

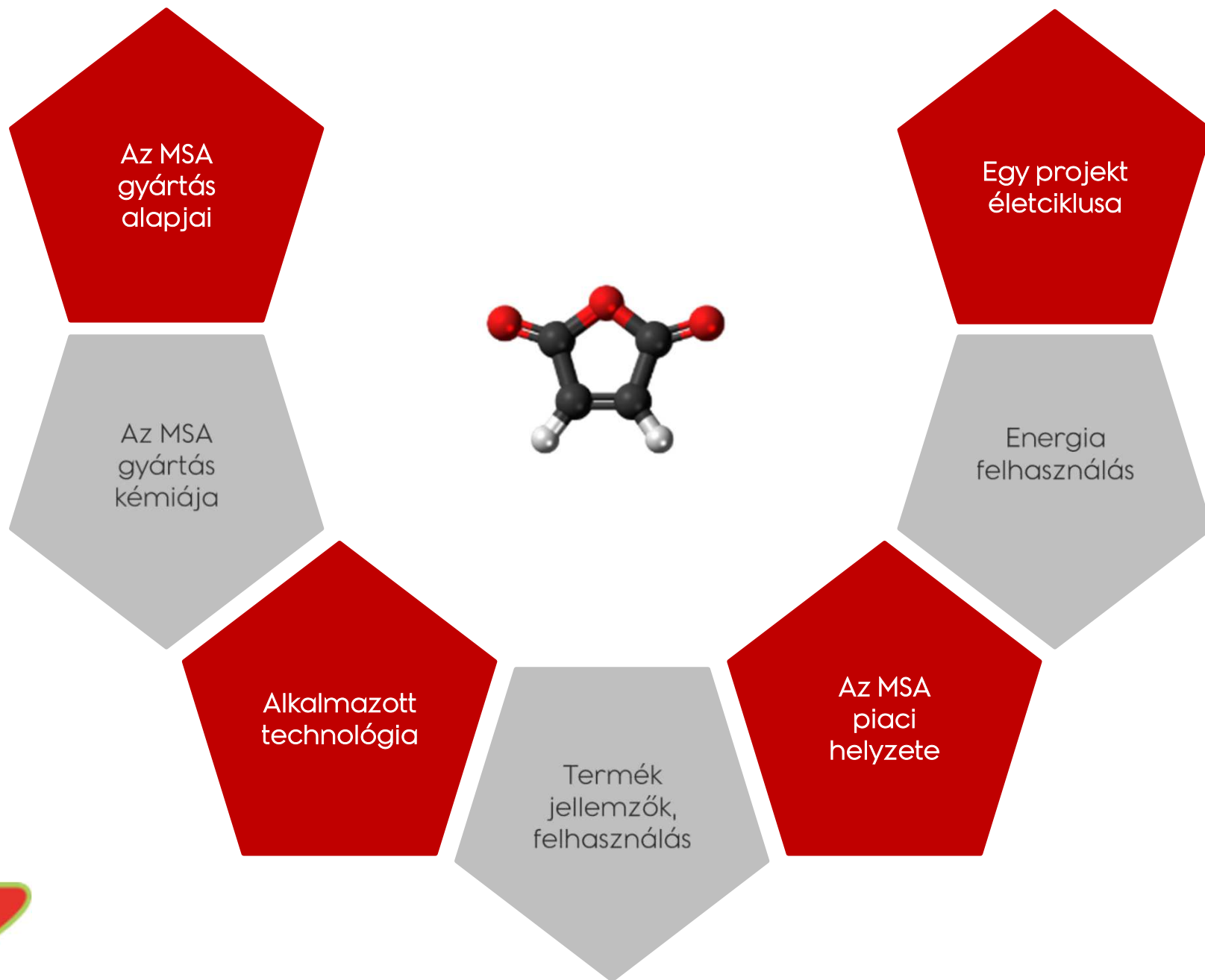
Maleinsavanhidrid gyártás

Németh Tamás
Technológia fejlesztő mérnök

tamnemeth@mol.hu



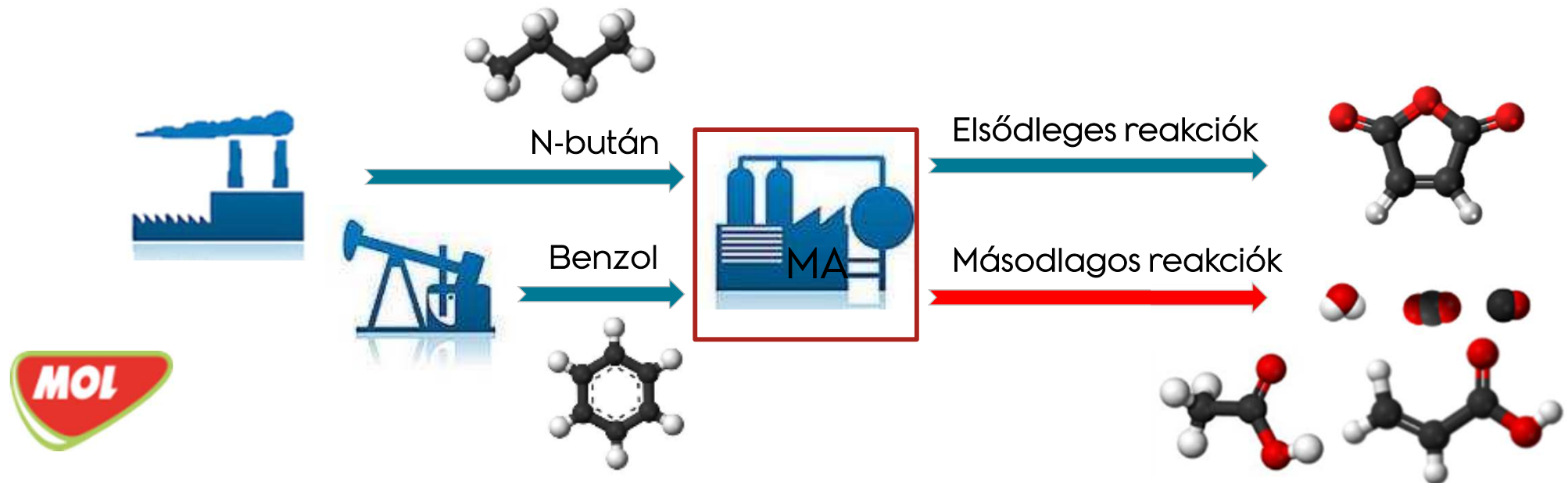
Tartalom



MSA gyártás

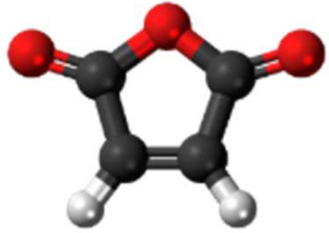
Alapok

- Az MSA gyártás jellemzően petrokémiai folyamat. A hagyományos finomítói struktúrának nem része.
- Az MSA ipari előállítása jellemzően kétféleképpen történhet; n-Bután vagy Benzol parciális oxidációjával levegő hozzáadásával katalizátor jelenlétében.
- A Dunai Finomító rendelkezik megfelelő mennyiségű és minőségű n-Bután (nC4) alapanyaggal az MSA gyártáshoz, mivel az alapanyagként felhasznált nC4 a Gázfrakcionáló üzemből származik (nincs piaci kitétség).
- Az MSA előállítási reakció során:
 - elsődleges reakcióként Maleinsav-anhidrid és víz...
 - ...másodlagos reakcióként széndioxid, szénmonoxid, ecetsav és akrilsav is keletkezik.
- Az alapanyagban található egyéb szénhidrogének is a másodlagos reakciók lejátszódását segítik.

