

Újvidéki Egyetem Technológiai Kar

**Könnyű olefinek desztillálása: propán-propilén frakcionálása polipropilén
gyártás céljából**

Készítette:

Martinovity Ferenc

Mentor:

Dr. Kiss Ferenc

Újvidéki Egyetem Technológiai Kar

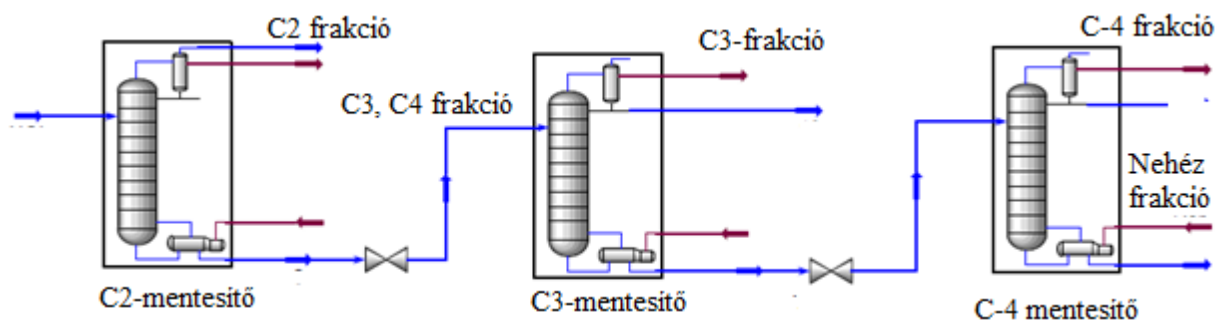
Újvidék

2016

1. Bevezető

Az olefinek olyan szénhidrogének, amelyek kétszeres C=C kötést tartalmaznak, általános képletük C_nH_{2n} . Az olefin csoport első három tagja, az ún. könnyű olefinek, normál körülmények mellett gázhalmazállapotúak. Ide tartoznak az etilén, propilén és a butilén. Természetes módon csak kis mennyiségben keletkeznek mint a földgáz- és kőolajtermelés melléktermékei. A könnyű olefineket elsősorban a rossz minőségű, kis oktánszámú benzín termikus pirolízisével állítják elő, amely során a magas hőmérséklet hatására a különböző szénhidrogének rövidebb láncú szénhidrogénekre krakkolódnak. Megfelelő hőmérséklet és nyomás kiválasztásával favorizálni lehet a könnyű olefinek gyártását [1].

A termikus krakkolás során keletkezett gázokat szét kell választani. A gázok először három desztillációs tornyon mennek keresztül amelyekben szétválasztják a C2 (etán, etilén, etin), C3 (propán, propilén) és a C4 frakciókat (butánok, butilének és butilek) 1. ábra. Ezek a frakciók kb. 70% technikai tisztaságú vagy 95% vegyi tisztaságú olefint tartalmaznak, a többi pedig alkán, valamint különböző vegyületek [1].



1. ábra. Könnyű olefin frakciók szétválasztása

Az így gyártott könnyű olefinek többségét polimerizálják. A könnyű olefinek polimerjeit kizárólag az összetett Ziegler–Natta katalizátor komplexussal gyártják. Ezek a katalizátorok nagyon érzékenyek a szennyező anyagok jelenlétére a nyersanyagban, ezért minőséges termék előállításához polimeri tisztaságú ~99,5%, etilén vagy propilén szükséges. A dolgozatban a C3 frakció desztillálása lesz leírva polimeri tisztaságú propilén gyártásának céljából [2].

2. Komponensek meghatározása

A C3 frakciót elsősorban propilén és propán alkotja, de egyéb összetevők is jelen vannak változó mértékben a szállítótól és a gyártási folyamatától függően. Ebben a dolgozatban az 1. táblázatban bemutatott összetételű frakció lett használva, viszont ugyanaz a modell használható különböző összetételű frakciókra is.

1. táblázat. A rektifikáló kolonnába bemenő nyersanyag összetétele

Szénhidrát	Töredék, %
Metán	0,02
Etán	0,03
Propilén	94,3
Propán	4,3
Butének	0,1
i-Bután	0,45
n-Bután	0,3
C5+	0,6

A komponensek fizikai és kémiai tulajdonságai (forráspont, kipárolgási energia, moláris tömeg stb.) az Aspen Plus adatbázisából származnak. A könnyű szénhidrogének közti interakciót, valamint fizikai és kémiai tulajdonságainak alakulását helyesen le lehet írni a Soave–Redlich–Kwong egyenlettel:

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{\sqrt{T} V_m (V_m + b)}$$

ahol:

