

Anna Bartyzel
Instytut Nafty i Gazu, Kraków

Badania laboratoryjne procesów ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Wstęp

Destylaty próżniowe wykorzystywane do produkcji olejów bazowych otrzymywane są w wyniku destylacji pod obniżonym ciśnieniem pozostałości z destylacji atmosferycznej ropy naftowej. Stanowią one mieszaninę węglowodorów o temperaturze wrzenia powyżej 350°C. Węglowodory te różnią się strukturą, stopniem nasycenia i masą cząsteczkową; mogą również zawierać w cząsteczce atomy siarki, azotu i tlenu. W celu zmiany składu grupowego destylatów próżniowych – tj. obniżenia zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, żywic oraz związków heterocyklicznych – poddaje się je procesowi selektywnej rafinacji rozpusz-

czalnikowej. W metodzie ekstrakcji wykorzystywana jest różna rozpuszczalność węglowodorów w rozpuszczalnikach organicznych; kluczowe znaczenie w tym procesie odgrywa stosunek masowy rozpuszczalnika do rafinowanego surowca oraz temperatura prowadzenia procesu. W klasycznym bloku olejowym rafinerii naftowej produkującym oleje bazowe procesy ekstrakcji realizowane są w przeciwprądowej wieży rafinacyjnej, wyposażonej w półki typu kaskadowego, kołpakowego, zaworowego, z wirującymi dyskami lub wypełnionej pierścieniami Białeckiego, Raschiga albo pakietami z wypełnieniem komórkowym [1, 4].

Procesy ciągłej ekstrakcji rozpuszczalnikowej

Dobór odpowiedniego rozpuszczalnika organicznego oraz parametrów technologicznych prowadzenia procesu ciągłej ekstrakcji pozwala rozdzielić frakcję próżniową na dwie fazy ciekłe: rafinat i ekstrakt.

W rafinacie pozostają węglowodory gwarantujące wysoką jakość olejów bazowych – są to węglowodory parafinowe, izoparafinowe, naftenowe oraz jednopierścieniowe węglowodory aromatyczne z długimi podstawnikami alkilowymi, natomiast do ekstraktu przechodzą wysoko skondensowane węglowodory aromatyczne, związki heterocykliczne i żywice.

Stosowane w procesach ekstrakcji rozpuszczalniki organiczne powinny charakteryzować się:

- wysoką selektywnością, która gwarantuje łatwe rozpuszczanie węglowodorów aromatycznych oraz wielopierścieniowych związków aromatycznych i żywic

o niskim wskaźniku lepkości, przy jednoczesnej słabej rozpuszczalności węglowodorów parafinowych i naftenowych o wysokim wskaźniku lepkości,

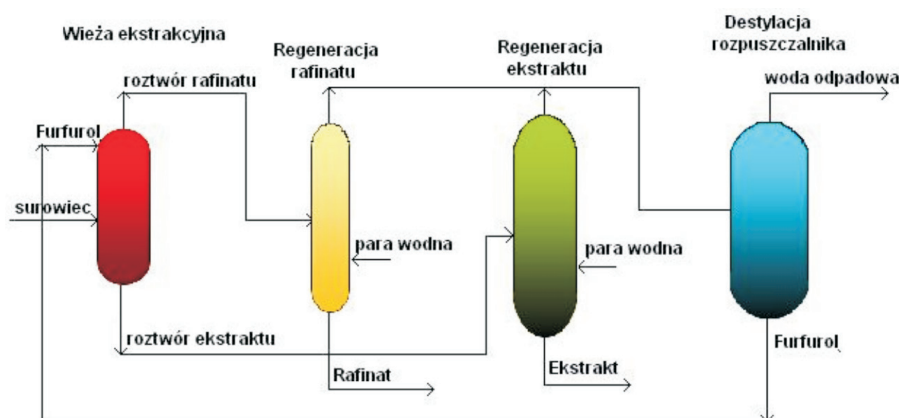
- dobrą rozpuszczalnością składników obniżających jakość oleju bazowego, skutkującą niskim stosunkiem rozpuszczalnika do rafinowanego surowca,
- dobrą stabilnością termooksydacyjną,
- wysoką gęstością, pozwalającą na łatwy rozdział faz rafinatu i ekstraktu,
- niską temperaturą wrzenia, aby obniżyć koszty oddestylowania rozpuszczalnika z roztworów rafinatów i ekstraktów,
- brakiem działania korodującego na elementy instalacji,
- brakiem toksyczności lub możliwie niską jej wartością,
- dostępnością i niską ceną.