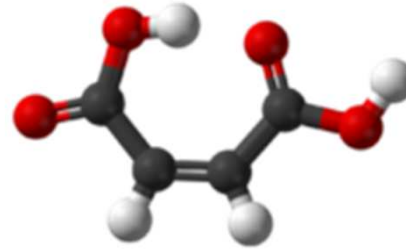


MSA gyártás

Alapok

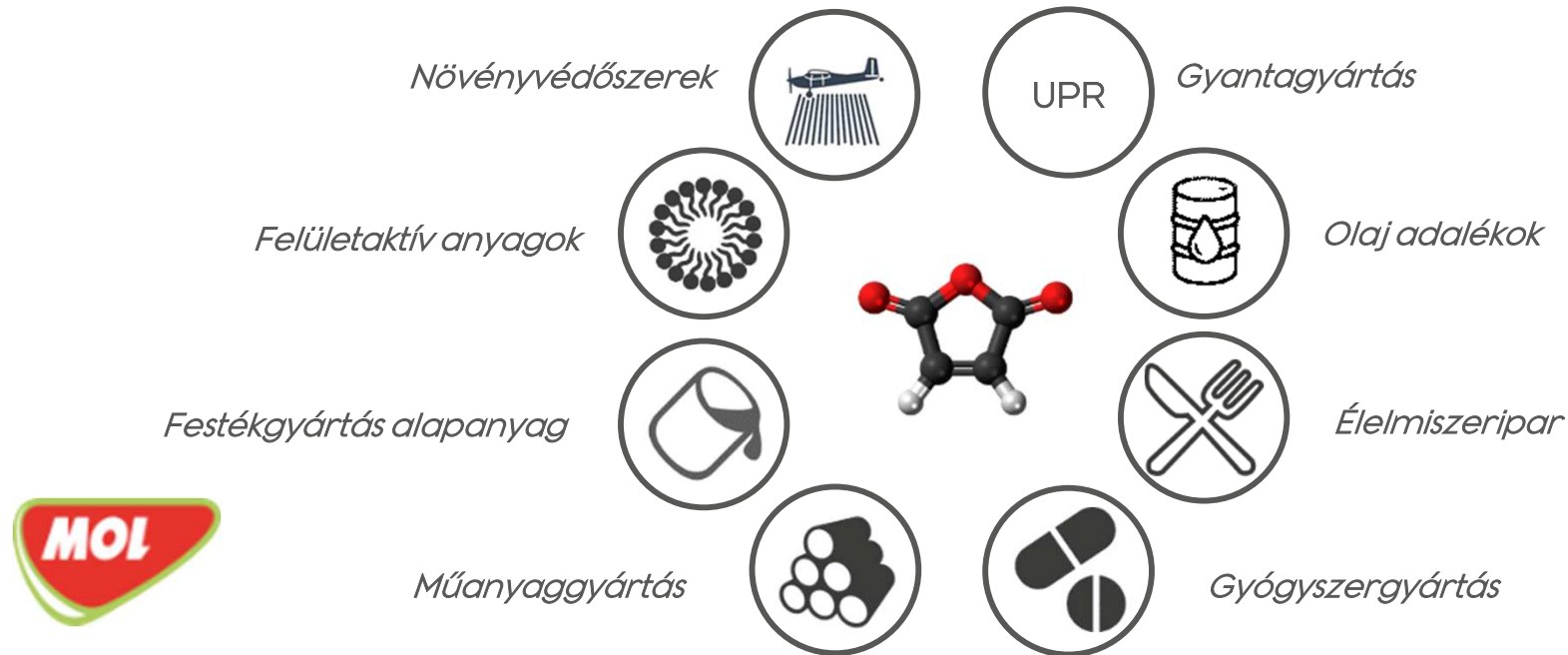


Maleinsavanhidrid (MSA)
2,5-Furándion
Dihidro-2,5-dioxofurán
cisz-Butándion-anhidrid



Maleinsav (MS)
Buténdisav

- Az MSA fehér színű, szobahőmérsékleten kristályos anyag. Nedvszívó hatású, vízben jól oldódva Maleinsavat hoz létre.
- Folyékony és pasztilla formában kerül kereskedelmi forgalomba.
- Kémiai jellegéből adódóan egyaránt alkalmas polikondenzációs és poliaddíciós reakciókra, ezért a felhasználási területe igen széles.

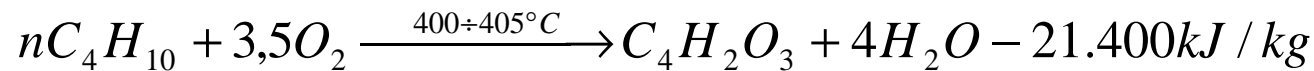


MSA gyártás

Kémiai reakciók

- Az MSA gyártás exoterm reakció. A felszabaduló hő mennyisége függ a reakció típusától.
- Ha a nC_4 alapanyag nem érintkezik a katalizátorral, a rendszerben lévő hő és oxigén az égést katalizálja.
- A hozam csökkenés és az üzem rendelkezésre állásának növelése érdekében cél a másodlagos reakciók csökkentése.
- A benzolból történő gyártáshoz több O_2 szükséges és az elsődleges reakcióban CO_2 is keletkezik.

Elsődleges kémiai reakció:



Másodlagos kémiai reakciók:



Az MSA
keletkezésének
reakciójóje a
fele az egyszerű
égésének !



MSA technológia

MOL DF MSA üzem bemutatása



1976

1987

2006

2015

2019

- 1976: Az MSA üzem indítása. Szovjet technológia. Az alapanyag: Benzol.
- 1987: Scientific Design revamp. Alapanyag váltás Benzolról n-Bután alapanyagra.
- 2006: TechnoBell revamp. Új reaktor beépítése. A két régi, rövid csöves szovjet reaktor leállítása.
- 2014: TechnoBell revamp. Kapacitás növelés 1. fázis. Reaktorköri szűk keresztmetszetek javítása.
- 2015: Kapacitás növelés 2. fázis.
- 2017: Új MSA üzem projekt előkészítése, tervezési fázis elkezdése.



MSA technológia

Az előállítás fő technológiai lépései

➤ A nC4 oxidációja Maleinsavvá

A butánt elpárologtatják, majd az így nyert gőzöket túlhevítik és levegővel megfelelő arányban keverik. A nC4/levegő keverék só olvadékba ágyazott, Vanádium-pirofoszfát tartalmú katalizátorral töltött csöveken áramlik keresztül. Az nC4 katalitikus oxidációja során az elsődleges kémiai reakció eredményeként Maleinsavanhidrid keletkezik.

➤ A nyers MSA kinyerése

Az exoterm reakcióban nyert reakciókeverékből az MSA hűtéssel és abszorpcióval kerül elválasztásra. A hűtés során a nyers MSA egy része lekondenzálódik, s így elkülöníthető a reakciógázoktól. A hűtés után a reakciókeverékben maradt MSA vizes mosással nyerhető ki. A vizes abszorpció során 40-42 %-os Maleinsav (MS) oldat keletkezik.

➤ A keletkezett Maleinsav oldat dehidratálása, desztillációs finomítása

Az abszorpció során keletkezett MS-oldat, szakaszos működésű kolonnában xilol-elegy segítségével kerül dehidratálásra. A dehidratálás szakaszos művelet, ami az alábbi lépésekből áll:

- Dehidratálás
- Akrilsav-mentesítés
- Xilol eltávolítás
- MSA finomítás

➤ A desztillált MSA kiszerezése, kiszállítása

A finomított MSA fő tömege cseppfolyós formában kerül kiszállításra az üzemből, a többit pedig pasztillázás után zsákokba töltik.

➤ A szénhidrogén tartalmú véggázok és üstmaradék megsemmisítése

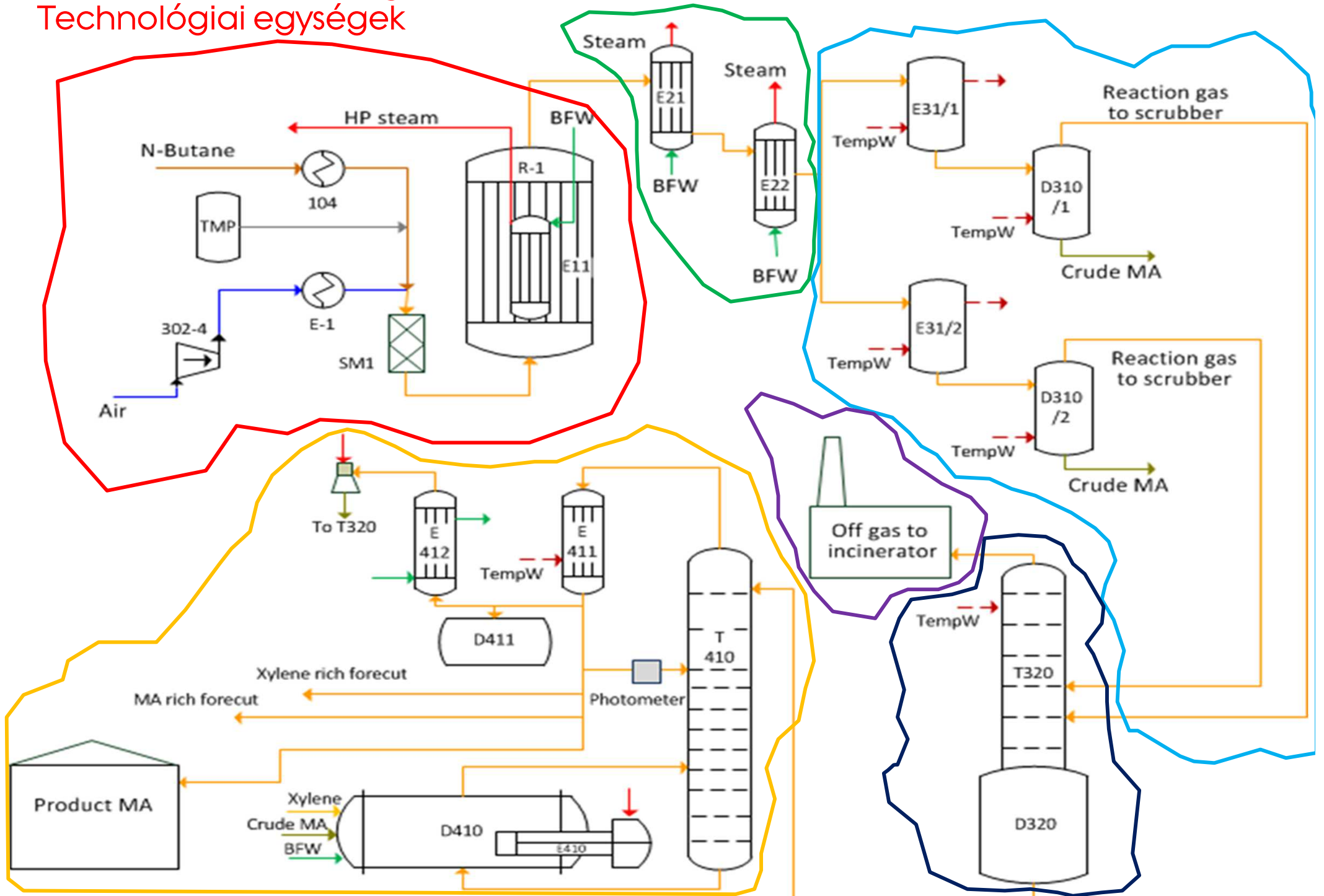
Az üstmaradék és a CH tartalmú gázok a véggázégető egységben kerülnek eltüzelésre (gőztermelés).

