

Ismerd meg!



Az emberiség energiaforrásai **A kőolaj mint fosszilis energiaforrás**

III. rész

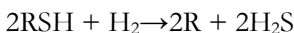
A kőolaj-feldolgozás kémiai módszerei

A sorozat előző részeiben megismerhettük a kőolaj-desztilláció lépéseit, azt, hogy hogyan kapunk a kőolajból, különböző lepárlási módszerekkel fontos kőolajipari termékeket, mint a benzin, kerozin, diesel olaj, pakura, valamint a vákuum desztilláció esetében vákuum gázolaj, könnyűolaj, középolaj és nehézőlaj a desztillációs hőmérsékleti tartományok függvényében. A visszamaradt termék a gudron, melyet szintén feldolgoznak a nehéz kenőolajok gyártásának céljából. Az így kapott desztillációs termékek minőségét különböző kémiai átalakítások útján javítják. Több kémiai átalakítás ismeretes, ezeket az eljárásokat nevezzük a kőolaj-feldolgozás kémiai módszereinek. Ezek a következők:

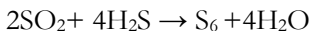
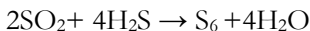
1. Desztillációs párlatok kéntelenítése

Valamennyi kőolajfrakció esetében alkalmaznak kéntelenítési eljárásokat, tekintettel arra, hogy a kénszármazékok általában katalizátormérgek, melyek tönkreteszik a katalizátorokat. Másik fontos tényező a környezeti előírások betartására vonatkozik, mivel a frakciókban jelenlevő kénszármazékok erőteljes környezeti szennyezők. Az egyik leggyakrabban alkalmazott kéntelenítési eljárás a katalitikus hidrogénezés, azaz a hidrodeszulfurizáció (HDS).

Az eljárás a jelenlevő kénvegyületek átalakítása a hidrogénezés során kénhidrogénné, melyet különböző bázikus rendszerekben nyeletnek el:



A kéntelenítés során kapott kénhidrogént elemi kén előállítására használják a következő eljárással:



A kéntelenítés mellett a katalitikus hidrogénezésnek egyéb céljai ill. mellékhatásai is lehetnek, pl. az adott kőolajfrakció esetleges olefin vagy aromás tartalmának csökkentése ezen vegyületek telítetlen kötéseinek hidrogénezésével, ill. gázolajok esetében a dermedéspont csökkentése enyhe hidrokrakkolással



2. *Krakkolás*

A krakkolás folyamata során az alkánok hosszú szénláncú molekulái magas hőmérsékleten vagy/és katalizátor hatására kisebbekre törnek szét (cracking-tördelés). E folyamat során nagyobb részben C5-C10 szénatomszámú telített és telítetlen szénhidrogének keletkeznek dehidrogénezés, valamint a láncszakadás következtében. A művelet alatt részben kis szénatomszámú alkénekből álló krakkgáz is keletkezik. Az eredetnél kisebb szénatomszámú alkánok keletkezése a jó minőségű motorbenzin előállítását biztosítja. A megfelelő oktánszámú benzin mellett a krakkolás termékeként keletkező vegyületek közül az alkének fontos szerves kémiai alapanyagok.

A krakkolás két alapvető eljárással valósulhat meg: a termikus, valamint a katalitikus krakkolási módszerrel. A termikus krakkolás és a katalitikus krakkolás közötti fő különbség az, hogy a termikus krakkolás hőenergiát használ fel a vegyületek lebontására, míg a katalitikus krakkolásnál katalizátort használnak a termékek előállításához. A hőkrakkoláshoz használt hőmérséklet 500–700 °C között van, míg a katalitikus krakkoláshoz használt hőmérséklet 475–530 °C között van. A termikus krakkolásban alkalmazott nyomás körülbelül 70 atm. A katalitikus krakkolásban alkalmazott nyomás körülbelül 20 atm. A katalitikus krakkolást 65–70 oktánszámú üzemanyag előállítására használják.

Termikus krakkolás

A szénhidrogéneknek a termikus krakkolással szembeni stabilitása a szénlánc nagyságával fokozatosan csökken, vagyis nagyobb szénhidrogén molekulák már viszonylag alacsonyabb hőmérsékleten is krakkolódnak. Ez a szabály az alkénekre is érvényes. Az alkalmazott hőmérséklet emelkedésével a képződött szénhidrogén-elegy átlagos molekulatömege egyre kisebb lesz: 650–850 °C között már csak C₂-C₃ alkének (etén és propén), 850 °C felett pedig metán, szén és hidrogén lesz a termék fő alkotója.