Najpopularniejszymi rozpuszczalnikami organicz-

mi stosowanymi do rafinacji destylatów próżniowych w przemysłowych procesach ekstrakcji są: furfuroł, N-metylopirolidon (NMP) i fenol.

Procesy z zastosowaniem furfurołu są obecnie najbardziej rozpowszechnionymi metodami rafinacji destylatów próżniowych. Ze względu na wady tego rozpuszczalnika, który ulega procesom utleniania i polimeryzacji oraz tworzy azeotrop z wodą, procesy ekstrakcyjne z zastosowaniem furfurołu tracą swoją dominującą pozycję na korzyść procesów ekstrakcji N-metylopirolidonom. NMP charakteryzuje się dobrą selektywnością, niską lepkością, niską toksycznością oraz lepszymi właściwościami demulgującymi niż furfuroł, natomiast jego wadami są wysoka temperatura wrzenia oraz cena.

Na rysunku 1 przedstawiono schemat ideowy instalacji do rafinacji olejów bazowych z wykorzystaniem furfurołu.



Rys. 1. Schemat ideowy instalacji przemysłowej do rafinacji furfurolem destylatów próżniowych

Do wieży ekstrakcyjnej destylat próżniowy podawany jest w przeciwnym kierunku do rozpuszczalnika. Jeżeli gęstość rozpuszczalnika jest większa niż rafinowanego produktu, rozpuszczalnik wprowadzany jest w górnej części wieży ekstrakcyjnej, a surowiec od dołu, natomiast w przypadku

gdy surowiec ma wyższą gęstość niż rozpuszczalnik – podawanie strumieni odbywa się w układzie odwrotnym. W wieży zachodzą procesy selektywnego rozpuszczania składników destylatu w ekstrahencie i ekstrahentu w powstającym rafinacie; następuje też rozdział faz na roztwory rafinatu i ekstraktu oraz wzajemne przesuwanie się tych strumieni w odwrotnych kierunkach, związane z różnicą gęstości obu faz ciekłych. W czasie tego przemieszczania się faz, z fazy rafinatu następuje wymywanie substancji obniżających jakość oleju bazowego oraz przechodzenie ich do fazy ekstraktu.

Temperatura procesu jest zależna wprost proporcjonalnie od lepkości surowca – im wyższa lepkość tym wyższa temperatura. Różnica temperatur pomiędzy dołem a górą wieży wynosi od 20°C do 50°C. Przeważnie temperatura góry wieży ustalana jest od 105°C do 150°C i musi być niższa

o 10÷15°C od temperatury krytycznej układu surowiec-rozpuszczalnik. Za temperaturę krytyczną uznaje się taką temperaturę, w której powstaje układ jednofazowy, a więc następuje całkowite zmieszanie rozpuszczalnika z surowcem. Stosunek rafinacji dla lekkich frakcji próżniowych wynosi od 2:1, a w przypadku destylatów ciężkich dochodzi nawet do 4,5:1 [2].

W latach 70. XX wieku koncerny ExxonMobil i Texaco opatentowały procesy ekstrakcyjne wykorzystujące nowy rozpuszczalnik – N-metylopirolidon [3]. Procesy: *Exol N extraction process* (ExxonMobil) i *Texaco MP refining process* zostały wdrożone do praktyki przemysłowej; obecnie na całym świecie pracuje około 115 instalacji do ekstrakcji NMP, bazujących na rozwiązaniach zawartych w tych patentach [3].