➤ A folyamatban képződött savas víz kezelése.

A műveletek során keletkezett savas szennyvíz NaOH adagolással kerül semlegesítésre majd továbbításra a biológiai szennyvíztisztítóba.

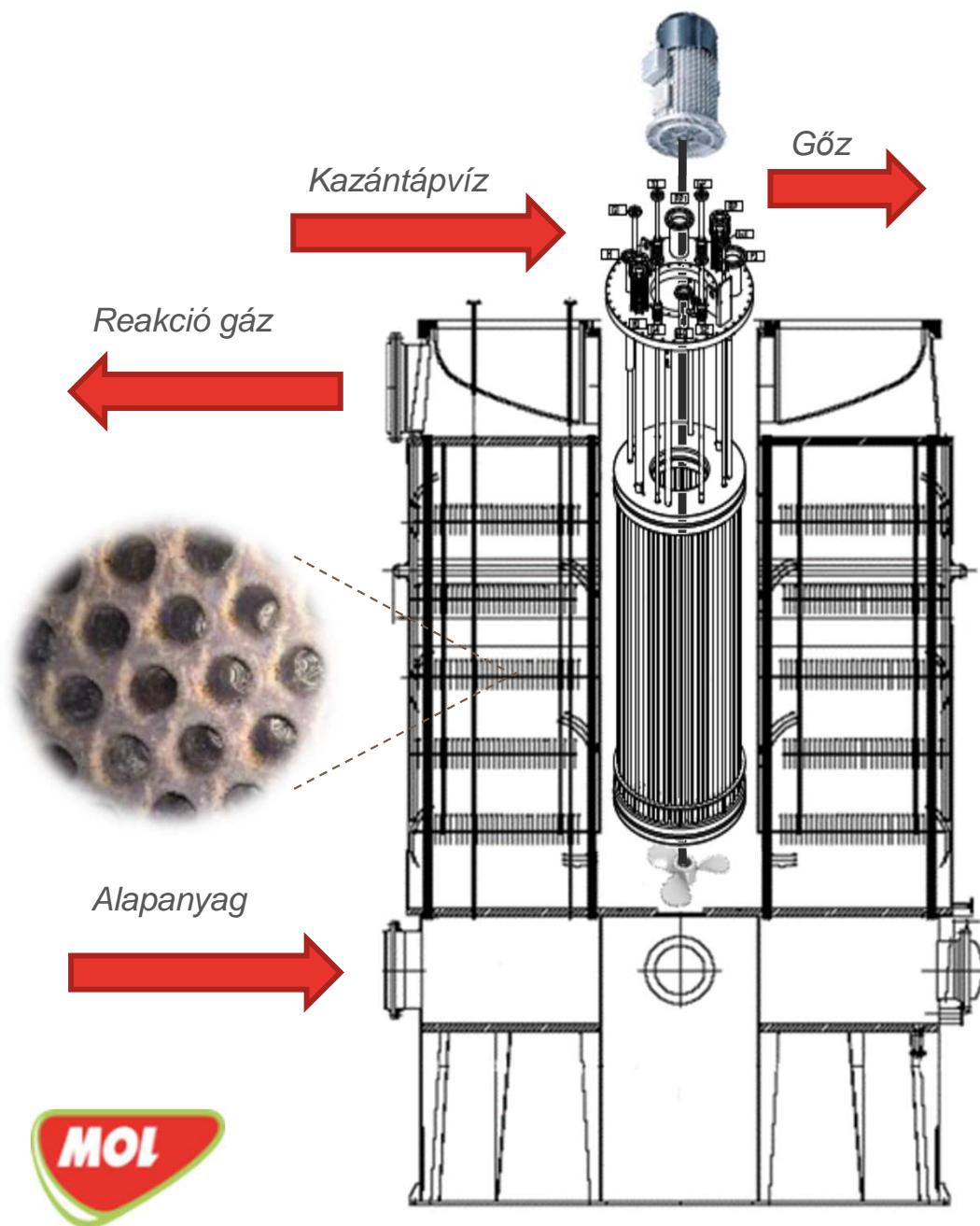
MSA technológia

Technológiai egységek



MSA technológia

Technológiai egységek, reaktor



- Az MSA reaktor valójában egy csököteges hőcserélő 20 100 db, ID21 mm-es csővel.
- A csövekbe kerül betöltésre a katalizátor, típustól függően 1-3 rétegben.
- Mivel a reakció exoterm, a keletkezett hőt a köpeny oldalon áramoltatott só oldadék vonja el.
- A só által elvont hőt a reaktor belsejébe elhelyezett másik csököteges hőcserélő vonja el (só hűtő), aminek a köpeny oldalán ugyanaz a só keverék áramlik, míg a köteg oldalára kazántápvíz van vezetve, amiből a reakcióhő hatására magas nyomású gőz (~40 barg) keletkezik.
- Annak érdekében, hogy a só cirkuláció megfelelő legyen, a só hűtő közepébe egy keverő van beépítve.



MSA technológia

Technológiai egységek, reaktor



Üzemeltetési paraméterek:

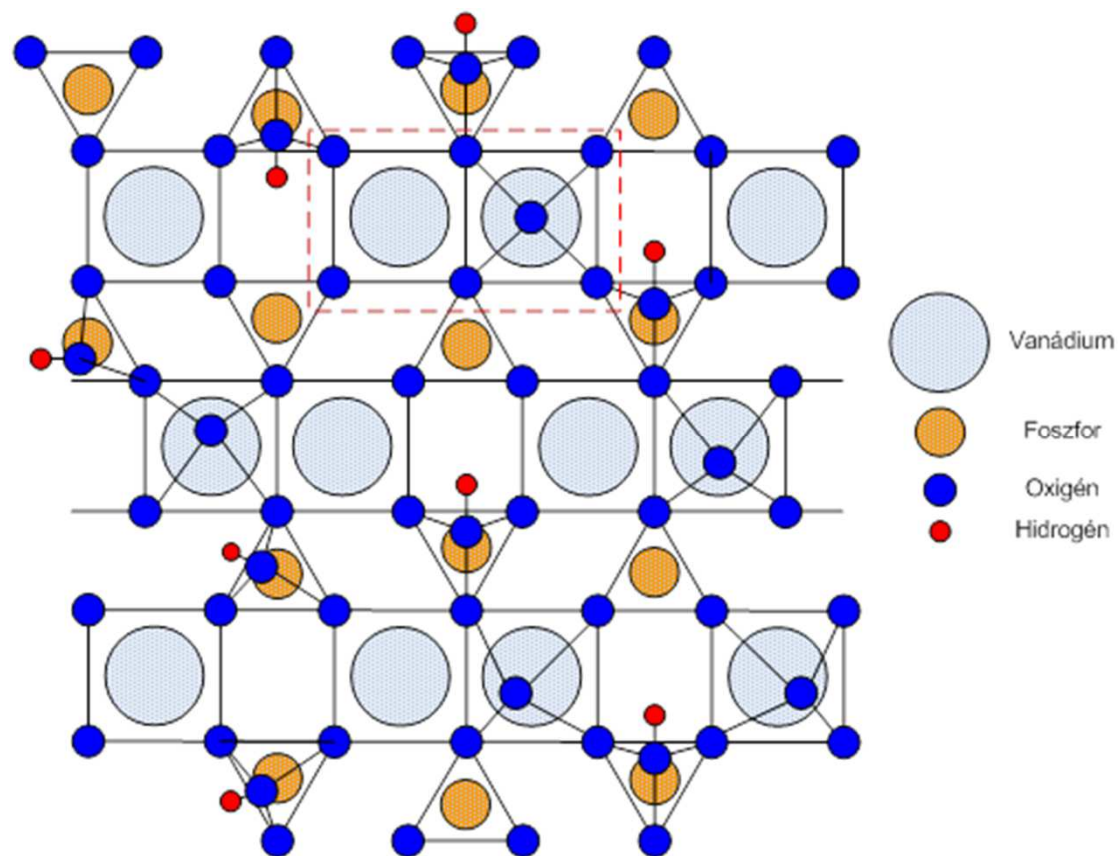
- Belépő nC4 koncentráció max: 1,8-2,1 mol%. Nyomás 1,4 barg.
- Belépő nC4 mennyiség: 72 t/nap (~1150 Nm³/h).
- Belépő levegő mennyiség: 60-65 ezer Nm³/h
- Só hőfok: 420-425 °C. NaNO₂, NaNO₃, KNO₃ keveréke. Cirkuláció 5-6,5 ezer m³/h
- Hot-spot max: 520 °C
- TMP adagolás: 0,6 kg/h (katalizátor foszfor pótlás)
- Konverzió: 82% feletti
- Gőztermelés: 12-15 t/h, 360 °C, 38-39,5 barg.
- Alapanyag belépő hőfok: 130 °C
- Reakciótermék kilépő hőfok: 425 °C
- Só szivattyú (keverő) fordulatszáma: 550 1/min

