kevésbé értékes szénhidrogének kisebb szénatomszámú, értékesebb termékekké alakulnak át. Ezért a katalitikus krakkolás az egyik legfontosabb kőolajfeldolgozó eljárás, amely mind motorbenzin-, mind diesel-gázolaj komponens gyártására használható. Krakkolással jelentősen megnövelhető az egységnyi kőolajból nyerhető könnyű termékek mennyisége.

A katalitikus krakkolás alapjait Eugen Jules Houdry francia kémikus rakta le az 1920-as évek elején. Kőszénből és lignitből katalitikus eljárással magas oktánszámú benzin előállításával kísérletezett. Közben felfedezte, hogy a katalizátor egyszerűen regenerálható a lerakódott kokszt leégetésével. Felfedezését hazájában szkeptikusan fogadták ezért 1930-ban Amerikába ment, ahol a Socony Vacuum és Sun Oil cégekkel együttműködve először egy pilot üzemet, majd 1937-ben az első ipari méretű katalitikus krakk üzemét építik meg.

A felhasznált alapanyag szempontjából megkülönböztetünk párlat- és maradék katalitikus krakkolást. Az alapanyagok az első esetben vákuumpárlatok (gázolajok, kenőolajpárlatok), oldószerrel bitumenmentesített olajok, az enyhe és a szigorú hidrokrakkolás nehezebb termékei; az utóbbiban a különböző maradékok, illetőleg azok gázolajjal hígítva.

A katalitikus krakkolás tipikus kiindulási anyagai a vákuumpárlatok, de az eljárást újabban egyre elterjedtebben használják maradékok átalakítására is. Ebben az esetben szigorúbb reakciókörülményeket, az alapanyagra számítva nagyobb mennyiségű katalizátort, a katalizátor regenerátorokban pedig magasabb hőmérsékletet kell alkalmazni.

Napjainkban megy végbe egy szerepváltás a katalitikus krakk és a hidrokrakk között a benzin gázolaj kereslet arányainak eltolódásának hatására. Mivel a motorbenzin kereslet csökken, a gázolaj kereslet pedig nő, illetve a gázolajok minőségi előírása szigorodik, egyre inkább előtérbe kerülnek a kiváló minőségű gázolajat produkáló hidrokrakk eljárások. Mivel a két eljárás alapanyag bázisa hasonló, s kőolaj feldolgozás volumene csak kis mértékben növekszik, a katalitikus krakk kapacitásokat csökkenteni kell.

A katalitikus krakkolás főtermékei a következők: etiléntartalmú 3-5 % C₁-C₂ frakció, amellyel benzolt alkilezhetnek etil-benzol, illetőleg sztirol előállítására; 7-20 % C₃-C₄ frakció, amely nagy telítetlen-tartalma következtében fontos alapanyaga az alkilálásnak, oligomerizálásnak és az éterek szintézisének; 30-60 % krakkbenzin, amely 91-94 oktánszámú, de szenzibilitása 11-14 egység; 10-20 % nagy aromás- és olefintartalmú gázolajfrakció (könnyű ciklusolaj, LCO, cetánszáma <35), amelyet hidrogénezés után gázolaj-keverőkomponensként használnak fel; 10-15% krakk-maradékolaj, amelyet fűtőolajként elégetnek. A katalizátor felületén kirakódott kokszt, amelynek mennyisége 3-6 %, a regenerátorban leégetik.

Az FCC üzemeket elsősorban ún. „benzintermelő” üzemmódban (a krakkbenzin aránya kb. 50 %), de ma már eléggé elterjedten „gázolaj” üzemmódban (a krakk-gázolaj részaránya kb. 45 %) is működtetik.

A katalitikus krakkolás tehát általában inkább motorbenzin-komponenst gyárt, egyrészt közvetlenül, másrészt közvetve az eljárás során keletkező C₃-C₄ frakció tovább feldolgozása révén. A krakkbenzin tipikusan kb. 25-30 % aromás- és kb. 25 % olefin szénhidrogént tartalmaz. A krakkbenzin tehát azon motorbenzin-komponensek közé tartozik, amelyeknek jelentős az olefintartalma. Ezért önmagában motorbenzinként a jelenlegi előírások szerint már nem is alkalmazható, hiszen megengedett max. olefintartalom motorbenzinben 18 %, ami várhatóan tovább csökken majd.

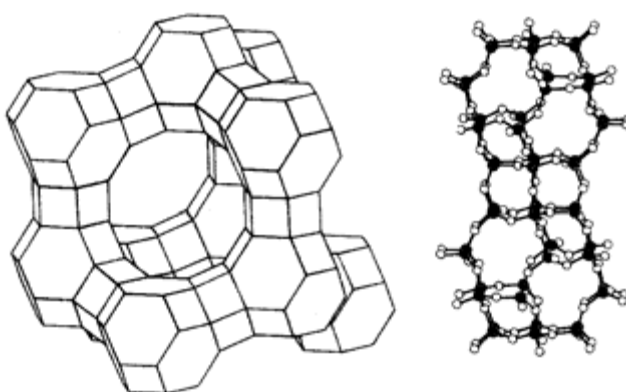
Ugyanakkor keverőkomponensként a krakkbenzin rendkívül jelentős, az USA-ban ez a mennyiségileg legfontosabb motorbenzin-komponens (a motorbenzin tömegének 35-40 %-át teszi ki), de az európai motorbenzin-tömeg 30-35 %-a is krakkbenzin. Ezzel Európában ugyan a második helyre szorul a reformátum mögött, de láthatóan igen jelentős.

Az alkilat-benzin nagy keresettsége miatt újabban tendencia az is, hogy igyekeznek a keletkező C_3 - C_4 frakció mennyiségét növelni (ami tipikusan 13-14 %), akár a benzinhozam valamelyes csökkenése árán is. Ez speciális katalizátor-adalék hozzákeverése révén érhető el.

Az olefinek jelenléte a termékekben abból következik, hogy a C-C kötések felszakadásakor képződő kötések nem telítődnek, egyrészt azért mert hidrogén szinte alig van jelen (az eljárás nem hidrogénatmoszférában működik), másrészt a katalizátornak nincsen hidrogénező-dehidrogénező aktivitása.

A krakkolás eredményességét kedvezőtlenül befolyásolják az alapanyagban lévő heteroatomtartalmú (kén-, nitrogén- és oxigéntartalmú) szénhidrogén származékok és a különböző fémvegyületek. A bázikus nitrogéntartalmú vegyületek, valamint a nátrium, vanádium semlegesítik a katalizátor savas centrumait, vagy legalábbis csökkentik saverősségét, és megváltoztatják a katalizátor pórusszerkezetét is. A nikkel a nem kívánt dehidrogénezési reakciókat katalizálja. Az előbbieket miatt csak a hidrogénezett párlatok és maradékok a jó minőségű alapanyagok.

Napjainkban a krakkoláshoz szintetikus zeolitokat (X vagy Y típusút) használnak, ritkaföldfémekkel (pl. lantán, cérium ezeket Re-X vagy Re-Y katalizátornak nevezik) vagy azok nélkül. Ezeket túl nagy aktivitásuk és kis mechanikai szilárdságuk miatt amorf alumínium-oxid vagy alumínium-oxid/szilícium-oxid mátrixban diszpergált állapotban használják fel. Speciális célok elérésére katalizátor adalékokat (pl. könnyű olefinek képződését elősegítő vagy oktánszámnövelő, kénkibocsátást csökkentő, szén-monoxid égéspromotor, fémcsapdahasadás, stb. adalékokat) kevernek az alkalkalizátorhoz. A felhasznált katalizátorszemcsék mérete a fluidágyas alkalmazáshoz szükséges 50-80 mikrométer, a bennük diszpergált zeolit-kristályok mérete kb. 1 mikrométer.



Y zeolit

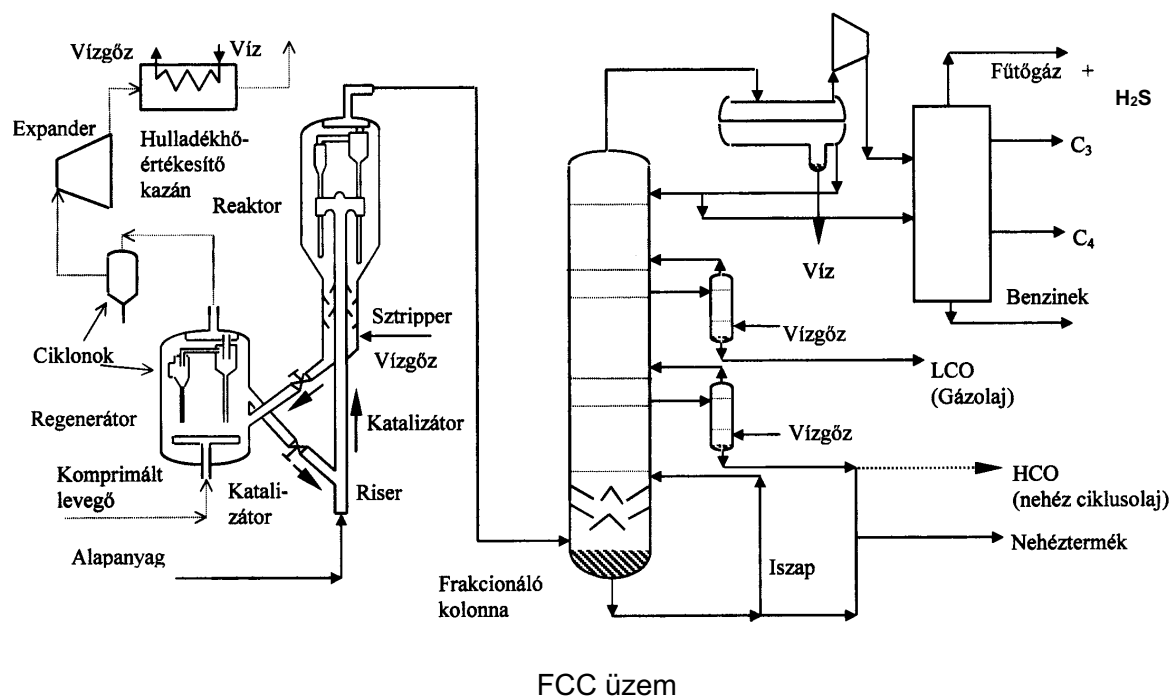
Az erősen savas katalizátoron a szénhidrogének átalakulása karbóniumionokon keresztül megy végbe. Az elektronhiányos, pozitív töltésű szénatomot tartalmazó karbóniumionok vagy telített szénhidrogénekből hidridion elvonásával; vagy pedig olefinre, illetve aromás szénhidrogénre történő protonaddícióval keletkeznek. (A katalizátoroknak tehát képesnek kell lenniük elektrópár felvételére vagy proton leadására.) Ezek a láncindító reakciók a katalizátor „Lewis” vagy „Brönsted” savas centrumain játszódnak le.