Katalitikus krakkolás

A katalitikus krakkolás során katalizátorok jelenlétében a nagyobb szénatom számú, kevésbé értékes szénhidrogének kisebb szénatom számú, értékesebb terméké alakulnak át. Ezért a katalitikus krakkolás az egyik legfontosabb kőolaj feldolgozó eljárás, amely mind motorbenzint, mind diesel-gázolaj komponst eredményez. Krakkolással jelentősen megnövelhető az egységnyi kőolajból nyerhető könnyű termékek mennyisége. Rendszerint alumínium-szilikát típusú katalizátorokon (elsősorban zeolitokon), 400–500 °C hőmérsékleten végzik, motorhajtó anyagok előállítása céljából. Mivel itt izomerizáció, hidrogénátvitel és gyűrűzáródás is fellép (a hőbontás leggyakrabban lejátszódó mellékre-



akciói), a folyékony termék csak igen kevés alként tartalmaz, elsősorban (nagyobbrészt erősen elágazó láncú) alkánokból és aromás szénhidrogénekből áll.

A katalitikus krakkolást napjainkban főleg híg fluidágyban valósítják meg.

A hidrokrakkolás

Olyan eljárás, amelynek során az egyes kőolajfrakciók (pl. a benzin), párlatok és maradékok nagy molekuláit kisebb molekulákká alakítják hidrogén atmoszférában, katalizátor jelenlétében vagy anélkül. Ennek során a termékek hidrogéntartalma lényegesen nagyobb lesz az alapanyagénál. A hidrokrakkolás célja tehát egyrészt könnyebb frakciók (motorbenzin és gázolaj komponensek) nyerése, másrészt a termékspektrum nehéz részének, vagyis a fűtőolaj komponenseknek kéntelenítése és nehézfém tartalmának csökkentése.

A hidrokrakkolás során lejátszódó fontosabb reakciók a következők:

- heteroatom-mentesítés (elsősorban nehezebb alapanyagok esetén),
- paraffinok izomerizálása, krakkolása,
- alkil-aromások telítése, dezalkilezése,
- aromások (többgyűrűs is) részleges, vagy teljes telítése,
- nafténgyűrűk felszakítása, krakkolása.

Katalitikus benzinreformálás

A kőolaj feldolgozása során első lépésben *atmoszférikus desztilláció*val kinyert benzinfrakciót – kis oktánszáma miatt – nem lehet közvetlenül üzemanyagként felhasználni a benzinüzemű gépjárművek hajtására. A lepárlási benzinek általában 5–10% aromás, 15–40% naftén és 50–80% paraffin szénhidrogént tartalmaznak, és a forrásponttartomány növekedésével rohamosan csökken a kinyerhető frakció oktánszáma. Egy tipikus nehézbenzin (kezdőforrpont: 80–100 °C, végforrpont: 160–180 °C) oktánszáma csupán 45–60, ezért a reformálás alapvető célja a közép- és nehézbenzinek aromás (oktánszám: benzol 99, toluol 124, o-xilol 120, m-xilol 145, p-xilol 146, etil-benzol 124) valamint izo-paraffin (oktánszám: 2-metil-pentán 83, 3-metil-pentán 86, i-pentán 99) tartalmának a növelése.

Az *oktánszám* kompressziótűrés a benzin nyomástűrésére, illetve öngyulladására vonatkozó mérőszám. Nemzetközileg egységes érték, a benzinkutak töltőoszlopain fel van tüntetve a benzin oktánszáma. Ha az előírtnál kisebb oktánszámú benzint használunk, az a motor kopogását (detonációs égésfolyamatot) idézi elő, azaz még mielőtt a gyújtógyertya szikrát adna, már a sűrítési ütemben berobban az üzemanyag-levegő keverék. Ez károsíthatja a motor szerkezeti elemeit. Napjainkban a legtöbb benzinüzemű jármű 95-ös oktánszámú (ún. szuper) benzint használ.

A reformált benzin kísérleti oktánszáma az üzemeltetési paraméterektől függően 95–100, aromástartalma 65–85 %, olefintartalma gyakorlatilag nincsen.

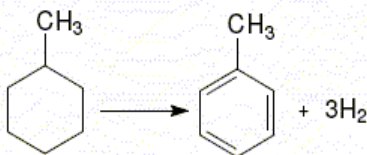


Motorbenzinként önmagában ma már nem alkalmazható, mert a benzinek aromástartalma az érvényes előírások szerint max. 35 % lehet (ezen belül a benzoltartalom max. 1%). Viszont kiválóan alkalmas nagy oktánszámú motorbenzin keverőkomponensként, ill. egyedi aromások gyártásához (benzol, toluol, xilolok: BTX) alapanyagként.

A reformálás során lejátszódó kémiai reakciók

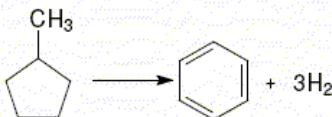
Aromás szénhidrogének a velük azonos szénatomszámú nafténekből vagy paraffin szénhidrogénekből állíthatók elő.

