

Szénhidrogén ipari technológiák

Kenőolaj és paraffingyártás

Kubovicsné Stocz Klára
2023.november



A dokumentum nem sokszorosítható semmilyen formában az előadó írásos engedélye nélkül!

Kenőolajgyártás története

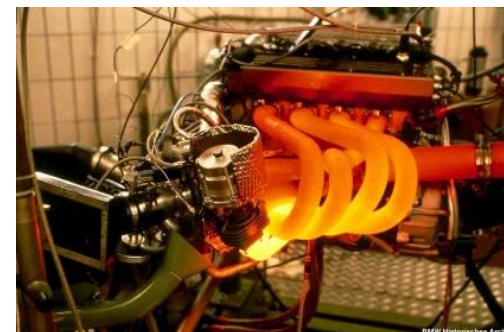
- Kr.e. 1400-ban marha- és birkazsír (faggyút) alkalmaztak a szekerek tengelyeinek kenésére. Nagyon kevés változás történt a következő 3000 évben, kivéve, hogy az olajok néha egzotikusabb állatoktól, például bálnáktól származtak.
- 1852-ben jelentek meg először a kőolaj alapú olajok. Eleinte nem fogadták el széles körben, mert nem teljesítettek olyan jól, mint sok állati eredetű termék. A nyers kőolajból nem tudtak túl jó minőségű kenőanyagot előállítani.
- Ahogy az autók iránti kereslet nőtt, úgy nőtt a jobb kenőanyagok iránti kereslet is.
- A kenőanyaggyártók hamar megtanulták, mely kőolajokból lehet a legjobb kenőanyagokat gyártani.
- 1923-ra az „Society of Automotive Engineers „ (Autómérnökök Társasága) a olajokat viszkozitás szerint kezdte osztályozni: könnyű, közepes és nehéz.
- Ekkor a kenőolajok nem tartalmaztak adalékanyagokat, ezért 800-1000 kilométerenként kellett cserélni.
- Az 1920-as években több kenőanyaggyártó kezdte el „feldolgozni” alapolajait teljesítményük javítása érdekében.
- HC-technológiákat az 50-es évek végén kezdték használni kenőanyagok gyártására, a viaszmentesítés pedig a 70-es években történt.



Kenőolajok

Kenőanyagok feladatai:

- egymáson elmozduló felületek között fellépő súrlódás csökkentése dugattyús gépeknél
 - a jó tömítés biztosítása súrlódáskor keletkezett hő elvezetése
- **Autóipar:** motorolajok, automata sebességváltó-folyadékok (ATF-ek= automatic transmission fluids), hajtóműolajok
 - **Ipari:** gépolajok, zsírok, elektromos szigetelő olajok, gázturbina olajok
 - **Gyógyszertár/kozmetika:** fehér olajok, paraffinos/folyadékok
 - **Élelmiszer:** élelmiszer-minőségű olajok, élelmiszer-tartályok bélése, élelmiszerek fedele stb.



Főbb tulajdonságok

- Viskozitás
- Viskozitsi index (VI)
- Illékonyság (Noack szám)
- Folyáspont (Pour point)
 - Tipikus tartomány -6 - +24 oC
- Zavarosodási pont (Cloud point)
- Telített/aromás/nafténes jelleg
- Szín
- Stabilitás
- Olvadáspont (melting point)/paraffinok

Kenőolaj főbb jellemzői

Kenőolajok viszkozitása:

Kenőanyagok legjellemzőbb tulajdonsága

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

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

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

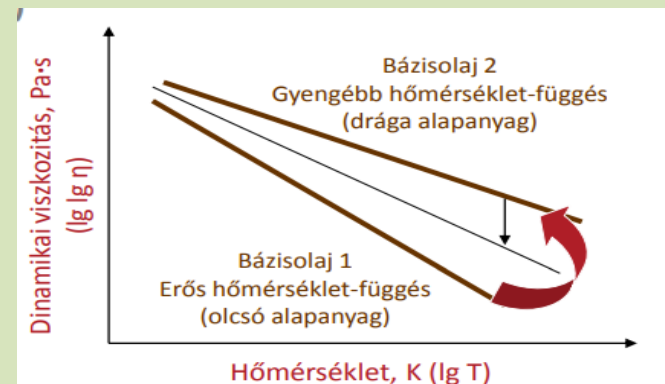
Mért egység: Pa s; 1 mPa S= 1cP

Viszkozitási index

A kenőolajok viszkozitása és a hőmérséklet:

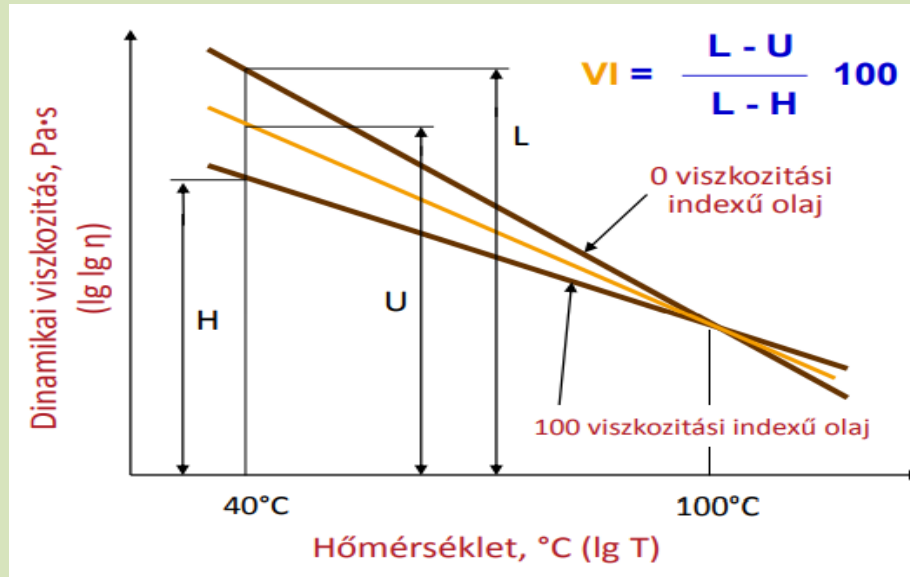
A kenőolajok viszkozitása változik a hőmérséklettel. Ennek a mértéke rendkívül fontos kenéstechnikai szempontból.

A kenőanyagok gyártásához használt bázisolajok viszkozitásának hőmérséklet függése erősebb a szükségesnél, ezért módosítani kell



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

Viszkozitási index



$$V.I. = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100$$

V.I.: viszkozitási index;

U: kinematikai viszkozitás 40 °C-on ($\text{mm}^2\text{sec}^{-1}$); $\nu = \eta/\rho$ (mm^2/s)

L: 0 indexű referenciaolajnak 40 °C-on mért viszkozitása, amelynek 100 °C-on mért viszkozitása egyenlő a vizsgált olaj 100 °C-on mért viszkozitásával ($\text{mm}^2\text{sec}^{-1}$);

H: 100-as indexű referenciaolajnak 40 °C-on mért viszkozitása, amelynek 100 °C-on mért viszkozitása megegyezik a vizsgált olaj 100 °C-on mért viszkozitásával ($\text{mm}^2\text{sec}^{-1}$).