MSA technológia

Technológiai egységek, katalizátor



A reakció magas hőmérsékletén megbomlik a V-O-P kötés egyensúlya a foszfor leszakadás miatt. A foszfort TMP (trimetil-foszfát) adagolásával lehet pótolni.

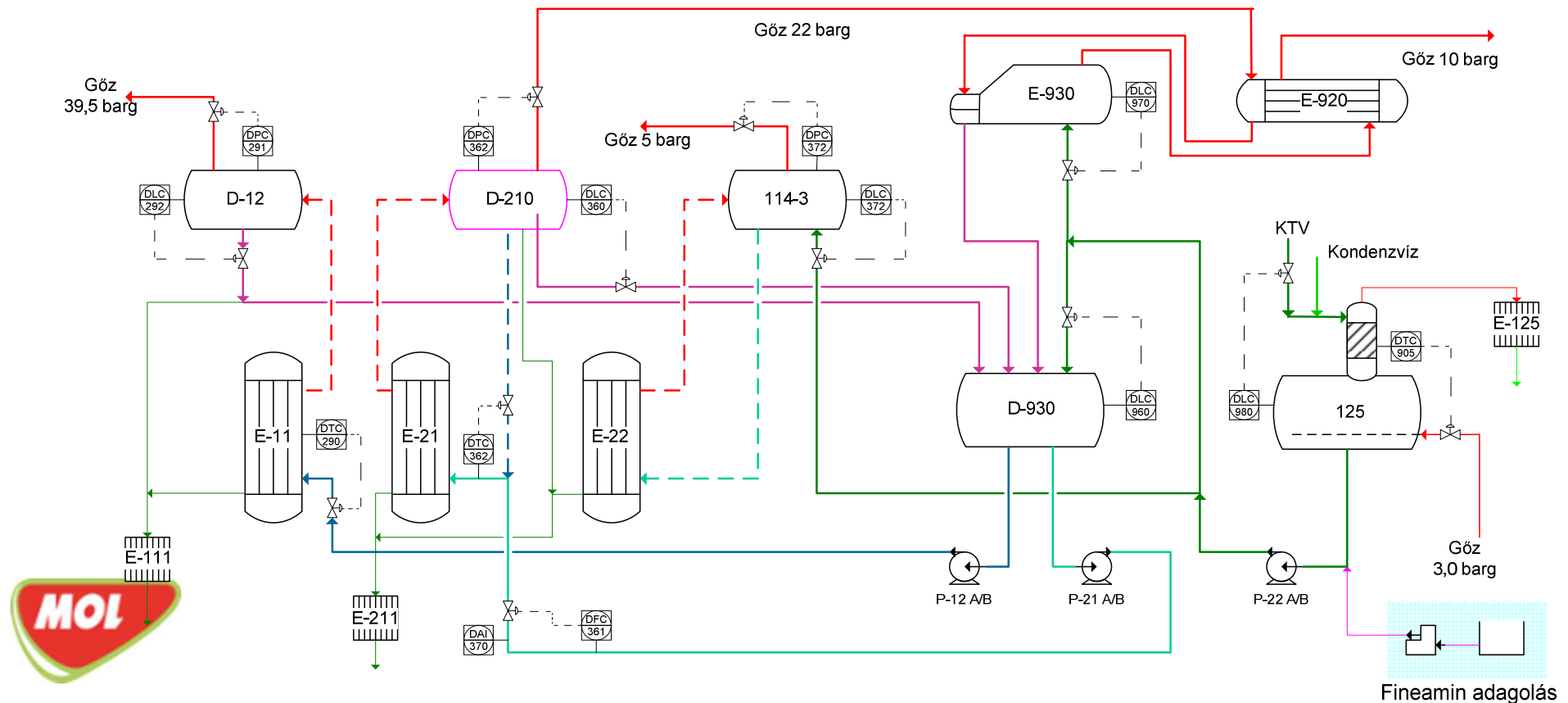


Vanádium-pirofoszfát katalizátor és szerkezete

MSA technológia

Technológiai egységek, gázhűtő rendszer

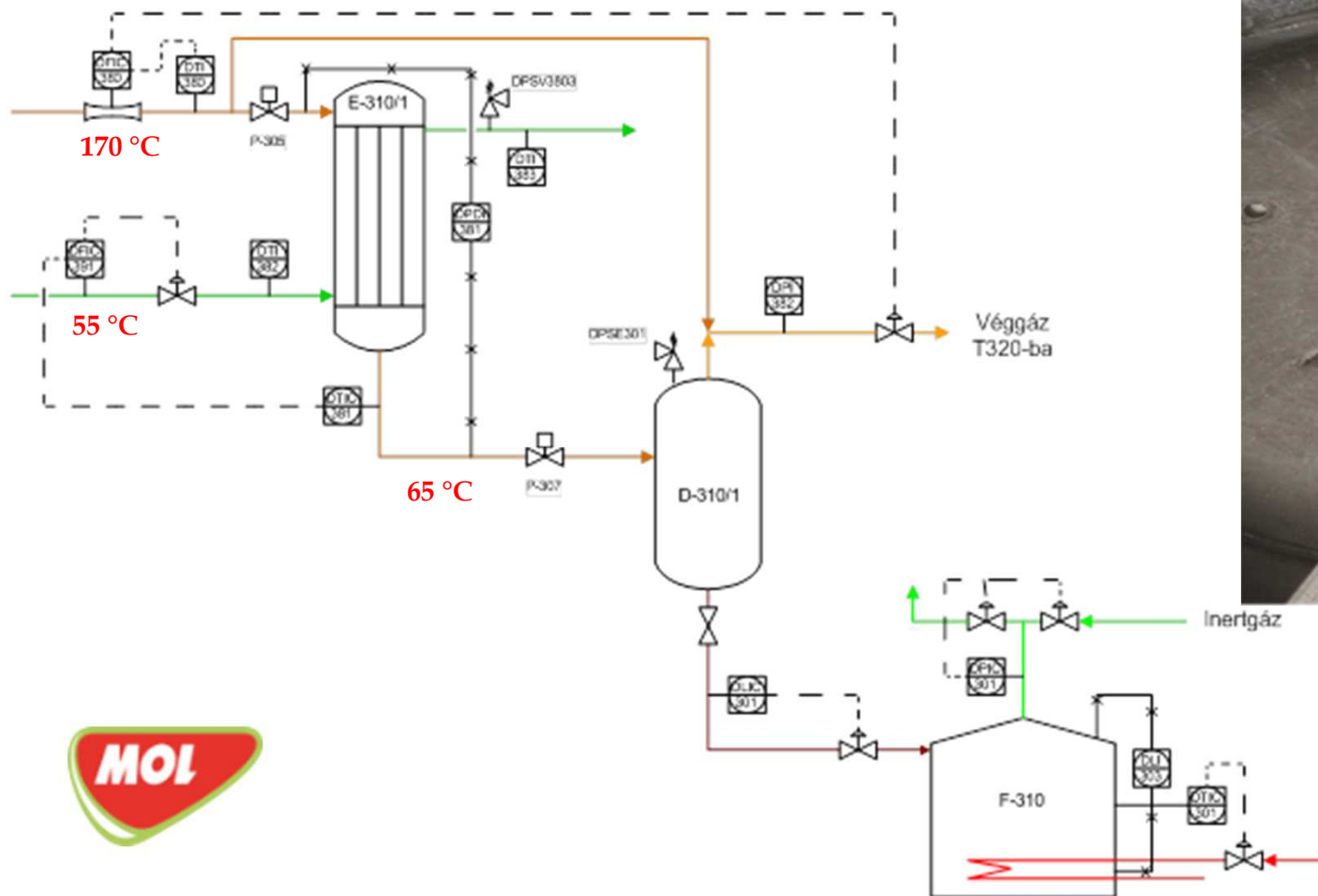
- A reakciógáz a sorba kötött E21 és E22 hűtők cső oldalán lép be, ahol hőt cserél az ellenáramban betáplált kazántápvízzel (KTV). Az E21-ből kilépő gőz 22 barg, míg az E22 kilépő gőz 5,5 barg nyomású.
- A gőzfejlesztéshez szükséges KTV-et az üzem a 125-ös deaerátorban állítja elő az üzemi gyűjtött kondenzvizekből és a hálózati gerincről vételezett KTV-ből.
- A reakció gázok 170 °C-os hőmérsékleten lépnek a parciális kondenzátorokba.



