

ODBORNÉ VZDĚLÁVÁNÍ ÚŘEDNÍKŮ
PRO VÝKON STÁTNÍ SPRÁVY
OCHRANY OVZDUŠÍ V ČESKÉ REPUBLICE



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

Zpracování ropy

doc. Ing. Josef Blažek, CSc.

6. přednáška

**Vlastnosti a výroba
minerálních olejů**



evropský
sociální
fond v ČR



OPERAČNÍ PROGRAM
LIDSKÉ ZDROJE
A ZAMĚSTNANOST

PODPORUJEME
VAŠI BUDOUCNOST
www.esfcr.cz

ZÁKLADOVÉ OLEJE

Oleje: - minerální vyrobené z ropy,

- rostlinné,

- syntetické uhlovodíkové polymery, alkyláty, estery, apod.

Druhy dle použití:

- mazací oleje (motorové, převodové),

- speciální oleje (hydraulické, transformátorové, kabelové, medicínální oleje apod.).

Mazací oleje plní tyto základní funkce:

- mazání separace povrchů a snížení tření,

- chlazení,

- vynášení nečistot.

Počet nabízených olejů firmou Paramo Pardubice (rok 2011)

Druh oleje	Počet	Druh oleje	Počet
Motorové	53	Řezné	25
Převodové	33	Obráběcí	29
Hydraulické	37	Kompresorové	18
Ložiskové	20	Ostatní	95

Požadované vlastnosti mazacích olejů se řídí jejich použitím. Nejčastěji se hodnotí:

- viskozita,
- viskozitní index,
- bod vzplanutí,
- bod tuhnutí,
- číslo kyselosti, alkalická rezerva,
- oxidační stabilita,
- Conradsonův karbonizační zbytek,
- pěnivost, odparnost,
- obsah popela,
- obsah mechanických nečistot.

Viskozita

Viskozita je mírou vnitřního tření v kapalinách, má vliv na tloušťku mazacího filmu a s ní související kvalitu mazání.

Malá viskozita maziva vede k vytlačování maziva z mazacího prostoru a ztenčení mazacího filmu, což způsobí nedostatečné mazání a poškození mazaných ploch.

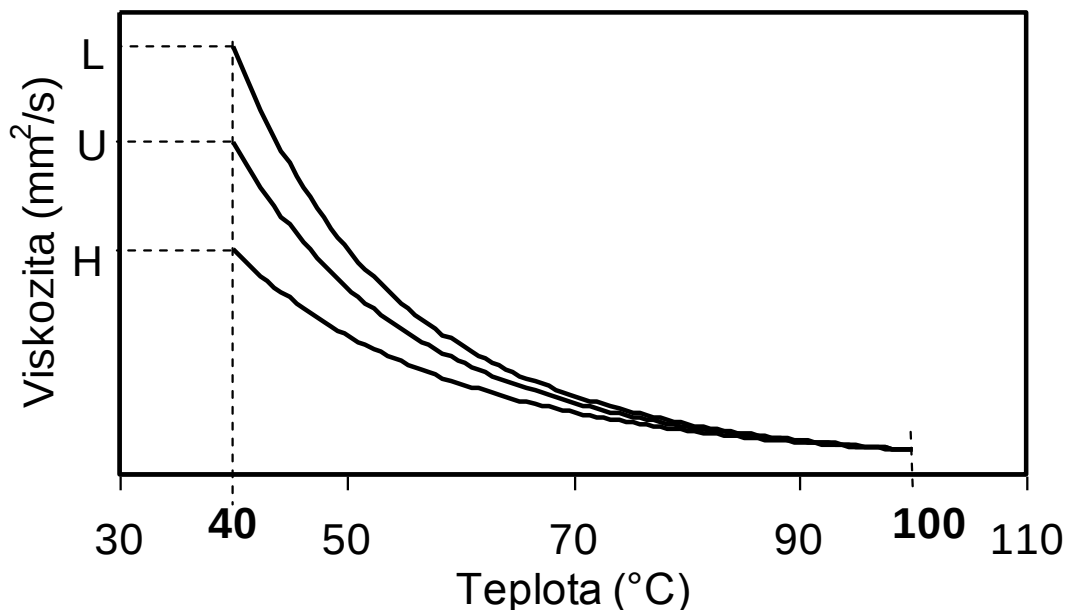
Při příliš velké viskozitě se mazivo dostává hůře do mazacího prostoru, což vede rovněž k nedostatečnému mazání. Vysoká viskozita může vést k ekonomickým ztrátám způsobeným velkým odporem maziva vůči pohybu mazaných ploch.