Szín

ASTM színszám:

szabványos színskálával történő összehasonlítás
Színskála egyes pontjaihoz számokat rendelnek

Az olajok öregedésével a színük sötétül, de különböző technológiával gyártott olajok vagy különböző fizikai tulajdonságokkal rendelkező olajok színe is különböző lehet



Jellemzők:

Folyáspont/dermedáspont : az a hőmérséklet, ahova lehűtve (és 3 °C-onként megmozdítva) a minta még éppen folyik. (ahol már éppen nem folyik dermedáspont)

Párolgási hajlam/illékonyosság: jelzi, hogy az előírt körülmények között a termék hányad része párolog el veszteségként (NOACK szám) (Kurt Noack)

Kenőolaj előállítása

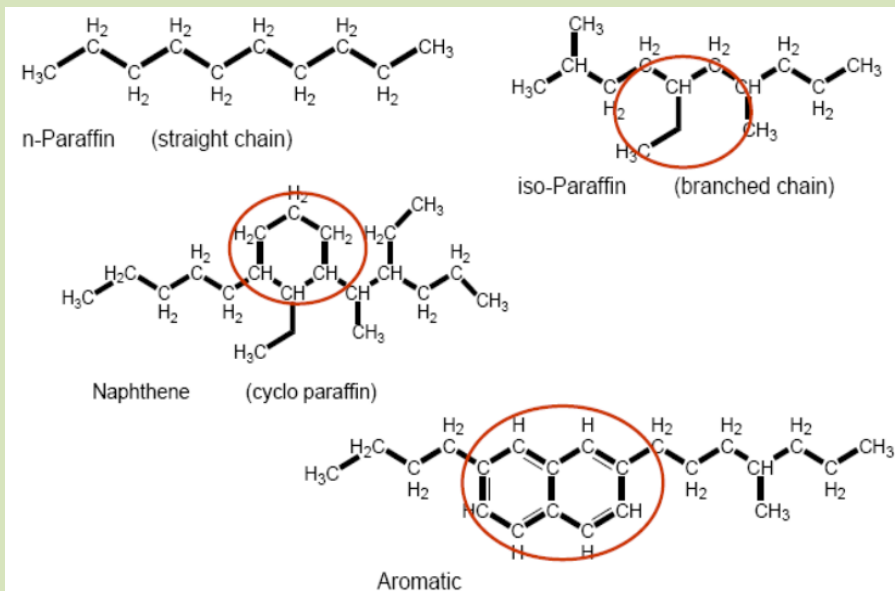
A kenőanyagok túlnyomórészt kőolajból készülnek, tehát szénhidrogénből állnak. A különböző típusú szénhidrogének azonban kenéstechnikai szempontból nem egyenértékűek, így a kenőanyaggyártás során az alkotókat válogatni kell.

Nem kívánatos komponensek:

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

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

Aromás/paraffinos/nafténes jelleg





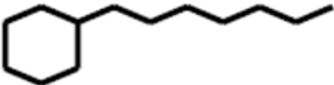
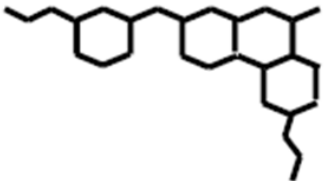
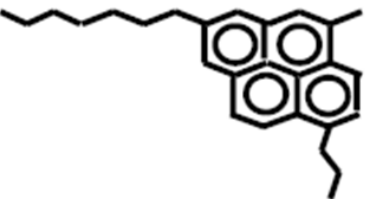
Kenéstechnikai szempontól legkedvezőbbek:

- Rövid oldalláncú, többszörösen elágazó izoparaffinok (alacsony dermedés pont, alacsony dermedési hajlam, magas VI)

Aromás jelleg: (telítetlen, kettős kötésű jelleg)

- kettős kötés egyike könnyen felhasad, szabad vegyérték keletkezik
- kémiaailag nem stabilak, szubsztitúcióra hajlamosak
- nem jó kenőanyag gyártásra