A karbóniumionok elektronhiányos szerkezetük miatt többféle reakcióra képesek. Ezek a következők:

- izomerizáció hidridion- és metil-csoport vándorlással, aminek következtében a termékelegyen sok az izovegyület;
- a töltéshez képest béta-helyzetű láncszakadás (tulajdonképpen ez maga a krakkolódás, ami viszonylag sok 3 és ennél nagyobb szénatomszámú olefin keletkezését okozza),
- hidrogénátvitel, amelynek során hidridion-elvonás történik paraffin szénhidrogénekből vagy protonátadás olefineknek. Ennek eredményeként stabilizálódnak a benzin forrásponttartományba eső olefinek az elsődleges reakciók után.
- alkiláromások dealkilezése, melynek során benzol keletkezik
- a reakció befejező lépéseként a karbóniumionok – hidridion-elvonással a katalizátor savas helyeiről, illetőleg protonleadással a katalizátor savas helyeire – molekulákká alakulhatnak.

A katalizátor felületén kokszszerű lerakódások alakulnak ki, amelyek azonban nem a katalitikus krakkreakciókban keletkeznek, hanem túlnyomórészt az alapanyagban levő, nem illékony többgyűrűs (esetleg heteroatom tartalmú) szénhidrogének további kondenzációjával. Ezek ugyanis fizikai adszorpcióval viszonylag erősen kötődnek a katalizátor forró felületéhez, és további kondenzációs reakciókban vesznek részt más, nem illó szénhidrogénekkel. A keletkező koks mennyisége főleg a hőmérséklet és a tartózkodási idő függvénye. A koks másik lehetséges forrása az olafinek polimerizációja.

A katalitikus krakkolás egyszerűsített folyamatábráját az alábbi ábra mutatja be.



A katalitikus krakkolást napjainkban csaknem kivétel nélkül híg fluidágyban végzik. A reaktornak ez a része az ún. riser ("lift reaktor"). A "riser"-ben a kémiai reakciók 480-530°C-

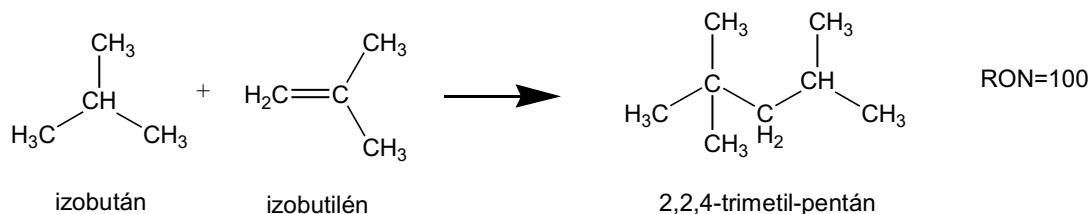
on, 2-3,5 bar össznyomáson, 6-7:1 katalizátor : alapanyag tömegarány mellett mennek végbe. A forró katalizátort – amely a regenerátorból visszaérkező ún. "egyensúlyi" és a regenerátor sűrű fázisába adagolt új katalizátorból áll – és az alapanyagot folyamatosan vezetik át a reaktoron, ahol végbemegy a kémiai átalakulás. A fluidizált ágyat az alapanyag mozgási energiája, és a forró katalizátorszemcsék felületén gyorsan elpárolgó, illetőleg a kémiai reakcióban keletkező könnyebb komponensek felfelé irányuló mozgása tartja fenn.

A "riser" tetején található ún. T-idom segít a termékelegy gyors elválasztásában a katalizátortól, megelőzendő a nem kívánatos reakciók lejátszódását. A tartózkodási időnek a termékösszetételre kifejtett hatását a 20. ábra szemlélteti. A termékek ciklonrendszeren át a frakcionáló kolonnába jutnak, míg a katalizátor a felületére tapadt szénhidrogének eltávolítására szolgáló kigőzölő szakaszon át a regeneráló egységbe kerül. Itt a katalizátor felületéről levegő jelenlétében, szintén fluid állapotban leégetik a "kokszt". Ennek hatására a kisméretű szemcsék egyenletesen felmelegszenek, majd lehullva visszajutnak a reakcióter alsó részébe. Az égéskor keletkező forró füstgázok ciklonrendszeren keresztül a hőhasznosítóba kerülnek. A regenerátorban a hőmérséklet 680-720°C, a nyomás 2-2,5 barg. Párlatok katalitikus krakkolása esetén egylépcsős, míg maradékok feldolgozásakor kétlépcsős a regeneráló egység.

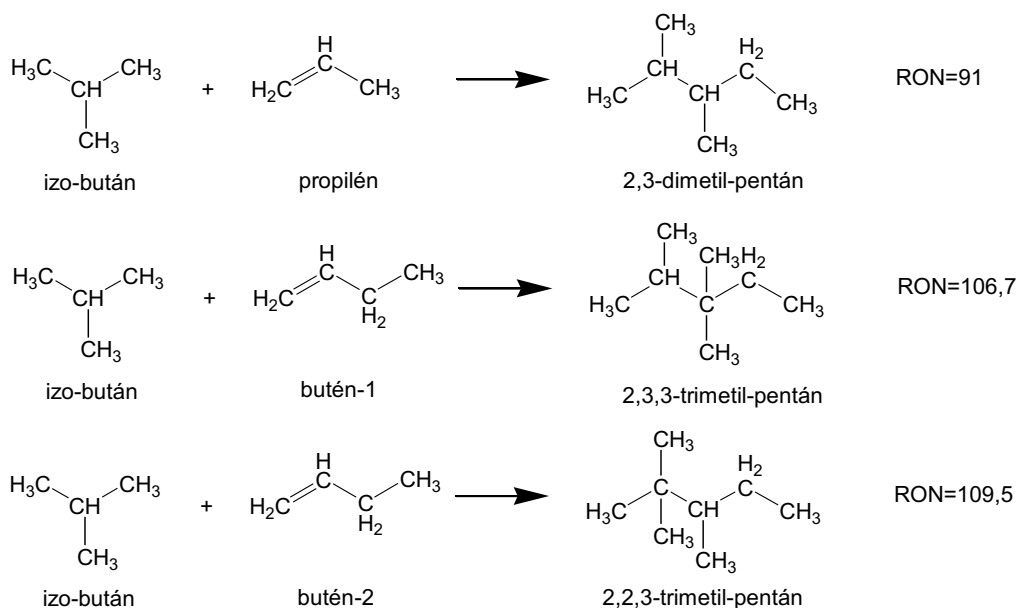
Az főkolonna oldaltermékei a könnyű (LCO) és nehéz cirkulációs olaj (HCO), fenékterméke az 5-10 % koksztot tartalmazó maradék. Az értékes könnyű termékek a kolonna fejről a Gázkoncentráló (GCU) egységbe kerülnek, ahol a benzint stabilizálják, illetve a fűtőgázt elválasztják az értékes C₃-C₄ (LPG) frakcióktól. A benzin tovább feldolgozásra a BEK-5 üzembe kerül, míg a cseppfolyós gázok az LPG frakcionálóba, ahol propán, propilén és C₄ frakcióra választják szét.

Alkilezés

Az alkilezést a kőolajiparban 7-9 szénatomszámú izoparaffinok előállítására alkalmazzák. Az izobutánt olefinekkel - propilénnel, buténnel, penténnel (amilénnel) - alkilezik erősen savas katalizátor (hidrogén-fluorid, vagy koncentrált kénsav) jelenlétében.

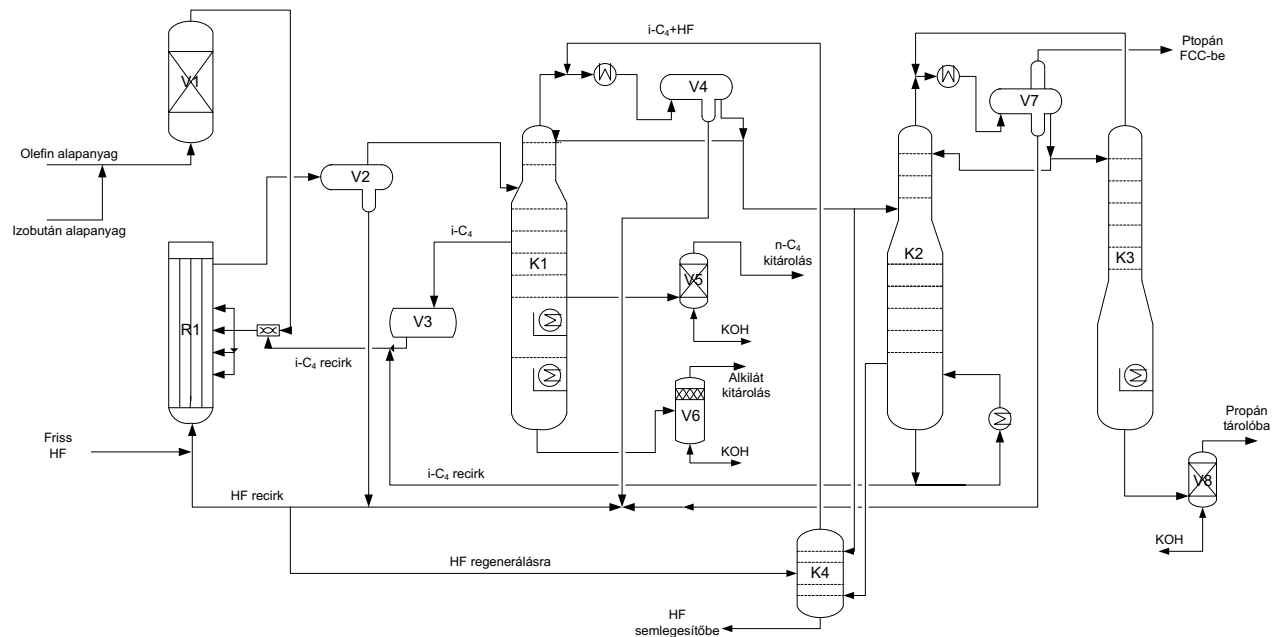


Olefintartalmú alapanyagként tipikusan a katalitikus krakkolás ún. C₄ frakcióját szokták használni, mely C₄ olefinek keveréke, s esetenként még propilént is bekeverhetnek, ezért a fenti modell reakción kívül a következő folyamatok is lejátszódnak.



