

ANILIN-VÍZ EMULZIÓ LEHETSÉGES ELVÁLASZTÁSI TECHNOLÓGIÁI

STEP projektverseny

2019

Készítette: Pecsmány Dániel János, Jánosi Benjámin, Mester Enikő

Konzulensek: Prof. Dr. Mizsey Péter, Dr. Fiser Béla, Dr. Muránszky Gábor

Miskolci Egyetem

Műszaki Anyagtudományi Kar

Kémiai Intézet



Absztrakt

A Wanhua BorsodChem MDA gyártás tisztítási lépésében visszanyert anilin jelentős mennyiségű (10-35%) vizet és néhány kisebb mennyiségű szerves anyagot tartalmaz. Az anilin-víz rendszer emulziót képez, melynek elválasztása dekantálással nem minden esetben megoldható. Ennek a problémának a megoldásával, valamint az emulzió elválasztási technológiák bemutatásával foglalkozik a projektmunka. Az így előállt emulzió a „víz az olajban” (W/O) rendszerek közé sorolható, így a kutatások nagyrészt ezekre a rendszerekre irányultak. Az elválasztásnak több módját is megvizsgáltuk hatékonysági és gazdasági szempontok szerint. Az első megoldásban különböző desztillációs kolonnák alkalmazásával vizsgáltuk az elválasztást. A módszer hatékonynak bizonyult, közel tiszta anilin nyerhető ki már az első lépésben fenéktermékként, viszont a fejtermékben megjelenő azeotróp elválasztása némileg problémát jelent és nagyban megnövelheti az elválasztás költségeit. A második módszer alapja az emulzióbontó centrifugák alkalmazása. A módszer egy extrahálószer igényel (pl.: etanol) az anilin és víz közeli sűrűsége miatt, amely növeli a költségeket, de ezen kívül a berendezésnek csak kezdeti költségei vannak. Az elválasztás határa ebben az esetben az anilin-víz kölcsönös oldhatósága, valamint későbbiekben a vizes fázist el kell választani az extrahálószerrel. A projektmunka említést tesz a membránok alkalmazásáról, amely habár nagyon jó hatásfokú elválasztást tesz lehetővé, a nagy kezdeti és fenntartási költségek miatt kevésbé javasolt módszernek mondható. A módszereket összehasonlítottuk különböző szempontokból (költség és hatékonyság), s ez alapján javaslatot tettünk arra, hogy melyik lenne a legalkalmasabb az elválasztásra.

Köszönetnyilvánítás

Elsősorban köszönettel tartozunk a konzulenseinknek: Prof. Dr. Mizsey Péternek, Dr. Fiser Bélának és Dr. Muránszky Gábornak a Miskolci Egyetem Kémiai Intézet munkatársainak, akik nagy segítségünkre voltak szakmai tudásukkal és támogatásukkal. Köszönjük Dr. Szepesi Gábor a Vegyipari Gépezeti Intézet munkatársának segítségét is, aki a technológiai tervek kidolgozásában nyújtott nekünk segítséget. Ezenkívül köszönet illeti Dr. Viskolcz Béla Intézetigazgató Urat a kutatási lehetőségek megteremtéséért.

Tartalom

1. Bevezetés.....	1
2. Irodalmi áttekintés	1
2.1 Emulziók	1
2.2 Emulziók elválasztása	2
2.3.1 Víz-olaj emulziók szétválasztása.....	2
2.3.2 Kémiai emulzióbontás	2
2.3.3 Desztilláció.....	3
2.3.4 Centrifugálás	3
2.3.5 A pH hatása az emulziók megbontása során	4
2.3.6 A hőmérséklet hatása.....	4
2.3.7 A sómennyiség hatása	4
2.4 Az iparban előforduló megoldások emulzióbontásra	5
2.4.1 Elektrokoaleszcencia	5
2.4.2 Emulziók és szuszpenziók elválasztása ultrasonikus állóhullámokkal.....	6
2.4.3 Oldott levegő flotáció /DAF-dissolved air flotation/.....	7
2.4.4 Lemezköteg centrifuga /Disc stack 2-phase separator/	7
2.4.5 Membránok	8
2.4.6 A fordított ozmózis.....	8
2.5 Az anilin-víz rendszer jellemzői.....	8
2.5.1 Az azeotróp elegy jellemzői	8
2.5.2 Az azeotróp elegyek elválasztására használt ipari módszerek	9
3. Felhasznált módszerek	9
3.1 Elválasztási rendszer tervezése CHEMCAD segítségével	9
3.2 Anyagi vonzat becslése	10
4. Eredmények.....	10
4.1 Desztilláció szimuláció CHEMCAD segítségével	10
4.1.1 Azeotróp desztilláció.....	11
4.1.2 A kontroller beállítása és recirkuláció.....	13
4.1.3 Visszamaradt szennyvíz kezelése: Fenton-reakció.....	14
4.1.4 Kétnyomásos Desztilláció	14
4.2 Emulzió bontó centrifuga beiktatása a szeparációs folyamatba	15
4.2.1 Tubuláris (csöves) centrifuga alkalmazása.....	16
4.3 Membrános elválasztás.....	17
5. Összefoglalás.....	18
Hivatkozások	19

1. Bevezetés

A Wanhua-BorsodChem termékprofiljának egyik meghatározó része a különböző izocianátok előállítása. Ezen a kategórián belül a legnagyobb mennyiségben metilén-difenil-diizocianát (MDI) gyártásával foglalkoznak. Az MDI termelőkapacitása az európai és a világszerte növekvő piaci igényekkel összhangban, továbbá az üzemben gyártott termék kiemelkedő minősége folytán mára meghaladta a 300 ezer tonna éves mennyiséget [1]. Előállításához szükséges alapanyag a metilén-difenil-diamin (MDA), amelyet formalinból és anilinból sósav katalizátor jelenlétében szintetizálnak az MDI gyártás első lépéseként. Az MDA gyártás egyik fontos lépése a kapott termék tisztítása, mely során desztillációval a maradék anilin visszanyerhető a termékből. Az anilin jelentős mennyiségű (10-35%) vízzel és néhány kisebb mennyiségben jelenlevő szerves anyaggal együtt nyerhető vissza, így további tisztítást igényel mind környezetvédelmi szempontból, mind az újra felhasználás igénye miatt. Esetenként problémát jelent, hogy az anilin/víz rendszer emulziót képez és dekantálással nem, vagy csak nagyon lassan választható szét [2]. Ennek a problémának a kiküszöbölésére keres megoldást az alábbi projektmunka több különböző megközelítésből, figyelembe véve egy esetleges beruházás anyagi vonzatait, valamint a visszanyert anilinnel szembeni tisztasági elvárásokat. A munka célja ezen kívül még az emulzióbontásra alkalmazott ipari eljárások számbavétele is.

2. Irodalmi áttekintés

2.1 Emulziók

Az emulziók akkor keletkeznek, amikor két nem elegyedő folyadék keveredik egymással, ebben az esetben az egyik folyadék cseppek formájában diszpergálódik el a másikban. Ezek alapján az emulziókat két kategóriába sorolhatjuk: az olaj a vízben (O/W), vagy a víz az olajban rendszer(W/O). Az elnevezés függ attól, hogy a folyamatos fázis szerepét a víz vagy pedig az olaj tölti-e be. A cseppek átlagos mérete 1 – 50 μm . Amikor az agitáció megszűnik, a cseppek fokozatos egyesülése miatt a két folyadék fázis szétválik a gravitáció hatására, azaz a rendszer nem stabil. Egyes esetekben az ipari folyamatokon belül szándékosan képeznek emulziót végtermékként, mint például a majonéz gyártása. Egyéb esetekben, a vegyipari folyamatokban létrejött emulzió nem kívánatos melléktermék, így tekinthetünk a víz/anilin emulzióra is. Az emulziók kialakulását befolyásoló tényezők: mechanikai energia, keverési idő, hőmérséklet, fázisok térfogati aránya, a diszperzitás foka, szennyeződések vagy felület aktív anyagok jelenléte [3].