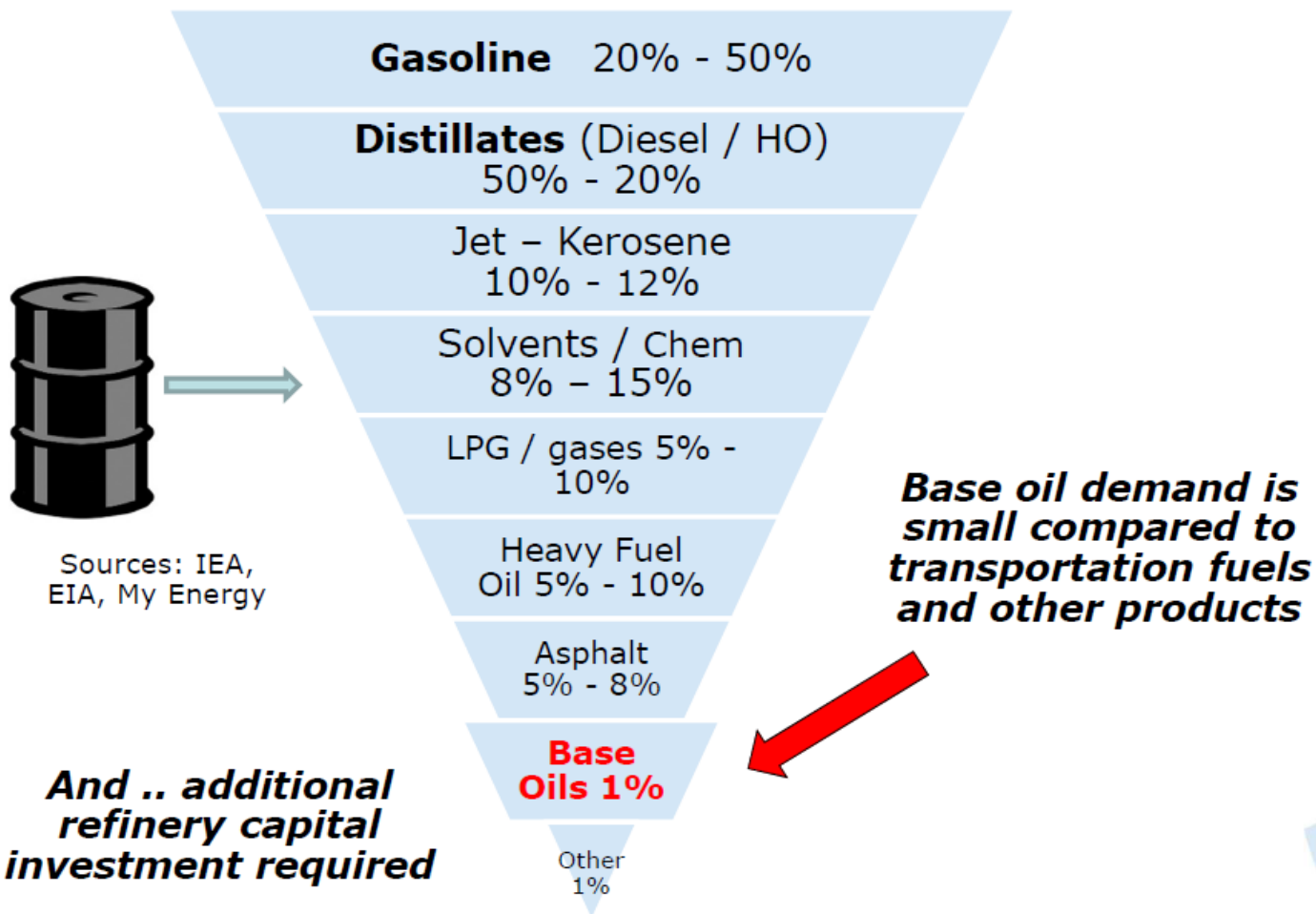
Molekulatípus hatása

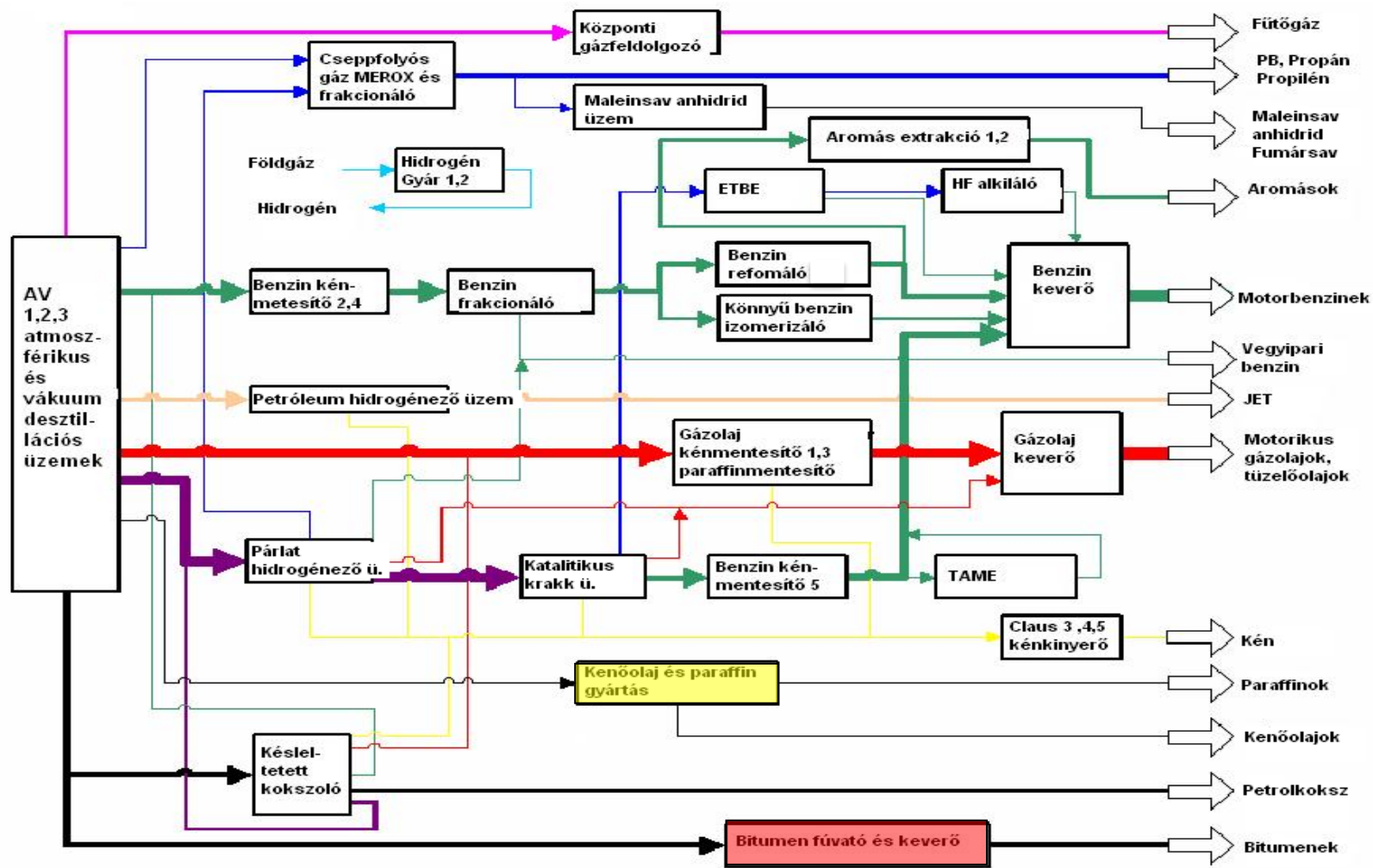
Designation		Viscosity Index	Pour Point	Resistance to Oxidation	Value as Base Oil
<i>n</i> -paraffins		✓ ✓ ✓ ✓	✓	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓
iso-paraffins		✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓ ✓
Mono-naphthenes		✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓ ✓
Poly-naphthenes		✓ ✓	✓ ✓ ✓	✓ ✓	Nil
Aromatics		✓	✓ ✓ ✓	✓	Nil