Sloučeniny s větším bodem varu mají větší viskozitu než sloučeniny s menším bodem varu.

Viskozitní index

Viskozitní index (VI) vyjadřuje pomocí jednoho čísla závislost viskozity oleje na teplotě, čím větší je VI oleje, tím méně se jeho viskozita mění s teplotou, a tím je olej z tohoto hlediska kvalitnější.

Jako standard s VI = 0 byl určen olej z cykloalkanické ropy, jehož viskozita se s teplotou mění značně. Jako standard s VI = 100 byl určen olej z alkanické (parafinické) ropy, jehož viskozita se s teplotou mění málo.



$$VI = \frac{L - U}{L - H} \cdot 100$$

Závislost viskozity na teplotě standardních olejů s VI = 0 (L), VI = 100 (H) a oleje, jehož VI se stanovuje (U)

Ropné vakuové destiláty se skládají z nasycených sloučenin (n-alkany, izoalkany, cykloalkany), aromátů a z heterosloučenin (pryskyřic).

Vakuové zbytky obsahují jen málo nasycených sloučenin, používají se v malém množství pro výrobu olejů s největší viskozitou.

Příklad složení vakuového destilátu (VD) vroucího v rozmezí 360 - 550 °C a vakuového zbytku (VZ)

Frakce	Nasycené sloučeniny	Mono-aromáty	Diaromáty	Pryskyřice	Asfalteny
VD	37	31	10	22	0
VZ	6	5	5	70	14

Základové oleje musí mít dobrý viskozitní index, tj. jejich viskozita se málo mění v závislosti na teplotě, nízký bod tuhnutí, dobrou mazací schopnost, přijatelnou oxidační a termickou stabilitu.

Žádoucí složky olejů:

- Rozvětvené izoalkany, alkylované monocykloalkany.

Nežádoucí složky olejů:

- n-Alkany mají dobrou mazací schopnost a velký viskozitní index, jsou ale tuhé.
- Polycyklické cykloalkany mají horší viskozitní index.
- Aromáty mají špatný viskozitní index, při vyšších teplotách jsou zdrojem tvorby karbonových úsad.
- Heterosloučeniny (pryskyřice a asfalteny) jsou polyaromatické, mají špatný VI, způsobují korozi mazaných zařízení, zhoršují oxidační stálost olejů.

Příklad viskozitního indexu (VI) uhlovodíků přítomných ve vakuovém oleji

Typ uhlovodíku	VI	Typ uhlovodíku	VI
n-Alkany	175	Alkylované dicykloalkany	70
Izoalkany	155	Alkylované aromáty	50
Alkylované monocykloalkany	142	Aromáty s krátkými alkyly	< 0