2.2 Emulziók elválasztása

Ipari környezetben az emulziók gondot jelenthetnek, szennyeznek és korrodálják az egyes alkatrészeket a desztillációs kolonnákban, hőcserélőkben és kiforrálóknak. Emulziók megtörésére használt általános eljárások közé tartoznak a következők:

- Gravitációs üleptetés – Az emulzió ülepedése gyorsabb, ha a cseppek mérete nagyobb ill. a folyamatos fázis viszkozitása alacsonyabb. A gyorsabb elválasztás érdekében a folyamatot magas hőmérsékleten végezzük, hogy csökkentsük a folyamatos fázis viszkozitását és hogy egyes esetekben csökkentsük a felületaktív anyagok aktivitását.
- Centrifugálás – Gyorsabb elválasztás érhető el a centripetális erő növelésével.
- Elektromos egyesülés – Elektromos áram (egyen vagy váltó) hatására a belső fázis cseppjei egyesülnek.
- Kémiai eljárás – Az egyesülés elérhető a megfelelő vegyszer hozzáadásával. Például: elektrolit hozzáadásával a cseppek felületi feszültsége kiegyenlítődik, ami egyesülésükhöz vezet.

Számos esetben azonban csak ezen elválasztási technikák kombinálásával érhető el az optimális elválasztás, minimális veszteség mellett [4]. A fenti eljárások kombinációjaként megfelelő lehet: a folyamatos fázis melegítése (viszkozitás csökkentés), kémiai úton történő modifikáció, ill. elektromos úton történő szeparáció a végleges elválasztás érdekében.

2.3.1 Víz-olaj emulziók szétválasztása

Az emulziók ezen csoportjában, a víz a belső fázist képezi, amelyet eldiszpergálunk, miközben az olaj a külső vagy folyamatos fázist alkotja. A két fázis szétválasztása fajsúly különbség alapján lassú folyamat, de meggyorsítható különböző vegyszerek hozzáadásával. Ilyen anyagok a demulgeátorok, emulziótörők vagy nedvesítőszerke. Ezek felületaktív adalékanyagok, amelyek bediffundálnak az olaj és víz fázis közötti határfelületre, majd adszorbeálódnak az olaj filmekre, amelyek a vízcseppek körül helyezkednek el, és megtörik azok egységét. A folyamat végén a vízcseppek elérik az optimális méretet, amely elegendő a gravitációs úton történő szeparációhoz. A nemionos felületaktív anyagoknak hidrofíll és lipofíll csoportjai teszik lehetővé a demulgeátorokként való felhasználást (ún. amfifíll tulajdonság) [4].

2.3.2 Kémiai emulzióbontás

Különösen a petrolkémiai iparágban széles körben elterjedt eljárásnak tekinthető a különböző emulziótörő anyagok hozzáadagolása a W/O emulzió rendszerekhez, a komponensek elválasztásának érdekében. A két alkotó szétválasztása nagymennyiségű

demulgeátor hozzáadásával történik. A folyamat során felületaktív anyagot állítunk elő a meglévők manipulálásával, amely történhet például úgy, hogy megváltoztatjuk az akceptor összetételét vagy mennyiségét, valamint a hidrofób, illetve hidrofil csoportok mennyiségét a polimer alapú felületaktív anyagok hosszú láncán. Az ilyen típusú emulzióbontási mechanizmus alapja, hogy a demulgeálószer fokozatosan kicserélődik az emulgeálószerrel a víz/olaj filmen, ami miatt megváltozik a felületi viszkozitás és a rugalmasság [5].

Az emulziótörő anyagok között említhetjük az úgynevezett kationos polimereket, amelyeket dietanol-amin észterből állítanak elő kondenzációval és polimerizációval. A dietanol-amin és dietanol-amin polimerek észteresítési reakciója 140-160 °C-on történik, különböző katalizátorok alkalmazásával [5].

A víz/nyersolaj emulziók szétválasztására továbbá alkalmasak lehetnek a szilikon kopolimer demulgeálószerrek, amelyek hasonlóan a nyersolaj-víz esetéhez a felületi film rétegen adszorbeálódnak a hibahelyeknél, az olaj és víz közötti határfelülethez való affinitása miatt. Ezután a kopolimer molekulák megzavarják a kőolajmaradék aggregátumok rendszerét, amely az emulzió megbontásához vezet. A kopolimer amfifil tulajdonsága a destabilizációs határfok egyik fő tényezője [6].

2.3.3 Desztilláció

A desztilláció felhasználható a víz eltávolítására az olaj emulziókból. Az elválasztás alapja a komponensek közötti forráspont különbség. Leggyakrabban egyensúlyi vagy más néven „flash” desztillációt alkalmaznak, amely abban tér el az egyszerű folyamatos desztillációtól, hogy a kolonnába táplálás előtt az elegyet felmelegítik, így a rendszerbe közvetlenül a gőz-folyadék elegy kerül. Ekkor a gőz teljes tömege egész idő alatt érintkezik a folyadékkal, így a gőz- és folyadékfázis egymással egyensúlyban van. A folyamat előnye, hogy atmoszférikus nyomáson (vagy ahhoz közel) elvégezhető [7], [8].

A desztilláció hátránya, hogy drága, és hogy a vízben lévő összes oldott és szuszpendált szilárd anyag a magasabb forráspontú apoláris fázisban marad, amikor a vizet elpárologtatjuk. Szintén figyelembe kell venni az esetleges azeotróp képződést, mivel ez is megnehezítheti a forráspont alapú elválasztást [7].

2.3.4 Centrifugálás

Az olaj és a víz közötti sűrűségkülönbség miatt a centrifugális erő kiválóan alkalmazható emulzióbontásra és olaj-víz rendszerek elválasztására. Kisebb centrifugákat használnak az olaj

emulziós minták üledék- és víztartalmának meghatározására. A centrifugákat nem használják széles körben az emulziók kezelésére a következők miatt [7]:

- magas kezdeti költség
- magas működési és karbantartási költségek
- alacsony kapacitás
- alacsony sűrűségkülönbség problémát okozhat

2.3.5 A pH hatása az emulziók megbontása során

A tapasztalatok szerint, a pH érték beállítása is hatékony módszernek bizonyul az emulziók bontására, mivel a pH értékének megváltozása megzavarja az emulzió stabilitását. A W/O emulziók esetében a stabilitás erősen lúgos pH-n ($\text{pH} = 13$ – igen nagy stabilitás, kevés víz válik el), illetve nagyon alacsony pH értékeken ($\text{pH}: 2 - 3$) a legnagyobb. Ebből az a következtetés vonható le, hogy az ilyen rendszerek szétválasztásánál köztes (közel semleges) pH értéken nagyobb hatásfok érhető el. Azonban ez az érték nagyban függ az emulzió alkotóitól pl. nyersolaj esetén 5 és 9 között változik. A pH helyes megválasztásának hatására az alacsony permittivitású közeg az elektorsztatikus taszítást, illetve a többértékű ellenionokat elnyomja, ami destabilizációt okoz a közegben. Az erősen savas vagy lúgos pH-n a különböző aszfaltének határfelületi tulajdonsága megváltozik, mivel ilyen pH értékeken az aszfaltén molekulák funkciós csoportjai feltöltődnek, amely fokozza a felületaktív hatásukat [9].

2.3.6 A hőmérséklet hatása

Demulgátorok alkalmazása során a hőmérséklet fokozatos emelésével az elválasztott vizes fázis mennyisége fokozatosan növekszik. A folyamat azzal magyarázható, hogy a belső közeg viszkozitása csökken a hőmérséklet növekedésével, ennek hatására a destabilizációs effektus során megnövekszik a Brown-mozgás, illetve az anyagátadás a közegek között. A cseppek közötti lendület megnövekszik, ami elősegíti az egyesülésüket. A nemelegyedő folyadékok a sűrűség és polaritás különbség miatt elkülönülnek [9].

2.3.7 A sómennyiség hatása

Az emulziókban a sómennyiség növelésével a O/W cseppek mérete növekszik miközben a W/O cseppek mérete csökken, amely az emulzió stabilitását, illetve határfelületi tulajdonságait befolyásolja. Az emulziók stabilabbak a vizes fázis alacsonyabb ionerősségénél, így nagyobb sótartalom esetén a nagymennyiségű vizet tartalmazó emulziók könnyebben bonthatók, kivéve, ha a pH értéket és a sótartalmat egyidejűleg befolyásolják a bontás során. A különböző sók

bevitelle nemcsak a felületi tulajdonságokat módosítja, hanem új fázisokat is képezhet pl. micellákat [9], [10].