Finomítói termékigény



Refinery output = global demand





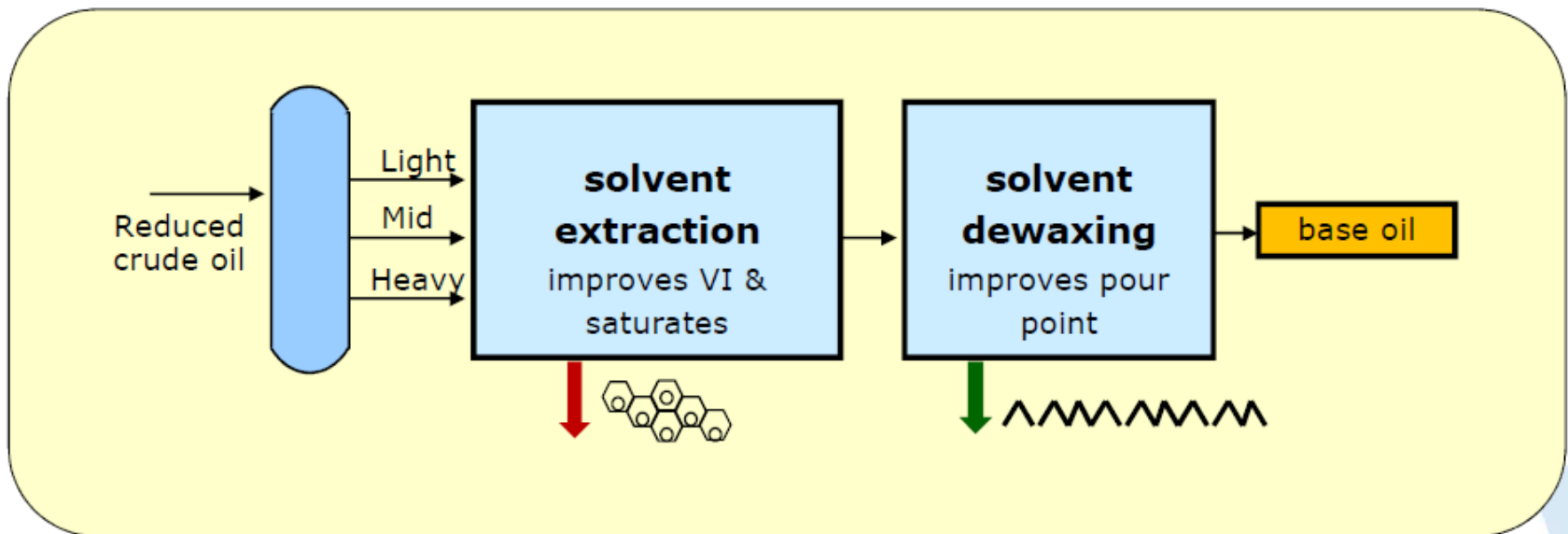
■ Oxidáció

■ Oldószeres
finomítás

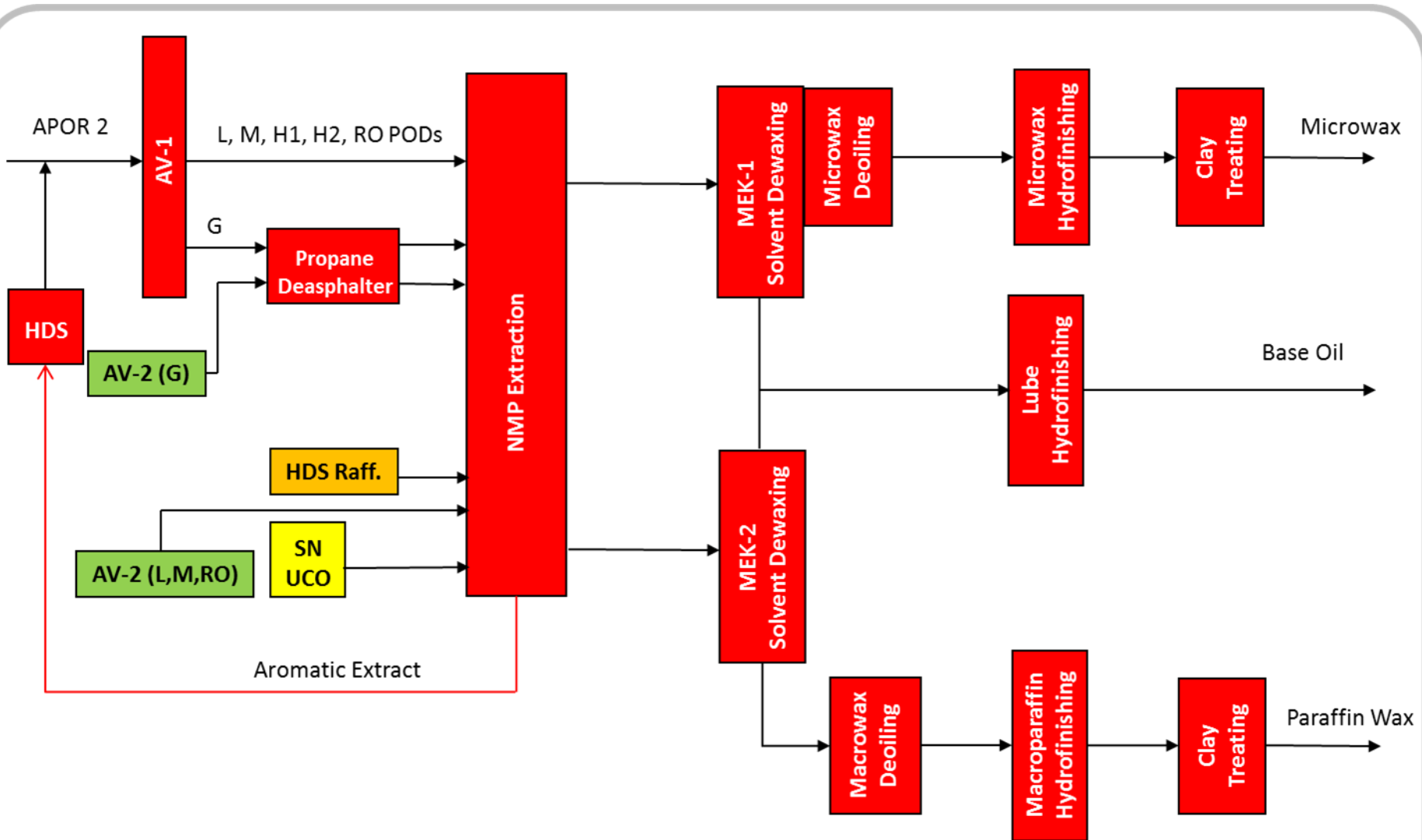
Kenőolajgyártás

Főlépések:

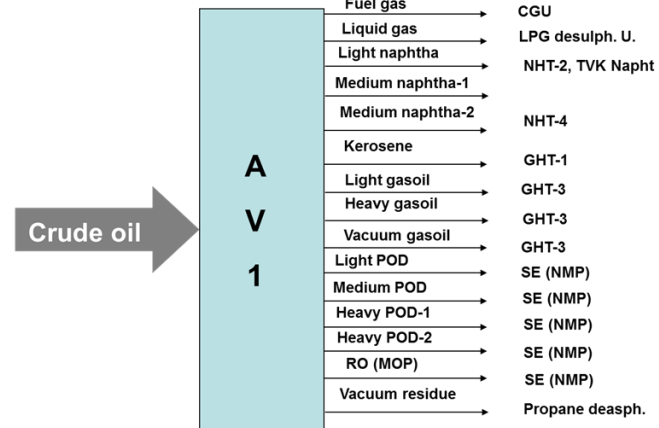
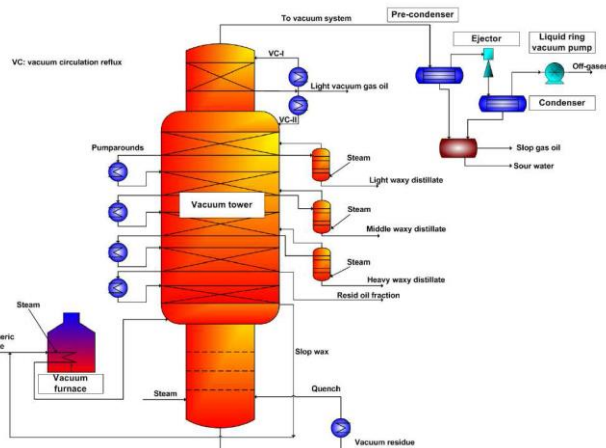
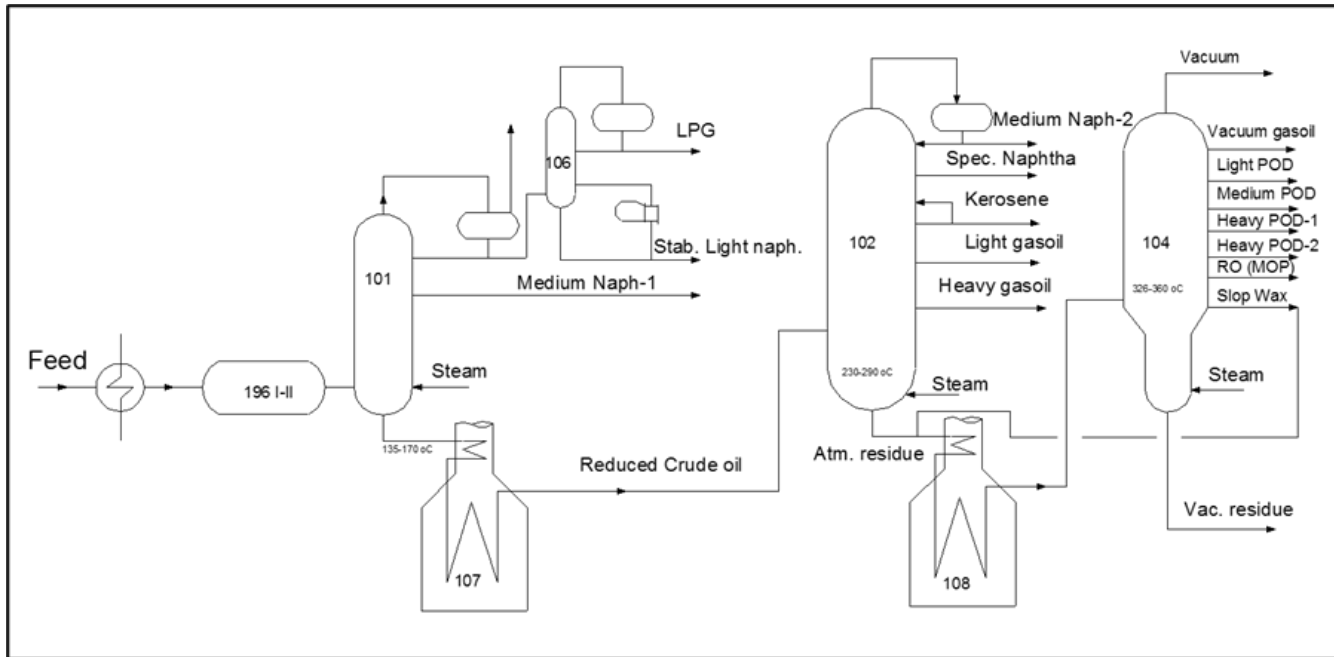
- desztilláció
- nem kívánatos aromás tartalom eltávolítása oldószeres extrakció
- paraffin tartalom csökkentése oldószeres paraffin mentesítés