Základní výrobní operace

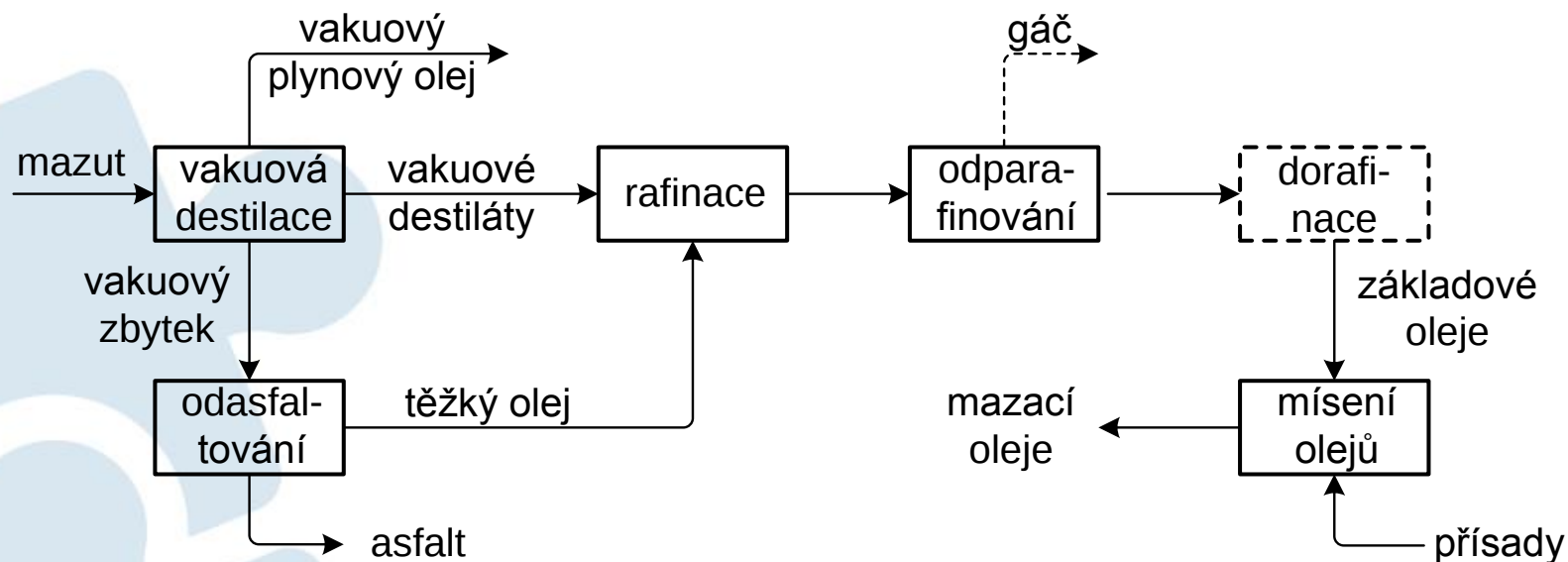
Odasfaltování - odstranění asfaltenu a pryskyřic (jen u těžkých olejů a zbytků).

Rafinace - odstranění aromátů a heterosloučenin.

Odparafinování - odstranění tuhých uhlovodíků. Ty se někdy získávají jako vedlejší produkt (gáč).

Dorafinace - odstranění zbytků nežádoucích látek.

Mísení a aditivace - základový olej se může mísit z různých destilačních řezů, případně z olejů z odlišných technologií, přidávají různé přísady (aditiva), které výrazným způsobem zlepšují vlastnosti oleje.



Blokové schéma výroby mazacích olejů

RAFINACE OLEJOVÝCH FRAKČÍ

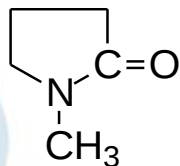
- Extrakcí selektivními rozpouštědly – získají se rafináty.
- Hydrokrakováním (hydrogenační rafinací) – získají se hydrokrakáty (hydrogenáty).

Rafinace selektivními rozpouštědly

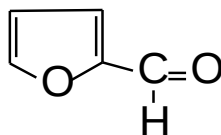
Je založena na extrakci aromátů (zejména vícejaderných) a polárních látek obsahujících heteroatomy (extrakt) vhodným polárním rozpouštědlem, nasycené a málo polární sloučeniny se v tomto rozpouštědle nerozpustí a vytvoří rafinát.

Aromáty a většina heterosloučenin mají polární charakter (na rozdíl od alkanů a cykloalkanů), čím více má sloučenina aromatických kruhů, tím více je polární.

Pro rafinaci olejů používají polární rozpouštědla, která dobře rozpouštějí polární sloučeniny.