A reakció folyadékfázisban, de két – egymással nem elegyedő – folyadék között megy végbe, és erős hőfejlődéssel jár. Ezért jó keverésről és hűtésről kell gondoskodni. A reakció melléktermékeként gyantás polimerek is keletkeznek, ezektől meg kell szabadítani a sav katalizátort, vagyis a savat regenerálni kell. Az eljárás terméke az *alkilát* (izoparaffinok elegye) nagy oktánszámú (92-96) és kis szenzibilitású (2-3) motorbenzin-keverőkomponens. Ezzel az eljárással lehet – többek között – a 2,2,4-trimetil-pentánt is előállítani, amelynek kísérleti oktánszáma 100. A kénsavas, de különösen a hidrogén-fluoridos alkilezés környezetvédelmi és humánbiológiai szempontból számos veszélyforrást (mérgezés, környezetszennyezés) rejt magában. Ezért napjainkban cél a szilárd katalizátort (BF₃/Al₂O₃, vagy SbF₅/SiO₂ vagy zeolit) alkalmazó eljárások kifejlesztése és alkalmazása. Az első ilyen katalizátorokkal működő ipari technológiák a 2000-es évek elején jelentek meg. A termék oktánszáma csak legfeljebb 1 egységgel kisebb, mint a hidrogén-fluoridos vagy a kénsavas alkilezése.

Hidrogén-fluoridos alkilező (HFA) üzem egyszerűsített folyamatábráját a következő ábrán mutatjuk



Hidrogén-fluoridos alkiláló

V1-alapanyag szárító, R1-reaktor, V2-savülepítő, K1-Izosztripper, V3-izosztripper gyűjtő tartály, V4- propánmentesítő alapanyagtartály, V5-n-bután HF mentesítő, V6-alkilát HF mentesítő, K2-propánmentesítő kolonna, V7-propán gyűjtőtartály, K3-HF sztripper, V8-propán HF mentesítő

A belépő alapanyagokat a V1 szárítóban gondosan vízmentesíteni kell, mert ha a HF víztartalma eléri a 2 %-ot, akkor rendkívül súlyos korróziós problémák lépnek fel. A szárító a vízen kívül megköti az acetont és az egyéb oxigenátokat is. A vízmentes alapanyagot 32 °C hőmérsékleten és 18 barg nyomáson az R1 reaktorba vezetik. A reaktor előtt egy speciális keverőben hozzávezetik a recirkuláltatott izobutánt. A reaktorba belépő alapanyag áramban az izobután/olefin arány minimum 10. A reaktor lényegében egy csőköteges hőcserélő, amelynek csőoldalán a hűtővíz kering, köpenyoldalán történik a reakció, amelynek során a vízmentes HF-ba 5 helyen porlasztják be az alapanyagot. A reakciótermék-sav elegy a reaktor felső részén kilépve jut a V2 savülepítő tartályba. A kiüledett savat a készülék zompjából visszanyomatják a reaktorba.

Az ülepítőben kivált reakcióelegy a beoldódott savval együtt lép be a K1 izosztripperbe. A kolonna betáp alatti szekciójából veszik el az izobutánt, amelyet a V5 gyűjtőtartályba, majd a reaktor elé vezetnek. A kolonna középső részéből vezetnek ki a n-butánt, amelyet 10 %os KOH oldattal feltöltött V6 tartályban HF mentesítik és kitárolnak az üzemből. Az izosztripper fenéktermékét, az alkilátot a n-butánhoz hasonlóan a V7 tartályban savmentesítik és kitárolják.

Az izosztripper fejtermékét (propán, izobután, HF) a propánmentesítő alapanyagtartályába vezetik. A tartály zompjából a kiüledett savat visszavezetik a reaktor savas körébe. A szénhidrogén fázis egy részét refluxként visszaadják a K1 kolonna fejére, a többit a K2 kolonnába vezetik. A K2 kolonna fenékterméke izobután, melyet visszacirkuláltatnak a reaktorba. A fejtermék (propán és HF) kondenzáltatás után a V7 gyűjtőtartályba jut. A tartály zompjából kiváló savat visszavezetik a reaktor körbe. A propán egy részét refluxként visszaadják a kolonna fejre, a maradékot pedig áttárolják a HF sztripperbe.

A K3 kolonnában a propánból kiforralják a savat, amely a kolonna fejen távozik, s visszavezetik V7 gyűjtőtartály kondenzátora elé. A kolonna fenéktermékeként kapott propánt miután mentesítik a szerves fluoridoktól és a szabad savtól a tárolótérre vezetik.

Amikor a cirkuláló sav normál üzemi jellemzői (savkoncentráció minimum 88 s%, víztartalom maximum 1 s%)nem állnak fenn, ún. külső savregenerálást kell végezni. Ekkor a sav cirkulációs körből savat vezetnek a K4 kolonnába és a K3 kolonnából átvezetett izobután gőzzel sztrippelik. Refluxként az izosztripper refluxából vesznek el. A regenerált savat a kolonnafejről visszavezetik az izosztripper páracsővébe. A fenéktermék polimerek és sav-víz azeotrópnak az elegye, melyet szétválasztás és közömbösítés céljából a semlegesítő üzemszerte vezetnek.

Mivel az alkilát (vagy más néven alkil-benzin) aromás- és olefintartama nulla, vagyis teljes egészében izoparaffinokból áll, ezért egyre keresettebb motorbenzin komponens.

Kénmentesítő, hidrogénező eljárások

Az eddig ismertett eljárások kizárólag motorbenzin keverőkomponenseket állítottak elő. A továbbiakban – a kőolajfrakciók feldolgozásának sorrendjében a könnyebb frakcióktól a nehezebbek felé haladva – azokat az eljárásokat ismertetjük, amelyek motorbenzin komponensek mellett nehezebb

Hidrogénező kéntelenítések és finomítások

Ezen eljárástípus szinte valamennyi kőolajfrakció esetében alkalmazásra kerül vagy kerülhet, különösen a környezetvédelmi előírások szigorodása óta. Így beszélhetünk

- a benzinek kéntelenítéséről (környezetvédelmi okokból, illetve a reformáló katalizátor védelme miatt)
- petróleum és gázolaj kéntelenítéséről (a környezetvédelmi előírások, üzemanyag minőségi követelményeinek biztosítása)
- vákuumpárlatok kéntelenítéséről (a katalitikus krakkolás alapanyagának előkezelésére – hozamnövekedés, emisszió csökkentés, termékminőség javítás, katalizátor védelem)
- kenőolajok hidrogénező finomításáról (a kenőolaj színének és oxidációs stabilitásának javítására)
- fűtőolajok kéntelenítéséről (környezetvédelmi okokból; ez az alkalmazás egyébként átvezet a hidrokrakk eljárások felé)

Legnagyobb jelentősége mind mennyiségi, mind minőségi tekintetben a gázolajok kéntelenítésének van, hiszen a nyers gázolaj kéntartalma REB kőolaj feldolgozása esetén 0,8-1,0 s%, míg a diesel-gázolaj előírások csupán 0,001 s%, azaz 10 ppm kéntartalmat engednek meg, ugyanakkor évi több millió tonnányi anyag kezeléséről van szó.

Az atmoszférikus desztilláció petróleum- és gázolaj párlatának tehát fő finomítási eljárása a katalitikus hidrogénezéssel történő kéntelenítés, azaz hidrodeszulfurizáció (HDS). A kéntelenítés mellett a katalitikus hidrogénezésnek egyéb céljai, illetve mellékhatásai is lehetnek, pl. az adott kőolajfrakció esetleges olefin- vagy aromástartalmának csökkentése, ezen vegyületek telítetlen kötéseinek hidrogénezésével, illetve gázolajok esetében a dermedéspont csökkentése enyhe hidrokrakkolással (hidrodewaxing, HDW).

A kénmentesítési eljárás már a desztilláció során elkezdődik. Mint a következő ábrán látható a figyelmes és jól irányított desztilláció estén elkerülhető a nehezebben hidrogénezhető benzotiofének petróleumba, illetve a dibenzotiofének gázolajba kerülése, ami a kénmentesítés során enyhébb technológiai paramétereket, illetve alacsonyabb kéntartalmú terméket eredményez.

Tulajdonképpen a hidrogénező kéntelenítések és finomítások a legtöbb esetben igen enyhe hidrokrakkolásnak is tekinthetők, amelynek során főleg a C-S, C-N, C-O kötések hasadnak fel és telítődnek, de a kőolajfrakciók C-C kötései még jórészt érintetlenek maradnak (de nem teljesen, ezért van az, hogy a gázolaj kéntelenítésekor valamennyi benzínfrakció is keletkezik).

A hidrogénes finomítási eljárás fő célja, hogy az adott frakciót megtisztítsuk a benne található különböző szennyeződésektől, hogy a termék megfeleljen az egyre szigorodó minőségi előírásoknak. A hidrogénezés során hat alapvető reakció játszódik le, amelyek a következők:

- A szénhidrogének különböző reakciói
- A szerves kénvegyületek átalakulása hidrogén-szulfiddá
- A szerves nitrogénvegyületek átalakulása ammóniává
- A szerves oxigénvegyületek átalakulása vízzé
- A szerves halogének átalakulása hidrogén-halogenidekké
- A szerves fémvegyületek és szervesetlen szennyezők (pl. arzén) eltávolítása.

