

VYUŽITIE ROZPÚŠŤADĽOVÉHO ODASFALTOVANIA NA ZLEPŠENIE PREVÁDZKOVANIA HYDROKRAKOVANIA VÁKUOVÝCH ZVÝŠKOV

Miroslav Dolnák, Mikuláš Varga, Milan Kučera,

DST – PD, Slovnaft refinery - a member of MOL Group, 824 12 Bratislava, Slovakia

Received January 17, 2006, accepted November 24, 2006

Abstract:

In this article, it is analysed a serious technological problem connected with intensive coking processes at the existing hydrocracking units of vacuum residues in the world. Based on five-years experiences with LC-Fining technology in Slovnaft refinery Bratislava the authors described existing technical and operational measures, which had been realised in the past. In the prepared steps of activities, they proposed to utilise also solvent deasphalting technology for decreasing of coking in the equipment of residual hydrocracking units. First pilot tests were done in the laboratories in Slovnaft refinery – Bratislava

Key words: LC-Fining technology, solvent deasphalting, coking processes, ebullated-bed technologies)

Koksovanie strojnotechnologického zariadenia naďalej zostáva vážnym prevádzkovým problémom hydrokrakovania vákuových zvyškov. Napríklad: aj v rafinérii Slovnaft sa pravidelne plánujú dvojtypné technologické zarážky na RHC jednotke, ktoré sú vynútené každých sedem až osem mesiacov, pričom hlavnou príčinou býva intenzívne koksovanie samotného hydrokrakovaného materiálu, hlavne s vyššou molekulovou hmotnosťou. Časový interval zvyčajne závisí od celkovej náročnosti prevádzkovania a je výsledkom mnohých ťažko definovaných faktorov.

V súčasnej dobe na svete existujú len dve konkurencieschopné technológie na báze ebulovaného lôžka:

1. H-Oil ponúkaný francúzskou firmou Axens
2. LC-Fining ponúkaný americkou firmou Chevron – Lummus Global LLC.

V strednej a východnej Európe poľská rafinéria PKN Orlen v spolupráci s konštrukčnou talianskou firmou Snamprogetti a podľa licencie firmy Axens postavila a prevádzkuje H-Oil jednotku v Plocku. Naproti tomu rafinéria Slovnaft v rámci modernizačného programu EFPA dala prednosť technológií známej ako LC-Fining. Dnes obidve jednotky, hoci sú rozdielnej konfigurácie predovšetkým samotných hydrokrakovacích reaktorov, sú schopné spracovávať vákuový zvyšok z uralskej exportnej zmesi ropy (REBCO) pri približne podobnej konverzii nástreku (40 až 60 %). Zároveň sú obidve jednotky vystavené obdobným problémom s intenzívnym koksovaním zariadenia.

Na základe približne päťročných prevádzkových skúseností je možné vyšpecifikovať najviac zaťažené miesta na týchto jednotkách. Sú to:

1. Rúrky vákuovej pece
2. Výmenníky vákuovej zvyšku na výstupe z vákuovej kolóny
3. Spodok atmosferickej kolóny
4. Spodok vákuovej kolóny

Vo všeobecnosti jestvuje zopár pomerne jednoduchých organizačných a prevádzkových opatrení, ktoré bez väčších nákladov umožňujú znížiť mieru koksovacích procesov:

1. Zníženie teploty v separátoroch a v kolónach
2. Lepšie optimalizovať výstupné teploty z atmosferickej a vákuovej pece, prípadne zabezpečiť úpravu teplovýmennej siete
3. Skrátenie zdržného času krakovaných uhľovodíkov v zariadení intenzívnejším plynným a kvapalným kvenčom spoločne s intenzívnejším miešaním týchto materiálov

4. Zrušenie zbytočne horúcich recirkulácií v prípadoch nevhodne nastavených materiálových prúdov
5. Eliminácia tzv. "pozdržných priestorov" na spodkoch atmosferickej a vákuovej kolóny na báze využitia bohatších teoretických znalostí a praktických skúseností z prevádzkovania jednotiek pozdržného koksovania alebo visbreakingu vo svete
6. Úprava zostavy v atmosferickej a vo vákuovej kolóne s cieľom eliminovať mŕtve zóny v strojnotechnologickom zariadení.
7. Aplikácia nových druhov hydrokrakovacích katalyzátorov, ktoré sú schopné štepíť vákuový zvyšok na viac stabilnejšie produkty
8. Využitie špeciálnych aditívov ponúkaných firmami Chimec, Ondeo/Nalco atď.

Rovnako je tiež potrebné pripomenúť, že znižovanie teplôt v priamo hydrokrakovacích reaktoroch, čo sa na prvý pohľad môže javiť ako najúčinnější postup, v svojom dôsledku spôsobuje zníženie celkovej konverzie ropy v rafinérii a prináša pomerne významné ekonomické straty oproti pôvodných projektovaným a plánovaným predpokladom. Tieto straty bývajú obzvlášť citelné v časoch vysokých cien vstupných materiálov a energií.