P–nyomás

R–gáz konstans

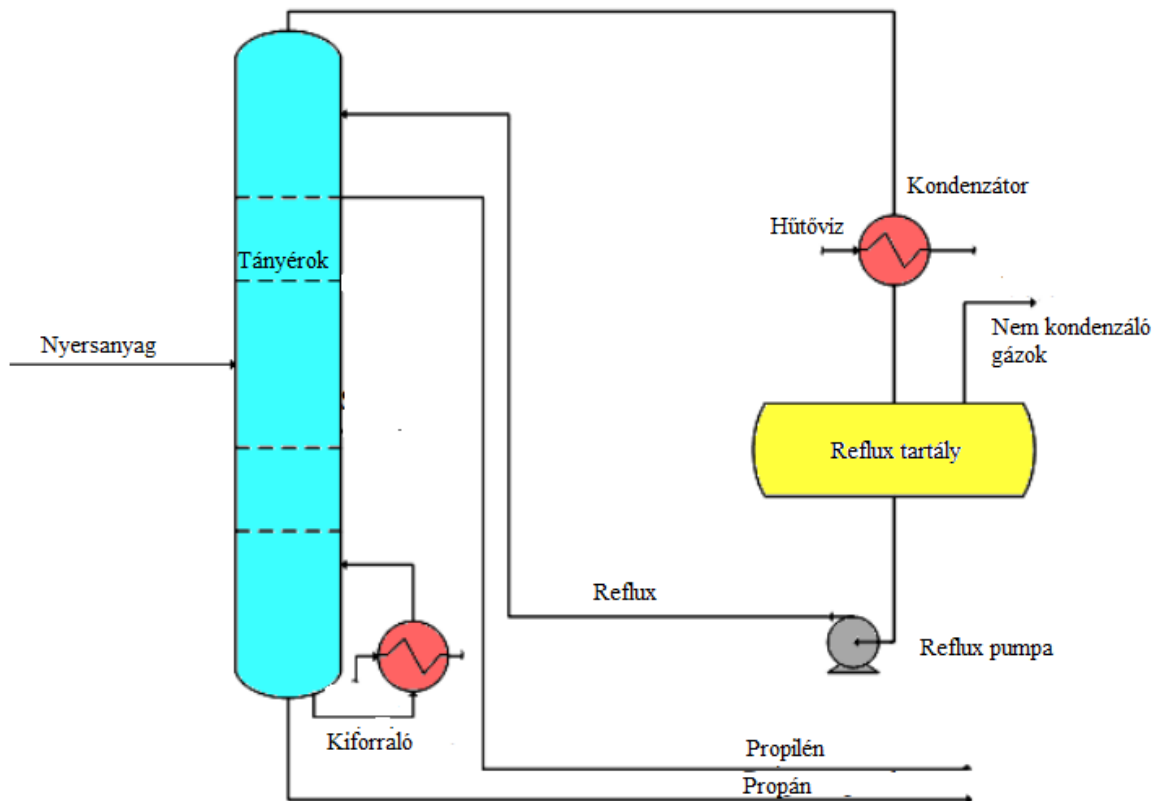
T–hőmérséklet

V_m –moláris térfogat

a, b–vegyületekre jellemző koefficiensek

Nagyon fontos a megfelelő állapotegyenlet kiválasztása, hiszen ettől függ, hogy mennyire pontosan tudjuk leírni a vegyületek tulajdonságait különböző feltételek mellett, illetve meghatározni a gáz-folyadék rendszer termodinamikai egyensúlyát [3].

3. Rektifikációs kolonna



2. ábra. Propán-propilén rektifikációs kolonna elemei

A 99,5% tisztaságú propilén gyártása céljából a nyersanyagot rektifikálással tisztítjuk. A C3 frakció desztillálásánál a legnagyobb nehézséget a komponensek forráspontjai közötti kicsi különbségek (kb. 5 °C) jelentik. Emiatt sokkal több lépésben kell őket kondenzálni és kipárologtatni. A vegyipari kolonnáknak általában 10–30 tányérjuk van, viszont a propán-propilén rektifikációs kolonna több mint 200 tányérral rendelkezik. Fizikai méretei is hatalmasak. Például a szerbiai HIPOL kolonnája 240 tányérral rendelkezik és több mint 120 m magas. Több tányérral jobb frakcionálást érünk el kisebb

reflux aránnyal és ezzel csökkentjük a folyamat energiaigényét, de növeljük a kolonna méreteit és a beruházási költségeket [2].

Nagy gondot jelent az is, hogy a propilén kondenzálási hőmérséklete -42 °C atmoszferikus nyomáson. Ennek következtében a desztillálási torony nagy nyomás alatt kell, hogy működjön (~ 15 bar), ahhoz, hogy az első tányérról távozó gázokat és refluxot kondenzálni lehessen ipari hűtővízzel, amely hőmérséklete kb. 20 °C [4].