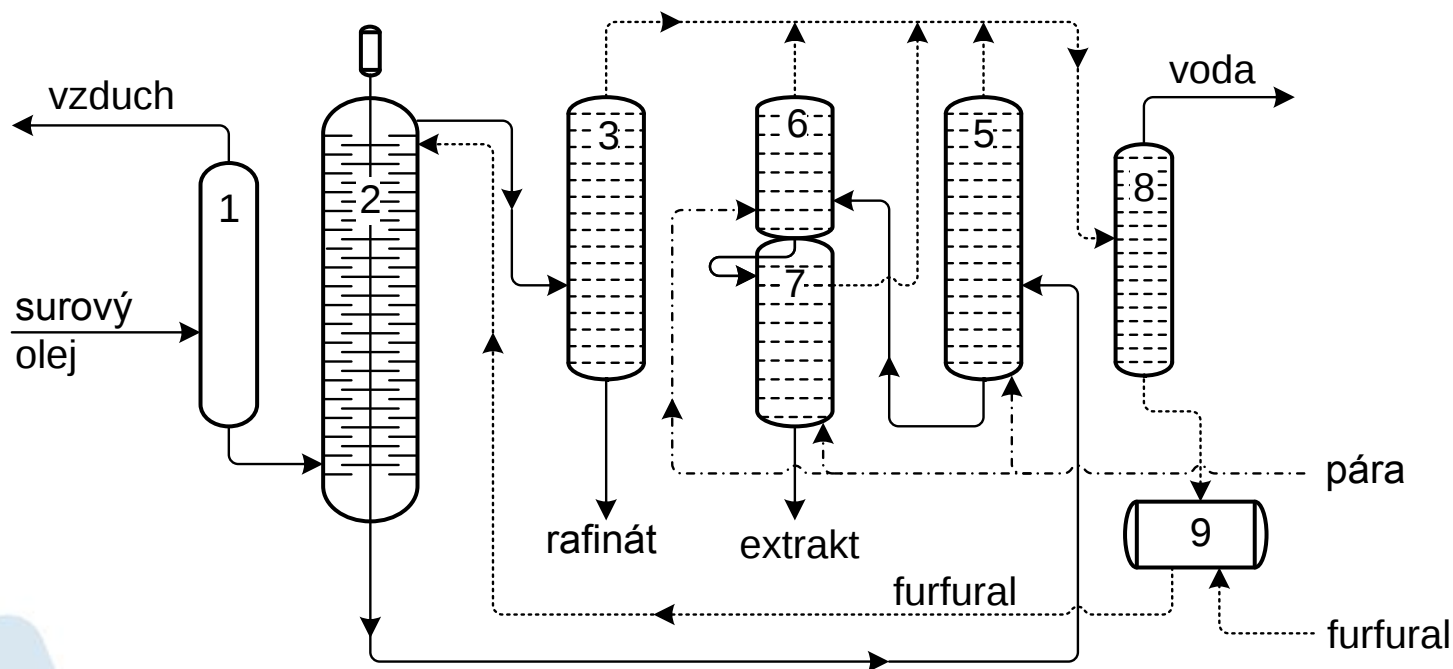
N-metylpyrolidon



furfural

V extrakční věži se protiproudně extrahuje olej horkým rozpouštědlem, poměr rozpouštědlo:olej se mění od 2:1 pro lehké oleje až po 4,5:1 pro těžké oleje.

Teplota extrakce je 105 - 150 °C (větší teplota se používá pro viskóznější oleje).



Zjednodušené schéma furfuralové rafinace minerálních olejů

(1 - odplyňovač, 2 - extraktor, 3 - vakuová rafinátová kolona, 5, 6, 7 - odháněcí kolony, 8 - separace vody a furfuralu, 9 - zásobník furfuralu, ----- tok furfuralu, - - - - - tok páry)

Rafinát s 10 - 15 % obj. furfuralu se ve vakuové destilační koloně se zbaví rozpouštědla.

Extrakt s většinou použitého furfuralu odchází spodem extraktoru, vede se do odháněcích kolon, kde se z něj furfural vyhání horkou vodní parou.

Extrakty se používají při výrobě sazí, pneumatik, kabelových olejů, topných olejů apod.

HYDROKRAKOVÁNÍ

Hlavním produktem olejářského hydrokrakování jsou vakuové destiláty, které se používají na výrobu základových olejů (při palivářském hydrokrakování jsou hlavním produktem atmosférické destiláty, které se využívají pro výrobu pohonných hmot).

Hlavní reakce:

- Odštěpování heteroatomů ze sloučenin obsahujících kyslík, síru a dusík (tvorba H_2O , H_2S , NH_3).
- Hydrogenace aromatických sloučenin na nasycené cykloalkanické sloučeniny.

Reakční podmínky

Používají se difunkční katalyzátory.

- Kombinace sulfidů kobaltu, molybdenu, wolframu a niklu poskytuje hydrogenační aktivitu katalyzátoru.
- Štěpení probíhá na nosiči, používá se hlavně alumina, která má malou krakovací aktivitu, méně se používají málo kyselé alumosilikáty.