Od nábehu hydrokrakovacej jednotky vákuových zvyškov v rafinérii Slovnaft v marci roku 2000 boli realizované početné opatrenia zamerané na celkové zlepšenie jej prevádzkovania. Z všetkých uvedieme tie najzaujímavejšie:

- Boli inštalované dodatočné termočlánky na najviac zaťažené miesta tak, aby sa mohol sprevádzkovať dostatočne spoľahlivý a primerane citlivý monitorovací systém koksovania. Dostali všetky „protikoksovacie opatrenia“ mohli by vyhodnocované len veľmi hrubo a orientačne na základe časového intervalu medzi jednotlivými technologickými zarážkami
- Ako jedna z vážnych príčin koksovania bola označená pomerne vysoká teplota na spodku atmosferickej kolóny. Intenzívnejším chladením nástreku do atmosferickej kolóny v predradenom nízkoteplotnom separátore sa tiež docielilo nižšie koksovanie.
- Úprava spodkov atmosferickej a vákuovej kolóny do kónického tvaru namiesto pôvodne navrhnutého sférického. Po úprave dochádza nielen k nižšej tvorbe koksu, ale čistenie v čase pravidelných technologických zarážok lievikovitých spodkov atmosferickej a vákuovej kolóny je podstatne jednoduchšie ako v minulosti.

V rámci štúdia tohto závažného technologického problému sme sa rozhodli vykonať porovnanie všetkých relevantných fyzikálno-chemických vlastností vákuových zvyškov z rôznych druhov ropy, pričom sme využili dostupné materiály z konferencií a z internetu

Z analýzy dostupných údajov je zrejmé, že ruská exportná zmes ropy (REBCO - Russian export blended crude oil) obsahuje približne 10 % asfalténov. Túto frakciu môžeme považovať za hlavného prekursora koksovania a následného zanášania a upchávania strojnotechnologického zariadenia hydrokrakov ťažkých zvyškov ^[1].

Tabuľka 1 – Fyzikálno-chemické vlastnosti vákuových zvyškov z rôznych druhov ropy požívaných ako nástreky pre hydrokraky s ebulovým lôžkom

Fyzikálne a chemické	Ural	Arabian heavy	Zuata	Maya	Athabasca
Merná hmotnosť (g/cm ³)	1,0043	1,0312	1,029	1,0643	1,0147
API	9,4	5,7	6,0	1,5	7,95
Obsah frakcie nad 500°C (hm. %)	91	96	95	99	60
Pomer H/C	1,494	1,366	1,349	1,333	1,420
Síra (hm. %)	2,6	5,28	4,24	5,24	4,58
Dusík (hm. %)	0,69	0,45	0,97	0,81	0,48
Ni + V (ppm)	74/242	52/170	154/697	132/8	70/186
Nerozpustné v n-C7 asfaltény (hm.%)	10,5	19,5	19,7	30,3	12,4
CCR (hm.%)	18,9	22,9	22,1	29,3	13,6

Jednou z najjednoduchších možností ako podstatne znížiť obsah nevhodných frakcií na hydrokrakovanie v ebulovanom lôžku katalyzátora by mohlo byť využitie rozpúšťadlového odasfaltovania ^[2].

Tabuľka 2 – Prehľad jestvujúcich komerčne úspešných a pilotných technológií na zhodnotenie vákuových zvyškov k ropy

	Flexibilita voči nástreku	Miera konverzie na uhľovodíkové destiláty	Stupeň zhodnotenia	Obmedzenia z hľadiska životného prostredia
State-of-art technológie				
Mierne zhodnocovacie procesy Visbreaking <i>Rozpúšťadlové odasfaltovanie</i>	Vysoká	Veľmi nízka	Veľmi nízky	Nízke
Pozdržné koksovanie	Vysoká	Stredná	Nízky	Vysoké
Hydrokrakovanie na ebulovanom lôžku katalyzátora	Nízka	Stredná	Vysoký	Stredné
Nové pripravované hydrokonverzné technológie				
Slurry proces na báze železitých katalyzátorov (HDH)	Vysoká	Vysoká	Nízky	Vysoké
Slurry proces na báze molybdénových katalyzátorov (HC-3)	Vysoká	Vysoká	Stredný	Nízke
Eni Slurry Technology	Vysoká	Veľmi vysoká	Vysoký	Nízke

Od svojho objavenia propánového odasfaltovania produkciu základových olejov v roku 1934 sa základné princípy tohto procesu nezmenili. Približne v tri až desaťnásobnom prebytku je rozpúšťadlo (propán, bután, pentán, zmes alkoholov) sú pridávané k vákuovému zvyšku za presne optimalizovaných podmienok špecifických pre každé rozpúšťadlo, pričom následne olejová fáza obsahujúca prevažné množstvo rozpúšťadla je oddeľovaná od asfaltickej fázy, v ktorej zostáva podstatne nižší objem rozpúšťadla. V ďalšom kroku je spätne vystripané rozpúšťadlo tak, aby jeho straty boli ekonomicky prijateľné. Vo všeobecnosti možno konštatovať, že prevádzkové podmienky sú veľmi podobné aj pri vzájomne si konkurujúcich technológiách, čo celkom prehľadne zachytáva nasledujúca tabuľka, v ktorej ako rozpúšťadlo je zadefinovaný uhľovodík ^[3]:

Tabuľka 3: Prevádzkové podmienky odasfaltovania vo vzťahu k typu použitého rozpúšťadla

Prevádzkové podmienky	Propán	Bután	Pentán
Destilačné rozmedzie (°C)	60 - 90	100 – 130	170 - 210
Tlakové rozmedzie (MPa)	3,5 - 4,5	4,0 – 5,0	4,0 – 5,0
Pomer medzi rozpúšťadlom a uhľovodíkom (obj.)	6 - 9	4 –7	3 -5

Podobne ako ostatné rafinačné procesy, rozpúšťadlové odasfaltovanie je neustále zdokonaľovaný proces, ktorý bol predmetom záujmu a zlepšovania predovšetkým v posledných dvoch desaťročiach, hlavne keď sa primárnym cieľom stalo zníženie produkcie ťažkého vykurovacieho oleja v rafinériách. Prevažná väčšina inovácií bola predovšetkým zameraná na samotný odasfaltovací stupeň, zníženie strát rozpúšťadla na tomto stupni, ako aj na výrobu oveľa tvrdších asfaltov s bodom mäknutia do 210°C.