- Ciklohexán (és származékok) dehidrogénezése (endoterm reakció)



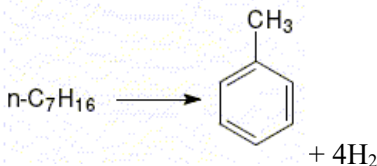
A leggyorsabban lejátszódó reakció.

- Dehidroizomerizáció: alkil-ciklopentánok izomerizálása és dehidrogénezése (endoterm reakció)



Ciklopentán homológokból először ciklohexán/homológok képződése, majd ezek aromássokká alakulnak.

- **Dehidrociklizáció:** hasonlóan hidrogénfejlődéssel jár a paraffinok aromássokká történő átalakítása (szintén endoterm reakció)



Az előzőekben felsorolt reakciók egymással párhuzamosan, vagy ott, ahol lehetséges, egymás után is lejátszódhatnak.

A reformálás során a főreakciókon kívül az alábbi mellékreakciók is lejátszódnak. Ezek lehetnek:



- paraffin és a naftén szénhidrogének hidrokrakkolódása,
- aromás szénhidrogének dezalkileződése,
- paraffin, naftén és aromás szénhidrogének izomerizálódása,
- „kokszt”képződés.

A reformálási eljárásokban leggyakrabban alkalmazott *katalizátor kombinációk*: a 0,2-0,4 % platina + 0,15-0,5 % rénius, a 0,15-0,4 % platina + 0,1-0,3 % rénius és/vagy 0,15-0,5 % ón vagy irídium. Ezen kívül a katalizátorok általában tartalmaznak 0,6-1,2 % szerves, elsősorban halogéntartalmú vegyületeket is, amivel az alkalmazott katalizátor savasságát (vázátrendező képességét) lehet szabályozni. A kétfémes katalizátorok élettartama 5-8-szorosa a csak platinát tartalmazókhöz képest. A katalizátor szelektivitásának fenntartásához szükséges, hogy annak felülete minél kisebb mértékben zsugorodjon, a platinából (esetleg még más fémből) álló krisztallitok mérete ne növekedjen, és a savas tulajdonságot biztosító felületi hidroxil-csoportok száma se csökkenjen.

A katalitikus reformálás legkorszerűbb változatai a 6-8 bar nyomáson üzemelő, mozgó katalizátorral működő, folyamatos reformáló üzemek.

Diesel-gázolaj és minőségi követelményei

A dízel-gázolaj (a köznyelvben gázolaj vagy dízelolaj) a belső égésű, kompressziógyújtású motorok üzemanyaga. 250-350 °C-on forr, mínusz 6-18 °C-on dermed, 13-15 szénatom-számú szénhidrogének sárga színű elegye.

A dízelmotorokban a dugattyú által összesűrített, így felforrósodott levegőbe adagolt gázolaj öngyulladásal végez munkát, miközben korom, illetve egyéb vegyületek keletkeznek.

Minőségi követelmények:

- előírt határok közötti forrásponttartomány (pl. 180-300 °C, 250-370 °C),
- könnyű gyulladás és jó égési tulajdonságok: a cetánszám megmutatja, hogy az üzemanyag ezen tulajdonságai hány százalék cetán tartalmú cetán és α -metil-naftalin elegyével egyezik meg. (cetánszám: 51-58),
- kis kéntartalom (10-350 ppm),
- kis aromástartalom (5-30 %),
- kis poliaromás-tartalom (0,02-11 %),
- kis sűrűség (810-845 kg/m³),
- jó tárolási stabilitás,
- kis károsanyag-kibocsátás (szén-monoxid, nitrogén-oxidok, kén-dioxid, kén-trioxid, szénhidrogének, részecskék).



Cetánszám

A dízelolajokkal szemben támasztott égési követelmények pontosan ellentétesek azzal, mint ami az Otto-motorok üzemanyagára vonatkozik. Itt ugyanis nincs szikragyújtás, és az a követelmény, hogy a komprimált levegőbe befecskendezett gázolaj minél gyorsabban elégjen, tehát a termikus instabilitás az előnyös tulajdonság. Az öngyulladás empirikus mértéke a *cetánszám* (a cetán az *n*-hexadekán, azaz a 16 szénatomos normál-paraffin triviális neve). A cetán öngyulladási tulajdonságai a legkedvezőbbek, ez jelenti a skála 100-as értékét, míg a zéruspontnak a csekély öngyulladási hajlamú α -metil-naftalint választották. A cetánszám tehát azt mutatja meg, hogy az adott dízelolaj öngyulladó-képessége hány százalék *cetán–alfa-metil-naftalin* elegy öngyulladó képességének felel meg, szabványos vizsgálati körülmények mellett. A cetánszám meghatározására próbamotorok szolgálnak. Érdeemes utalni arra, hogy a közvetlen lepárlással kapott gázolaj cetánszáma (kb. 50–60) megfelel az elvárásoknak.