Kolonna matematikai modelljének a szabadságfoka a kimeneteli áramok számától függ. A szabadságfok száma határozza meg, hogy hány paramétert kell követni és befolyásolni a dinamikus és a statikus munka során. Konvencionális desztillálásnál ez a szám 2 (fenéktermék és desztillátum), viszont a 2. ábráról látható, hogy a propán-propilén rektifikálásánál 3 kimenetel, valamint szabadságfok van: fenéktermék, desztillátum és a nem kondenzáló gázok. A nem kondenzáló gázok a metán és a C2 vegyületek eltávolítására szolgál, valamint a nyomás szabályozására. Nagyobb szabadságfokkal exponenciálisan nő a folyamatirányítás és műszerezés összetettsége [4].

Legfontosabb paraméterek, amelyeket figyelembe kell venni rektifikációs kolonna tervezésénél, a következők:

- Tányérok száma és refluxarány: a szimuláció előtt előzetesen McCabe–Thiele vagy Underwood–Gillian módszerrel meghatározzuk a minimális tányérok számát és a minimális refluxarányt, amely szükséges a szétválasztáshoz. Optimális refluxarány általában 1,1–1,2-szer nagyobb, mint a minimális. Nagyobb refluxarányal nagyobb tisztaságot érünk el, viszont a működési költségek is növekszenek.
- Tányér, amelyre tápláljuk a nyersanyagot: a kolonna része, amely a betáplálási tányér felett van a dúsító, alatta pedig az elszegényítő részleg.
- Nyomás a kolonnában: elég nagy kell, hogy legyen, hogy a kondenzátorban levő hőmérséklet nagyobb legyen a környezet hőmérsékleténél.
- Hőcsere a kondenzátorban és kiforralóban: szükséges a tartály méretei meghatározásához, általában annyi, hogy 10–15 perces késleltető időt biztosítson.
- Tányér hatékonysági foka: ez határozza meg minden egyes tányér magasságát és a kolonna teljes magasságát.
- Térfogati sebesség: ezzel határozzuk meg a kolonna átmérőjét.
- Attól függően, hogy milyen választást végzünk, kiválasztjuk a kiforraló, kondenzátor és tányér típusát és konstrukcióját.
- Amikor a kolonna nyomás alatt működik a következő tényezőket is figyelembe kell venni:

- A nyomás növekedésével a komponensek relatív párolgási hányadosa csökken, és ennek következtében megnehezedik a desztillálás.
- A pára sűrűsége megnövekszik, ami előnyt jelent mivel kisebb kolonnát lehet használni.
- A hőmérséklet megnövekszik.

A nyomás elég nagy kell, hogy legyen, hogy lehetővé tegye a komponensek kondenzálását és kipárolgását, valamint hogy a hőmérséklet a kondenzátorban kb. 10 °C-kal nagyobb legyen az ambientális hőmérséklettől, ami lehetővé teszi a könnyű gázok kondenzálását [4].

4. Kolonna szimulációja

A kolonna szimulációja során a következő paraméterek lettek kísérve és elemezve:

- Tányérok száma
- Betápláló tányér helye a kolonnán
- Tányér ahonnan a végső propilén terméket levonjuk
- Reflux teljes tömegáramlása és a refluxarány
- Nem kondenzáló gázok tömegárama

Az alapszimuláció legfontosabb eredményei és a rektifikációs torony fontosabb jellemzőit a 2. táblázat szemlélteti. Az eredmények a HIPOL kolonna paramétereivel megegyeznek. Az áramok összetétele, tömege és hőmérséklete a 3. táblázatban van feltüntetve.

2. táblázat. Szimuláció eredményei és a kolonna jellemzői

Kolonna	Leírás
Tányérok száma	240
Betápláló tányér	156
Refluxarány	8–10
Propilén tisztasága	99.4–99.6 %
Visszaforrallási arány	8–10
Tányér ahonnan a propilén terméket levonjuk	16
Kiforráló típusa	Termoszifon
Tányérok típusa	Szelep

Nyomás a kolonna tetején	15 bar
Nyomásesés a kolonnán keresztül	1 bar
Hőcsere a kondenzátorban	-3– -4 MW
Hőmérséklet a kondenzátorban	23–30 °C
Hőcsere a kiforralóban	3–4 MW
Hőmérséklet a kiforralóban	45–55 °C