Nedávne modifikácie tohto procesu umožňujú používať ťažšie rozpúšťadlá, ako bol kedysi propán, ktoré následne poskytujú aj vyššie výťažky, akými sú butánové a pentánové frakcie a dokonca aj ľahký benzín.

Upravený design nových jednotiek, ako aj nové konštrukčne dokonalejšie strojnotechnologické zariadenie umožňuje zvýšiť nástrek vákuového zvyšku až do 2 miliónov ton za rok na jednu jednotku. Kedysi extraktory s vertikálnymi prepážkami alebo rotačno-diskové kontakory dokázali spracovať nástrek vákuového zvyšku len do 600 000 až 700 000 ton za rok, čo je síce dostatočné pre jednotky vyrábajúce mazacie oleje, ale nedostačujúce pre jednotky zamerané na komplexné spracovanie vákuových zvyškov ako alternatívy k blendingu vykurovacieho oleja.

Rovnako aj kvalita prevádzkovania sa v ostatných rokoch podstatne zvýšila. Sofistikovaná optimalizácia prevádzkových podmienok zvýšila celkové výťažky odasfaltovaného oleja (DAO), a zároveň bola zachovaná jeho kvalita, a to dokonca pri použití ťažšieho rozpúšťadla. Obsah rozpúšťadla vo zvyškových asfalténoch tiež zostáva na veľmi nízkej úrovni ($C_7As < 0,05\%$, resp. $C_5As < 0,3\%$), čo dokonca v niektorých rafinériách umožňuje ich následnú hydrogenáciu pri relatívne strednom tlaku (parciálny tlak H_2 od 7,0 do 9,0 MPa bar) s ekonomicky prijateľnou dĺžkou chodu bez výmeny katalyzátora (od 6 do 12 mesiacov).

Všetky tieto inovácie pomerne starej rafinačnej technológie (hlavne v porovnaní s mladším FCC alebo reformovaním) sú dôsledkom lepšieho pochopenia a ovládania troch pomerne zložitých fyzikálno-chemických dejov, ktoré sú spojené s odasfaltovacím procesom:

1. Flokulácia a vyzrážanie asfaltickej fázy
2. Dekantácia asfaltu
3. Pranie asfaltu

Podľa súčasných predstáv asfaltény sú v rope a vo vákuových zvyškoch prítomné v rôznych formách, napríklad ako izolované molekuly rozpustené v živiciach, v kondenzovaných aromatických uhľovodíkoch, v klustroch pozostávajúcich zo zopár molekúl, ale aj v koloidálnych micelách, ktoré vznikajú spontánnym zoskupením asfaltických klustrov a ich vzájomnou interakciou so živcami.

Takto štruktúrované asfaltény sú v metastabilnej rovnováhe s okolitým prostredím zastúpeným prevažne malténmi. Postupné pridávanie veľmi ľahkých parafínov, ktoré poskytujú rozpúšťadlo narúša túto krehkú rovnováhu a spôsobuje vyzrážanie asfaltickej fázy. V prípade priemyselných odasfaltických podmienok (pomer rozpúšťadlo/vákuový zvyšok > 2 , teplota blízka ku kritickej teplote používaného rozpúšťadla), vyzrážanie je veľmi rýchle, ak nie okamžité.

Zvyčajne ľahšie rozpúšťadlo spoločne s vyšším množstvom asfaltickej fázy zabezpečí vyššiu kvalitu. Zároveň tiež pre dané rozpúšťadlo s optimálnymi prevádzkovými podmienkami zmena v pomere rozpúšťadlo/nástrek zabezpečí vyšší výťažok odasfaltovaného oleja a ešte aj zvýšenie jeho kvality. Tlak zvyčajne sa nepoužíva ako prevádzková premenná na deasfaltovacom stupni. Pozornosť sa venuje len tomu, aby nastavený tlak bol vyšší ako je kritický tlak rozpúšťadla.

Stokesov zákon riadi dekantáciu asfaltických častíc v suspenziách v rozpúšťadlo-olejovom prostredí. Z praktického hľadiska však dekantáčny zariadenie musí byť navrhnuté tak, aby aj tie najmenšie asfaltické častice boli dostatočne oddelené od olejovej fázy a klesli medzi asfaltény. Toto implikuje nasledujúce dôsledky pre konštrukciu obdobných zariadení:

- I. Rýchlosť pádu najmenších častí asfalténov musí byť vyššia ako vzostupná rýchlosť okolitej rozpúšťadlo-olejovitej fázy.
- II. Zdržný čas pre asfalticko-olejovito-rozpúšťadlovú zmes musí byť dostatočný na čisté rozsadenie asfaltickej fázy, a to aj pre najmenšie častice asfalténov.

V súlade s týmito požiadavkami chemickí inžinieri týchto jednotiek považujú dostatočnú vzostupnú rýchlosť 1 cm/s aj pre samotné asfaltické častice. Zvýšenie množstva rozpúšťadla a zároveň aj nižšia teplota urýchľuje dekantáciu v zhode so Stokesovým zákonom.

Asfaltická fáza sa zvyčajne zjavuje vo forme emulzie v rozpúšťadlo-olejovej zmesi. Musí byť primerane vypratá. Toto prepieranie, ktoré prebieha pomocou proti-prúdneho toku čistým rozpúšťadlom, má nasledujúce úlohy:

- a) Nahradiť prostredie rozpúšťadlo- olej za prostredie čistého rozpúšťadla.
- b) Selektívne najľahšie živice využiť ako recirkuláciu späť na dekantáciu.