A szénhidrogének reakciói

A következőkben bemutatott reakciók intenzitása széles határok között változhat az alapanyag összetételének, a kénmentesítési folyamat technológiai paramétereinek és az alkalmazott katalizátor típusának a függvényében.

Az olefinek telítése

Az olefinek telítése gyorsan lejátszódó folyamat. A primer desztillációs áramok csak nyomokban tartalmaznak telítetlen szénhidrogéneket, de a destruktív folyamatokból (pirolízis, krakkolás, koksizálás) származó párlatoknak rendszerint magas az olefintartalma. Nagy olefintartalmú alapanyag hidrogénezése fokozott gondosságot igényel, mert az exoterm telítési reakciók sok hőt termelnek, illetve a polikondenzációs folyamatok hatására nő a kokszképződés.

A paraffinok reakciói

A paraffinok és naftének jellemző reakciók

- hidrokrakkolás
- hidroizomerizáció

A fent reakcióknak a magas hőmérséklet és az alacsony nyomás kedvez.

Az aromás szénhidrogének reakciói

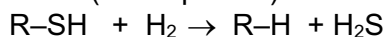
Az aromás szénhidrogének reakcióinak lejátszódását a viszonylag alacsonyabb hőmérséklet és a magas nyomás segíti elő.

- Aromásgyűrő telítése
- Alkilbenzolok dezalkilezése

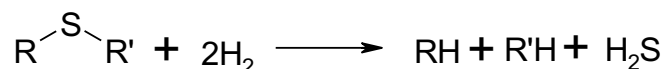
Kénvegyületek reakciói

A kénvegyületek szerkezetétől függően a nyílt láncú és gyűrűs szerkezetű tiolok, szulfidok, diszulfidok, tiofének a kénmentesítésnél hidrogén-szulfid képződéssel paraffin vagy aromás szénhidrogénekké alakulnak, az alábbi reakciók szerint:

A. Tiolok (Merkaptánok)



B. Szulfidok



A kénmentesítés alapvető reakciói a szén-kén kapcsolat megbontásával és a szabad vegyértékek lekötésével járnak.

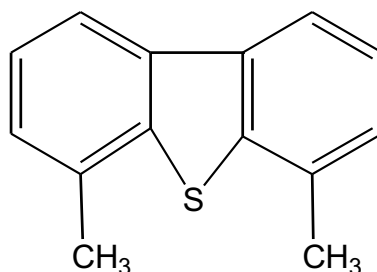
A kénvegyületek hidrogénezhetőségének mélysége a molekula szerkezetétől függően különböző. A merkaptánok, szulfidok és diszulfidok könnyen hidrogénezhetők már viszonylag enyhe körülmények között is. A kénvegyületek stabilitása a következő sor szerint növekszik:

Kénmentesítés Könnyű  Nehéz	Vegyület típus	Forráspont
	Merkaptánok	>20 °C
	Szulfidok, diszulfidok	>68 °C
	Tiofének	>84 °C
	Benzotiofének	>221 °C
	Dibenzotiofének	>332 °C

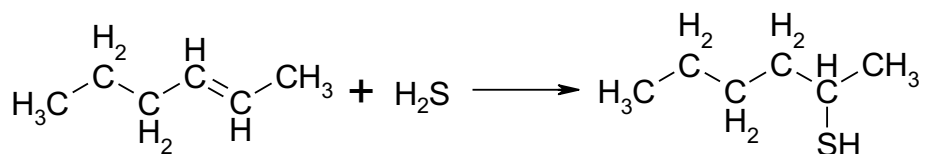
A kénvegyületek adott csoportján belül a hidrogénezés reakciósebessége a molekulásúly növekedésével csökken (pl. az etil-merkaptán kevésbé stabil, mint a decilmerkaptán).

Az alifás diszulfidok esetében a S—S kötés szilárdsága független az alifás láncok hosszától. Az aromás diszulfidok esetében a S—S kötés szilárdsága kisebb, mint az alifás diszulfidoknál.

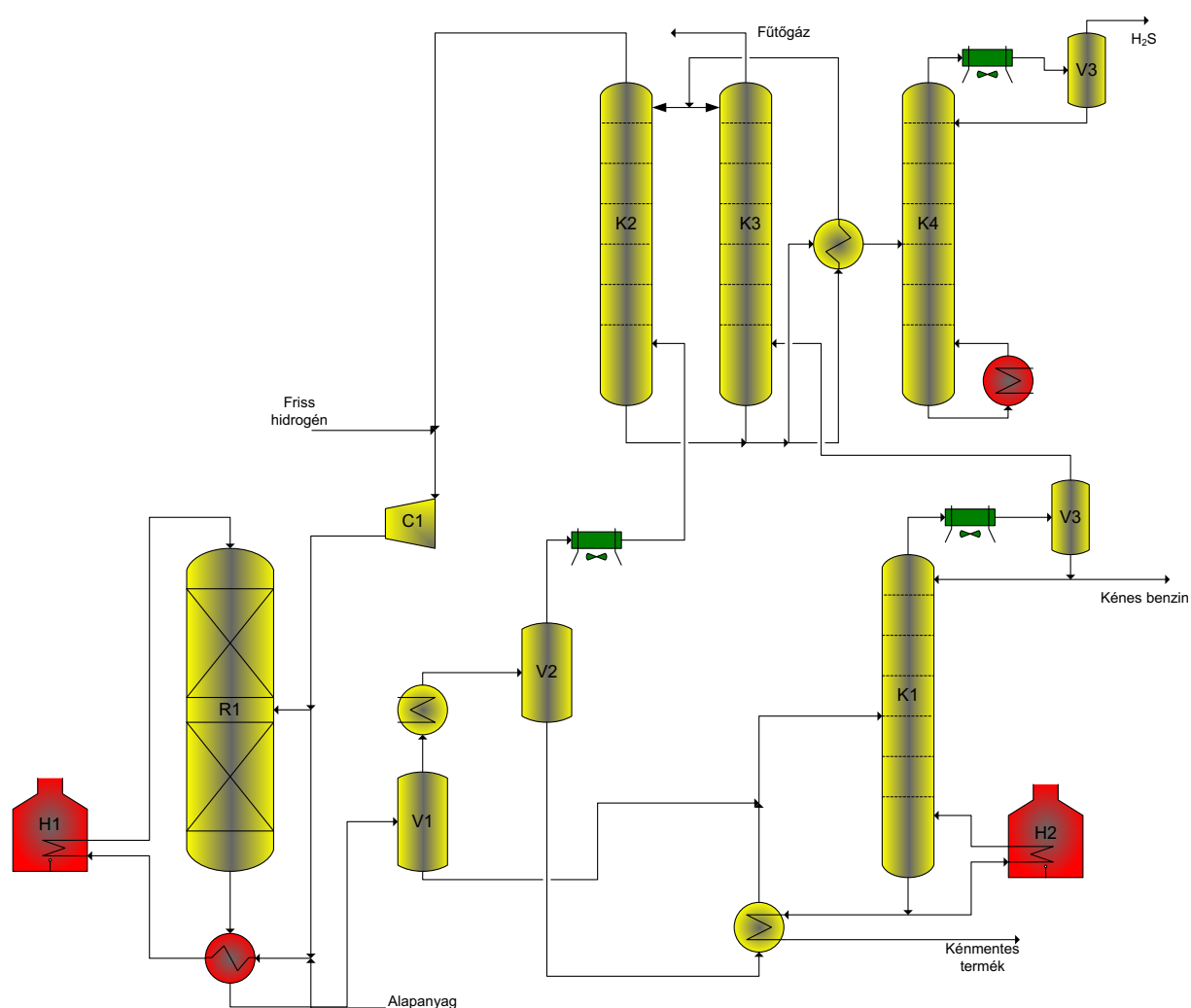
Mint a fenti sorból is látható valamennyi kénvegyület közül legkönnyebb az alifás vegyületek (tiolok, szulfidok, stb.) hidrogénezése, és legnehezebb a tioféneké. A tiofének teljes eltávolításához sokkal szigorúbb technológiai paraméterek szükségesek (alacsony térsebesség és magas hidrogén parciálisnyomás). A legnehezebben hidrogénezhető kénvegyületek a dibenzo-tiofének, melyek közül a vezető az alább bemutatott 4,6-dimetil-dibenzo-tiofén. Mivel a metilcsoportok leárnyékolják a kén atomot, így az nem tud kapcsolódni a katalizátor aktív helyeihez. A mélykénmentesített termékek kéntartalmát gyakorlatilag ez az egy vegyület adja.



Minél nagyobb a választott üzemelési hőmérséklet, annál nagyobb mértékű az alapanyagban lévő kéntartalom eltávolítása. Túl magas hőmérsékleten előfordulhat, hogy a képződött hidrogén-szulfid reakcióba lép a kis mennyiségben jelen lévő olefinekkel, ami merkaptánok megjelenését eredményezheti a termékben.



Ha a fenti reakció végbe megy (a termék merkaptántartalma utal rá) a reaktorhőmérsékletet csökkenteni kell. Általában 320–360 °C üzemi reaktor belépő-hőmérsékleten a kívánt hidrogénező reakciók megfelelő mértékben lejátszódnak, s még nem jelentős mértékű az olefin→hidrogén-szulfid újrareagálás sem. Természetesen a választott hőmérséklet függ az alapanyag összetételétől, az üzemi nyomástól, a térssebességtől és a katalizátor állapotától is.