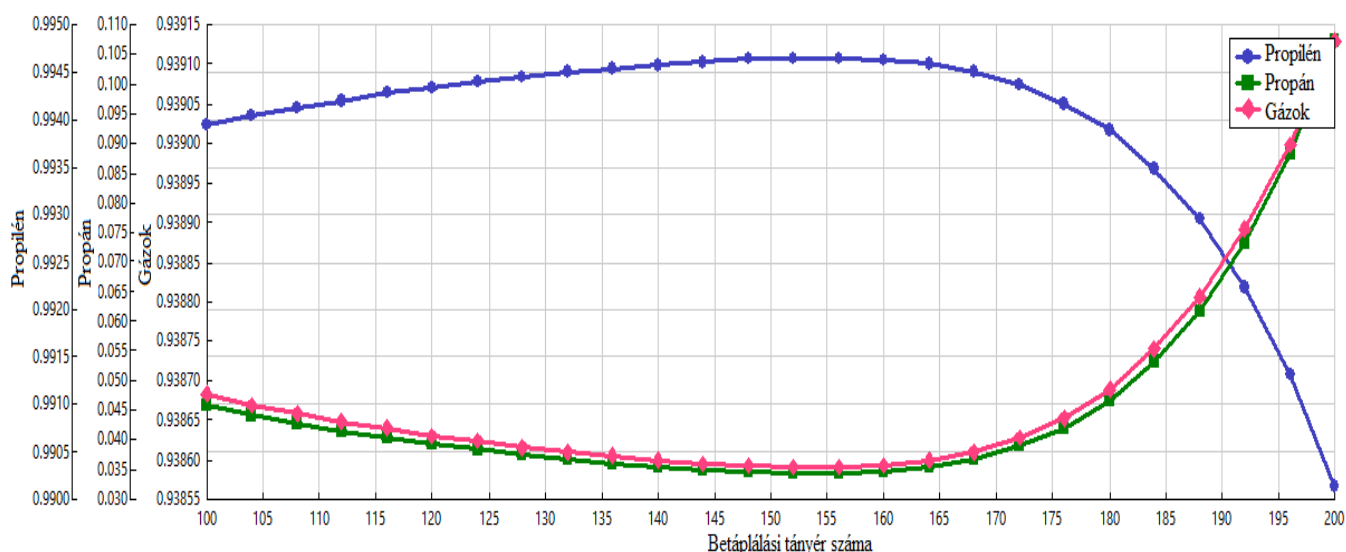
3. táblázat. Az áramok tömegkoncentrációja és tulajdonságai

Összetevő	Bemenettel	Propán (Fenéktermék)	Propilén (Desztillátum)	Nem kondenzáló gázok
Propilén	0,941	0,0733	0,995	0,85
Metán	0,0002	-	nyomokban	0,042
Etán	0,0003	-	nyomokban	0,0626
Propán	0,043	0,660	0,005	0,0006
1-Butén	0,0009	0,0157	-	-
izo-Bután	0,0041	0,071	-	-
n-Bután	0,0027	0,0472	-	-
n-Pentán	0,0055	0,0945	-	-
C5+	0,0022	0,038	-	-
Tömegáram (kg/h)	4926	285	4628	21
Hőmérséklet (°C)	27	53	35	23

A kolonna optimalizálása során két tényezőt vettünk figyelembe, amelyek nagymértékben befolyásolják a folyamat gazdaságosságát. Az egyik az energiafogyasztás minimalizálása, a másik a hozam maximalizálása. Az optimalizálás nehezen kivitelezhető, mivel a kettő tényező függ egymástól, sokszor fordított arányban és csak szűk határokon belül lehet őket változtatni. Legnagyobb hozam akkor érhető el, amikor a propilén termék áramban található a bemeneteli propilén többsége. A gázokat és a propán áramban levő propilént minimalizálni kell, mivel ezek veszteségeket jelentenek.

5. Betáplálási tényér befolyása a kolonna működésére

A kolonna működését a betáplálási tényér elhelyezkedésének (az elemzésben 100. és a 200. tényér között, a valós folyamatban a 156. tényér) függvényében a 3. ábra szemlélteti. Az ábrán fel van tüntetve a betáplálási tényér hatása a propilén koncentrációjára mind a három kimeneteli áramban. Az optimális lokáció egyértelműen az, ahol a propilén koncentrációja a termékben a legnagyobb és legkisebb a veszteség. A tényér optimális lokációját több tényező is befolyásolja, mint például a nyersanyag összetétele, hőmérséklete, vagy pedig a kondenzátor vagy a kiforráló működése. Viszont az eredményekből kitűnik, hogy az optimális lokáció minden esetben a 140. és a 170. tényér között van.