MSA technológia

Technológiai egységek, parciális kondenzáció

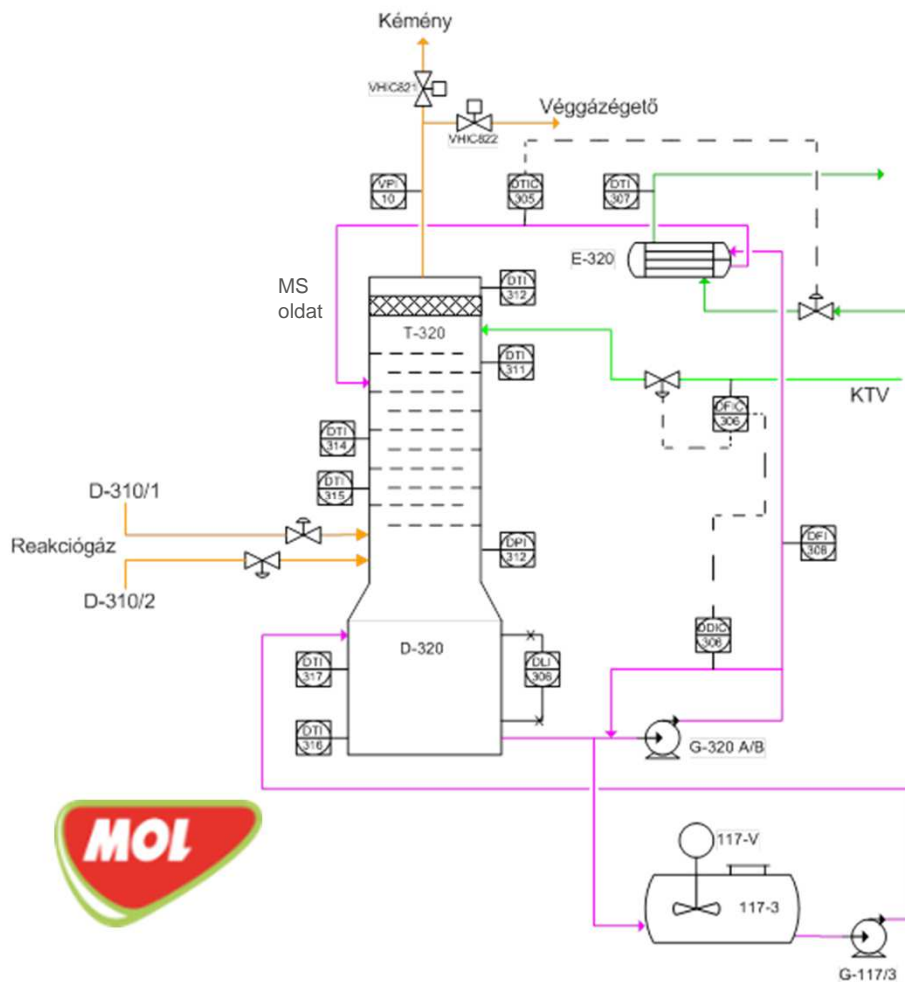
- A reaktor utáni hűtősoron áthaladó reakciótermék MSA tartalmának 50-55%-a a parciális kondenzátorokon válik le.
- A kondenzátor után a folyékony nyers MSA-t tartalmazó gáz tangenciálisan lép be a szeparátorba. A szeparátor belépővezeték a készülék előtt leszűkül, így az anyagáram sebessége megnő. A centrifugális erő hatására a gázban lévő folyadék kicsapódik a készülék falára, majd az aljában összegyűlik és a tartályba kerül.



MSA technológia

Technológiai egységek, abszorpciós rendszer

- A reakciógáz a ciklon után még tartalmazza a reaktoron keletkezett MSA közel felét, amit a D-320 abszorberben kerül kinyerésre.
- Az MSA gőzöket és cseppeket az MS-oldat mossa ki a gázból és a tartály alján gyűlik össze.
- Vizes mosatás a felső két tányérra (elhordott MS oldat cseppek visszamosatása és a koncentráció kívánt értéken tartása).



A cseppelhordás megakadályozására demiszter háló van beépítve az abszorber tetejére



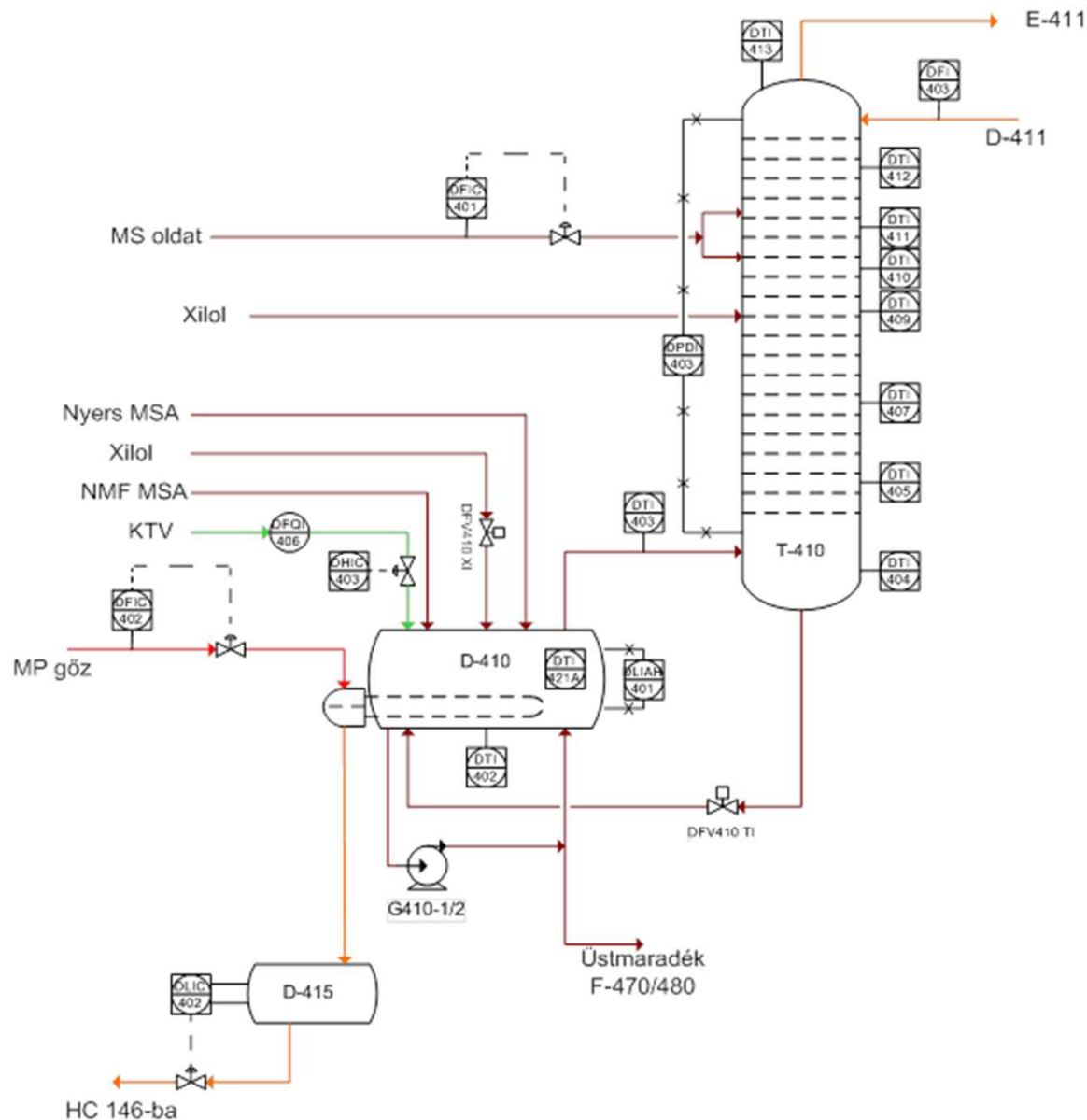
Az abszorber 10 db buboréksapkás tányérra tartalmaz



MSA technológia

Technológiai egységek, desztilláció

- **Xilol párlat elvétel:** Vákuum előállítása ejektorral. A rendszer nyomását 465 mbar értékig csökkentve a xilolt a xilol tartályba vezetni. Ha a 16. tányér eléri a 135 °C-ot a terméklevételt a nyers MSA tartályba kell váltani.
- **Előpárlat elvétel:** A xilol elvétel után a termékáram a nyers MSA tartályba kerül (165 °C, 200 mbar). Fűtés beállítás (reflux arány: 5) amíg a termék minősége nem megfelelő. Mintázás félóránként.
- **Főpárlat elvétel:** Ha minőség megfelelő az anyagáramot a termék MSA tartályba kell váltani.
- **Utópárlat elvétel:** Vákuumletörés. A termékáram megszűnése után a termék és reflux vezeték ürítése a nyers MSA tartályba.
- **Üst ürítése, vizes desztilláció:** Kazántápvizes hígítás az üstben, majd a keletkezett anyag elnyomtatása tartályba.