Badania laboratoryjne

Celem badań laboratoryjnych procesów ekstrakcji ciągłej było wytworzenie rafinatów przy wykorzystaniu takich rozpuszczalników jak furfuroł i NMP oraz porównanie efektywności procesów rafinacji i ich wpływu na właściwości uzyskanych rafinatów. Parametry techno-

logiczne zastosowane w procesie ekstrakcji furfurolem frakcji próżniowych A i B były zbliżone do parametrów przemysłowych, natomiast procesy rafinacji NMP wykonano przy różnych stosunkach rozpuszczalnika do surowca.

Stanowisko do badań

W badaniach laboratoryjnych wykorzystano stanowisko technologiczne umożliwiające prowadzenie procesów ra-

finacji ciągłej, symulujące proces przemysłowy stosowany na bloku olejowym w rafinerii nafty. Kolumna laboratoryj-

na do rafinacji wypełniona była szklanymi pierścieniami Raschiga. Sprawność kolumny ekstrakcyjnej odpowiadała siedmiu teoretycznym stopniom ekstrakcji.

Segmenty kolumny ogrzewano elektrycznie. Furfurol lub NMP podawano na szczyt, a surowiec – na dół kolum-

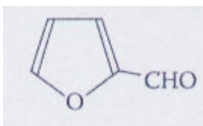
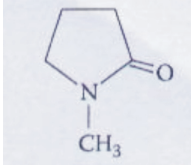
ny, za pomocą dozującej, laboratoryjnej pompy nurnikowej. Ze szczytu kolumny odbierano roztwór rafinatu, a z dołu kolumny – roztwór ekstraktu. W celu oddestylowania rozpuszczalników z roztworów rafinatów przeprowadzono proces destylacji ze strippingiem przegrzaną parą wodną.

Rozpuszczalniki organiczne stosowane w badaniach laboratoryjnych

W badaniach laboratoryjnych procesów ekstrakcji ciągłej destylatów próżniowych wykorzystano dwa rozpuszczalniki organiczne: furfurol i N-metylopirolidon, których właściwości fizykochemiczne przedstawiono w tabelicy 1.

Bazując na danych uzyskanych we wcześniejszych badaniach procesów ekstrakcji NMP oraz doniesieniach literaturowych, założono wykonanie procesów ekstrakcji przy 1-procentowym (*m/m*) zawadnieniu NMP, co powinno skutkować podniesieniem selektywności tego rozpuszczalnika.

Tabela 1. Właściwości fizykochemiczne rozpuszczalników organicznych zastosowanych w laboratoryjnych procesach ekstrakcji [3, 4]

Właściwości	Furfurol	NMP
Wzór chemiczny		
Masa cząsteczkowa	96,1	99,1
Temperatura wrzenia [°C]	161,7	202,0
Temperatura topnienia [°C]	-38,7	-23,0
Temperatura zapłonu [°C]	56	90
Gęstość d_4^{25}	1,15	1,03
Współczynnik załamania światła	1,5261	1,4684
Lepkość dynamiczna w temp. 140°C [cP]	0,95	1,02

Surowce do badań

Surowcami do badań były dwa destylaty próżniowe: frakcja lekka – A i frakcja ciężka – B z ropy rurociągowej,

stosowane w procesach przemysłowych do produkcji krajowych olejów bazowych.