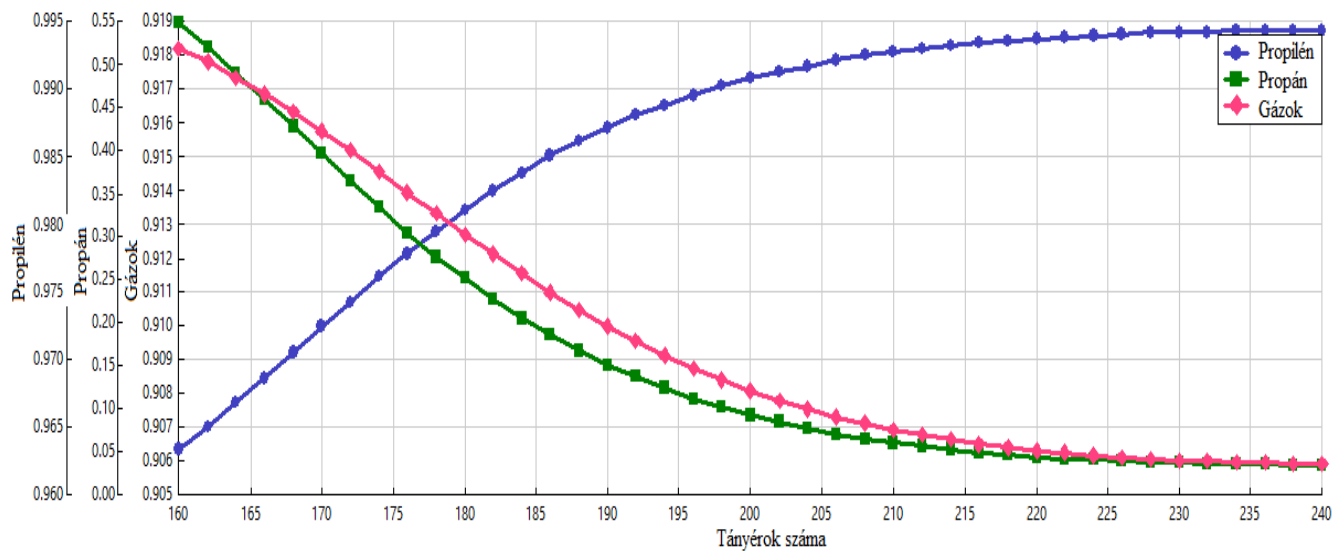


3. ábra. Összefüggés a betáplálási tényér száma és a termék, valamint a veszteségek között

6. Tányérok száma

A tányérok száma az egyik legfontosabb tényező, amelyet szem előtt kell tartani a kolonna tervezésénél, hiszen jelentősen befolyásolja annak működését és hatékonyságát. Ha a tányérok száma kicsi, akkor nem érhető el a desztillátum kívánt tisztasága és nagy az energiafogyasztás. Másrészt, az optimálisnál nagyobb számú tényér feleslegesen növeli a beruházási költségeket. A 4. ábra a kimeneteli áramokra jellemző propilén koncentrációt szemlélteti a tányérok számának (160–240) függvényében. Az ábráról leolvasható, hogy nagy tisztaságot nehéz elérni, hiszen 99% propilén koncentráció után a koncentráció aszimptotikusan növekszik és csak a 210. tányérnál éri el a megfelelő tisztaságot (99,5%). Ugyanakkor a propilén koncentrációja a másik két áramban csökken, ami csökkenti a veszteségeket. Ez

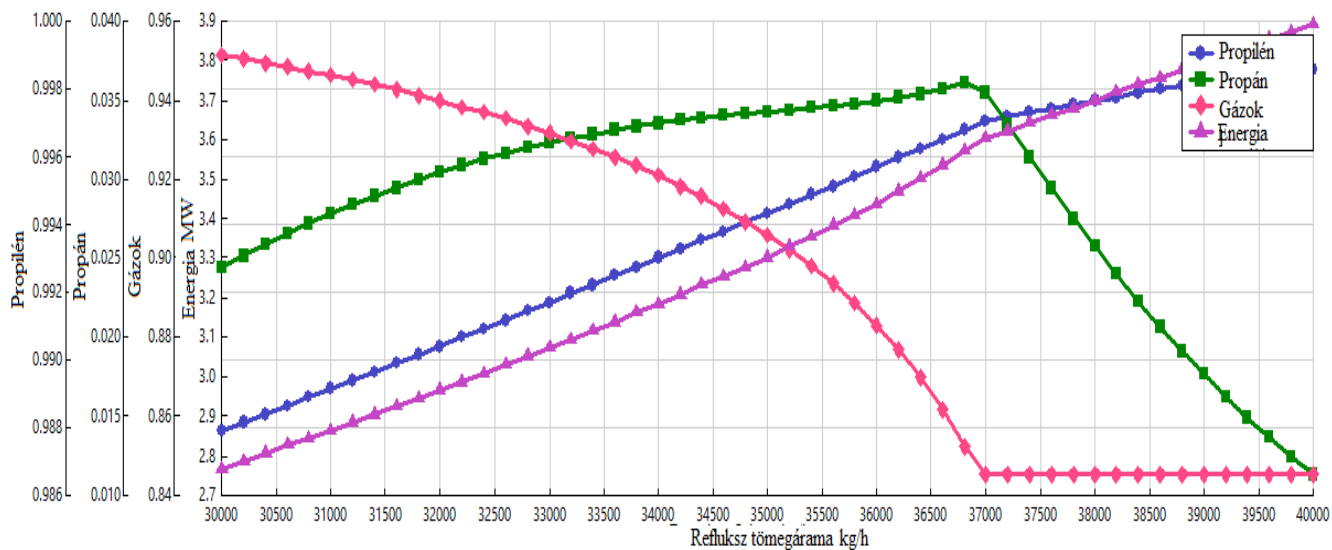
a kolonna kicsit túldimenzionált, aminek köszönhetően akár 60% propilén tömegarányú nyersanyagot is fel tud dolgozni. Ez a HIPOL esetében előnyt jelent, mivel így flexibilisebb a nyersanyag beszerzésénél és szabadon választhatja a legolcsóbb nyersanyagot.