Čím větší má být viskozitní index rafinátu, tím ostřejší podmínky (vyšší reakční teplota, větší tlak vodíku a delší doba zdržení suroviny) se musí použít. Tím je ale větší spotřeba vodíku, vzniká více štěpných produktů a méně olejového podílu, který je proto dražší.

Hydrokrakování se provádí v přebytku vodíku, při teplotě 370 - 420 °C a tlaku 15 - 30 MPa, reakce jsou převážně exotermní.

Výtěžek hydrokrakátu bývá okolo 80 % hm.

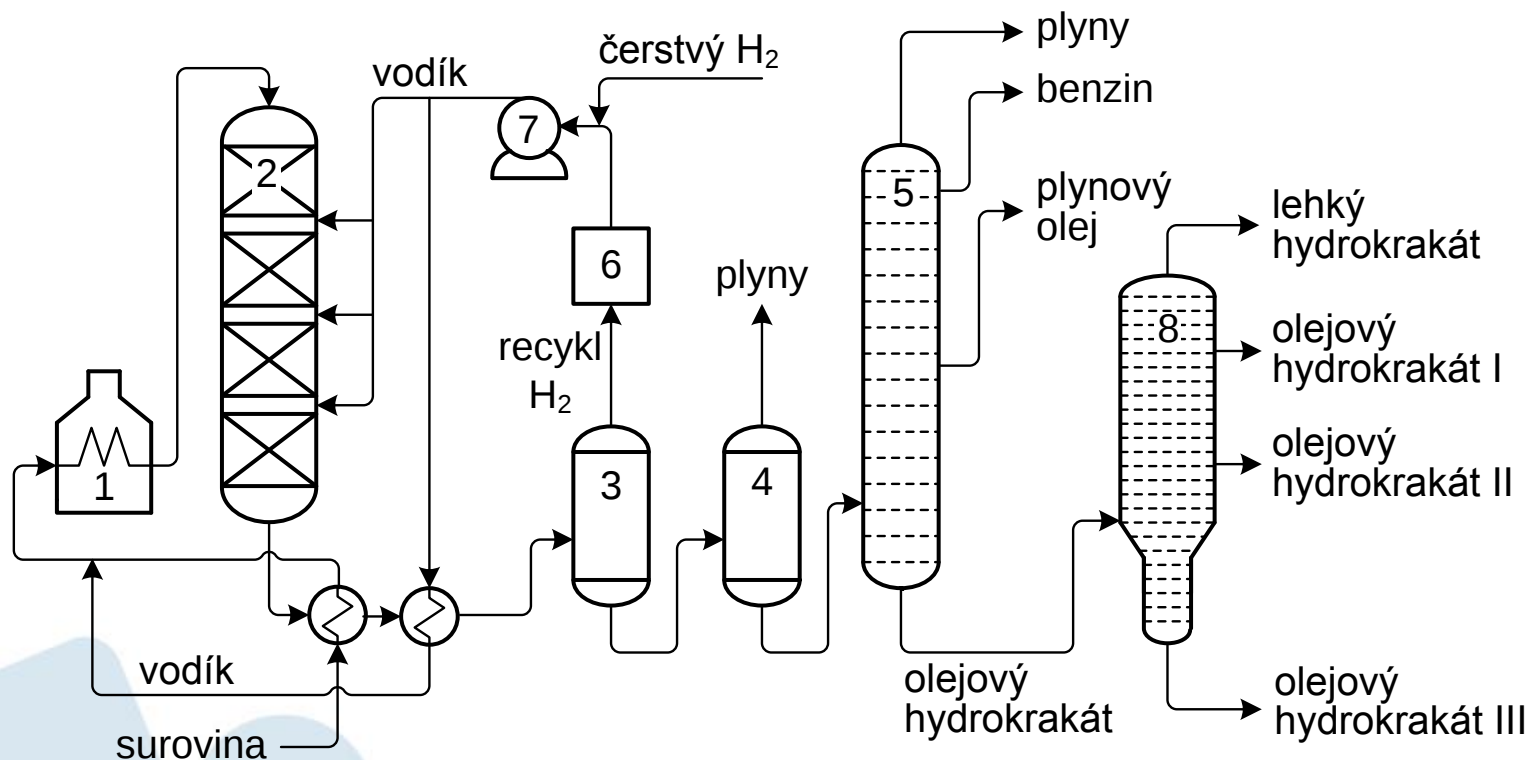


Schéma rafinace olejů hydrokrakováním

(1 - pec, 2 - reaktor, 3 - vysokotlaký separátor, 4 - nízkotlaký separátor, 5 - atmosférická destilace, 6 - vypírka kyselých plynů, 7 - vodíkový kompresor, 8 - vakuová destilace)