Tabela 2. Właściwości destylatów próżniowych

Surowce	Metody badań	Destylaty próżniowe	
		frakcja lekka – A	frakcja ciężka – B
Właściwości:			
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	PN-EN ISO 12185:02	0,9024	0,9320
Lepkość kinem. w temp. 40°C [mm ² /s]	PN-EN ISO 3104:04	38,93	-
Lepkość kinem. w temp. 100°C [mm ² /s]	PN-EN ISO 3104:04	5,695	18,58
Wskaźnik lepkości	PN-ISO 2909:09	79	-
Współczynnik załamania światła – n_D^{20}	PN-C-04952:81	1,5059	1,5213
Zawartość siarki [% (<i>m/m</i>)]	PN-EN ISO 8754:07	1,38	1,84
Pozostałość po koksowaniu [% (<i>m/m</i>)]	PN-EN ISO 10370:99	0,04	1,58
Barwa	PN-C-04034:80	5,0	D 8,0
Skład grupowy [% (<i>m/m</i>)]			
– parafino-nafteny		48,2	28,5
– aromaty o $n_D^{20} < 1,53$		20,4	26,7
– aromaty o n_D^{20} w zakresie 1,53÷1,55	PN-C-04025:72	5,6	10,0
– aromaty o n_D^{20} w zakresie 1,55÷1,59		9,2	14,2
– aromaty o $n_D^{20} > 1,59$		7,6	5,2
– żywice		8,8	15,2

W tabelicy 2 przedstawiono właściwości surowców stosowanych do procesów rafinacji, a w tabelicy 3 – temperatury krytyczne, oznaczone doświadczalnie dla badanych frakcji próżniowych.

W przebadanym zakresie dla obu frakcji próżniowych zaobserwowano wzrost temperatury krytycznej układów NMP-destylat, związany z zawodnieniem rozpuszczalnika oraz jego większą ilością w stosunku do surowca.

Tablica 3. Temperatury krytyczne dla wytypowanych stosunków furfurołu lub NMP do surowca

Stosunek masowy rozpuszczalnika do surowca	Temperatura krytyczna [°C]		
	Furfurol	N-metylopirolidon	N-metylopirolidon + 1% H ₂ O
Frakcja A			
2,5:1	-	-	98
2,8:1	128	100	101
Frakcja B			
2,5:1	-	-	109
3,3:1	132	110	111

Proces rafinacji furfurolem oraz NMP frakcji próżniowych A i B

Podczas badań laboratoryjnych wykonano serię procesów rafinacji z wykorzystaniem furfurołu i NMP. Temperatury pracy kolumny dobrano uwzględniając temperatury krytyczne oznaczone dla układu rozpuszczalnik-surowiec. Wszystkie testy prowadzone były przy łącznym obciążeniu kolumny 3 kg/h strumieniami procesowymi.

W tabelicy 4 przedstawiono parametry technologiczne zastosowane w procesach rafinacji rozpuszczalnikowej frakcji A i B.

W tabelicach 5 i 6 podano właściwości rafinatów wytworzonych laboratoryjnie z frakcji A i B przy użyciu furfurołu oraz NMP.

Tablica 4. Parametry technologiczne stosowane w laboratoryjnych procesach rafinacji

Rozpuszczalnik	Furfurol	NMP + 1% H ₂ O
Frakcja A		
Stosunek rozpuszczalnika do surowca	2,8:1	2,8:1 i 2,5:1
Temperatura dołu kolumny [°C]	67	65
Temperatura góry kolumny [°C]	111÷112	80
Obciążenie kolumny surowcem i rozpuszczalnikiem [kg/h]	3	3
Frakcja B		
Stosunek rozpuszczalnika do surowca	3,3:1	3,3:1 i 2,5:1
Temperatura dołu kolumny [°C]	77	80
Temperatura góry kolumny [°C]	115÷116	95
Obciążenie kolumny surowcem i rozpuszczalnikiem [kg/h]	3	3

Tablica 5. Właściwości rafinatów wytworzonych z frakcji A

	Rafinaty		
Warunki rafinacji:			
– rozpuszczalnik	furfurol	NMP + 1% H ₂ O	NMP + 1% H ₂ O
– stosunek furfurołu do wsadu	2,8:1	2,8:1	2,5:1
– temperatura góra/dół kolumny [°C]	111÷112/67	80/65	80/65
– obciążenie kolumny [kg/h]	3	3	3
– wydajność rafinatu przypadająca na surowiec [% (m/m)]	61,9	47,9	51,6

cd. Tablica 5.