4. ábra. A tányérok száma és a propilén koncentrációja közti összefüggés

7. Refluxarány befolyása a kolonna működésére

A refluxarány növelésével jobb frakcionálást érünk el, viszont jelentősen növekszik az energiafogyasztás is. Propán-propilén rektifikációjánál a refluxarány 8 és 10 között van. Minél kevesebb a propilén a nyersanyagban, annál nagyobb a szükséges refluxarány. Az 5. ábrán láthatjuk a refluxarány hatását a kolonna működésére. Refluxarány növelésével növekszik a propilén koncentrációja a termékben, viszont az energiafogyasztás is gyorsan növekszik. Ezért optimálisnak tekinthető a legkisebb refluxarány, amelynél elérjük a kívánt tisztaságot a termékben. Ha a nyersanyag 80%, 85%, 90% és 95% propilént tartalmaz, akkor az optimális refluxarány 9,7, 9,6, 8,6 és 7,6 és a forralóban használt energia 3,32 MJ/kg, 3,25 MJ/kg, 2,92 MJ/kg és 2.6 MJ/kg propilén.

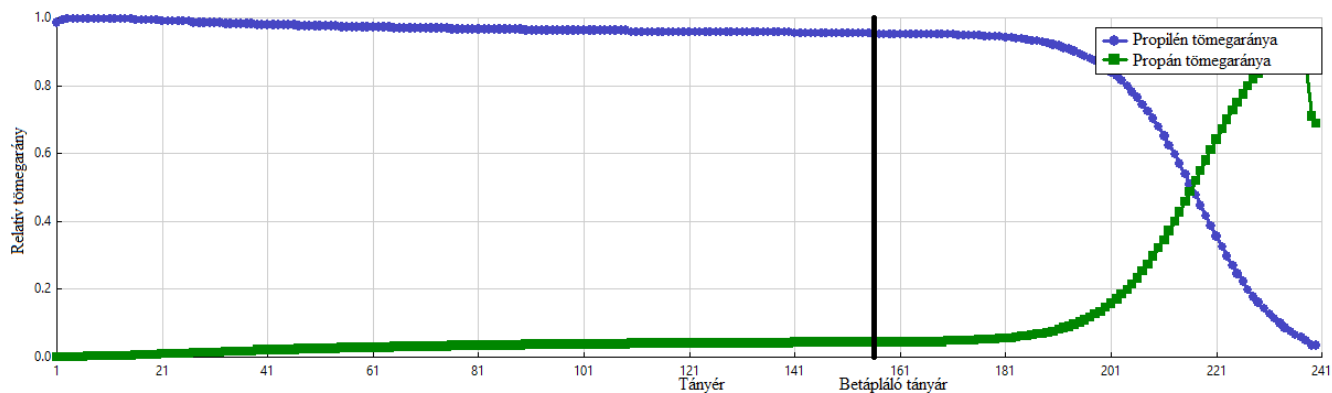


5. ábra. Reflux hatása a kolonna működésére

8. Folyamatirányítás és műszerezés

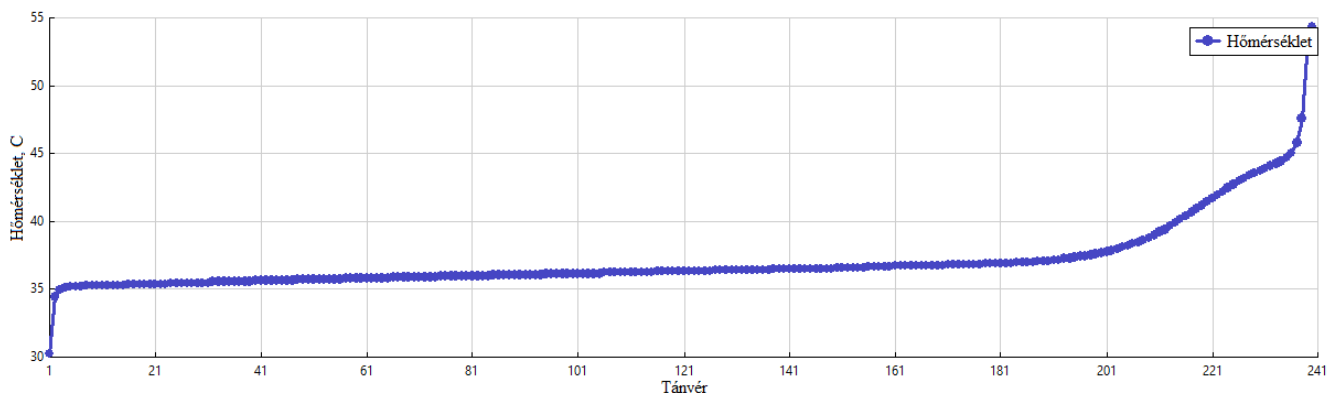
A polimerizáció kontinuális folyamat ezért a rektifikációs kolonnának állandóan és zökkenőmentesen kell dolgoznia. Ennek érdekében a kolonnát felszerelik megfelelő műszerekkel és irányítórendszerrel. A szenzorok általában drágák és a sok paraméter követése megnehezíti a folyamat integrálását, ezért nagy figyelmet kell fordítani a dinamikus irányítás tervezésére. Helytelen műszerezés és kisebb számú paraméter követése viszont hamis képet tud adni a kolonna működéséről, ami veszteségekkel és akár az üzem leállításával is járhat. A szimulációból néhány fontos következtetést vonhatunk le.