Typické složení základových olejů ze selektivní rafinace a hydrokrakování

Obsah látek	Selektivní rafinát	Hydrokrakát VI 105	Hydrokrakát VI 130
Nasycené uhlovodíky (% hm.)	65,5	93,1	97,9
Monoaromatické uhlovodíky (% hm.)	19,3	5,8	2,0
Di- a triaromatické uhlovodíky (% hm.)	10,4	1,1	0,1
Polyaromatické sloučeniny (mg/kg)	< 50	500	200
Polární heterosloučeniny (% hm.)	4,8	< 0,02	< 0,01
Síra (% hm.)	0,95	< 0,002	< 0,005

Rozpouštědlové (selektivní) rafináty mají VI obvykle 90 - 105. Používají se hlavně jako průmyslové (turbínové, převodové, hydraulické, řezné, ložiskové atd.) oleje.

Hydrokrakáty mají VI obvykle 100 - 140. Používají se hlavně jako motorové oleje a průmyslové oleje pracující při vysokých teplotách.

ODPARAFINOVÁNÍ OLEJŮ

Vakuové destiláty (destilační rozmezí 390 - 560 °C) obsahují C₂₃ - C₄₅ n-alkany.

Body tuhnutí vybraných n-alkanů

Uhlovodík	Počet atomů C	Bod tuhnutí (°C)	Uhlovodík	Počet atomů C	Bod tuhnutí (°C)
n-Dokosan	22	44	n-Pentatriakontan	35	75
n-Pentakosan	25	53	n-Tetrakontan	40	81
n-Triakontan	30	66	n-Pentakontan	50	92

Odparafinování olejů se provádí:

1. Rozpouštědlovým odparafinováním.
2. Katalytickým odparafinováním.
3. Katalytickou hydroizomerací n-alkanů (parafínů).

Základové oleje se odparafinují nejčastěji na -10 až -25 °C

Rozpouštědlové odparafinování

Oleje se odparafinují v přítomnosti rozpouštědel, která sníží viskozitu kapalné fáze, případně sníží i rozpustnost výševroucích n-alkanů v roztoku (polární rozpouštědla) a umožní tak vytvoření dostatečně velkých krystalů parafínu.

Používají se buď samotná rozpouštědla (metyletylketon, metylizobutylketon, toluen), kapalný propan, nebo jejich směsi.

Z ropných frakcí se izolují:

Parafíny - získávají se z lehkých vakuových frakcí, jsou to směsi makrokrystalických převážně n-alkanických uhlovodíků.

Cereziny - izolují se z těžších vakuových destilátů, jsou to směsi mikrokrystalických převážně nasycených uhlovodíků.

Parafíny a cereziny se používají v obalové technice, přidávají se do různých past, vyrábějí se z nich svíčky atd.