Pre vopred vyšpecifikovaný nástrek a rozpúšťadlo platia pre prevádzkové parametre a premenné procesu čistenia asfaltickej fázy tieto pravidlá:

1. Pomer rozpúšťadlo/asfaltická fáza: vyšší pomer mení prácu fázu na efektívnu
2. Teplota: pri nižšej teplote väčšie množstvo živíc možno využiť na recirkuláciu.

3. Použitá technológia: pracia zóna asfaltickej fázy musí byť vhodne navrhnutá, aby došlo k dostatočnému kontaktu medzi asfaltickou fázou a rozpúšťadla.

V skutočnosti všetky tri vyššie opísané procesy – zrážanie, dekantácia a pranie sú vnútorne jeden na ďalšom naviazané. V praxi to znamená, že rozpúšťadlo použité v pracom stupni je vždy recyklované do stupňa rozpúšťania oleja a v rozpúšťadle rozpustené živice sa vracajú späť do flokulačného stupňa, prípadne do dekantáčnej zóny.

Čo sa týka úspor energií, v posledných dvoch desaťročiach došlo k radikálnym zmenám, a to prinajmenšom na rozpúšťadlovo-olejovom stupni. V súčasnosti si dominantné postavenie získala technológia pri super-kritických podmienkach, tak ako ju pred 30 rokmi navrhla firma *Kerr McGee Refining Corp.* pod komerčným názvom „ROSE proces“ (Residuum Oil Supercritical Extraction), čím dochádza k značným úsporám energie a prevádzkových nákladov (OPEX costs) hlavne v procese odparovania rozpúšťadiel zo spracovaného materiálu.

Vo všeobecnosti možno konštatovať, že komerčne úspešná ROSE technológia dokáže splniť tieto nižšie uvedené požiadavky:

- a. Nízky obsah oleja (< 0,05 %) v cirkulujúcom rozpúšťadle
- b. Nízky obsah rozpúšťadla v deasfaltovanom oleji (DAO)
- c. Možnosť dosiahnuť dostatočnú selektivitu delenia aj pri pomere rozpúšťadlo /odasfaltovaný olej menej ako 4.

V prípade ak ako rozpúšťadlo je použitý propán, prípadne bután, bod mäknutia asfaltu je zvyčajne dostatočne nízky tak, aby bolo možné ho čerpať a skladovať v kvapalnej forme. Ak však ako rozpúšťadlo je použitý pentán alebo ľahký benzín, prípadne usadzovanie a vyzrážanie ťažšej fázy prebieha v dvoch stupňoch – najprv na tvrdý asfalt a potom na živice, vtedy bod mäknutia je zvyčajne nad 150°C a v niektorých prípadoch dokonca až 200°C, potom je potrebné zabezpečiť dostatočne intenzívne vyhrievanie potrubných trás vhodným teplonosičom.

Navyše takýto materiál následne musí byť upravovaný pre potreby skladovania, buď nariedením s cirkulačným olejom z FCC (LCO alebo CLO) alebo prekonvertovaný do tuhej fázy, či už koksových peletiek alebo extrudovaného koksu. Chladenie a stabilizácia tohto materiálu musí byť dôkladne regulovaná, aby nevznikli porézne asfaltické zrnká, ktoré dokážu absorbovať veľa vlhkosti počas skladovania voľne na vzduchu.

Ak uvažujeme o rozvojových zámeroch Sloznaftu a.s. do budúcnosti, hlavne v súvislosti so zvýšením ziskovosti výroby motorových palív, ako aj s plnením čoraz prísnejších požiadaviek EÚ v oblasti životného prostredia existujú prinajmenšom tri možnosti ako implementovať rozpúšťadlovo odasfaltovanie do jestvujúcej konfigurácie bratislavskej rafinérie:

1. Implementácia rozpúšťadlovo odasfaltovania za existujúci LC-Finer so zámerom zlepšiť fyzikálne a chemické vlastnosti neskonvertovaného vákuového zvyšku rozdelením do dvoch materiálových prúdov pre ďalšie využitie:
 - Deasfaltovaný olej (DAO) ako potenciálny nástrek pre VGH a FCC jednotky z EFPA komplexu, respektíve ako recirkulácia do nástreku RHC
 - Asfaltény (tzv. „PITCH“ frakcia) na spaľovanie do teplárenských kotlov
2. Implementácia rozpúšťadlovo odasfaltovania pred existujúci LC-Finer so zámerom znížiť intenzitu koksovacích a sedimentačných procesov. Táto alternatíva skrýva v sebe istú variantu, keď prúd vákuového zvyšku by bol rozdelený do dvoch prúdov, jeden pre jestvujúcu RHC jednotku a druhý pre novopostavenú rozpúšťadlovo-odasfaltickú jednotku s cieľom znížiť celkové prevádzkové náklady v procese zhodnotenia vákuových zvyškov z uralskej ropy. Následne
3. Posledná (len teoretická) alternatíva predpokladá zaradenie technológie rozpúšťadlovo odasfaltovania medzi atmosferickú a vákuovú kolónu v rámci atmosfericko-vákuovej destilácie ropy. Určitá obmena tohto postupu je navrhovaná pre rafinériu LOTOS (Gdansk) v Poľsku.

So zámerom získať viac poznatkov, hlavne s neskonvertovaným vákuovým zvyškom z RHC jednotky v laboratóriách Sloznaft VÚRUP, a.s. v roku 2004 boli vykonané prvé experimenty vo vsádzkovom reaktore s objemom 500 ml.