A 6. ábrán láthatjuk a termék összetevőinek változását a kolonna tányérjain. Ha a termék már alacsonyabban elhelyezkedő tányérokra eléri a megfelelő összetételt az azt jelenti, hogy kisebb refluxarány, illetve kevesebb tányér is elegendő a szétválasztáshoz [5].



6. ábra. Az összetétel változása a kolonna tányérjain

A 7. ábrán a propán-propilén rektifikáló kolonna jellegzetes hőmérsékleti profilja látható. Az eltérések, jelentősebb rendellenességek, valamint a nagy nyomásesés mind a kolonna hibás működésére utalnak, pl. a tányérok áradására, tányérok szennyezettségére, kiforráló vagy kondenzátor helytelen működésére, stb.



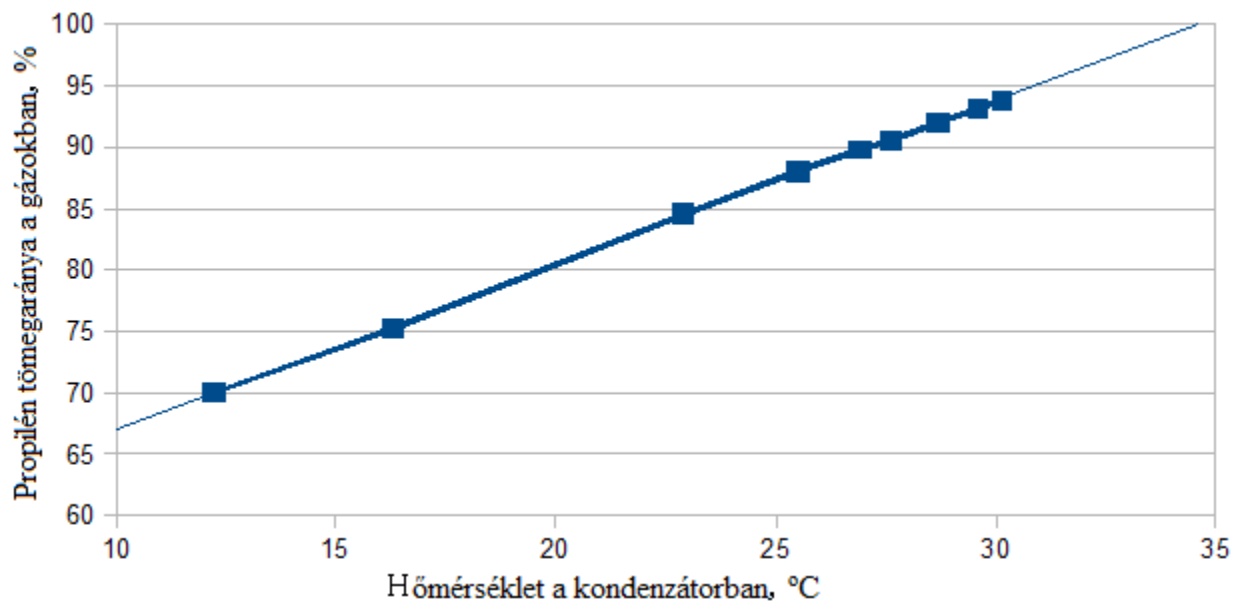
7. ábra. A kolonna hőmérsékleti profilja

A propán-propilén rektifikálása során a bemeneteli propilén egy része elveszik a nem kondenzáló gázokkal vagy pedig a fenéktermékkel (3. táblázat). A valóságban ezek a veszteségek 2–2,5%. A veszteségeket lehet csökkenteni, akár 0,5%-ra, viszont 1% veszteség alatt a kolonna működése nem stabil és túl érzékeny a változásokra. Kis változás a bemeneteli áramban vagy a paraméterekben a kolonna helytelen működését okozza. Egy ilyen jelenséget láthatunk az 5. ábrán, ahol a 37 000 kg/h reflux tömegáram felett a kolonna helytelenül működik [5].