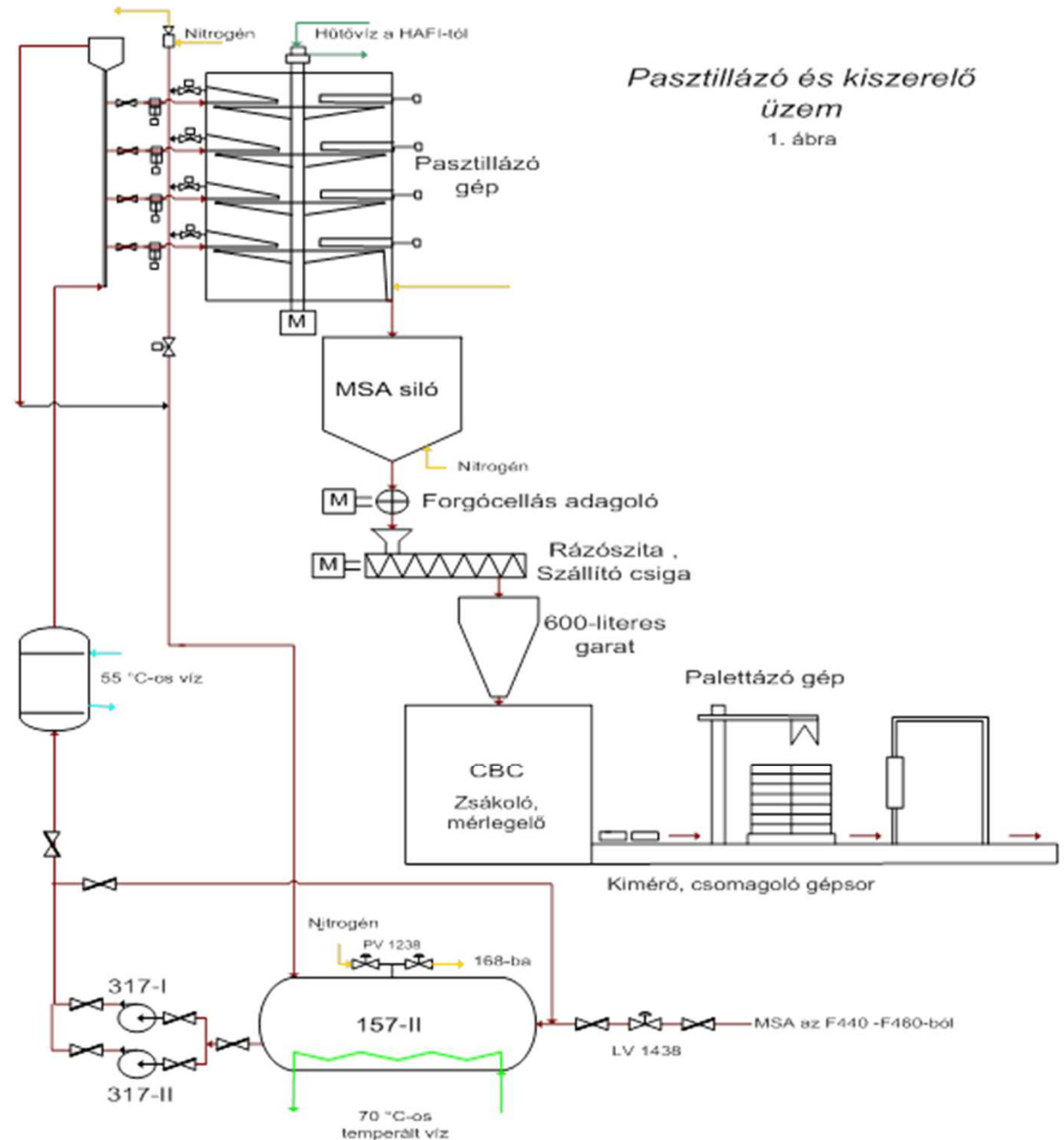


MSA technológia

Technológiai egységek, pasztillázás

Pasztillázó részei:

- Tablettázó gép: Az MSA dermedéspont közeli hőmérsékleten lép a pasztillázóba.
- MSA tabletták siló: A tablettázott termék tárolására szolgál.
- Cellás adagoló: szállítja az MSA tablettát a silóból a kiszerező sorba.
- Rázószita: Feladata a porleválasztás.
- Zsákoló, mérlegelő: a pasztillázott MSA 25 kg-os zsákokba kerül.
- Robot palettázó gép: A robotkar elhelyezi a zsákokat a raklapon. 1 tonnás (40 zsák) egységgrakomány.
- Forgókaros stretch fóliázó: Vízáró fóliázás



MSA technológia

Technológiai egységek, egyéb

- ♥ Savas vizek semlegesítése
 - ♥ A semlegesítő tartályokba jutó savas vizek 40% töménységű NaOH oldat adagolásával kerülnek semlegesítésre, a beállított pH 7-8 értékre.
 - ♥ A semlegesített vizek a biológiai szennyvíz tisztítóba kerülnek
- ♥ Üstmaradék kezelése
- ♥ Termikus véggázégető
 - ♥ Az Abszorberről távozó véggáz még tartalmaz éghető szénhidrogént néhány tized százalék nagyságrendben, amit nem lehet a levegőbe kiengedni. A Véggázégető feladata ezeknek a káros anyagoknak a megsemmisítése.
 - ♥ A megsemmisítés során az üzem ezen részében is gőz termel.



MSA termék

Általános jellemzők

- ✓ Minőség-ellenőrzés akkreditált laboratóriumban
- ✓ Folyamatos minőség-ellenőrzés a hét minden napján
- ✓ Online vizsgálati módszerek (alapanyag, termék)
- ✓ Folyékony és Pasztilla MSA vizsgálatok



Tulajdonság	Előírás
Kémiai jelölés	C ₄ H ₂ O ₃
MSA tartalom, legalább %	99,5
Dermedéspont, °C minimum	52,3
Forráspont, °C	202
Olvadáspont, °C	53
HAZEN szín, maximum	20
Hamutartalom, maximum, m/m%	0,002
Vastartalom, legfeljebb, ppm	2
Maleinsav tartalom, legfeljebb, %	3
Külső megjelenés	Fehér, kristályos

MSA termék

Általános jellemzők



MSA termék

Kiszállítás folyékony állapotban



Folyékony MSA töltése kamionba



MSA termék

Kiszállítás szilárd állapotban

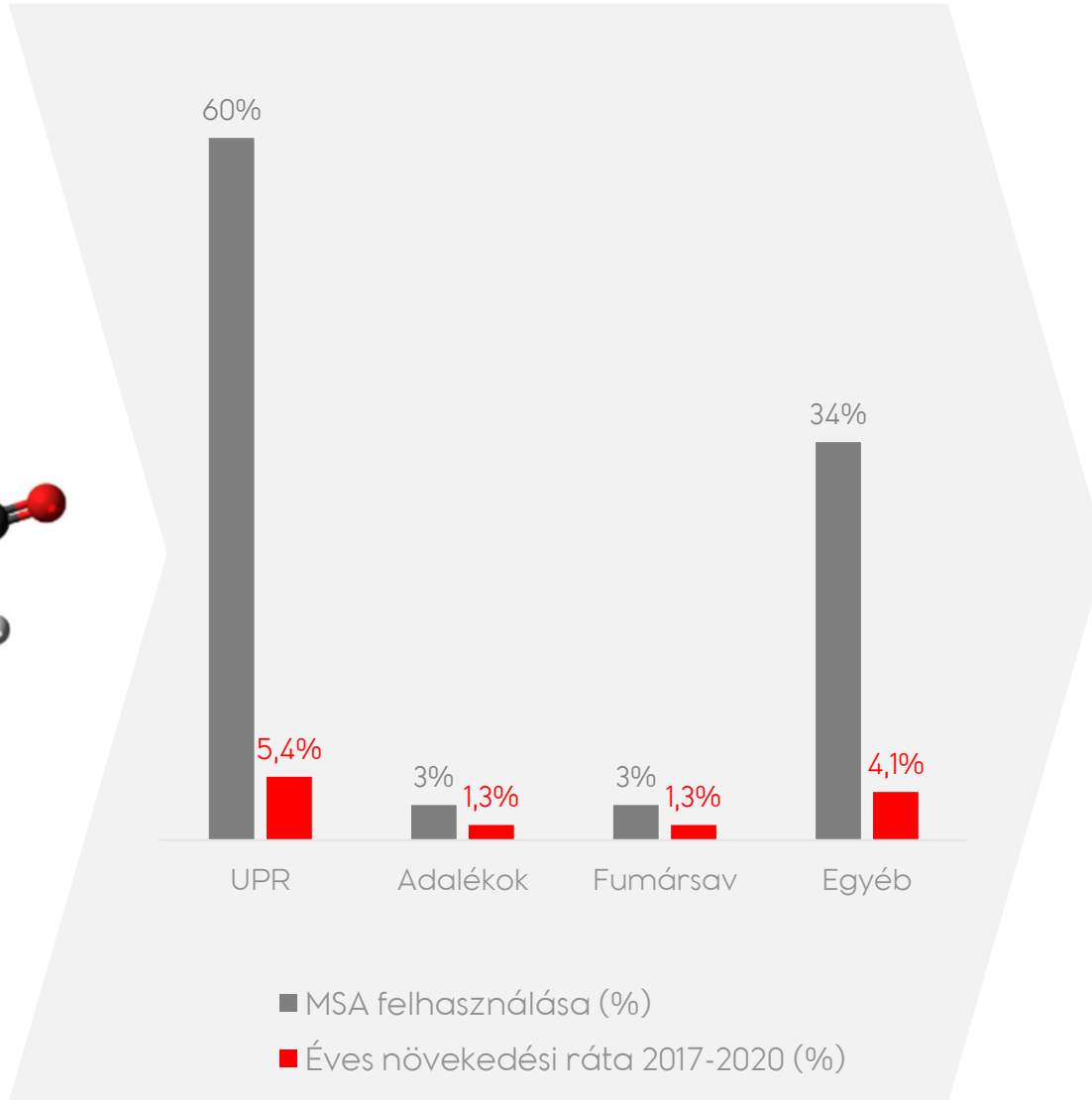
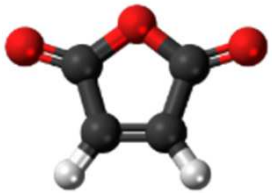