Kenőolajgyártás a Dunai Finomítóban

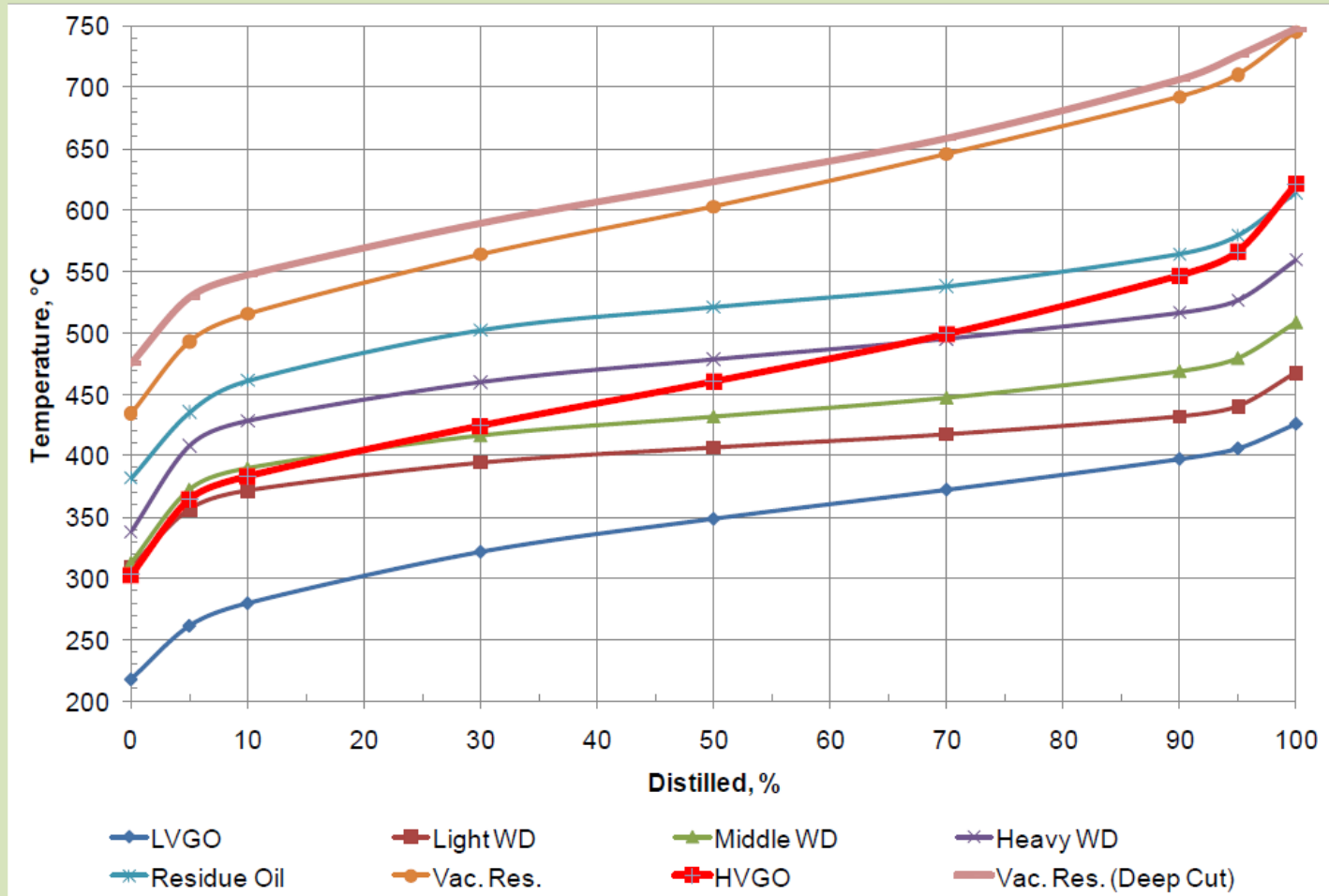


Kenőanyag alapanyag ellátás /1.lépés

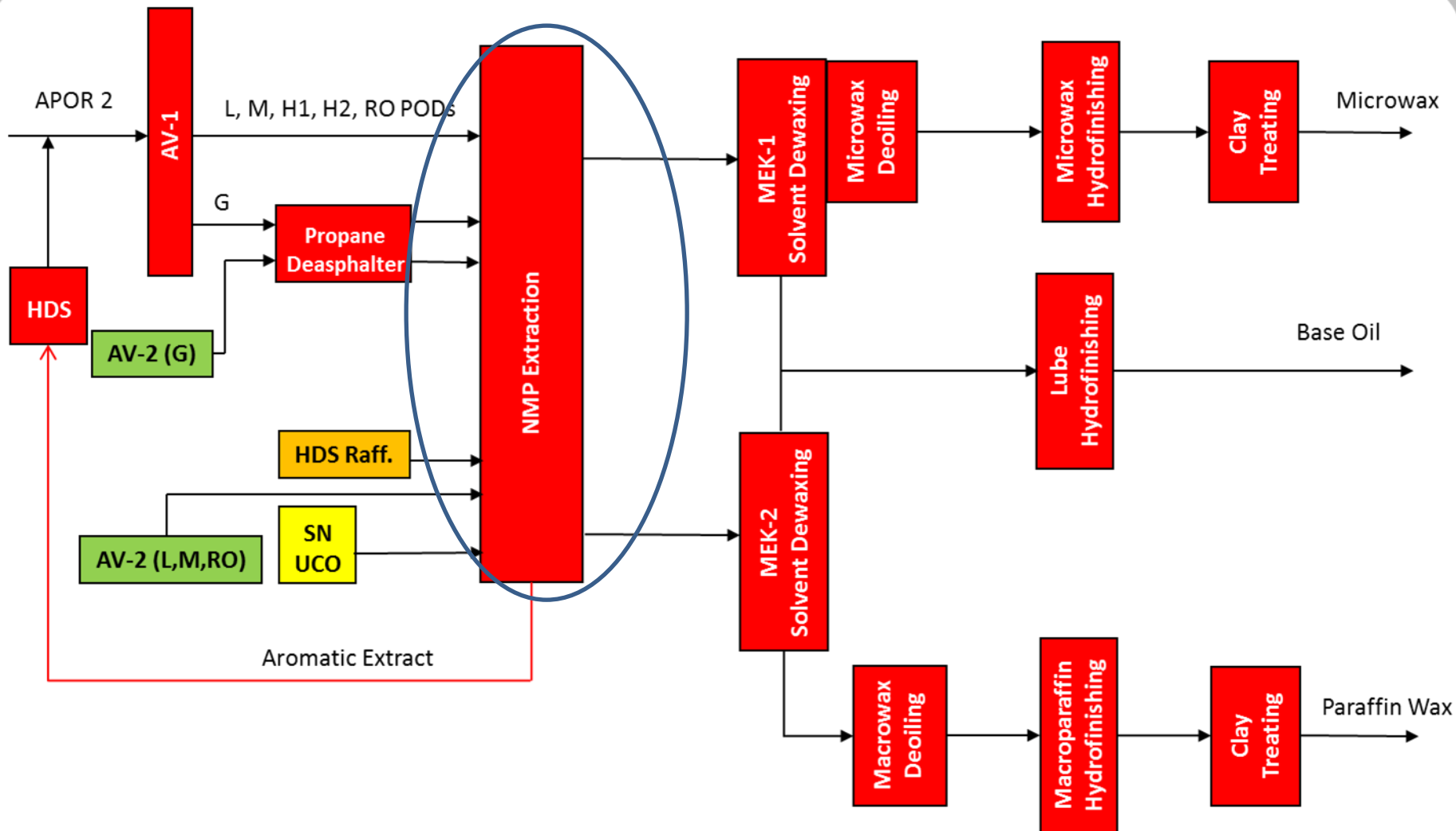


Vákuum termékek desztillációs görbéje

Simdis HT



Oldószeres kenőolaj finomítás



Oldószeres Kenőolajfinomítás

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

Üzem feladata:

kenőolaj alap gyártása

viszkózitási indexet (VI) növelő, oxidációs stabilitást rontó aromás vegyületek eltávolítása

Oldószer: fenol majd N-metil-2-pirrolidon (NMP)
NMP kevésbé mérgező

Termékek: (átmeneti, félkész termékek)

Finomítvány/

paraffinos rész(kisebb AR tart)
további feldolgozás /paraffinmentesítés

Extrakt:

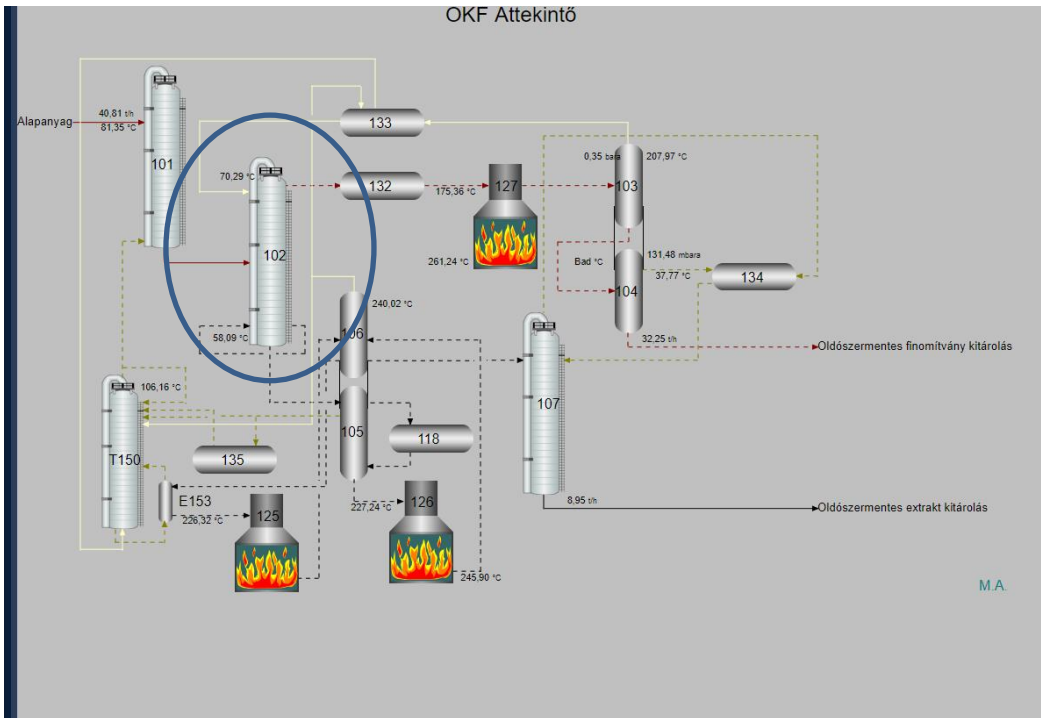
aromás dús frakció
további feldolg:

HDS alapanyag

fűtőolaj

DC üzem, Bitumengyár, fluxáló komp

Oldószeres Kenőolajfinomítás

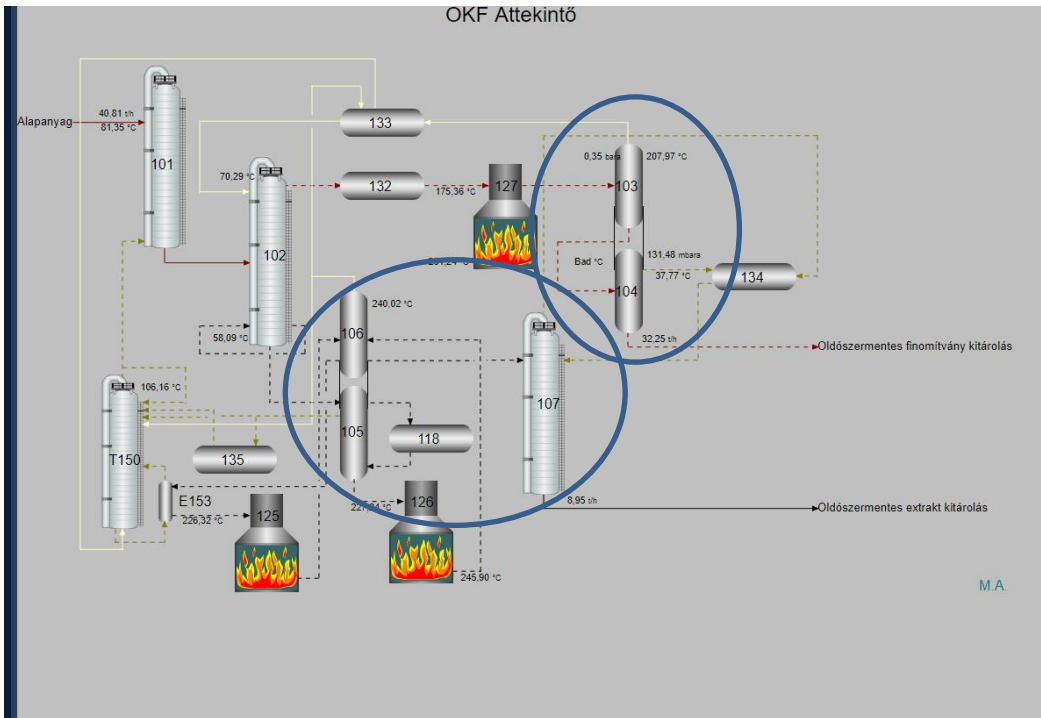


Lépések:

extrakció (102)

Alapanyagot betáplálják extrakciós oszlop alsó, az oldószeret a felső részébe. Az alapanyag kisebb sűrűségű, mint az oldószer, ezért az extraktorban felfelé áramlik. A lefelé áramló oldószer az intenzív érintkezés közben kioldja a felfelé áramló alapanyagból az aromás vegyületeket. A nagy sűrűségű, magas oldószer tartalmú extrakt az extrakciós oszlop alján, a kisebb aromás tartalmú, kis sűrűségű és kis oldószer tartalmú finomítvány pedig az extrakciós oszlop tetején lép ki.

Oldószeres Kenőolajfinomítás



Lépések:

oldószer visszanyerés

Finomítvány : csőkemencében felmelegítés után 2 lépéses vákuum desztilláció

Extrakt: hőcserélőkön történő felmelegítés után vízmentesítés (deszt), majd csőkemencében felmelegítés után túlnyomáson utána vákuumban kigőzölés

Visszanyert oldószer vízmentesítés után visszakerül a folyamat elejére

Következő lépés

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

Paraffin

Paraffin:

kémiai értelemben: C_nH_{2n+2}

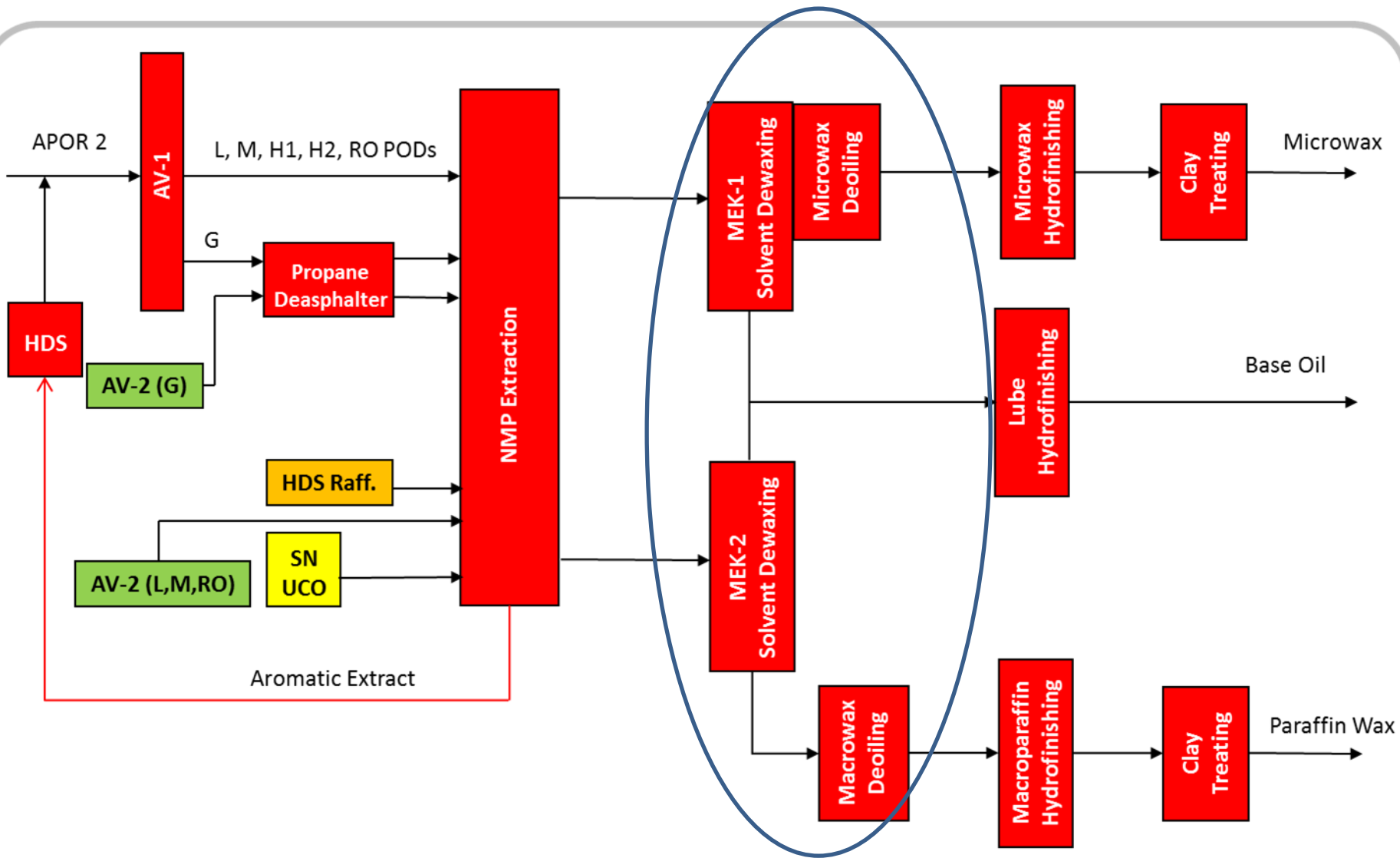
kőolajipar: paraffinok vagy viaszok

- közönséges hőmérsékleten szilárd
- főként egyenes láncú paraffinokból álló elegy