Presne navážené množstvo vákuového zvyšku bolo zmiešané najprv s n-pentánom a potom s n-hexánom a následne bolo vložené do reaktora. Dusík privedený do reaktora zvýšil tlak na 1,5 MPa. V ďalšom kroku bol reaktor vyhriaty na 100°C. Takto pripravená zmes bola miešaná tri hodiny. Po troch hodinách došlo k uchladeniu na laboratórnu teplotu. (na približne 20°C). Kvapalná frakcia bola oddelená filtráciou. Filtračný koláč bol odvážený. Po vystripovaní rozpúšťadla bola odvážená aj

vyfiltrovaná kvapalina. Konečné analytické výsledky pozostávajú z množstva testovaného materiálu, filtračného koláča a vyfiltrovaného kvapalného podielu.

Tabuľka 4 – Dosiadnuté výťažky odasfaltovaného oleja z vákuového zvyšku z RHC (ako extrakčné rozpúšťadlo bol použitý n-pentán)

Hmotnostný pomer (vákuový zvyšok/n-pentán)	1:1	1:2	1:5
DAO (hm. %)	90,0	84,6	71,8

Tabuľka 5 - Dosiadnuté výťažky odasfaltovaného oleja z vákuového zvyšku z RHC (ako extrakčné rozpúšťadlo bol použitý n-hexán)

Hmotnostný pomer (vákuový zvyšok/n-hexán)	1:1	1:2	1:5
DAO (hm. %)	90,0	88,7	76,2

Tabuľka 6 – Kvalitatívne parametre odasfaltovaného vákuového zvyšku z RHC (ako extrakčné rozpúšťadlo bol použitý n-pentán)

Hmotnostný pomer Vákuový zvyšok /n-pentán	1:1	1:2	1:5
Parafíny, hm. %	34,2	32,9	36,9
Aromáty, hm. %	45,4	44,8	44,6
Živice, hm. %	19,1	21,3	18,5
Asfaltény, hm. %	1,3	1,0	0
Koks, hm. %	0	0	0
Síra, hm. %	0,96	0,92	0,81
Dusík, hm. ppm	4080	3974	3449
Vanád hm. ppm	16,8	11,6	10,2
Nikel, hm.. ppm	11,3	9,4	9,0

Tabuľka 7– Kvalitatívne parametre odasfaltovaného vákuového zvyšku z RHC (ako extrakčné rozpúšťadlo bol použitý n-hexán)

Hmotnostný pomer Vákuový zvyšok /n-pentán	1:1	1:2	1:5
Parafíny, hm. %	33,5	32,6	30,5
Aromáty, hm. %	46,3	45,3	49,1
Živice, hm. %	18,7	20,9	20,4
Asfaltény, hm. %	1,5	1,3	0
Koks, hm. %	0	0	0
Síra, hm. %	0,92	0,88	0,73
Dusík, hm. ppm	4030	3910	3321
Vanád hm. ppm	16,7	7,5	6,1
Nikel, hm.. ppm	10,7	5,8	4,8

Tabuľka 8 – Základné kvalitatívne parametre vákuového zvyšku z RHC (LC-Fining technológia)

Parameter	obsah
Parafíny, hm. %	24,7
Aromáty, hm. %	43,4
Živice, hm. %	10,0
Asfaltény, hm. %	12,8
Koks, hm. %	9,06
Síra, hm. %	1,06
Dusík, hm. ppm	5700
Vanád hm. ppm	53
Nikel, hm.. ppm	41

Kvalitatívne parametre získaných deasfaltovaných vákuových zvyškov sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách.

Tabuľka 9:

Kvalitatívne parametre deasfaltovaného vákuového zvyšku v závislosti od hmotnostného pomeru VR/n-pentán pri extrakčnej teplote 100°C

Hmotnostný pomer VR/n-pentán	1:1	1:2	1:5	1:8	1:10	1:12
Parafíny, hm. %	34,2	32,9	36,9	45,7	48,3	48,8
Aromáty, hm. %	45,4	44,8	44,6	44,1	43,7	43,5
Živice, hm. %	19,1	21,3	18,5	10,2	8,0	7,7
Asphaltény, hm. %	1,3	1,0	0	0	0	0
Koks, hm. %	0	0	0	0	0	0
Síra, hm. %	0,96	0,92	0,81	0,64	0,49	0,48
Dusík, hm. ppm	4080	3974	3449	2613	1981	1856
Vanád, hm. ppm	16,8	11,6	10,2	8,5	4,1	3,7
Nikel, hm. ppm	11,3	9,4	9,0	6,2	3,7	3,5

Tabuľka 10:

Kvalitatívne parametre deasfaltovaného vákuového zvyšku v závislosti od hmotnostného pomeru VR/n-hexán pri extrakčnej teplote 100°C

Hmotnostný pomer VR/n-pentán	1:1	1:2	1:5	1:8	1:10	1:12
Parafíny, hm. %	33,5	32,6	35,5	39,1	41,4	41,6
Aromáty, hm. %	46,3	45,3	49,1	50,1	50,4	50,6
Živice, hm. %	18,7	20,9	15,4	10,8	8,2	7,8
Asphaltény, hm. %	1,5	1,2	0	0	0	0
Koks, hm. %	0	0	0	0	0	0
Síra, hm. %	0,92	0,88	0,73	0,42	0,29	0,27
Dusík, hm. ppm	4030	3910	3321	2351	1645	1567
Vanád, hm. ppm	16,7	7,5	6,1	3,2	2,1	2,0
Nikel, hm. ppm	10,7	5,8	4,8	3,6	2,3	2,1

Ako ďalší parameter bola sledovaná extrakčná teplota. Vplyv extrakčnej teploty bol sledovaný v rozsahu 80°C až 180°C. Výťažky a kvalitatívne zloženie produktu po extrakcii sú uvedené v nasledujúcich tabuľkách.