Kénmentesítő üzem folyamatábrája

R1-reaktor, H1,2-kemence, C1-cirkulációs kompresszor, V1-meleg szeparátor, V2-hideg szeparátor, K1-kiforráló kolonna, V3-refluxtartály, K2-hidrogén aminos mosó, K3-fűtőgáz aminos mosó, K4-amin sztipper

A kéntelenítési reakciók során képződő H_2S -tartalmú gázt kihajtják a szénhidrogénekből és mono-etanol-amin (MEA) vagy di-etanol-amin (DEA) tartalmú oldószerrel adszorbeálják. A telített oldószeret atmoszférikus nyomáson regenerálják, vagyis deszorbeálják a benne elnyelődött H_2S -t. Az így kapott tömény (94-95 tf%-os) H_2S -t a kénkinyerő (Claus) üzembe vezetik, ahol elemi kénre oxidálják (l. külön fejezet).

A mai modern kénmentesítő üzemeknél a hőintegráció segítségével már azt sikerült elérni, hogy a kemencéket csak üzeminduláskor használják. Normál üzemi körülmények estén a kénmentesítő reakciók hője fedezi az üzem hőenergia szükségletét.

A használatos katalizátorok a következőképpen jellemezhetők:

Ni vagy Co-oxid tartalom	3-6 s%
Mo-oxid tartalom	10-20 s%
Hordozó	aktivált Al_2O_3
Fajlagos felület	180-250 m^2/g
Pórus térfogat	0,3-0,5 ml/g

Termikus krakk eljárások

A maradékfeldolgozó (és így benzin- és gázolajkomponenseket is gyártó) technológiák másik csoportját képezik a termikus krakk eljárások.

A termikus folyamatok közé a következő eljárásokat soroljuk:

- Termikus krakk
 - Termikus reformálás
- Viszkozitástörés
- Koksztólás
- Gőz krakkolás (pirolízis)

Koksztólás

A koksztóló eljárásoknál a „klasszikus” késleltetett koksztólót megkísérelték korszerűsíteni a fluid koksztóló és a flexicoking eljárások kidolgozásával. A késleltetett koksztóló esetében a csökemencében az alapanyagot olyan hőmérsékletre melegítik fel, amelyen az ott beadagolt gőz jelenléte nélkül már megkezdődne a koksztólódás. A koksztólódás magas hőmérsékletén részben elgázosodó forró anyag a kemencéből az ún. koksztámrába lép, ahol megkezdődik a koksztóló kiválása és lerakódása. Erre a jelenségre utal a „késleltetett” megnevezés. A fluid eljárásnál a koksztóló kiválását keringetett, fluidizált állapotú koksztóló szemcsékkel segítik elő. A flexicoking eljárásnál a kiváló koksztóló mennyiség egy részét a katalitikus krakkolásnál alkalmazott regenerálókhoz hasonló berendezésben elégetik, és alacsony fűtőértékű fűtőgáz keletkezik. Ezek az eljárások azonban nem tudtak a hagyományos késleltetett koksztólónál gazdaságossággal többet nyújtani, így a késleltetett koksztólók építése folytatódik. A koksztólóknál a hasznos gáz és cseppfolyós termék képződése 80 %. A fűtőkoksztóló mérsékelt áron, de stabil piacra eladható. A késleltetett koksztóló beruházási és üzemeltetési költsége lényegesen alacsonyabb a hidrokraakoló eljárásnál. A koksztóló fehérárú jellegű termékei több utókezelést igényelnek, mint a hidrokraak-termékek, de mennyiségük több, s az eljárás egyéb előnyei indokolják, hogy nagyobb számban működnek és épülnek, mint a hidrokraakoló berendezések.

A termikus folyamatok során a koksztólóképződést az alapanyagban jelenlévő aromás, telítetlen és gyantás-aszfalténos komponensek határozzák meg. A kondenzációs termékek képződésének kezdete függ az alapanyag összetételétől és a folyamat technológiai paramétereitől.

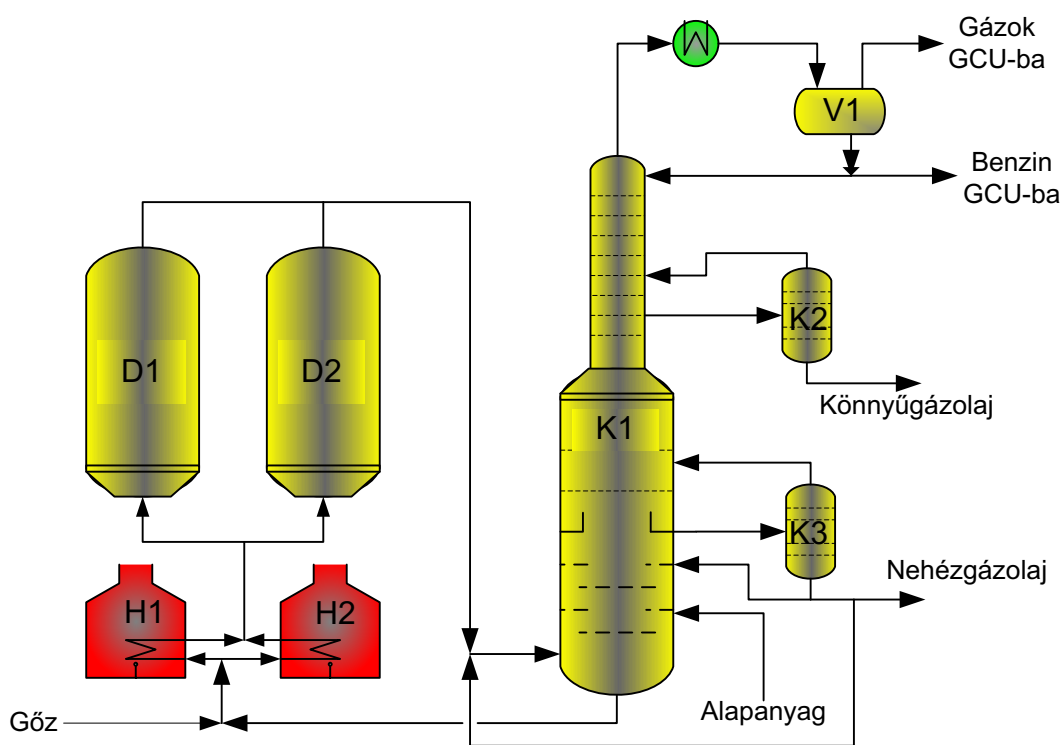
A késleltetett koksztólás során az alapanyagot csökemencében 480-520 °C-ra felmelegítik, majd 2-8 bar nyomáson koksztámrába vezetik, amelyekben hosszú reakcióidőt alkalmaznak. Két, felváltva működő koksztámrát alkalmaznak.

A krakkolás során keletkező petrolkoksztóló a kámrában marad, a többi termék a főfrakcionáló oszlopba távozik. Amikor a koksztámra megtelik koksztólóval, átváltanak a másik tartályra, és

megkezdik a tele tartály hűtését és a kokszt eltávolítását a koksznakába. Egy-egy ilyen periódus 24 órát tart.

A lehűtött koksztartályból a kokszt nagynyomású vízzel távolítják el. A kivágott kokszt a „vágóvízzel” együtt a kokszkamra alján elhelyezett aknába távozik. A vizet ülepítés – elválasztás – tisztítás után újra kokszhűtő- és vágó vízként használják fel. A kokszt az aknából híddaruval emelik ki, és egy törőberendezésen keresztül szállítószalagra rakják. A zárt rendszerű szalaggal a kokszt vasúti kocsikba vagy szükség esetén fedett koksztárolóba szállítják.

A késleltetett kokszoló technológiai folyamatábráját a következő ábra, a termékhozamait az alábbi. táblázat mutatja be.



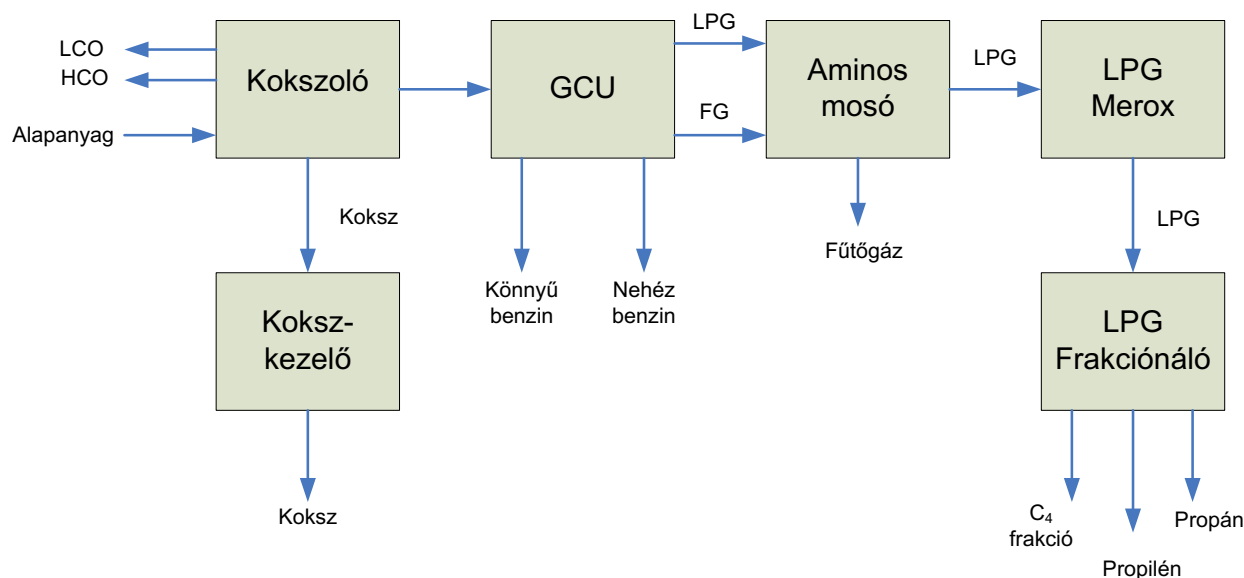
Kokszoló

D1,2-kokszkamra, H1,2-kemence, K1-frakcionáló kolonna, K2,3-sztripper, V1-refluxtartály

Az előmelegített alapanyag a K1 desztilláló kolonna alsó, mosó szekciójába lép be, ahol keveredik a kiforráló szekcióban kondenzálódott kokszolói nehéztermékekkel. A kolonna fenekéről az alapanyagelegyet a H1.2 párhuzamosan kapcsolt csökemencébe nyomják, ahol rövid tartózkodási idő mellett 495-505 °C hőmérsékletre melegítik. Az áramlás meggyorsítására az alapanyag mellé nagynyomású gőzt adnak, s ezzel a koksztlerakódás mértéke csökkenthető. A kemencét elhagyó gáz-folyadék elegy a D1,2 kokszkamra egyikébe kerül, ahol lejátszódnak a krakk reakciók, s a kokszt kívül – ami ekkor még folyékony – a termékek a desztillációs oszlopba távoznak. Amikor a kokszkamra megtelik koksztal a termelést átváltják a másik kamrára, s megkezdik a kigőzölését, hűtését, majd eltávolítását a koksztaknába. Egy-egy periódus időtartama tervezési bedolgozáson az alapanyag összetételének függvényében 20-24 óra.