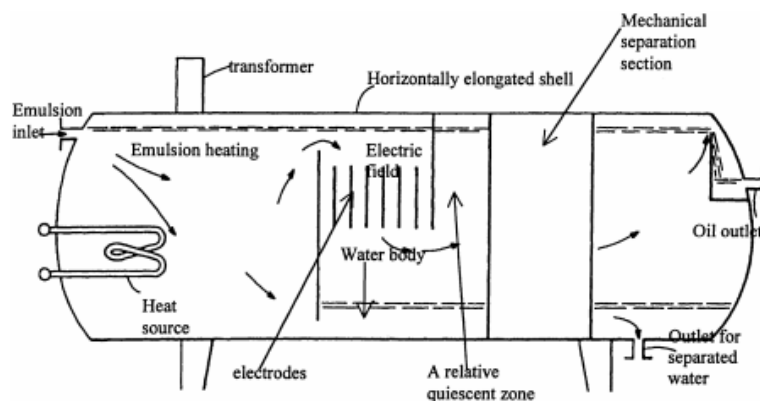
2.4 Az iparban előforduló megoldások emulzióbontásra

2.4.1 Elektrokoaleszcencia

Az elektrokoaleszcencia magas feszültségű váltóáramot (AC) illetve egyenáramot (DC) használ a vízcseppek olaj fázistól való elválasztására (W/O rendszerek esetében). A hagyományos elektromos szeparátorok nagyok, mivel nagy tartózkodási idő szükséges a növekvő vízcseppek olajtól való elválasztásához. Ezt az olajfúró offshore platformok tervezése során kell figyelembe venni, hogy elegendő hely álljon rendelkezésre az elválasztó berendezésnek. A folyamat során a költségek annál magasabbak minél nagyobb az átfolyó térfogatáram a rendszeren. A cseppek egyesülésének optimalizálása a folyamat során lehetővé teszi, hogy a cseppek tartózkodási ideje lecsökkenjen, ezáltal nő a térfogatáram, valamint ez lehetővé teszi a kisebb és olcsóbb egységek alkalmazását [11]–[13].

Általános felépítését tekintve az elektrosztatikus koaleszcencia berendezés egy tartály elemből áll, amely elektródákkal van ellátva (**1. ábra**). Ezen elektródák közül legalább egy földelt, illetve egy másik a felfüggesztésénél elektromosan szigetelt. A szigetelt elektróda elektromos potenciállal rendelkezik. A folyamat a magas feszültség hatására kialakult polarizációs effektuson alapul, amely során a megnövekedett méretű vízcseppek összegyűlnek. Többféle elektromos mező alkalmazása hatékony lehet a folyamat véghezviteléhez, mint például: AC mezők, pulzáló AC mezők, DC mezők és pulzáló DC mezők [11], [14].

Azonban egyes esetekben a technológia csak korlátozott mértékben használható, mivel azon emulziók esetén, amelyekben a víz mennyisége meghaladja a 20 %-ot a nagyméretű és mennyiségű vízcseppek a „csupasz” fém elektródok alkalmazása miatt rövidzárlatot okozhatnak. Ennek kockázata csökkenthető a nagyfeszültségű elektródok szigetelésével úgy, hogy a vezetőkben átfolyó áramnak az elektromos térerőssége csak lokalizáltan csökkenjen az elektromos térerősség teljes megszűnése helyett. Ebben az esetben azonban több időre és váltakozó elektromos mezőre van szükség [11].



1. ábra: Vízszintes elrendezésű elektród rendszerrel és mechanikus szeparátorfelülettel ellátott elválasztó tartály [3].

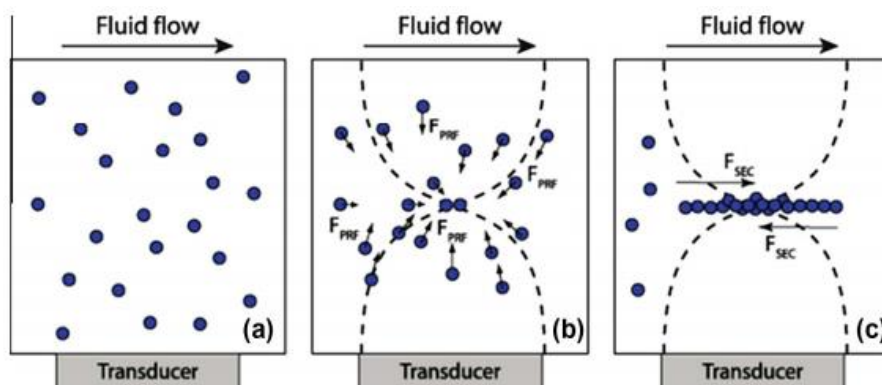
Az olajfűró kutakkal kinyert kőolaj akár 30% vizet is tartalmazhat, de sok esetben a víz tartalom elvárt értéke 0,5% alatt van [15]. A nagyobb vízcseppeket ülepitéssel könnyű eltávolítani, azonban az 50 μ m-nél kisebb cseppeknek túl sok idő kellene a lerakódáshoz. Ilyen esetekben a lassan mozgó vagy álló folyadékra gyenge elektromos mezőt kapcsolnak (~ 500 V/cm). A folyamat felgyorsítható, ha az emulzió két olyan elektróda között folyik, amelyekre 1-3 kV/cm váltóáram van kapcsolva [16].

2.4.2 Emulziók és szuszpenziók elválasztása ultraszonikus állóhullámokkal.

A módszer fizikai alapjait tekintve akusztikus hullámokat közvetítünk az emulziók/szuszpenziók közepe felé, melynek hatására egy zavarást hozunk létre (**2. ábra**). A folyadék egyensúlyának megzavarása az emulziók nyomással szembeni ellenállása, illetve a folyadék tehetetlensége miatt nyomáshullámokat generál, amelyek lokális nyomásnövekedések és -csökkenések által szállítják az akusztikus energiát és impulzust. Az akusztikus hullámok hangsebességgel mozognak, a berendezés emulzió tartályában középen longitudinálisan, ahol a nyomásvibráció iránya megegyezik a keletkező hullámok irányával. Mikor az ultrahang továbbítódik a folyadék belsejébe, a kamra falai reflektálják ezeket a hullámokat. A kísérő- és visszavert hullámok szuperpozíciójaként pedig állóhullámok képződhetnek (**2. ábra**). A területeket, ahol a szuperpozíció destruktív hatást fejt ki csomópontoknak hívják, itt a hullámok kioltják egymást. Azon területek, ahol a szuperpozíció konstruktív jellegű hatást fejt ki antinódoknak hívjuk, ezek azok a helyek, ahol a maximális nyomásamplitúdók elérhetők [17], [18].

A szuszpendált részecskékre és cseppekre az ún. elsődleges akusztikus erő hat, amely a növekvő nyomás felé mozgatja őket. Az állóhullámok csomópontjai ill. antinódjai az anyag tulajdonságaitól fognak függeni. Mivel a szemcsék/cseppek együtt mozognak, a folyamat során

csoportosulnak, majd egyesülnek (**2. ábra**). Ezek után a hidrodinamikai rádiusz növekedésével, a fejhajtóerő különbség miatt a fázisok elkülönülhetnek, amely az ülepítés gyorsabb lefutását eredményezi [5].



2. ábra: A fél hullámhosszúságú ($\lambda/2$) rezonátor a kontraszt-tényezővel rendelkező részecskéket a készülék közepén lévő csomópont síkban fókuszálja. Miután a részecskéket csomópontba összegyűjtöttük (b) a másodlagos akusztikai erők együttesen vonzzák őket (c) [4].

2.4.3 Oldott levegő flotáció /DAF-dissolved air flotation/

A technológia a szilárd részecskékhez, illetve emulziók esetén a folyadékcseppekhez adhézióval kapcsolódó buborékok felhajtóerején alapszik. A tartályba visszaforgatott vízből, apró fúvókák segítségével 100 μm -nél kisebb buborékokat hoznak létre, amelyek a felszínre viszik a cseppeket. Az adhézió létrejöttéhez fontos, hogy az elválasztandó fázis hidrofób felületű és közel semleges töltésű legyen.