Tabuľka 11:

Výťažok deasfaltovaného vákuového zvyšku v závislosti od extrakčnej teploty, ako extrakčné činidlo n-pentán, pomer VR/n-pentán=10

Extrakčná teplota, °C	80	100	120	140	160	180
Výťažok, hm. %	88,2	67,2	59,3	55,2	52,4	51,5

Tabuľka 12:

Výťažok deasfaltovaného vákuového zvyšku v závislosti od extrakčnej teploty, ako extrakčné činidlo n-hexán, pomer VR/n-hexán=10

Extrakčná teplota, °C	80	100	120	140	160	180
Výťažok, hm. %	93,6	75,1	64,5	60,3	58,7	57,9

Tabuľka 13:

Kvalitatívne parametre deasfaltovaného vákuového zvyšku v závislosti od extrakčnej teploty –n-pentán ako extrakčné činidlo a pomer VR/n-pentán=10

Teplota, °C	80	100	120	140	160	180
Parafíny, hm. %	41,9	48,3	53,7	56,0	57,4	57,7
Aromáty, hm. %	44,1	43,7	43,1	42,4	42,2	42,0
Živice, hm. %	10,2	8,0	3,2	1,6	0,4	0,3
Asphaltény, hm. %	3,8	0	0	0	0	0
Koks, hm. %	0	0	0	0	0	0
Síra, hm. %	0,83	0,49	0,23	0,12	0,095	0,089
Dusík, hm. ppm	3678	1981	986	645	298	264
Vanád, hm. ppm	29,4	4,1	2,3	1,7	1,4	1,3
Nikel, hm. ppm	25,2	3,7	2,1	1,6	1,4	1,4

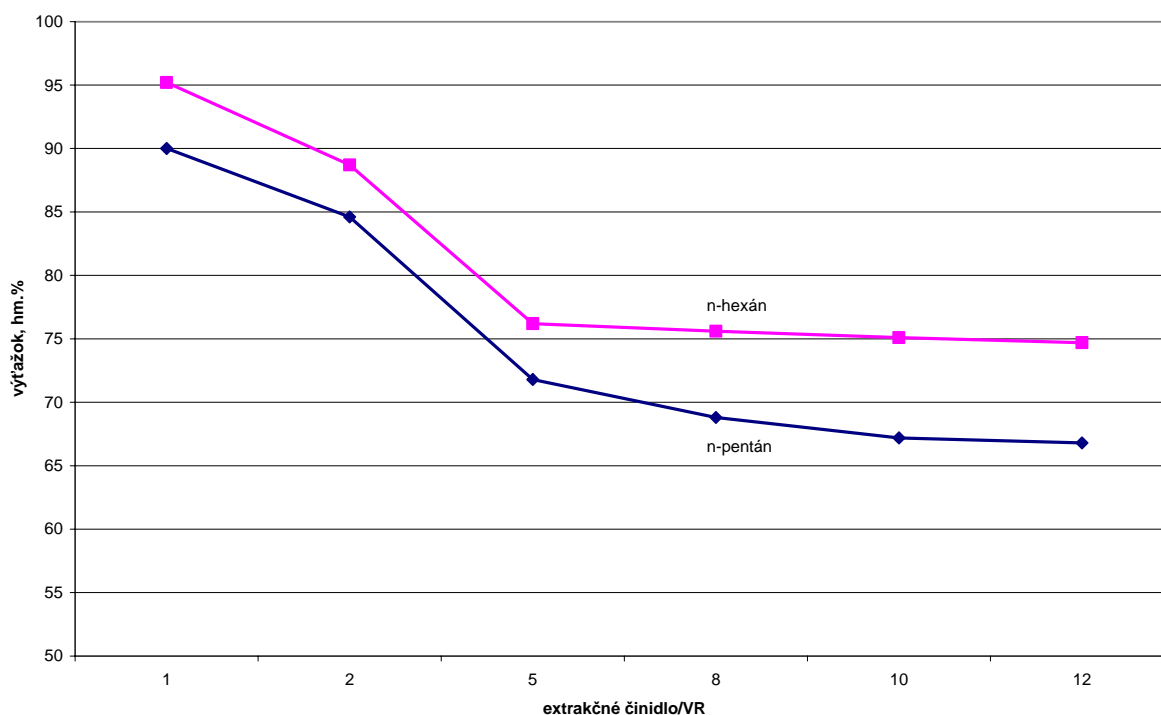
Tabuľka 14:

Kvalitatívne parametre deasfaltovaného vákuového zvyšku v závislosti od extrakčnej teploty –n-heptán ako extrakčné činidlo, VR/n-heptán=10

Teplota, °C	80	100	120	140	160	180
Parafíny, hm. %	44,9	41,4	47,1	49,4	50,6	50,9
Aromáty, hm. %	45,3	50,4	49,8	49,3	49,2	49,0
Živice, hm. %	9,8	8,2	3,1	1,3	0,2	0,1
Asphaltény, hm. %	10,3	0	0	0	0	0
Koks, hm. %	0	0	0	0	0	0
Síra, hm. %	0,78	0,29	0,17	0,10	0,083	0,079
Dusík, hm. ppm	3415	1645	841	523	234	212
Vanád, hm. ppm	27,3	2,1	1,9	1,5	1,3	1,1
Nikel, hm. ppm	21,6	2,3	1,8	1,4	1,1	1,0