Balról jobbra:

- 1. MSA pasztillázó gép tányérok*
- 2. Csomagoló gépsor*
- 3. Becsomagolt MSA pasztilla*



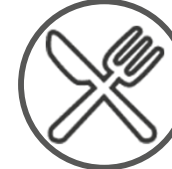
MSA termék Felhasználás



Gyantagyártás



Olaj adalékok



Élelmiszeripar



Gyógyszergyártás



Műanyaggyártás



Festékgyártás alapanyag



Felületaktív anyagok



Növényvédőszer

MSA termék piaci helyzete

MSA beépített kapacitások (2018)

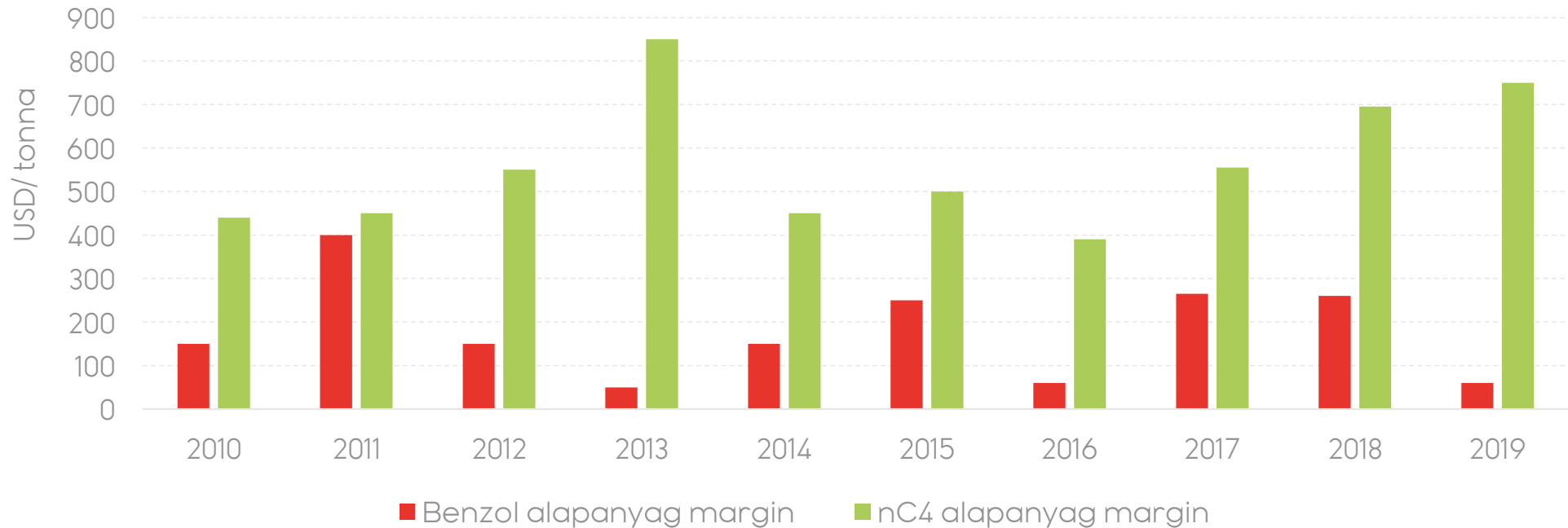
	Cég neve	Létesítmény helye	Kapacitás, kt/év	Világ kapacitás %-a
1.	Huntsman Corporation	USA	207.5	6.6
2.	Zibo Qixiang Chemical	China	200	6.4
3.	Qiaoyou Chemical	China	128	4.1
4.	Changzou Chemical	China	120	3.8
5.	Sinopec fibers	China	120	3.8
6.	Polynt	Italy	101	3.2
7.	Ningbo Chemical	China	100	3.2
8.	Tianjin Zhong Chemical	China	100	3.2
9.	International Diol Company	Saudi Arabia	85	2.7
10.	LANXESS	USA	73	2.3
...	MOL Hungary	Hungary	22	0.7



- ✓ A világon a beépített MSA kapacitás 3 122 kt/év. A TOP 10 gyártó képviseli az összes kapacitás 39%-át
- ✓ Kína egymagában rendelkezik 1967 kt/év kapacitással, ami a beépített kapacitás 63%-a
- ✓ Amennyiben az MSA fejlesztés megvalósul a Dunai Finomító ~1.4%-át adja majd az összes kapacitásnak.

MSA termék piaci helyzete

Benzol vs. nC4 alapanyag marginok



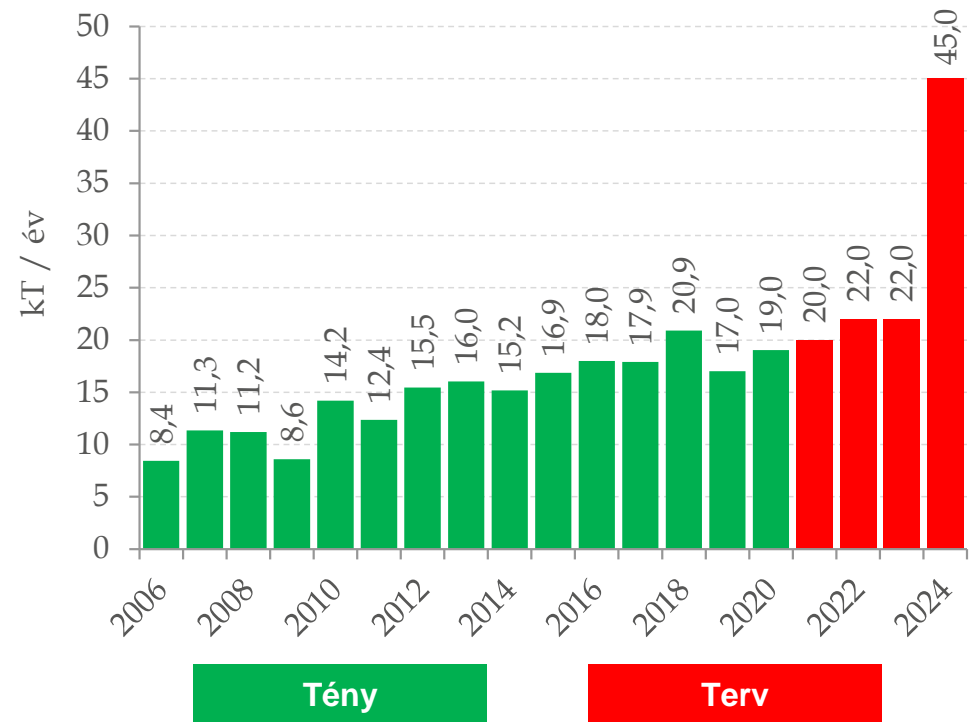
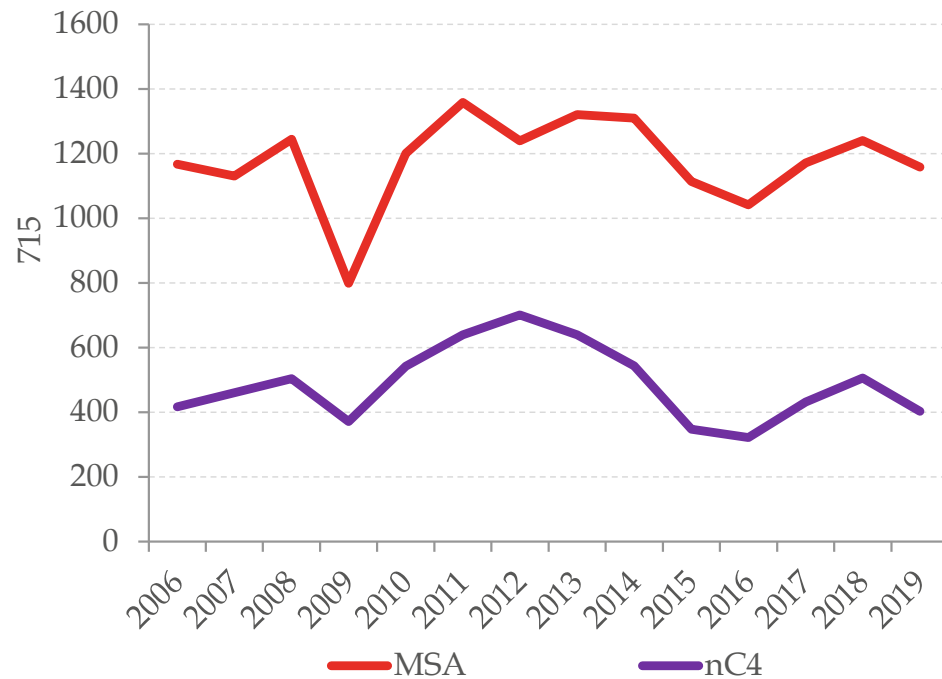
- A benzol, mint MSA alapanyag egyre inkább a háttérbe szorul. Napjainkban főleg Ázsiában történik az MSA gyártás benzolból.
- A normál butánból gyártott MSA margin átlagosan hétszer magasabb, mint a benzol alapanyag esetében.