Csoportosításuk:

- dermedéspont alapján
- törésmutató-dermedéspont viszony alapján
- viszkozitás
 - mikroparaffinok (viszk $5,8 \text{ mm}^2/\text{s}/100^\circ\text{C}$ felett)
 - makroparaffinok

Odószeres paraffinmentesítés



Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Célja:

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

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

Az eljárás lépései:

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

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

A paraffinmentesítés főbb paraméterei

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

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Oldószerrel szemben támasztott követelmények

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

Víztartalom

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

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Alkalmas oldószer:

▶ **Aceton**

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

▶ **Metil-etil-keton (MEK)**

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

▶ **Toluol**

Jobb paraffin oldékonyság, magasabb forráspont, alacsonyabb párolgáshő hő

▶ **Metil-izobutil-keton (MIBK)**

Közepes paraffin oldékonyság, magasabb forráspont, alacsonyabb látens hő

▶ **Magasabb molekulatömegű ketonok**

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

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Népszerű kétkomponensű oldószer elegyek:

▶ **Metil-etil-eton (MEK)**

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

▶ **Plusz toluol vagy MIBK**

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

Kristályosítás

▶ Kristály

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

▶ Kristályosítás

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

▶ Egyszerű átkristályosítás

ismételt kristályosítás \implies tisztább anyag

▶ Frakcionált átkristályosítás

ismételt kristályosítás \implies a melléktermék is értékes

Kristályosítás

A kristályosítás fázisai:

▶ Tútelítés

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

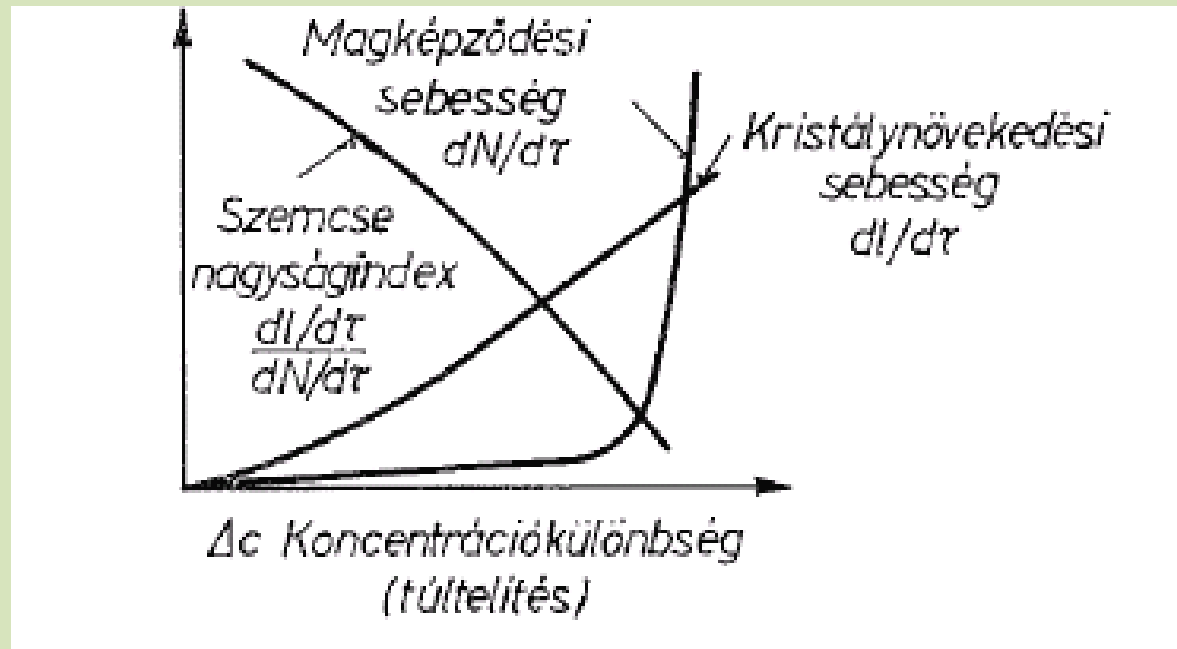
▶ Gócképződés

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

Kristályosítás

A kristályképződést befolyásoló tényezők:

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



Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Üzem feladata: kenőolaj alap és alacsony olaj tartalmú gacs/petrolátum előállítása
(paraffin alap)

Alapanyag: OKF (Oldószeres Kenőolaj Finomító) finomítvány és vákuum párlatok

Termékek: paraffin mentes olaj
petrolátum/gacs

Oldószer: MEK:Toluol 50-60 : 50-40 %

Oldószeres paraffinmentesítés
oldás/hűtés/szűrés/oldószer visszanyerése

Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

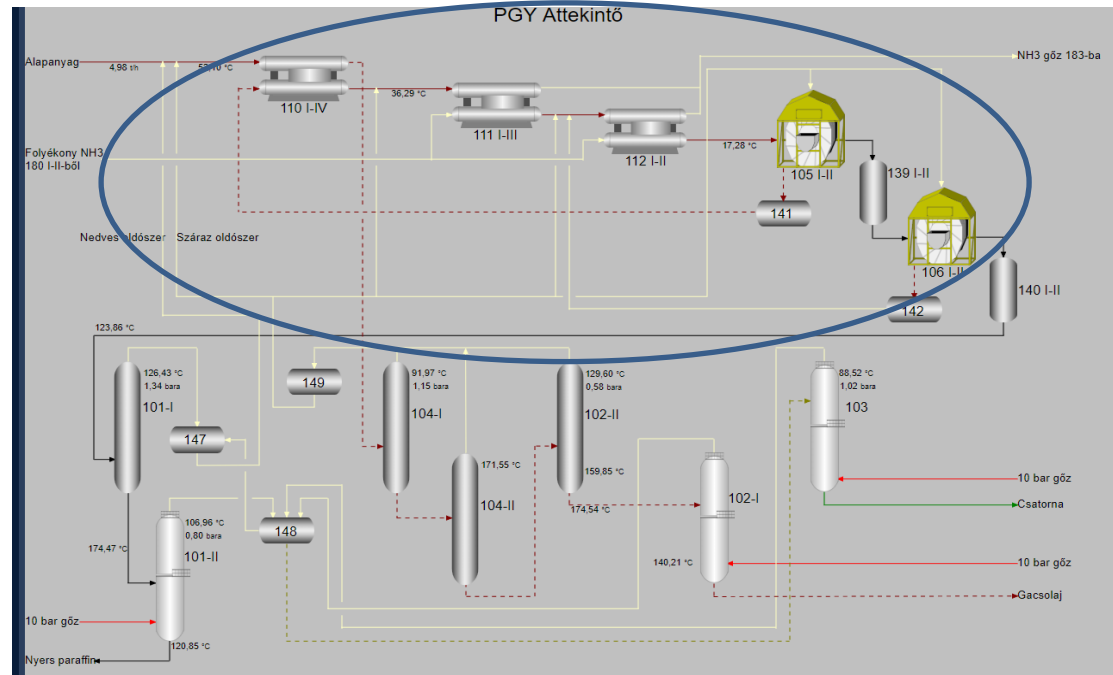
Lépések:

- alapanyaghoz nedves *oldószer* adagolnak és 75-80 °C-ra melegítik (odatba vitel)
- Homogén alapanyag hűtése belső árammal (szűrlet) és ammónia kaparókéses hűtőkben (csiller)* ---oldószeres olaj+paraffin zagy

* Csillerek alkotják a kristályosító rendszert, hígításként oldószer adagolnak be 1:6-9 v%-ban, több részletben.