Az iparban főként a szennyvizek olajtól és szilárd részecskéktől való megtisztítására használják, illetve a bányászat során a különböző ásványok elválasztására [19], [20].

2.4.4 Lemezköteg centrifuga /Disc stack 2-phase separator/

A technológia során az emulzió egy tartályba kerül, ahol lassan felgyorsítják 6700-8600 rpm sebességre [8]. A korongok a tartályban felbontják a folyadékot sok vékony rétegre, ezzel nagy felületet létrehozva, amely felgyorsítja a szeparációt. A nagy centrifugális erő hatására a fázisok szétválnak. A korongok elrendezésével és alakjával be lehet állítani a berendezést a megfelelő felhasználásra. Az iparban főként szilárd anyagok elválasztására használják [21].

Az élelmiszeriparban tej, állati- illetve növényi olajok és sör gyártás során elválasztásra használják. Ilyen rendszert használnak a festékek szennyeződéseinek eltávolítására is. A műanyag iparban a nagy sűrűségű polietilén (HDPE), polipropilén (PP) és polivinilklorid (PVC) gyártás során jellemző alkalmazásuk [22], [23].

2.4.5 Membránok

Manapság egyre több helyen alkalmaznak membránokat elválasztásra az üzemanyag iparban. A membránszűrés csoportosítható a hajtóerő szerint: nyomás-, koncentráció-, hőmérséklet különbség, illetve elektromos alapú lehet.

Az iparban használt membránok általában valamilyen szerves polimerből (poliszulfon, poliamid) vagy valamilyen szervetlen anyagból (titán-, szilícium-, alumínium-oxidok) készülnek.

2.4.6 A fordított ozmózis

A folyamat során egy féligáteresztő hártya segítségével választják el a vízben oldott ionokat, szerves anyagokat, szilárd szemcséket, valamint emulziókat. A folyamat hajtóereje a nyomáskülönbség, aminek nagyobbak kell lennie, mint az ozmózisnyomás. Ez a nyomás 5-120 bar közötti [24]. Fordított ozmózissal elsősorban nagy tisztaságú vizet állítanak elő az elektronika-, gyógyszer- és energiaipar számára, ezenkívül fontos szerepe van a szennyvízkezelésben is [25], [26].

2.5 Az anilin-víz rendszer jellemzői

Az anilin, vagy másnéven amino-benzol a nitrogén tartalmú, aromás szerves vegyületek közé sorolható. Fontos vegyipari és gyógyszeripari alapanyag, az MDI gyártás első lépéseként formalinnal reagáltatva metilén-difenil-diamint (MDA-t) állítanak elő belőle. A gyártási folyamatok egy fontos lépéseként visszanyerhető a maradék anilin, azonban ez egy keverék formájában áll elő, amely 15-30 % vizet, valamint egyéb szerves anyagokat tartalmaz. Az anilin a vízzel heterogén emulziót alkot, amely bár instabil, elválasztásuk mégsem egyszerű folyamat. Problémát okoz például, hogy az anilin a vízzel heterogén azeotrópot képez (372,55 K-en) [27], valamint kölcsönös oldhatóság jellemzi őket: 20 °C-on 100 g víz 3,6 g anilint old. Ennek oka az anilin amin csoportja és a víz molekulák között létrejövő hidrogén-kötésekre vezethető vissza [28]. Ezenkívül problémát jelenthet még az elválasztáskor a víz és anilin közötti igen kis sűrűség különbség is: az anilin sűrűsége 1,02 g/cm³ míg a vízé 1 g/cm³ [29].

2.5.1 Az azeotróp elegy jellemzői

Az anilin-víz rendszer 372,55 K-en (léggöri nyomáson) heterogén azeotrópot képez, amely 95,8 mól% vizet és 4,2 mól% anilint tartalmaz (**1. Táblázat**) [27]. A víz és az azeotróp elegy közötti forráspont különbség igen alacsony (víz forráspontja: 373,2 K; víz-anilin azeotróp forráspontja: 327,55 K [27]). Emiatt, és az azeotrópok azon jellemzője miatt, miszerint a

forraláskor keletkező gőz összetétele megegyezik a folyadék összetételével, frakcionált desztillációval nem oldható meg a teljes elválasztás [30], [31].

1. Táblázat: Az anilin-víz azeotróp elegy adatai

Azeotróp elegy	Anilin tartalom	Víz tartalom
n/n%	4,20%	95,80%
m/m%	18,47%	81,53%

2.5.2 Az azeotróp elegyek elválasztására használt ipari módszerek

Az egyik leggyakrabban alkalmazott módszer az azeotróp elegyek elválasztására az **azeotróp desztilláció**. A módszer lényege, hogy a két folyadékból álló rendszerhez egy harmadik komponenst adunk, amely egy új, alacsonyabb forráspontú azeotróp elegyet képez, ezzel megbontva az eredeti szétválasztani kívánt rendszert. A hátránya a módszernek, hogy bár az egyik anyagot közel tisztán visszanyerjük, fennmarad egy immár háromkomponensű elegy (mivel általában kis százalékban a tisztán visszanyert anyagot is tartalmazza), amely további tisztítást igényelhet [30], [31].

Szintén gyakori még a **molekulaszűrők** alkalmazása, amelyek kismolekulájú anyagokat, például vizet képesek elválasztani. A módszer lényege, hogy a molekulaszűrők (pl. zeolitok) hasonló pórusmérettel rendelkeznek, mint a megkötni kívánt kismolekulájú komponens molekulamérete. Hasonló elven működik a korábban említett membránszűrés (Lásd: 2.4.5). Ezekkel a technológiákkal nagyon jó hatásfokú elválasztás érhető el. Hátrányuk, hogy bizonyos időközönként regenerálni vagy cserélni kell őket, és ipari méretekben drága az ilyen berendezések alkalmazása [30], [31].

3. Felhasznált módszerek

3.1 Elválasztási rendszer tervezése CHEMCAD segítségével

A CHEMCAD egy kémiai folyamatokat szimuláló program. Nagymértékben testre szabható, ezáltal többféle irányból is megközelíthetők vele az adott mérnöki problémák. Egyszerű grafikus felülettel rendelkezik, amelyet az adatokkal együtt könnyen át lehet exportálni más programokba. A program alkalmas a különböző eszközök (hőcserélők, edények, szelepek, tálcák) méretezésére, a termodinamikai tulajdonságok számolására (pl. forrás-, harmatpont) tiszta, illetve többfázisú anyagok esetén is. A petrolkémiaiában, gyógyszergyártásban, illetve bio-anyagok feldolgozása során használják elsősorban [32].

CHEMCAD felhasználásával modelleztük a javasolt elválasztási technológia egy részét. Ennek segítségével jó közelítéssel kaptunk eredményeket azon berendezések (pl.: különböző kolonnák) anyagáramairól és folyamatairól, amelyekhez megfelelő adatmennyiség állt rendelkezésünkre, valamint amelyeket a program adatbázisa tartalmazott.

3.2 Anyagi vonzat becslése

Az eredményeink során figyelembe vettük, hogy a problémára adott megoldások milyen költségekkel járnak. Munkánk során gyártó cégekkel is felvettük a kapcsolatot a berendezések költségeinek pontosabb becslése érdekében. Így a módszereket a telepítéshez és működtetéshez szükséges költségek szempontjából is össze tudtuk hasonlítani, s ezt összevetve az elválasztás hatásfokával megállapítható, hogy melyik a legalkalmasabb a probléma megoldására.