Ma már kényelmi okokból alsó referenciaként az α -metil-naftalin helyett a 15-ös cetánszámú izocetánt használják.

A cetán név a görög kétosz ($\kappa\eta\tau\omicron\varsigma$: cet) szóból származik.

Összefoglalás

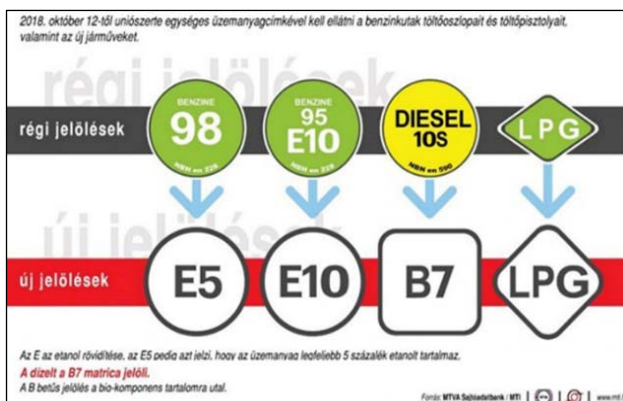
A kőolaj az egyik legfontosabb fosszilis energiaforrásunk, mely korlátozott mennyiségben áll az emberiség rendelkezésére. Összetételét tekintve, különböző szerves anyagok keveréke, az összetétel jellemző a földrajzi lelőhelyre. A kőolaj feldolgozása kőolaj-finomítókban történik, ahol szétválasztják az egyes komponenseket, majd különböző finomítási eljárásokkal kereskedelmi termékekké alakítják. *Finomítással nyert termékek* (termék – szénatomszám – felhasználás-tulajdonságai):

- Nyers benzin, petróleum (gazolin), könnyűbenzin, nehézbenzin – C_5 – C_{10} – oldószer, sebbenzin, motorbenzin: jellegzetes szagú, könnyen párolgó, tűzveszélyes folyadék, jó oldószer, üzemanyag. Leválasztási hőmérséklet: 50–150 °C.
- Világítóolaj (petróleum, kerozin) – C_{11} – C_{12} – traktor, repülőgép, rakéta hajtóanyaga, petróleum: jellegzetes szagú, halványsárga folyadék. Leválasztási hőmérséklet: 150–250 °C.
- Gázolaj (dízelolaj) – C_{13} – C_{20} – autók, traktorok, mozdonyok, hajó- és teherautó-motorok hajtóanyaga, olajkályhák és kisebb olajkazánok fűtőanyaga, gázolaj vagy dízelolaj: kellemetlen szagú, sárga színű folyadék. Leválasztási hőmérséklet: 250–350 °C.
- Kenőolaj (paraffinolaj) – C_{20} – C_{26} – gépalkatrészek kenőanyaga, vazelin és paraffin (gyertyagyártás), paraffinviasz (vízlepergető anyagok készítése).



- Pakura (atmoszférikus párlási maradék) – fekete, sűrű folyadék, vákuumdesztillációnál visszamaradó anyaga a gudron; vákuumdesztillációval és krakkolással rövidebb láncú szénhidrogéneket állítanak elő belőle
- Bitumen – C₃₁–C₅₀ – utépítés, szigetelés.

A kőolajnak magas a fajlagos energia-tartalma. Aránylag könnyű a kitermelése és szállítása, valamint a további tárolása. Széles körben alkalmazott ásványi erőforrás. Ipari felhasználása jelentős. Erőművekben, a műanyaggyártásban kémiai alapanyagként, az autók és repülőgépek üzemanyagaként hasznosítják.



Új európai üzemanyag-jelölések

Nagy gazdasági jelentősége mellett felkutatása, kitermelése, szállítása és felhasználása a folyamat minden pontján káros környezeti következményekkel járhat, így nagy jelentőségű a környezeti előírások betartása. Napjainkban nagy hangsúlyt kapnak az alternatív energiaforrások, amelyek csökkenthetik az emberiség kőolaj igényét.

Felhasznált irodalom

Szurovy Géza: *A kőolaj regénye*, Hírlapkiadó Vállalat Bp., 1993

<http://www.unileoben.ac.at/~bibwww/Bilder/agricola.gif>

http://www.fe.doe.gov/education/oil_history.html

Máthé Enikő: *A kőolaj*, 2001–2002/2 FIRKA, 25 o.

Kőművesné Tamás Ibolya: *Vegyipari technológiák* – egyetemi jegyzet

Gerecs Árpád: *Bevezetés a kémiai technológiába*, Nemzeti Tankönyvkiadó Budapest

Majdik Kornélia