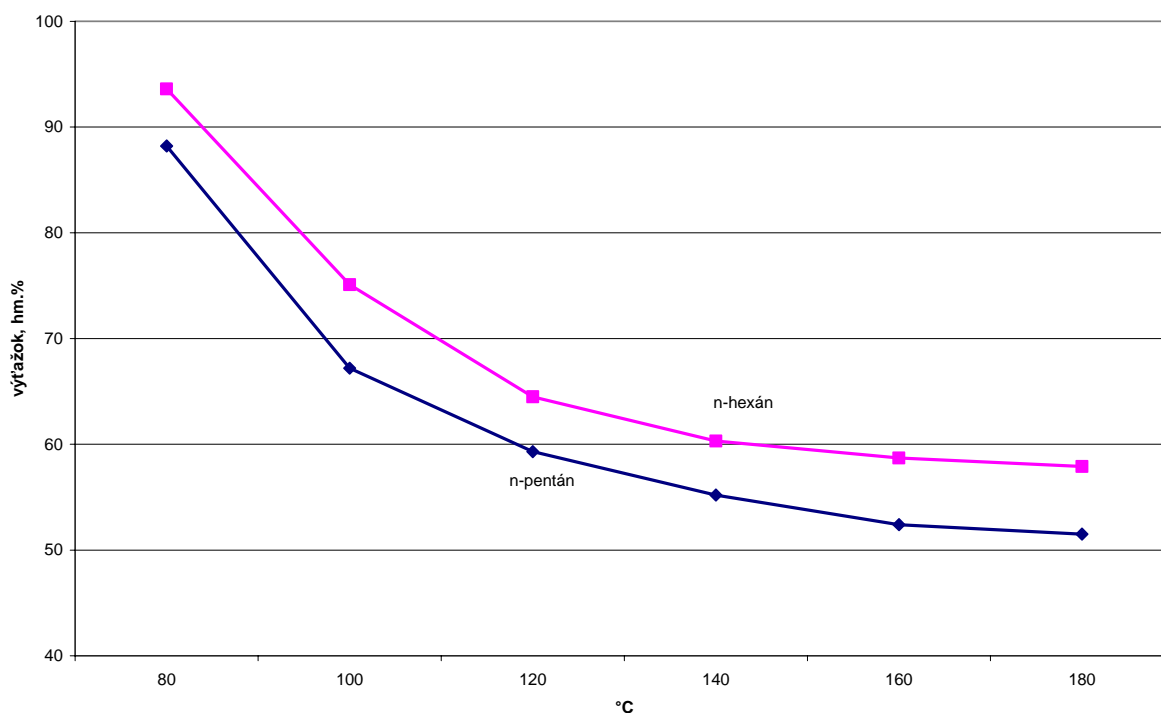
Graf č.1

Závislosť výťažku deasfaltovaného vákuového zvyšku od hmotnostného pomeru extrakčného činidla a použitej suroviny.



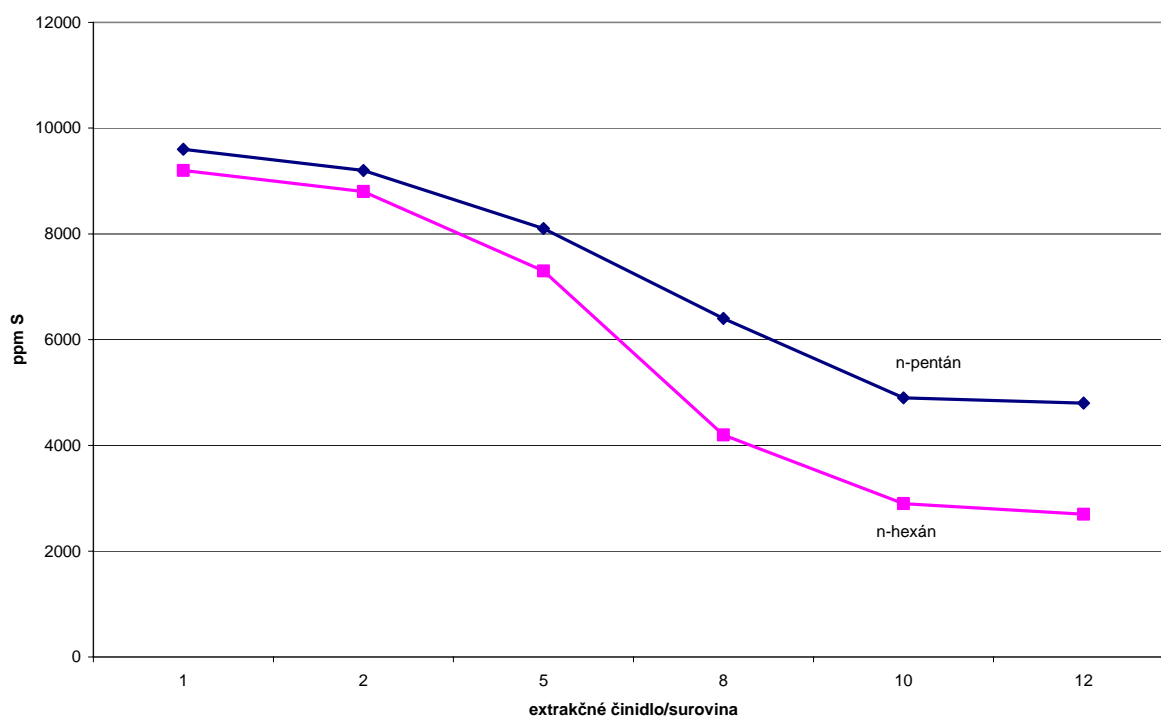
Graf č.2

Závislosť výťažku doasfaltovaného vákuového zvyšku od extrakčnej teploty pri pomere extrakčného činidla ku surovine = 10