4. Eredmények

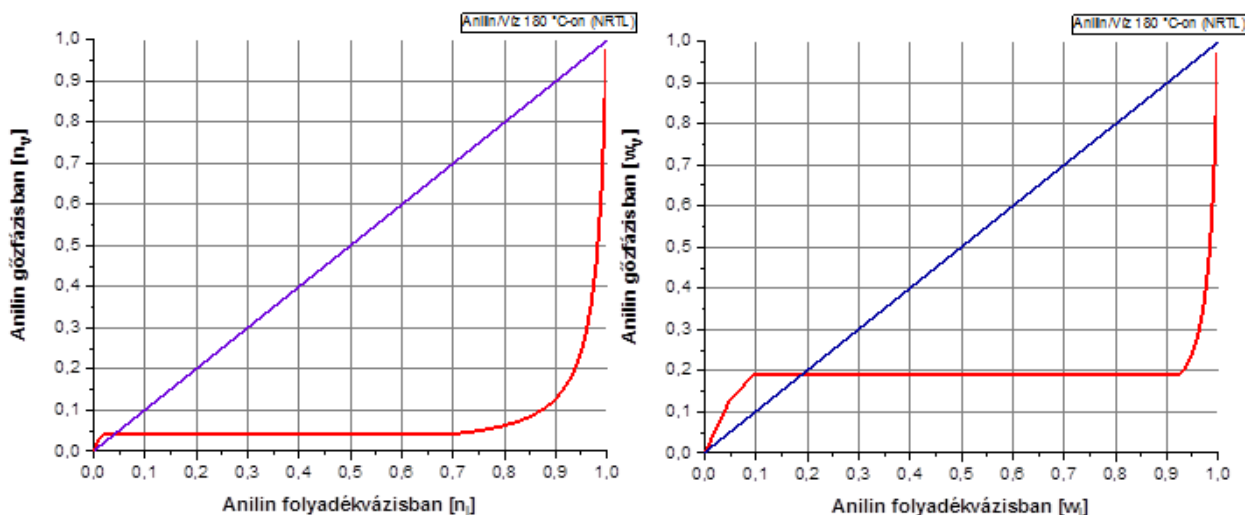
4.1 Desztilláció szimuláció CHEMCAD segítségével

A kiindulási anyagáram, egy 70% anilint tartalmazó vizes emulzió, amelyet a szimuláció során a rendszerben normál légköri nyomáson (1 bar) illetve 20 °C-on táplálunk be az oszloprendszerbe. Az elválasztás szempontjából ebben az esetben a közvetlen rektifikáció fontosnak bizonyul, mivel az emulziót bontva a komponensek így szétválaszthatók. Közvetlen rektifikáció útján minimális mennyiségű vízzel szennyezett (mikroszennyező) anilint nyerünk.

A folyamat modellezése során, NRTL típusú termodinamikai rendszert alkalmazva terveztük meg az alap desztillációt, amely során az emulzió szétválk, egy közel tiszta anilin fázisra (<99 m/m%), amelyet fenéktermékként kapunk meg a 10 tányérral rendelkező kolonna alján (**2. Táblázat**). Fejtermékként egy 18.95 m/m%-os anilin tartalommal rendelkező 98.7 °C-os azeotróp elegyet kapunk. A folyamatot egy SCDS kolonna modellel szimuláltuk, amelyben a reflux arányt 1.5-nek vettük, valamint a fenéktermék tömegáramát addig növeltük amíg el nem értük az azeotróp elegyet a fejtermékben. 20000 kg/h-ás betáp esetén, a fenéktermék optimális anyagárama 12600 kg/h volt. Az alapanyag betáplálása a 5. tányérra történt.

2. Táblázat: A desztilláció anyag és energia viszonyai

Tömegáramok	Nyomás [bar]	Hőmérséklet [°C]	Entalpia [MJ/h]	Anilin [kg/h]	Víz [kg/h]
Betáp	1	20	-90753.44	14000	6000
Azeotróp elegy (fejtermék)	1	98.7	-92578	1402.023	5997.979
Tiszta anilin (fenéktermék)	1	183	8568.949	12597.98	2.0235



3. ábra: Anilin/Víz rendszer Gőz/folyadék eloszlása – látható az azeotróp elegy kialakulása

Az emulzió tanulmányozása után, bebizonyosodott, hogy a folyamat rektifikációt igényel. A keletkezett azeotrópot kezelni kell hiszen a majdnem 20 m/m % anilint tartalmazó elegy jelentős veszteséget jelent a 7400 Kg/h tömegáramú fejtermékben (3. ábra).

Az azeotróp elegyek megbontásának számos módszere ismeretes: azeotróp desztilláció, két nyomásos desztilláció, illetve az egyéb membrán eljárások. A használt módszert a megbontandó rendszer, esetünkben az anilin/víz azeotróp rendszer szabja meg abban az esetben, ha a fejtermék bontása mellett döntünk.

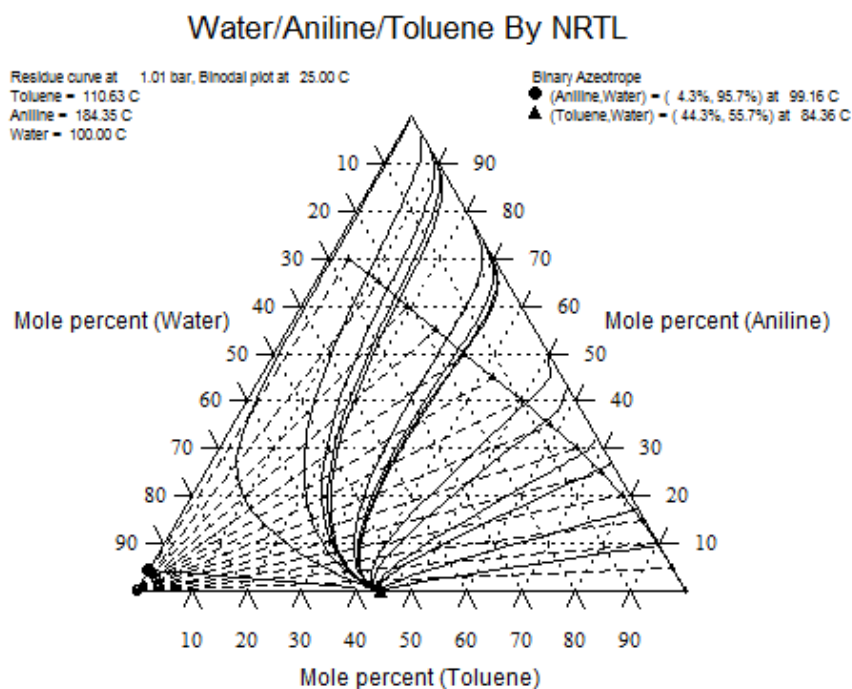
4.1.1 Azeotróp desztilláció

Az azeotróp desztilláció alkalmazása esetén, költséghatékonyság szempontjából egy kolonnát alkalmaztunk. Ebben a kolonnában történik az elválasztás és az emulzió bontás is egy harmadik anyag segítségével. A megfelelő tányérszámot Shortcut kolonna segítségével a lehető legmagasabb <99%-os kinyerés mellett számítottuk. Az eredmény 1.2 R/R_{min} mellett 16 tányéros kolonna, amelybe az optimális betáplálás természetesen a kolonna közepén a 8. tányéron történt kezdetben 1.5 reflux alkalmazásával. Az anilin/víz emulzió szétválasztására és az anilin kinyerésére alkalmazott 3. anyagnak az azeotróp desztilláció során a toluolt választottuk, mivel alacsonyabb forráspontú azeotróp elegyet képez a vízzel (4. ábra). Az új komponenst a 7. tányérra tápláljuk be, a keletkezett biner azeotróp alacsonyabb forrpontja miatt fejtermékként távozik. A toluol tömegáram mennyiségét külön számítottuk, úgy hogy a lehető legjobb elválasztást érjük el. Az optimális elválasztáshoz szükséges toluol tömegáramot 40 lépésben 10000-30000 kg/h tartományban számítottuk. A kapott eredmények azt mutatták,

hogy az elválasztás hatásfoka 25000 kg/h toluol áram körül a legnagyobb, ez lesz az elválasztáshoz szükséges minimális toluol mennyiség (**3. Táblázat**).