MSA termék piaci helyzete

MOL DF piac

- A finomítói termékek közül az MSA-nak van az egyik legmagasabb ára.
- A nC4 alapanyag és a termék MSA között ~500-700 EUR árkülönbség van. Az alapanyag és termék ára a kőolaj világpiaci árának hatására változik, de a különbség nagyjából állandó.
- Mivel az MSA piaci helyzete és a további kilátások nagyon jók, további kapacitás növelés is folyamatban van.

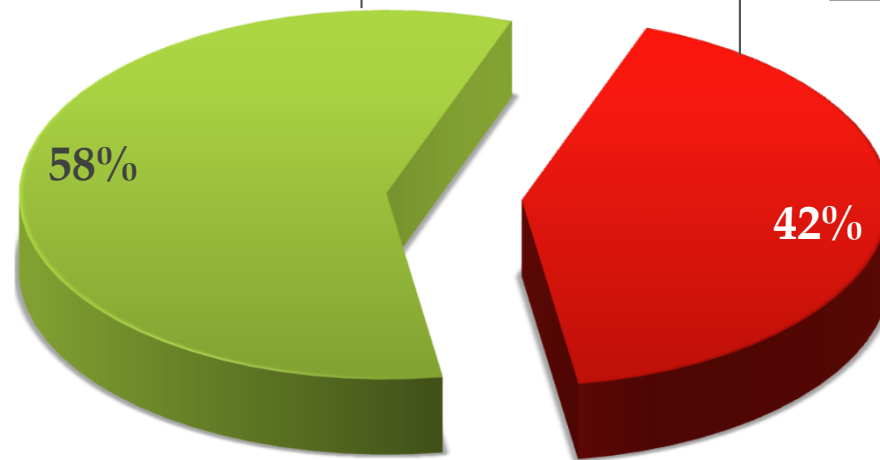


MSA üzem energiafelhasználás

- Annak ellenére, hogy az MSA nagy energia fogyasztó, az energia egyenlege pozitív, mert nagy mennyiségben termel gőzt a folyamatok során keletkező hőből.
- „Zöld” gőz, alacsonyabb CO2 intenzitás (Fit for 55)

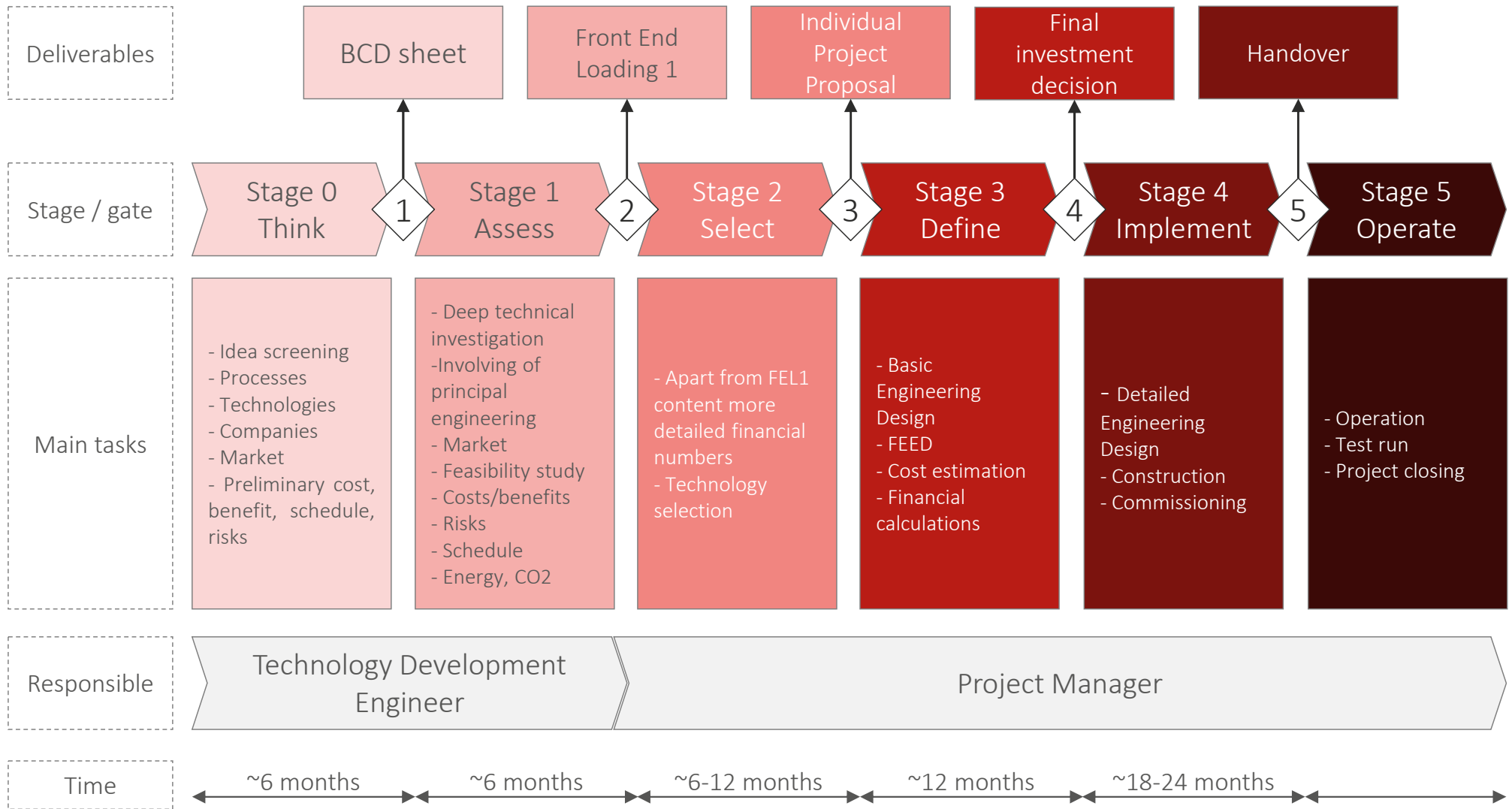
Energia	Mennyiség
Gőz termelés	1170 TJ
CO2	-80 ktpa

Energia	Mennyiség
Fűtőanyag	-460 TJ
Gőz	-260 TJ
Villany	-110 TJ
CO2	58 ktpa



- Energia felhasználás
- Energia termelés

Klasszikus projekt folyamat



Tudtad-e?



MSA üzem éves
hűtő víz
felhasználása

~2 millió m³

600 úszómedence
térfogata (50
méteres)



MSA üzem éves
villamos energia
felhasználása

30 GWh

175 ezer háztartás
éves villamos
energia
fogyasztása
Magyarországon



MSA üzem órás
fűtőgáz
fogyasztása

1500 Nm³

Egy háztartásban
~egy év alatt
felhasznált földgáz
átlagos
mennyisége



MSA üzem éves
nitrogén/levegő
felhasználása

**3,5 millió
Nm³**

1400 hőléggallon
feltöltésére
elegendő