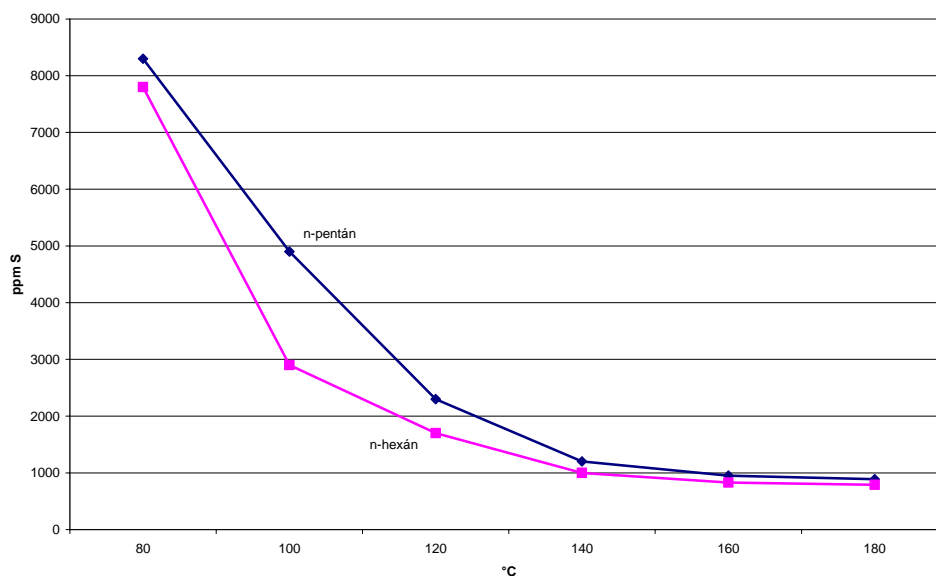
Graf č.3

Závislosť obsahu síry v doasfaltovanom vákuovom zvyšku od hmotnostného pomeru extrakčného činidla a použitej suroviny.



Graf č.4

Závislosť obsahu síry v doasfaltovanom vákuovom zvyšku od extrakčnej teploty pri hmotnostnom pomere extrakčného činidla a použitej suroviny=10



Dosiahnuté výsledky potvrdili možnosť extrakcie frakcie vákuového zvyšku z RHC ako reparačnej metódy pre odstránenie nežiaducich kontaminantov ako je síra, dusík, organické zlúčeniny kovov a asfaltény

Ako optimálne podmienky sa ukázala extrakčná teplota 160°C a hmotnostný pomer rozpúšťadla k vákuovému zvyšku 10. Pri uvedených podmienka je možné zredukovať obsah síry na cca 800 ppm, dusíka 230 ppm, obsah kovov (vanád, nikel) 2,5 ppm, čo dáva predpoklad využitia frakcie na následné spracovanie v procesoch hydrokrakovania alebo fluidného katalytického kraku

Z takto získaných výsledkov je evidentné, že vákuový zvyšok z RHC po rozpúšťadlovom odasfaltnení stráca tie najmenej žiaduce zložky pre ďalšiu výroby motorových palív – asfaltény a koks. Naproti tomu zvýšený obsah parafínov a živíc v DAO poukazuje na potenciálne možnosti rafinérského a petrochemického využitia deasfaltovaných materiálových prúdov.

Záver:

Vo svete existuje mnoho návrhov, prevažne technologických (zníženie teplôt, konverzie, pridávanie LCO, CLO z FCC, aditivácia špeciálnymi chemikáliami a pod.) a strojno-technických (úprava zostavieb a pod.), ako zabezpečiť zníženie miery koksovania na hydrokrakovacích jednotkách vákuových zvyškov.

V tomto článku je navrhovaná implementácia rozpúšťadlového odasfaltovania vákuového zvyšku v troch uvažovaných alternatívach. Ďalšie rozpracovanie navrhovaného riešenia si však vyžiada kooperáciu s licenzormi existujúcej technológie RHC, ako aj navrhovaného SDA (ROSE proces).

Podobné riešenia na intenzifikáciu procesov zameraných na zhodnotenie vákuových zvyškov sú odporúčané aj patentovej literatúre [4], ktoré boli prvotnou inšpiráciou k laboratórnym pokusom v Slovnaft VÚRUP, a.s..

Literatúra

- [1] Ricci P., Montanari R., Sartori R., Rosi S., - Snamprogetti –Italy and Panariti N., Debianco A., - EniTecnologie – Italy: Better Economics and Lower Environmental Impact – Key Features on Eni Slurry Technology, 1st Russia & CIS Bottom of the Barrel Technology Conference & Exhibition, Moscow – 18 and 19 April 2005, BBTC 2005.
- [2] C. W. Selwidge and C.H. Watkins, Demetallizing vacuum residues, in Encyclopedia of Chemical processing and Design, J.J. McKetta and W.A. Cunningham Eds., 14, p.321, Marcel Dekker Inc, New York, 1982.
- [3] Jean-Francois LE PAGE, Sami G. CHSTILA, Michel DAVIDSON (Institut Francais du Pétrole): Resid and Heavy Oil processing, Éditions Technip, 27 Rue Ginoux 75737 Paris Cedex 15, pp .16-38.
- [4] <http://www.freshpatents.com/Effective-integration-of-solvent-deasphalting-and-ebullated-bed-processing-dt20040826ptan20040163996.php>