3. Táblázat: Azeotróp desztilláció paraméterei

Tömegáramok	Nyomás [bar]	Hőmérséklet [°C]	Entalpia [MJ/h]	Anilin [kg/h]	Víz [kg/h]	Toluol [kg/h]
Betáp	1	20	-90753.44	14000	6000	-
Toluol	1	20	3089.632	-	-	25000
Fejtermék	1	84.0015	-87728.2	0.00783	~6000	24999.75
Fenéktermék	1	184.399	9610.442	~14000	$7.732 \cdot 10^{-16}$	0.250



4. Ábra Toluol-Víz-Anilin háromfázisú rendszer fázisdiagramja

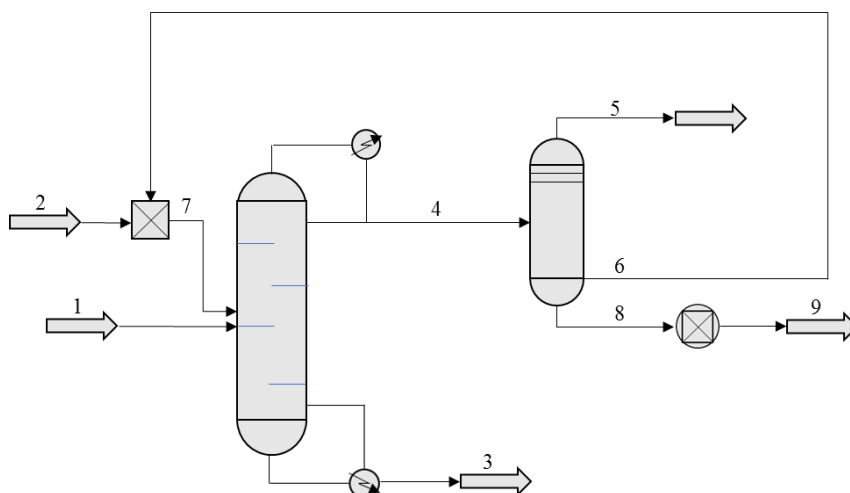
Az elválasztás után a kolonna tetején elvezetett anyagáramot, utókezelés után költséghatékonyság szempontjából recirkuláltatjuk, így ugyanazon toluol árammal történik a folyamatos elválasztás minimális „makeup” áram segítségével, mivel a toluol folyamatosan fogy a rendszerből (fenéktermék, valamint a vizes fázissal is megy el egy bizonyos mennyiség). A dekanterből, amelyet a flash műveleti egységgel szimuláltunk, három anyagáram fog kilépni: gőzfázis, szerves folyadék fázis, vizes folyadék fázis (**4. Táblázat**). A műveleti egység nyomása megegyezik a bementi nyomással. A recirkulációt úgy oldjuk meg, hogy a dekanterrel elválasztott szerves folyadék fázist visszacirkuláltatjuk a kolonna elejére és bekötjük egy

mixerbe a toluol „makeup” áramával együtt, így a recirkuláltatott áram a mixerből kilépő tömegáram lesz, amelyet a 7. tányéron a kolonnába visszatáplálunk.

4. Táblázat: A dekanterből kilépő áramok

	Gőzfázis	Szerves folyadék fázis	Vizes folyadék fázis
Hőmérséklet [°C]	84.0013	84.0013	84.0013
Nyomás [bar]	1	1	1
Entalpia [MJ/h]	-0.654	5935.421	-93662.77
Anilin [m/m%]	$2.881 \cdot 10^{-6}$	$3.152 \cdot 10^{-5}$	$4.136 \cdot 10^{-6}$
Víz [m/m%]	19.676	0.001	99.75715
Toluol [m/m%]	80.324	99.999	0.2428417
Teljes tömegáram [kg/h]	0.308	24985.19	6014.26

4.1.2 A kontroller beállítása és recirkuláció



5. ábra: Az azeotróp desztilláció P&I ábrája. 1: betáp áram, 2: toluol makeup áram, 3: anilin áram <99%, 4: toluol/víz azeotróp áram, 5: dekanter gőzfázis áram, 6: dekanter szerves folyadék fázis áram, 7: recirkuláltatott áram, 8: dekanter vizes folyadék fázis árama (kontroller előtt), 9: dekanter vizes folyadék fázis árama (kontroller után)

A folyamat optimalizálásának érdekében, kiemelt fontosságú a folyamat irányítás szempontjából kontrollerek alkalmazása (**5. ábra**). Ebben az esetben a toluol anyagáramának állandó konstans értéken tartása a cél. Az optimalizálást a kontroller visszacsatolt módja biztosítja a továbbiakban, amely lehetővé teszi, hogy egy adott anyagáram értéke változzon a megszabott feltétel teljesülésének érdekében. A kontroller bekötése előtt a „makeup” áramot a lehető legkisebb értékre csökkentjük (nulla közelébe), mivel a makeup áramot a kontroller fogja változtatni, amelyet azután a műveleti egység után kötünk be, s amelyre vonatkozik a feltétel. Ebben az esetben a dekanter vizes folyadék fázis áramához történik a bekötés. Ezután a

kontroller konfigurálása során megadjuk a „makeup” áram milyen szélsőértékek között változzon, valamint egy állandó konstans értéket, amely a rendszerben keringő állandó toluol mennyiségre vonatkozik (25000 kg/h). A kontroller bekötése után a toluol gazdaságosan visszavezethető az oszlopba, persze minimális mennyiségű veszteség mellett, amelyet a „makeup” áram fog pótolni.

4.1.3 Visszamaradt szennyvíz kezelése: Fenton-reakció

A dekanter alján elvezetett aromás vegyületekkel szennyezett víz kezelésére alkalmas eljárás a Fenton-reakció. A reakció során egy zárt rendszerben oxidatív roncsolás során az aromás vegyületeket biológiailag lebontható állapotba hozzuk. A folyamat két részlépésből áll.

A gyökképző folyamat:



A katalizátor-ion regenerálódása:



A Fenton-reakcióban szereplő vegyületek oxidációját egészen a szén-dioxid, víz állapotig végezhetjük. Az oxidációs folyamatok hőtermelő exoterm reakciók, amely bizonyos mértékig előnyös, a reakciósebességet növelő faktort jelent. A reakció lefutásának optimális pH-ja 2-2,5. A folyamat hatásfoka erősen függ az adagolt hidrogén-peroxid és vas-szulfát arányától is.

A Fenton-reakcióval végzet víz előkezelés hatásfokát, a benne maradt aromás vegyületek koncentrációjával lehet jellemezni.

4.1.4 Kétnyomásos Desztilláció

Bár gyakori ipari megoldás a kétnyomásos desztilláció alkalmazása emulziók elválasztására, ez esetben nem javasoljuk, mivel már az első oszlopban lezajló közvetlen desztilláció során is fenéktermékként közel tiszta (<99%) anilint kapunk. Ezen kívül az azeotróp másik kolonnában való vákuum desztillációja során a minimális nyomás érték, amellyel a legmagasabb anilin konverzió érhető el gyakorlatban kivitelezhetetlen a jelenlegi technológiákkal. A nyomásérték, amely alkalmas lenne az elválasztásra nagyjából 0.001-0.0001 bar között van. Ezen kívül túl nagy mennyiségű vizet tartalmaz az azeotróp, mint egy 95.8 n/n%, ami megnehezíti az elválasztást a komponensek közeli sűrűsége ($\delta_{\text{víz}}=1 \text{ g/cm}^3$, $\delta_{\text{anilin}}= 1.02 \text{ g/cm}^3$), illetve az azeotróp elegy és a víz közeli forráspontja miatt ($T_{\text{víz}}= 100^\circ\text{C}$, $T_{\text{azeotróp}}= 99.16^\circ\text{C}$).

Az **5. Táblázat** az azeotróp elegy desztillációjának szimulációja során kapott fenéktermék paramétereket szemlélteti különböző nyomásértékek mellett.