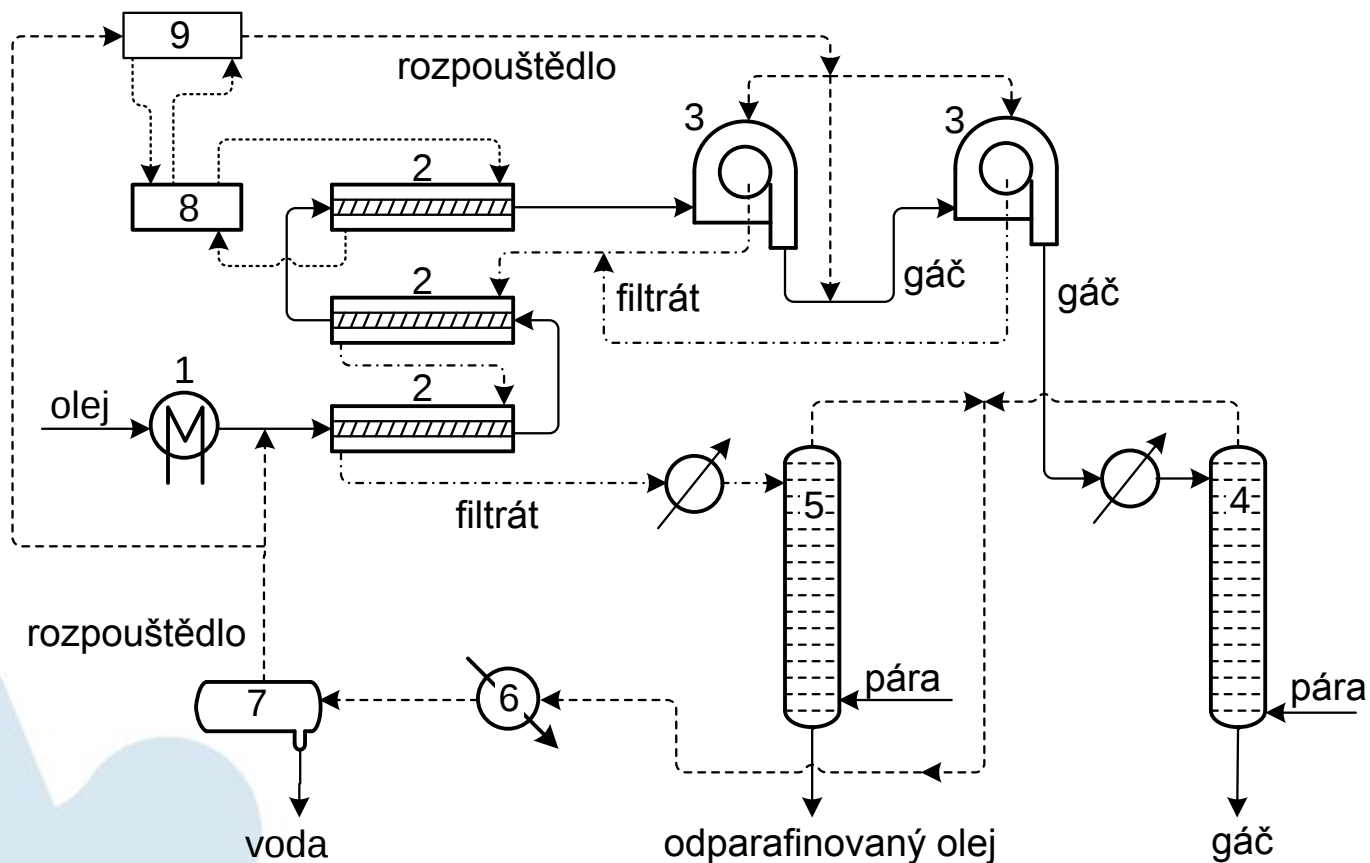


Schéma rozpouštědlové paraříny

(1 - ohřívák, 2 - škrabákový krystalizátor, 3 - rotační filtr, 4 - oddestilování rozpouštědla z gáče, 5 - oddestilování rozpouštědla z filtrátu, 6 - kondenzátor, 7 - separátor, 8 - chladicí systém, 9 - chladič rozpouštědla, tok rozpouštědla, tok filtrátu)

Poměr rozpouštědla k oleji se pohybuje v rozmezí 1 : 1 až 4 : 1. Směs se ochlazuje na teplotu o 10 - 20 °C menší než je požadovaný bod tuhnutí oleje.

Pro separaci gáče se používají nejčastěji rotační tlakové filtry.

Katalytická hydroizomerace parafínů

Izoalkany mají nižší bod tuhnutí než odpovídající n-alkany se stejným počtem atomů uhlíku.

Body tuhnutí vybraných alkanů $C_{26}H_{54}$

Alkan	Bod tuhnutí (°C)
n-Hexakosan	56,2
9-Butyldokosan	1,3
11-Amylheneikosan	-9,1
10,11-Dipropylikosan	-46,0

Procesy katalytické hydroizomerace parafínů dokáží pomocí katalyzátorů izomerovat n-alkany na izoalkany.