A koksztakmárából távozó forró szénhidrogén gőzöket nehézgázolajjal kvencselik, s a K1 desztilláló kolonna mosózónájába vezetik. A termék-gőzökből a kevésbé átalakult, legnehezebb komponensek kondenzálódnak, s a kolonna fenekén a friss alapanyaggal keveredve ismét koksztolásra kerülnek.

A kolonna fejen távoznak a benzin forrponrtartomány végéig forró komponensek, melyek egy részét kondenzáltatás és hűtés után refluxként visszavezetik a főkolonnába, a többit további feldolgozásra a gázkezelő egységbe továbbítják. A főkolonnából oldalpárlatként könnyű- és nehézgázolaj párlatot vesznek el.



Kokszoló blokksémája

A kokszoló az FCC-hez hasonlóan bonyolult üzem. Itt is az alapfolyamat viszonylag kis egység, míg a nagyobb rész a keletkezett termékek kezelése és feldolgozása tesz ki. Az Kokszkamrából távozó anyagáramok hőtartalma nagy, amit a főkolonnából a cirkulációs refluxok útján vonnak el és gőzfejlesztésre, illetve a gázkinyerő blokk desztillációs egységeinek fűtésére hasznosítanak.

Késleltetett kokszoló termék eloszlása

Termék	Termék további felhasználása
H ₂ S ~ 1 %	
propilén ~ 0,4 %	eladás PP-gyártásra
propán ~ 1 %	PB
C ₄ -frakció ~ 1,4 !	MTBE ill. alkilálás
könnűbenzin ~ 2,5 %	vegyipari benzin
nehézbzenzin ~ 5,2 %	reformálás vagy vegyipari benzin
könnű gázolaj ~ 21 %	diesel keverőkomponens
nehéz gázolaj ~ 43 %	HDS + FCC
petrolkoksz ~ 21 %	tüzelőanyag, szénhez keverve

A táblázatból látható, hogy a vákuummaradvány mintegy 20-21 %-a (vagyis, ha a vákuummaradvány a kiindulási kőolaj kb. 20-25 %-át teszi ki, akkor a kiindulási kőolaj kb. 5 %-a) alakul petrolkoksszá. A kokszolás megvalósításának kulcskérdése a petrolkoksz hosszú távú, környezetbarát elhelyezése. Külföldi példák nyomán a petrolkokszot cirko-fluid típusú kazánokban környezetbarát módon el lehet égetni, emellett általános a cementipari felhasználás is. A nemzetközi gyakorlat szerint a petrolkoksz hagyományos erőművekben a szénnel 10-20 %-ban bekeverve gazdaságosan elégethető, javítja az alacsony kalóriatartalmú szenek tüzelési viszonyait, csökkenti a salakképződést (a kokszoló tervezési

stádiumában az inotai erőműben végeztek égetési kísérletek Oroszországból beszállított koksszal, kiváló eredménnyel). Az egységnyi fűtőértékre vetített kéntartalom jóval kisebb, mint a kisebb kalóriájú barnaszéneké. A barnaszénnek 35 % salakja van, a koksnak gyakorlatilag semmi, s a magasabb kalóriatartalma miatt 20-30 % szénfelhasználás-, tehát salakcsökkenést lehet elérni az ilyen szénnel dolgozó erőműveknél.

El kell mondani azt is, hogy amint arra a kőolajfinomítói sémákkal kapcsolatban már utaltunk, a kokszolói termékek integrálásához a finomítói termékstruktúrába intenzív utókezelésre van szükséges, melyhez a hidrogén már nem biztosítható a benzinreformálók által termelt hidrogénből, ezért hidrogéngyárat kell létesíteni.

Bitumengyártás

A bitumengyártás alapanyaga a kőolaj vákuum desztillációs a maradéka, a gudron. A bitumenek fekete színű, igen nagy viszkozitású, szobahőmérsékleten kemény vagy félkemény termoplasztikus anyagok, amelyek nagymolekulájú szénhidrogének kolloid rendszerei, és mindig tartalmazzák a szénhidrogének oxigén-, kén- és nitrogéntartalmú származékait is.

A bitument alkotó és tulajdonságait meghatározó vegyületcsaládokat három jellegzetes csoportba sorolják:

- a.) *Aszfaltének*. Barnásfekete vagy fekete színű nagymolekulájú anyagok, amelyek a bitumenek vázát alkotják. A bitumen hőérzékenysége, plaszticitása, kötőképessege, viszkozitása és *Conradson-száma* e vegyületcsoport függvénye.
A nagy aszfalténtartalom igen sok felhasználási területen alapvető követelmény. Az aszfaltének változó mennyiségben a kőolajokban is megtalálhatóak. Mennyiségük a bitumenek levegővel történő fúvatásakor jelentős mértékben emelkedik.
- b.) *Gyantás anyagok*. Ragadó tapintású, vöröses barnás vegyületek, amelyek mennyisége meghatározza a bitumenek rugalmasságát és tapadóképességét. Ezek biztosítják az aszfaltén-micellák diszpergált állapotát az olajos fázisban, vagyis a kolloid rendszer stabilitását.
- c.) *Olajos részek*. Sűrűn folyó, barnás anyagok, amelyek a bitumen előállítására szolgáló kőolaj eredete szerint aromás vagy paraffinos jellegűek. Levegőn melegítve gyantákká alakulnak.

A bitumenek tulajdonságai

A bitumen tulajdonságai a három csoport jellegétől és arányától függenek. Ez kőolajonként változik, de a gyártási folyamattal is befolyásolni lehet. Nem minden kőolaj alkalmas jó minőségű bitumen gyártására. Általában a nagy aszfaltén- és gyantatartalmú kőolajok a jó bitumen nyersanyagai. Ha a bitumen olajos részei sok paraffint tartalmaznak, az rontja a bitumen tulajdonságait.

A bitumeneket főként két adattal, a lágyulásponttal és a penetrációval jellemzik. A *lágyuláspont* adja meg, hogy milyen hőmérsékleten lágyul meg a bitumen.

Szabványos méretű gyűrűbe öntik ki a bitument és megszilárdulása után acélgolyót helyeznek rá. Ezután előírt sebességgel emelik a bitumen hőmérsékletét. Lágyuláspontnak

azt a hőmérsékletet nevezik, amelyen a golyó a bitumen meglágyulása következtében eléri a készülék alsó részét.

A *penetráció* azt fejezi ki, hogy normális hőmérsékleten (25 °C-on) egy szabványosított tű, adott terheléssel, milyen mélyen hatol be a bitumenbe. Minél nagyobb valamely bitumen penetrációja, annál plasztikusabb. Lágyabb.

Fontos a *duktilitás* vizsgálata is. Ez adja meg, hogy a szabványos készülékben 25 °C-on a bitumen szakadásáig hány mm-re nyújtható. Alacsony hőfokon a bitumenek viselkedését a *töréspont* alapján lehet megítélni.

A bitumen jó részét a felhasználáskor felmelegítik. ennek során a bitumen tulajdonságai változnak. a változásra a tömegvesztesség (163 °C-on végzett hevítés 5 óra alatt) mértékéből és ennek során a lágyuláspont, penetráció stb. megváltozásából lehet következtetni.

Bitumenek előállítása

Megkülönböztetünk desztillációs, fúvatott és extrakciós bitumeneket. A desztillációs bitumen a vákuumlepirálás maradéka. A fúvatott bitumen úgy készül, hogy 250-280 °C-on levegőt fúvatnak át a forró bitumenen. Ilyenkor a levegő oxigénjének hatására az olajos részek gyantákká, a gyanták pedig aszfalténekké alakulnak, és így a lágyuláspont emelkedik. A fúvatás kiinduló alapanyaga többnyire a vákuumdesztillációval előállított lágy bitumen. Minél kisebb lágyuláspontú bitumen a fúvatás nyersanyaga, annál lágyabb, plasztikusabb lesz az azonos lágyulási hőmérsékletű bitumen. Egyes esetekben nem is bitumen, hanem pakura a fúvatás kiinduló nyersanyaga, ha különösen nagy penetrációjú bitumenek előállítása a cél.