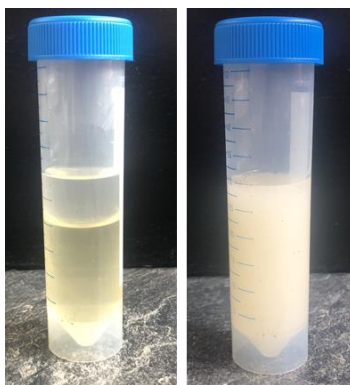
5. Táblázat: Az anilin és víz megoszlása a fenéktermékben különböző nyomásértékek esetén

	0.01 bar	0.001 bar	0.0001 bar
Anilin [m/m%]	34.33	69.462	94.832
Víz [m/m%]	65.67	30.538	5.168

4.2 Emulzióbontó centrifuga beiktatása a szeparációs folyamatba

Az anilin/víz emulziók szétválasztása az alkalmazott berendezés segítségével nehezen megvalósítható mivel, a komponensek sűrűség értékei közel helyezkednek el egymáshoz ($\delta_{\text{víz}}=1 \text{ g/cm}^3$, $\delta_{\text{anilin}}= 1.02 \text{ g/cm}^3$), valamint a két komponens korlátozottan oldódik egymásban ($T=18^\circ\text{C}$, 3.6g anilin /100ml víz). Ezzel kapcsolatban a Crown Machinery Co. Ltd. nyújtott technológiai segítséget. A probléma megoldására javasolt eljárás szerint, az adott emulziót keverve bizonyos mennyiségű etanollal majd a keletkezett elegyet centrifugáltatva a víz elválasztható, így az emulzió megbontható. Ezzel az eljárással <90 m/m%-os tisztaságú anilint lehet kinyerni a folyamat végén. Azonban az Európában érvényes jogszabályok, jövedéki adót számolnak fel az etanolra, ami jelentősen megdrágítja a folyamatot. Ezért a folyamat alkalmazását nem javasoljuk.

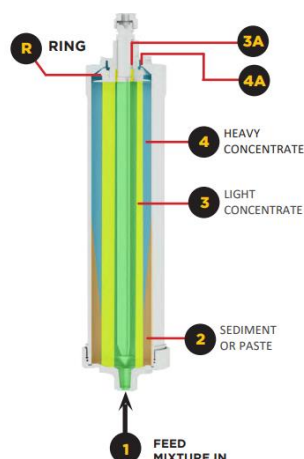
Mindemellett laboratóriumi kísérleteket végeztünk, melyek során egy 25 ml-es 70 m/m%-os anilint tartalmazó mintához hozzáadtunk 10 ml etanolt, majd a keletkezett elegyet 5 percen keresztül laboratóriumi centrifuga segítségével centrifugáltuk. A kísérlet eredményeként a komponensek szétváltak, az emulzió megbomlott (**6. ábra**).



6. ábra: A kísérletben szereplő anilin-víz minta (balra: centrifugálás után, jobbra: centrifugálás előtt)

4.2.1 Tubuláris (csöves) centrifuga alkalmazása

A laboratóriumi körülmények között kivitelezett extrakciós kísérlet reprezentálja az ipari eljárást. Az ipari elválasztási eljárás során tubuláris centrifuga alkalmazása történhet. A Crown Machinery által gyártott TC, illetve TS típusú tubuláris centrifuga alkalmazható nagyon finom szemcseméretű szilárd szuszpenziók szétválasztásához (<2%, 1 - 0.1 μm). A berendezés nagy sebességen üzemel, amely 13400 – 19000 G centrifugális erőt generál (szeparációs faktor). A folyamat során a centrifugális erő a berendezésben áramló folyadékra hat, a benne lévő szilárd anyag a tál falához vándorol, ahonnan manuálisan eltávolítható (7. ábra) [33].



7. ábra: Tubuláris centrifuga szeparációs edénye. (1 - betáp, 2 - szilárd fázis (ha van), 3 - könnyű sűrítmény, 4 - nehéz sűrítmény, R – gyűrű, 4A /3A – folyadékrétegeke elválasztása)

A tubuláris szeparátorok alkalmasak különböző sűrűséggel rendelkező folyadékok szétválasztására is (pl. emulziók). Így helyettesíthetők az egyes technológiákban a hagyományos szűrők és membránok, a magas hatásfokú alkalmazhatóságuk miatt. Ebben az esetben azonban a kifejezetten közel lévő sűrűség értékek miatt szükséges a különböző extraháló szerek (pl. etanol) alkalmazása a folyamat során. A szétválasztott anyagok minősége függeni fog az extrahálószerrel, annak mennyiségétől, a centrifugálás idejétől, a centrifuga teljesítményétől, teljes keveréstől egyidejűleg (**6. Táblázat**).

6. Táblázat: Rendelkezésre álló centrifuga modellek (Crown Machinery)

Modell	Fordulat szám [rpm]	Centrifug ális erő [G]	Névleges kapacitás [l]	Futási töltés [kW]	Méretek [mm]		
					Szélesség	Hosszúság	Magasság
45	10000-30000	19800	0.4	0.4	500	420	760
75	19000	15700	2.2	1.5	760	450	1120
105	16300	15620	6.0	2.2	840	500	1600
125	15000	15750	8.0	3.0	900	550	1600
150	14000	15700	10.0	3.0	1020	600	1600

Nagyobb kapacitással rendelkező centrifugák beszerzése javasolt az ipari problémánál megjelenő 20 t/h tömegáram feldolgozására. Mivel valószínűleg több berendezés is szükséges, a kis kapacitás miatt nagy kezdeti költségek várhatóak, azonban a folyamat működtetése jóval kisebb költségvetést igényel, mint a kolonna rendszer, illetve az esetleg szóba jöhető membrános eljárások. További elválasztást igényelhet az extrahálószer-víz rendszer szétválasztása, amely szintén megnövelheti a költségeket.

A szükséges berendezések száma csökkenthető, ha a centrifugálást kapcsolt rendszerben alkalmazzuk a desztillációs lépés után. Ekkor kisebb tömegáramú és nagyobb víztartalommal rendelkező (azeotróp összetételű) elegy érkezik a centrifuga rendszerbe.

4.3 Membrános elválasztás

Tapasztalatok alapján a membrános elválasztás alkalmazása költséghatékonyság szempontjából hátrányosnak mondható, mivel a membránok drágák és regenerálást vagy cserét igényelnek viszonylag gyakran (1-2 évente). Emiatt alkalmazásuk olyan esetekben javasolt, amikor a többi módszer környezetvédelmi vagy más szempontok miatt nem alkalmazható. Mindazonáltal az elválasztás kivitelezésére többféle membrán is alkalmas lehet. A zeolitos vagy szilikagél pervaporációs membránok alkalmasak a víz megkötésére bizonyos keretekig, így ezek alkalmasak lehetnek az emulzió megbontására.

A hidrofil zeolitos és szilikagél membránok fő előnyei:

- Energiatakarékos
- Az azeotróp elválasztás tökéletesen lehetséges
- Csökkentik a hűtővíz használatát
- A termék minőségének javítása enyhébb feltételek mellett is lehetséges
- Csökkentett melléktermékek képződése
- Viszonylag magas hőmérsékleten is stabil

Opcióként felmerülhetnek a fordított ozmózis elvén működő membránok, amelyek alkalmasak különböző szerves anyagok víztől való elválasztására, azonban az hogy elégséges-e ezen berendezések elválasztási kapacitása a mi esetünkben felmerülő arányokkal további kutatásokat igényelne.

A membránok alkalmazása nem csak külön, de a desztillációs kolonna első lépése után is kivitelezhető a fejtermék további elválasztására. Ekkor az azeotróp összetételű elegy

elválasztása a feladat, amely ~81% vizet tartalmaz, így ilyen esetben a fordított ozmózis alapú módszer alkalmasabb. Ebben az esetben a kisebb tömegáram miatt kisebb kapacitású membrán is elégséges, amely valószínűleg csökkenti a költségeket, és így nagyon nagy hatékonyságú elválasztás érhető el.

5. Összefoglalás

A kidolgozott módszereket hat kategóriába soroltuk be, ebből három módszer egyedüli berendezésekre ad meg adatokat, három pedig kapcsolt technológiákra. Ezeket több szempontból összevetettük (7. Táblázat) az elválasztás hatékonyságára, valamint a költségekre vonatkozóan. Bár az eddig használt dekantálásnál minden kidolgozott módszer költségesebb, az elválasztás jóval hatékonyabb az összes esetben. Javaslatunk szerint, amennyiben teljes elválasztás szükséges a kapcsolt technológiákat érdemes számításba venni. Ha elégséges kevésbé hatékony elválasztás is, akkor pedig az desztillációs módszerek vagy centrifugálás ajánlott. Ezen kívül érdemes megemlíteni, hogy az azeotróp desztilláció esetén az eddig használt dekanter hasznosítható a technológiába, amely így csökkenti a költségeket.