Vesztességek minimalizása és a kolonna hatékonyabb működése céljából a HIPOL együttműködésével modifikálva lett a kolonna irányítórendszere. Mivel a könnyű olefinek és gázok elemzése hosszan tartó és drága folyamat, így könnyen kivitelezhető, alternatív, közvetlen összetétel meghatározási módszer lett előterjesztve és kipróbálva. A nem kondenzáló gázok összetételét a kondenzátorban levő hőmérséklet alapján is meg lehet határozni. A 4. táblázatban és a 8. ábrán láthatjuk a hőmérséklet és a propilén koncentrációját a nem kondenzáló gázokban és a vonatkozó összefüggéseket [5].

4. táblázat. A kondenzátorban levő hőmérséklet és a veszteségek

Termék tömegárama, kg/h	Nem kondenzáló gázok tömegárama, kg/h	Hőmérséklet a kondenzátorban, °C	Propilén tömegaránya a gázokban, %
4630	A szimuláció nem konvergál		
4629	10,7	12,2	70
4628	13,15	16,3	75,2
4625	20,8	22,9	84,6
4625	26,7	25,5	88
4622	31,3	26,9	89,8
4620	34,1	27,6	90,6
4615	40,5	28,7	92
4610	46,5	29,6	93,1
4605	52,3	30,15	93,8



8. ábra. Hőmérséklet és az összetétel közötti összefüggés

A hőmérsékletet és az összetétel közötti összefüggés a következő lineáris egyenlettel írható le:

$$\text{Propilén tömegaránya, \%} = 1,34 \cdot \text{Hőmérséklet, } ^\circ\text{C} + 53,7$$

Hidegebb időszakokban, amikor alacsonyabb hőmérsékletű hűtővizet tudunk biztosítani a kondenzátornak, a veszteségeket minimalizálni lehet. Így, akár 30 kg/h propilént meg tudunk takarítani.

Összefoglalás

A könnyű olefinok az egyik legfontosabb vegyületek a modern társadalomban. Polipropilén gyártásához 99,5% propilén szükséges, amit többlépcsős, specifikus rektifikátorban állítható elő. A rektifikációs kolonna tervezése során több paramétert kell követni. Ebben a munkában meghatároztuk a fő paramétereket, elemeztük és variáltuk azokat, azzal a céllal, hogy kivizsgáljuk hatásukat a kolonna működésére.

A tányérok számának növelésével növekszik a szétválasztás hatékonysága, viszont növekszenek a beruházási költségek is. A propán-propilén rektifikálásához a tányérok optimális száma valahol 200 és 250 között van. A refluxarány növelése növeli a propilén termék koncentrációját, viszont egyúttal növeli az energiafogyasztást is. Az optimális refluxarány 8 és 10 között mozog. A betápláló tányér pontos elhelyezését a kolonnán könnyű meghatározni, a modell alapján a legjobb eredményeket a 155. tányér körül lehet elérni. Mindhárom esetben az optimális szám a bemeneteli nyersanyag összetételétől függ.

Az üzem kontinuális természete miatt nagy figyelmet fordítottunk a folyamatirányításra és műszerezésre. A matematikai modell segítségével könnyen, folyamatosan és olcsón meghatározhatók, közvetlenül a hőmérséklet alapján, a fontos paraméterek (pl. összetétel, kolonna optimális működése).

Irodalmi hivatkozások

- [1] Pejak Milivoj. 2005. Polipropilen. Bačka Palanka: Logos.
- [2] Dennis B. Malpass, Elliot I. Brand. 2012. Introduction to Industrial Polypropylene. Hoboken: John Wiley & Sons.
- [3] Ostrovski N., Stamenković P., Kenig F., Mahuar S., Barjaktarovic B. 2005. Povećanje tehnološke i energetske efikasnosti kolone za destilaciju propilena. Hemijska industrija 59(5-6): 125–131.
- [4] KLM Technology Group. 2012. Propylene Splitter (Engineering Design Guideline). Available online: <http://kolmetz.com/pdf/EDG/ENGINEERING%20DESIGN%20GUIDELINE-%20PROPYLENE%20SPLITTER%20rev01web.pdf>
- [5] William Y. Svrcek, Donald P. Mahoney, Brent R. Young. 2000. A Real Time Approach to Process Control, 3rd edition. Hoboken: John Wiley & Sons.