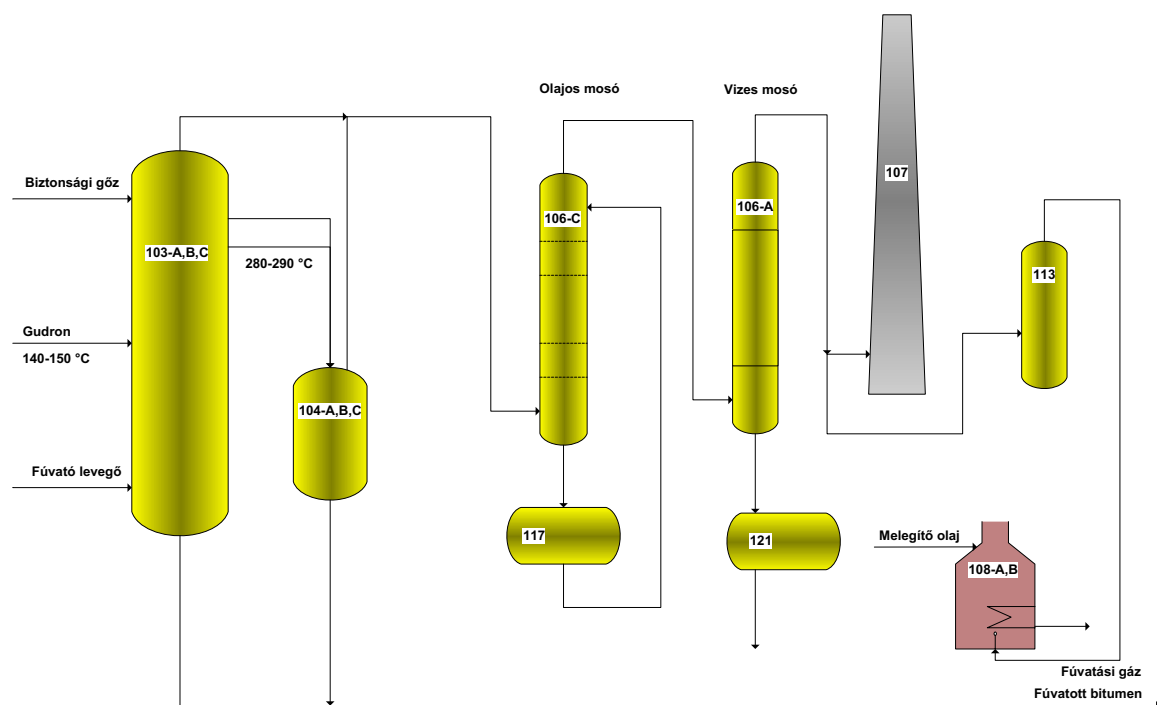
A vákuumdesztillációval előállítható bitumenek lágyuláspontja korlátozott. A Magyarországon szokásos berendezések és nyersanyagok figyelembevételével a desztillációs bitumenek legmagasabb lágyuláspontja 85-90 °C. ha nagyobb lágyuláspont a cél, akkor a vákuumdesztillációval gyártott bitumeneket tovább kell fúvatni.

Az extrakciós bitument a kenőolajgyártásban a propános aszfaltmentesítő technológiával nyerik. A propános aszfaltmentesítéssel (vagy másnéven bitumenmentesítéssel) a kenőolajgyártásról szóló részben foglalkoztunk.

Bitumengyártási alapanyagként hazánkban korábban a nagylengyeli kőolajat használták. A nagylengyeli kőolajtermelés csökkenése miatt ma már egyéb kőolajokból is gyártanak különféle technológiai eljárásokkal megfelelő bitumeneket.

Mivel a bitumengyártás önálló technológiája tulajdonképpen a bitumenfúvatás, ezért ezzel röviden külön foglalkozunk:

A *bitumenfúvatás* célja az, hogy az alapanyagból 260-320 °C hőmérsékleten levegő befúvás segítségével nagy molekulású gyantás részeket képezzen. A befúvatott levegő oxigénje az olajos részek hidrogénjének egy részével vízzel egyesül, a keletkezett telítetlen vegyületek nagy molekulású vegyületekké kondenzálódnak. A fúvatás alapanyagának, idejének és hőmérsékletének megválasztásával a kívánt bitumenminőség viszonylag széles határok között állítható be.



Bitumen fűtés

103-A,B,C, 104-A,B,C, 106-A, 106-C, 107, 108-A,B, 113, 117, 121

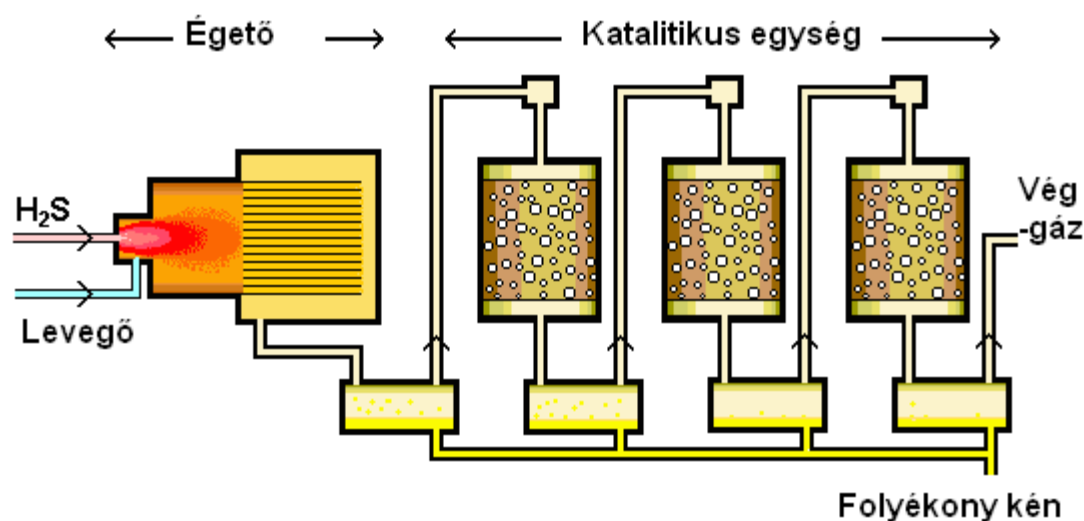
A kémiai átalakulás a felhasználás szempontjából jelentős tulajdonságokat kedvezően megváltoztatja (pl. lágyuláspont, penetráció). Az alapanyag felmelegítése késztermék hőcserélőkön és melegítőolajos hőcserélőkön történik, a fűtést több párhuzamos reaktorban végzik. A reaktorok felső részére hűtés céljából és a kokszt képződés csökkentése érdekében vízgőzt adagolnak. A fűtési véggázokat nem lehet a levegőbe bocsátani, mert jelentős szénhidrogén szennyezést tartalmaznak, ezért ezeket egyesített áramban olajos mosás, majd vizes mosás után csőkemencében elégetik.

Az útépítő és építőipari bitumeneket kenőolaj finomításból származó maradékolaj extrakttal fluxált AV desztillációs gudron fűtésével nyert bitumen és gudron keverékéből állítják elő. A brikettipari bitumenek alapanyaga AV gudron és propános extrakciós bitumen keveréke, amelyből fűtással állítják elő az előírt minőségű terméket.

Kénkinyerés (Claus eljárás)

A kénkinyerő (Claus) üzemek elsősorban a gázolajkénmentesítő, a kenőolajhidrogénező és katalitikus krakk (FCC) üzemekből, de bármilyen más helyről is származó H_2S tartalmú gázokból elemi kenet állítanak elő. A kénkinyerés jelentősége egyre nő, amiatt, hogy a kén tartalomra vonatkozó előírások szigorodásából adódóan a katalitikus kéntelenítő (HDS) eljárások egyre több H_2S -t termelnek. Ezt igazolja az az adat is, hogy 2005-ben a világ finomítói 64.000.000 tonna ként állítottak elő melléktermékként.

Az alapeljárást Carl Friedrich Claus szabadalmaztatta 1883-ban Angliában. Az eljárást a német I.G.Farbenindustrie A.G. fejlesztette tovább, s alakította ki a napjainkban ismert kétfokozatú Claus eljárást – első fokozat termikus egység, második fokozat katalitikus egység –, melynek folyamat sémája a következő ??? ábrán látható. A kétfokozatú Claus üzemek kénkinyerési hatásfoka általában min. 96 %-os.



54. ábra
Kétfokozatú Claus eljárás

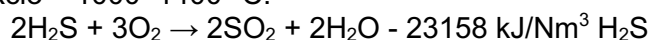
Természetesen a fejlesztés nem állt le. A SUPERCLAUS eljárásnál az utolsó reaktorban egy speciális katalizátort alkalmaznak, amely a kénhidrogént szelektívan oxidálja kéné kéndioxid képződés nélkül. Ezzel az eljárással már 98,5 %-os kénkinyerés érhető el.

A szigorodó környezetvédelmi előírások még ennél a kinyerésnél is jobb hatásfokot várnak el. Ezeknek a szigorú követelményeknek már csak a TiO_2 -dal promotált katalizátorok és a folyamat végére kapcsolt HCR egységgel (visszahidrogénező reaktor és aminos mosó) rendelkező üzemek képesek. Ezeknek az üzemeknek a kénkinyerési hatásfoka elérheti a 99,8 %-ot.

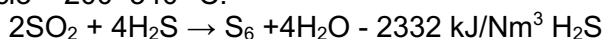
A technológia során égető kamrában (termikus reaktor 1000-1400 °C-on) a kénhidrogén 1/3-ad része kén-dioxiddá ég el. A keletkezett H_2S - SO_2 elegy Al_2O_3 tartalmú katalizátorral töltött reaktorban reagál (200-350 °C), miközben cseppfolyósan képződik.

A folyamat a következő alapreakciókkal írható le:

Termikus reakció – 1000–1400 °C:



Katalitikus reakció – 200–340 °C:



Hidrogéngyártás

Korábban már utaltunk arra, hogy azokban a kőolajfinomítóknak, ahol maradékok mély feldolgozása is van, nem elég az a hidrogén, amelyet a benzinreformáló üzemek termelnek, hanem külön hidrogéngyárra van szükség.

Hidrogéngazdálkodás

Mielőtt rátérnénk a hidrogéngyártás ismertetésére, foglalkozzunk röviden egy gazdaságilag igen fontos témával – a hidrogéngazdálkodással. A hidrogén előállítás nagy fajlagos energiaigénye és a nagy CO₂ kibocsátása miatt a finomítók törekednek a rendelkezésre álló hidrogén minél teljesebb visszaforgatására. A hidrogén finomítói folyamatgázokban jelenlévő hidrogén kinyerésére az adott gáz technológiai paraméterei és a hidrogén koncentráció függvényében különböző eljárások állnak rendelkezésre. A leggyakrabban használt eljárások:

- Nyomáslengetéssel adszorpció (PSA)
- Kifagyasztás (kriogén eljárás)
- Membrános tisztítás.

A következő táblázatban ezeket az eljárásokat hasonlítottuk össze néhány jellemzőjük alapján.