7. Táblázat: A kidolgozott módszerek paraméterei

Módszer	Elválasztás hatékonysága	Anilin fázis tisztasága	Vizes fázis tisztasága	Kezdeti költség	Üzemeltetési költség
Desztilláció	jó	~tiszt	~19% anilin	magas	közepes
Azeotróp desztilláció	jó	~tiszt	hozzáadott frakcióval szennyezett	magas	magas
Centrifugálás	jó	oldhatóságig (vízzel telített)	oldhatóságig (anilinnal telített)	magas	alacsony/közepes
Membrán (zeolit/szilika)	kiváló	~tiszt	membránban kötött	magas	magas
Desztilláció + Centrifugálás	kiváló	~tiszt	oldhatóságig (anilinnal telített)	magas	közepes
Desztilláció + Membrán	kiváló	~tiszt	~tiszt	magas	magas

Hivatkozások

- [1] Kovács Loretta, "Kolorline - Kazincbarcika - A BorsodChem világszinten élenjáró színvonalú egységekből épít anilin előállítására alkalmas saját létesítményt," *Kolorline*, 28-Mar-2019.
- [2] BorsodChem, "TECHNOLÓGIÁBÓL VISSZANYERT ANILIN / VÍZ RENDSZER ELVÁLASZTÁSA." 2019.
- [3] "Emulsions - Thermopedia." [Online]. Available: <http://www.thermopedia.com/content/274/>. [Accessed: 27-Mar-2019].
- [4] BERTHOLD OTZISK, "Oil/water separation technologies," *Kurita Europe*, 2013. [Online]. Available: https://www.digitalrefining.com/article/1000798,Oil_water_separation_technologies.html#.XJubPjp7nIU. [Accessed: 27-Mar-2019].
- [5] S. A Issaka, "Review on the Fundamental Aspects of Petroleum Oil Emulsions and Techniques of Demulsification," *J. Pet. Environ. Biotechnol.*, vol. 06, no. 02, 2015.
- [6] G. Bruneaux, "Development of Optical Diagnostic Techniques to Correlate Mixing and Auto-Ignition Processes Diesel Engines and Fuels: a Wide Range of Evolutions to Come in," *Oil Gas Sci. Technol. ...*, vol. 63, no. 1, pp. 461–477, 2008.
- [7] "Emulsion treating methods - Petrowiki." [Online]. Available: https://petrowiki.org/Emulsion_treating_methods?fbclid=IwAR3PV85z0yH9ir9UAfqmu8KK5Z5TL5i_Zau_LJtcZtFWm3OCGzrSfVkJRTQ. [Accessed: 17-Apr-2019].
- [8] Dr. Gulyás Lajos, *Diffúziós műveletek*. Digitális Tankönyvtár, 2011.
- [9] P. Hajivand and A. Vaziri, "Optimization of demulsifier formulation for separation of water from crude oil emulsions," *Brazilian J. Chem. Eng.*, vol. 32, no. 1, pp. 107–118, 2015.
- [10] M. Fortuny, C. B. Z. Oliveira, R. L. F. V. Melo, M. Nele, R. C. C. Coutinho, and A. F. Santos, "Effect of salinity, temperature, water content, and pH on the microwave demulsification of crude oil emulsions," *Energy and Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1358–1364, 2007.
- [11] J. S. Eow and M. Ghadiri, "Electrostatic enhancement of coalescence of water droplets in oil: a review of the technology," *Chem. Eng. J.*, vol. 85, pp. 357–368, 2002.
- [12] I. G. Harpur, N. J. Wayth, A. G. Bailey, M. T. Thew, T. J. Williams, and O. Urdahl, "Destabilisation of water-in-oil emulsions under the influence of an A.C. electric field: Experimental assessment of performance," *J. Electrostat.*, vol. 40–41, pp. 135–140, 1997.
- [13] S. H. Mousavi, M. Ghadiri, and M. Buckley, "Effect of Pulsatile Electric Fields on Electrocoalescence of Water Drops in Oils," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 120, p. 20, 2014.
- [14] E. B. F. Alkateb, S. Nath, and D. A. K. Nema, "Review of Phase Separation of Water in Oil Emulsion using Electro-Pulse Inductive Coalesce," *Int. J. Sci. Res.*, vol. 4, no. 5, pp. 2223–2227, 2015.
- [15] SINTEF, "Compact Separation by Electrocoalescence." [Online]. Available: <https://www.sintef.no/en/projects/compact-separation-by-electrocoalescence/>. [Accessed: 06-Apr-2019].
- [16] O. H. Philip, "Method of distilling aniline," 12-Sep-1944.
- [17] F. J. Trujillo, P. Juliano, G. Barbosa-Cánovas, and K. Knoerzer, "Separation of suspensions and emulsions via ultrasonic standing waves - A review," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 21, no. 6, pp. 2151–2164, 2014.
- [18] L. E. Kinsler, A. R. Frey, A. B. Coppens, and J. V. Sanders, *Fundamentals of Acoustics*, Fourth Edi. John Wiley & Sons, Inc., 2000.
- [19] J. K. Edzwald, "Principles and applications of dissolved air flotation," *Water Sci. Technol.*, vol. 31, no. 3–4, pp. 1–23, Jan. 1995.
- [20] Bio Mass Impianti, "Dissolved Air Flotation (DAF) Introduction and Applications - BIO MASS IMPIANTI." [Online]. Available: <http://www.biomassimpianti.com/en/introduction-and-applications/>.

[Accessed: 06-Apr-2019].

- [21] "Disc Stack Centrifuge - an overview | ScienceDirect Topics." [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/topics/engineering/disc-stack-centrifuge>. [Accessed: 06-Apr-2019].
- [22] HSD Separation, "Disk Stack Separator | Centrifuges & Separators." [Online]. Available: <http://www.hsdseparation.com/products/centrifuges-separators/disk-centrifuge-detail>. [Accessed: 06-Apr-2019].
- [23] PIERALISI, "CENTRIFUGAL SEPARATORS for industrial use," 2006.
- [24] S. Jafarinejad, "A Comprehensive Study on the Application of Reverse Osmosis (RO) Technology for the Petroleum Industry Wastewater Treatment," *J. Water Environ. Nanotechnol.*, vol. 2, no. 4, pp. 243–264, Oct. 2017.
- [25] Condorchem envitech, "Reverse osmosis process and applications," 2013. [Online]. Available: https://blog-en.condorchem.com/reverse-osmosis-applications/#.XKhnZkhS_IU. [Accessed: 06-Apr-2019].
- [26] Evoqua Water Technologies, "RO Applications for Industry." [Online]. Available: <https://www.evoqua.com/en/brands/IPS/Pages/RO-Applications-for-Industry.aspx>. [Accessed: 06-Apr-2019].
- [27] J. H. Weaver and P. R. Frederikse, "CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition," pp. 12–126, 2016.
- [28] "an introduction to phenylamine (aniline)." [Online]. Available: <https://www.chemguide.co.uk/organicprops/aniline/background.html>. [Accessed: 08-Apr-2019].
- [29] "Aniline - Weblet Importer." [Online]. Available: <http://scorecard.goodguide.com/chemical-profiles/html/aniline.html?fbclid=IwAR0gyn3tsyW8JozEcJ6lGmyEFhwMNkkG5Qkd8UCmkVkJYmvw-6A3RwlF4g>. [Accessed: 08-Apr-2019].
- [30] "What are the best methods to separate an azeotrope? | Socratic." [Online]. Available: https://socratic.org/questions/what-are-the-best-methods-to-separate-an-azeotrope?fbclid=IwAR2t8TW6dw_4mWWY-LUmPXu1PKEYCpnSzVjO7FXJwzTII-F3HejQLsJGiZl. [Accessed: 10-Apr-2019].
- [31] E. Hilmen, "Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation," Norwegian University of Science and Technology, 2000.
- [32] "Chemstations | Offering CHEMCAD Chemical Process Simulation Software." [Online]. Available: <https://www.chemstations.com/>. [Accessed: 10-Apr-2019].
- [33] "Crown Machinery Enterprise Introduction - Tubular Separator Series." 2017.