Používají se katalyzátory na bázi zeolitových molekulových sít (průměr pórů 0,5 nm), na kterých jsou naneseny kovy (Pt, Pd) nebo sulfidy Ni, Co, Mo a W.

Odparafinování se provádí při teplotách 300 - 400 °C v přebytku vodíku za tlaku 4 - 20 MPa.

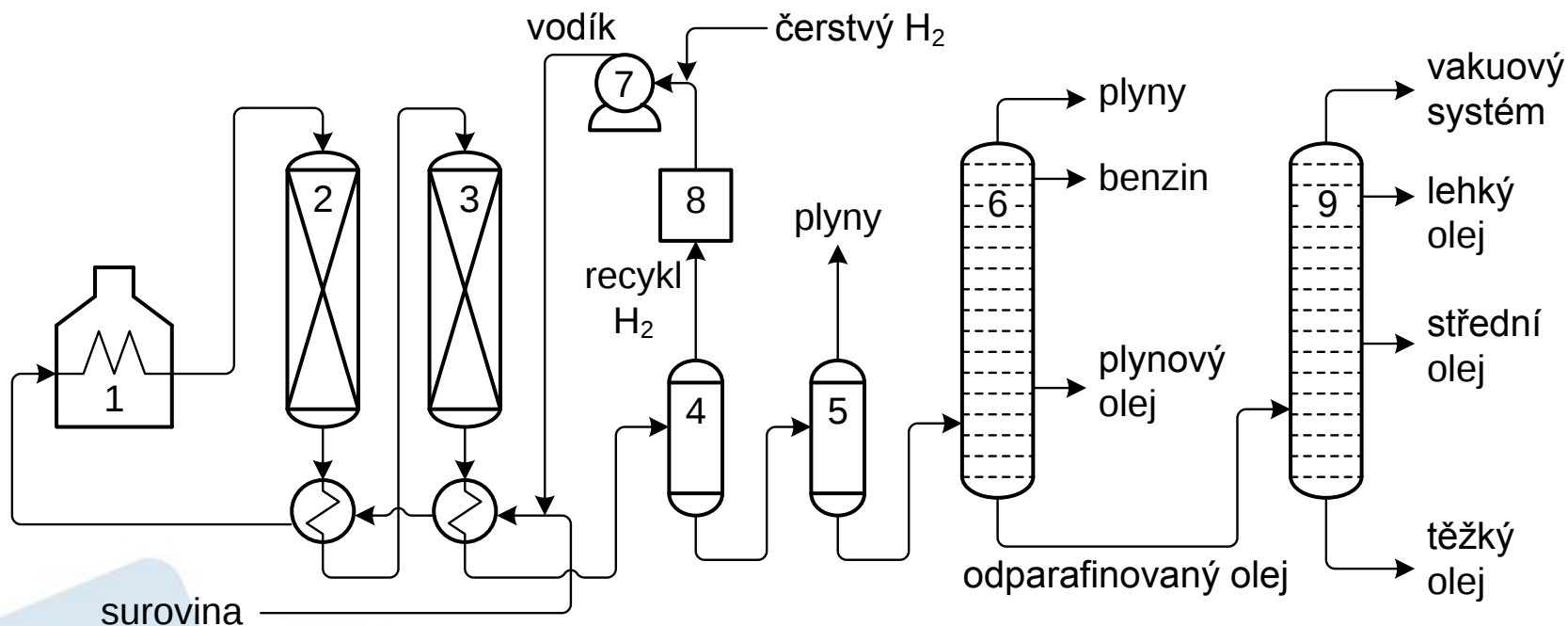


Schéma odparafinování olejů katalytickou hydroizomerací parafínů

(1 - pec, 2 - hydroizomerační reaktor, 3 - hydrotřecí reaktor, 4 - vysokotlaký separátor, 5 - nízkotlaký separátor, 6 - atmosférická destilace, 7 - vodíkový kompresor 8 - vypírka kyselých plynů, 9 - vakuová destilace)

V malém rozsahu dochází ke štěpení suroviny, vzniklé produkty se odstraní atmosférickou destilací.

Atmosférický zbytek se vakuově rozdestiluje na požadovaný počet vakuových destilátů.

Výtěžek odparafinovaného oleje cca 95 % obj.