Eljárások	PSA	Kifagyasztás	Membrános
Jellemzők	Nagy üzemi terület	Kis üzemi terület	Kis üzemi terület
	Közepes CAPEX	Nagy CAPEX	Alacsony CAPEX
	Alacsony OPEX	Nagy OPEX	Alacsony OPEX
	H ₂ > 99 mol%	H ₂ ~ 93 mol%	H ₂ ~ 98 mol%
	Hidrogénvesztés nagy	Hidrogénvesztés kicsi	Hidrogénvesztés közepes
	Nyomásvesztés nincs	Nyomásvesztés kicsi	Nyomásvesztés nagy

Jelenleg a legszélesebb körben a PSA eljárást alkalmazzák, mert a kis területen elférnek, a nyomásvesztés elhanyagolható és az üzemeltetési költségei is alacsonyak. A magasabb nyomáson üzemelő kénmentesítők és a hidrokrakk üzemek megjelenésével egyre nagyobb teret nyernek a membrános eljárások.

Gőzreformálás

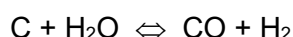
A hidrogén ipari előállítására több bevált eljárás létezik: a víz elektrolitikus bontása, szén- vagy nehéz kőolajmaradványok elgázosítása, földgáz vagy könnyűbenzin parciális oxidációja vagy vízgőz bontása. Ezek közül messze a legelterjedtebb a földgáz vízgőz bontása, ami az alábbi reakcióval írható le:



A reakció endoterm, azaz hőelnyelő és így egyensúlya nagy hőmérséklettel eltolható a termékek oldalára. A reakciót általában 800 – 850 °C körül, kívülről fűtött csövekben hajtják végre. A csövekben nagy felületű hordozóra (pl. α-alumíniumoxidra) felvitt Ni-tartalmú katalizátor van. A katalizátorra azért van szükség, mert katalizátor nélkül a reakció csak

1000-1100 °C tájékán menne kellő sebességgel, akkor viszont zavaró melléreakciók (pl. szénkiválás) lépnének fel, és ilyen nagy hőmérsékletek fenntartása ipari méretben több nehézséggel, illetve ráfordítással jár. A reaktorcsövek élettartamát 100.000 üzemóra tervezik maximum 976 °C csőfal hőmérséklet és 35,4 barg üzemi nyomás esetén. Statisztikai adatok alapján még ekkor is a csövek ~2% meghibásodik az élettartam lejárta előtt. A csövek élettartama jelentősen függ az üzemelési hőmérséklettől. Huzamosan 15 °C-kal magasabb üzemeltetési hőmérséklet esetén az élettartam a felére csökken. Az üzemzavarok miatti vagy normál leállások is jelentős élettartam csökkentő hatással bírnak, mert termikusan sokkolják a reaktorcsöveket.

A szénkiválást nagy vízgőz-parciális nyomás használatával is vissza lehet szorítani, a

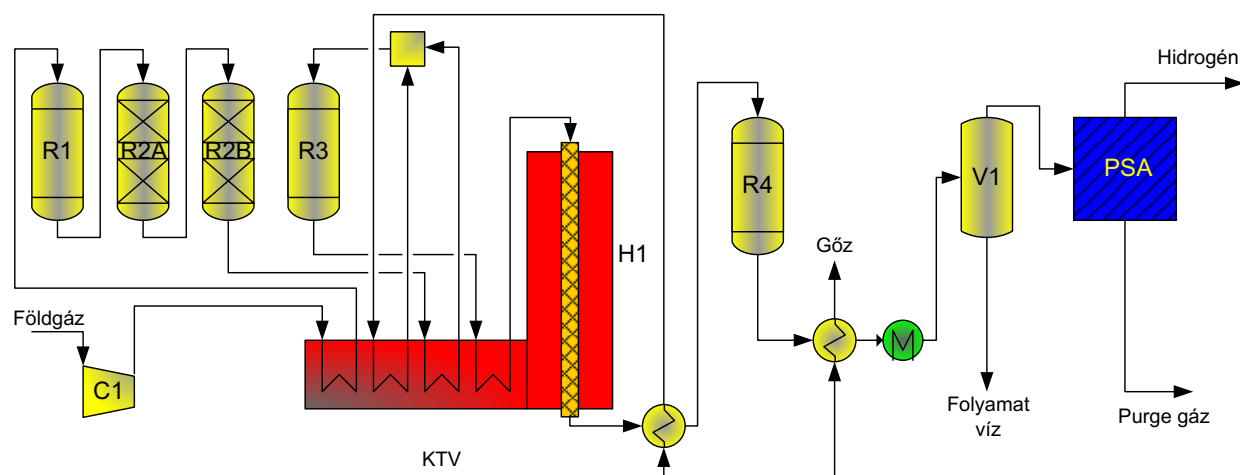


reakció szerint.

A katalizátort a szénhidrogének termikus bomlása révén keletkező olefinek polimerizálódása és kondenzálódása is nagy molekulású kóksszal vonhatja be. Ezt a folyamatot ugyancsak a vízgőz parciális nyomásának növelésével lehet visszaszorítani.

A katalizátornak nem szabad savas jellegűnek lennie, mert ez a karbonium-ionos krakkreakciókat és így a kokszképződést segítené elő. A bázicitást alkálifémsókkal – elsősorban káliummal – biztosítják. A nagy hőmérséklet és nagy vízgőz parciális nyomás mellett az alkálisók illékonyak, ezért a káliumot kálium-alumínium-szilikát formájában építik be a katalizátorba.

A katalizátor kénre nagyon érzékeny, ezért a nyersanyagokat 1 ppm alatti értékig kell kénmentesíteni.



Hidrogéngyár

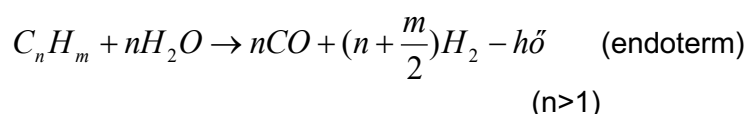
C1-alapanyag kompresszor, R1-kénmentesítő reaktor, R2A/B-kén-hidrogén és klór megfogó reaktor, R3-előreformáló reaktor, H1-gőzreformáló csőkemence, R4-shift reaktor, V1-reakciógáz szeparátor, PSA-nyomáslengetéses adszorpciós egység

A reakcióegyenletből látható, hogy a reakció során mólszám – azaz térfogatnövekedés lép fel, vagyis a hidrogénképződésnek a kis nyomás kedvez. Mégis, a reakciót általában a földgáz beérkezési nyomásán, azaz többnyire 20-30 bar körüli nyomáson végzik, mert a képződő hidrogént is legalább ilyen nyomáson használják fel, és így kompressziós munkát lehet megtakarítani. A reakcióegyensúly kedvezőtlenebbé válását egyébként is kompenzálni

lehet a hőmérséklet némi emelésével. Ha a földgázrendszer nyomása leesik szükség van a C1 alapanyag kompresszor használatára

Az alapanyag kéntartalmát az R1 reaktorban a szokásos kobalt-molibdén vagy nikkel-molibdén katalizátorral, hidrogén áramban 15-30 bar nyomáson, 350-400 °C hőmérsékleten alakítják át kén-hidrogénné. A keletkezett kén-hidrogén (ZnO töltet) és az alapanyagban esetleg előforduló klorid (Al₂O₃ és K₂CO₃ töltet) eltávolítására szolgál az R2-A/B reaktor. Amikor a kénhidrogén vagy a klór áttör a vezető reaktoron a reaktorok sorrendjét megcserélik, s kimerült töltetett kicserélik.

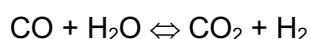
A kéntelenített szénhidrogén és megmaradt hidrogén elegyét vízgőzzel elegyítik, s H1 reformáló kemence füstjáratában előmelegítik és bevezetik a nagyobb szénatom számú szénhidrogének bontására szolgáló R3 előreformálóba, ahol a következő reakció játszódik le



Az előreformáló belépő hőmérsékletét mindig 510-530 °C hőmérséklet tartományban kell tartani. Ha a reaktor belépő hőmérséklete 535 °C felett van az szén képződést eredményezhet. Alacsony belépő hőmérséklet esetén a reakcióarány lecsökken és a katalizátor koksizálódását eredményezheti. A kénmetesítő szekcióból az alapanyaggal érkező hidrogén a gyantaképződés ellen hat és megakadályozza a szén lerakódását a katalizátorra, valamint védi a katalizátor az oxidálódás ellen.

Az előreformálóból kilépő reakcióelegyet a H1 kívülről, sugárzó hővel fűtött csövekből álló reaktorba vezetik. A csövekben van a katalizátor. A nagy hőtágulás miatt speciális acélszerkezeti anyagokra, különleges be- és kivezető csövekre, valamint megfelelő rugalmas függesztő berendezésre van szükség.

A metán vízgőzös reformálása során a



reakció is fontos szerepet játszik, ez a reakció azonban exoterm vagyis hőtermelő, és így nagy hőmérsékleten kevésbé játszódik le, egyensúlya a bal oldal felé van eltolva. Ezért a reakciót egy külön lépésben játszadják le, vagyis a vízgőzös reformálóból 850 °C körüli hőmérsékleten kilépő gázelegyet hőhasznosító kazánban 350 °C körüli hőmérsékletre hűtik le, és bevezetik az ún. shift reaktorba, ahol vas-oxid tartalmú katalizátoron megy végbe az exoterm reakció. Mivel általában adiabatikus reaktort használnak, ezért a gázelegy 400-450 °C-ra melegedve lép ki a reaktorból, és még 2-5 tf% CO-t és kb. 14-15 tf% CO₂-ot tartalmaz, 75 tf% H₂ és 4-5 tf% CH₄ mellett. Ebből a gázelegyből a tiszta hidrogént nyomáslengetéssel (pressure-swing) adszorpcióval (PSA) nyerik ki. A PSA előtt a gázt környezeti hőmérsékletre hűtik, amelynek során a vízgőz kondenzál és eltávolítható. Általában legalább 4 (de akár 12) párhuzamosan kapcsolt adszorbert használnak. A PSA egységből kilépő hidrogén 99,99 tf% tisztaságú.