** technológia optimális kristálygóc képződési sebességet, kristály növekedési sebességet, hűtési sebességet kell biztosítani

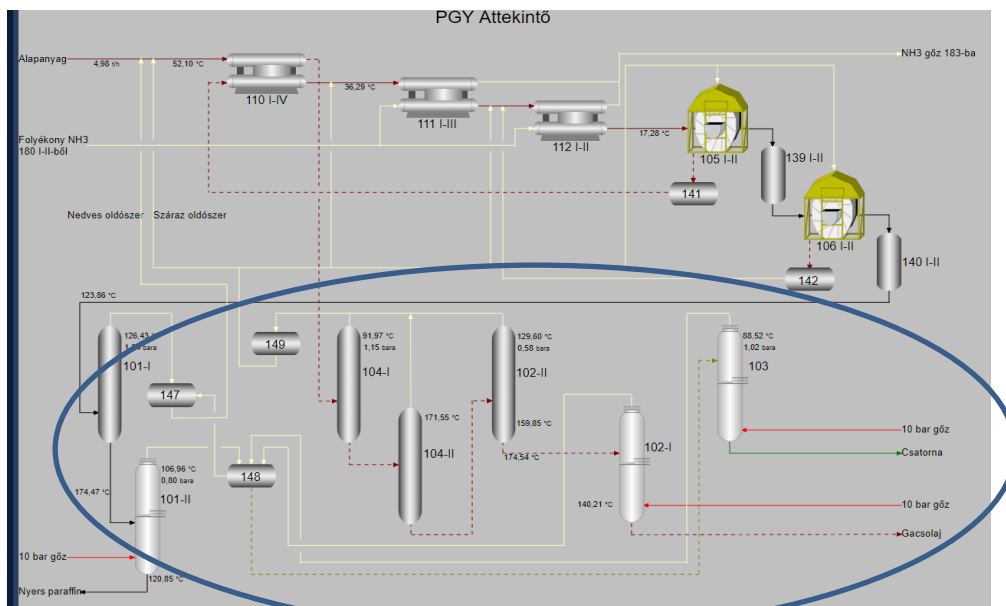
Hűtés hatására paraffinok kikristályosodnak
Zagy viszkozitása nő, olajoldó képessége csökken
Több lépcsős higitás



Oldószeres paraffin- és olajmentesítés

Lépések/2

- Szűrés/vákuum dobszűrő/több szűrési lépés
 - 1. szűrés: +25- -10°C –on kapott oldószeres gacsot hőcserélőkön/gőzös előmelegítőn felmelegítik, és kidesztillálják belőle az oldószeret (4 oszlop)
 - 2. szűrés: paraffin lepényét oldószeres hígítás után ismét szűrik, lepény gyűjtő tartályba és/vagy oldószerrel hígítva (felmelegítve) oldószer visszanyerő rendszerbe (2 kolonna)
- Víztmentesítés: olajmentesítés során a rendszerbe jutott víz eltávolítása



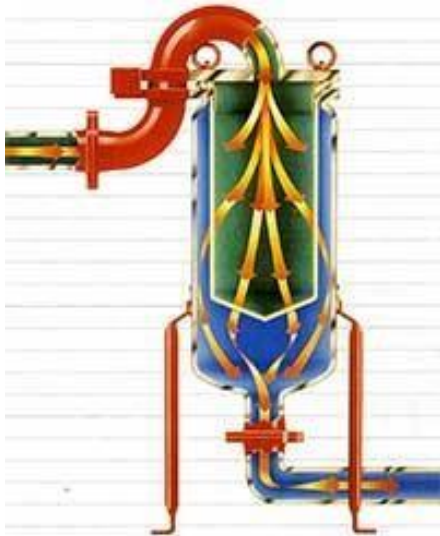
Céltermék :

nyersparaffin 65-75% hozammal

további finomítás

gacsolaj kereskedelmi forgalomba v. AV1 üzemben/v HDS alapanyagba

Szűrő berendezések



táskászűrő



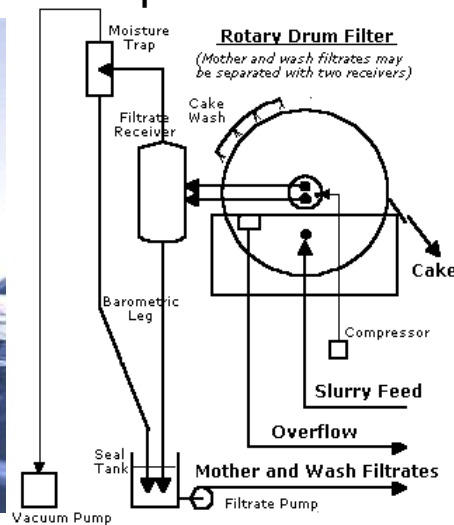
Keretes szűrőprés



Szalag szűrő



Vákuum dobszűrő



dobszűrő

Utókezelés

Nyers paraffin finomítása: (MIH, MAH)

- hidrogénezéssel, derítő földes kontaktálással és dezodorálással finomítják
 - Cél szín és stabilitás javítása
 - Szagmentesítés

Finomított paraffin kiszerezés:

táblás

pasztilla

cseppfolyós

Kenőolaj utóhidrogénezés

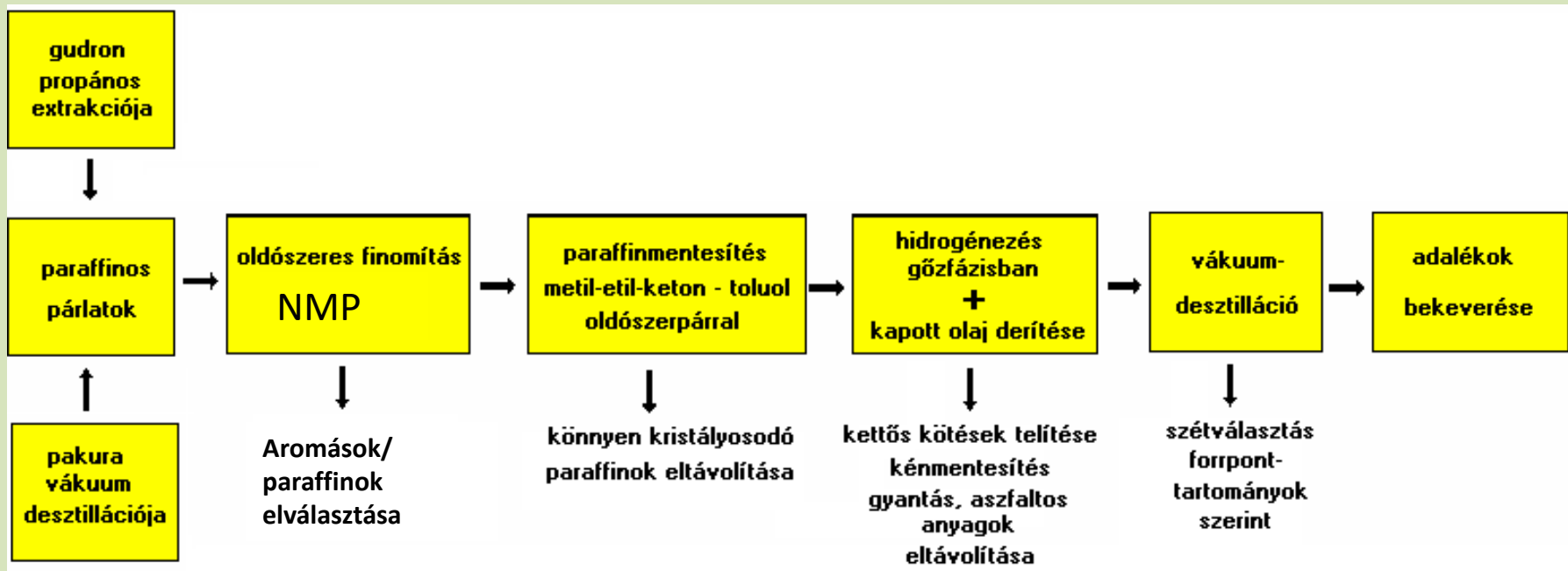
Hidrogénezés és redesztilláció

Üzem feladata: paraffinmentesített párlatok hidrogénes finomítása
S, N, O atomok eltávolítása
olefin kötések telítése

Üzemrészek:

csőkemence: alapanyag felmelegítés 240-320 °C-ra
reaktor : Al/Co-Mo katalizátor (35-40 bar/240-320 C)
hűtés/2 lépéses szeparáció (265-180 °C)
kénhidrogén mentesítés
stabilizáló/kigőzölés: gáz és könnyű CH eltávolítása
vákuum desztilláció

Kenőolaj előállítás technológiai lépései:





Köszönöm a figyelmet !