	Metody badań	Frakcja A	Rafinaty		
Właściwości:					
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	PN-EN ISO 12185:02	0,9024	0,8618	0,8549	0,8565
Lepkość kinematyczna w temp. 40°C [mm ² /s]	PN-EN ISO 3104:04	38,93	25,23	24,90	25,07
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm ² /s]	PN-EN ISO 3104:04	5,695	4,881	4,860	4,868
Wskaźnik lepkości	PN-ISO 2909:09	79	117	119	118
Współczynnik załamania światła – n _D ²⁰	PN-C-04952:81	1,5059	1,4786	1,4746	1,4749
Zawartość siarki [% (m/m)]	PN-EN ISO 8754:07	1,38	0,51	0,36	0,39
Barwa	PN-C-04034:80	5,0	2,0	L 1,0	1,5
Pozostałość po koksowaniu [% (m/m)]	PN-EN ISO 10370:99	0,04	0,02	0,01	0,01
Skład grupowy [% (m/m)]:					
– parafino-nafteny	PN-C-04025:72	48,2	73,3	84,2	79,3
– aromaty o n _D ²⁰ < 1,53		20,4	23,7	14,0	18,3
– aromaty o n _D ²⁰ w zakresie 1,53÷1,55		5,6	-	-	-
– aromaty o n _D ²⁰ w zakresie 1,55÷1,59		9,2	-	-	-
– aromaty o n _D ²⁰ > 1,59		7,6	-	-	-
– żywice		8,8	2,4	1,7	2,0

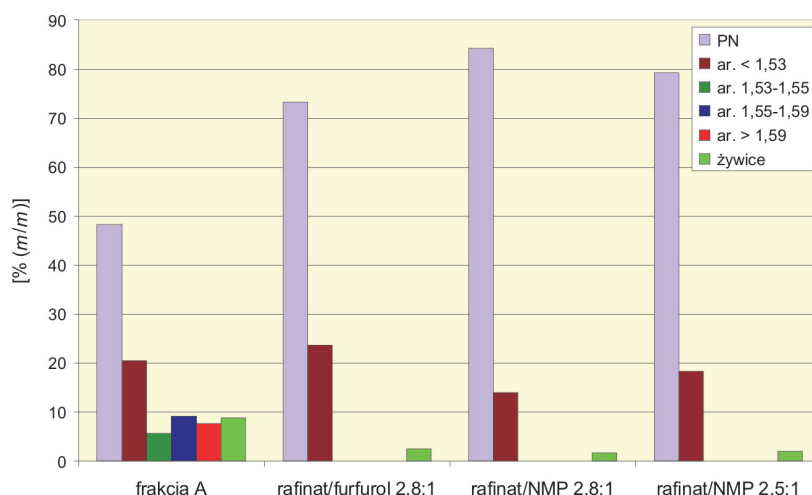
Tablica 6. Właściwości rafinatów wytworzonych z frakcji B

	Metody badań	Frakcja B	Rafinaty		
Warunki rafinacji:					
– rozpuszczalnik			furfurol	NMP + 1% H ₂ O	NMP + 1% H ₂ O
– stosunek furfurołu do wsadu			3,3:1	3,3:1	2,5:1
– temperatura góra/dół kolumny [°C]			115÷116/77	95/80	95/80
– obciążenie kolumny [kg/h]			3	3	3
– wydajność rafinatu przypadająca na surowiec [% (m/m)]			55,4	39,9	43,1
Właściwości:					
Gęstość w temperaturze 20°C [g/cm ³]	PN-EN ISO 12185:02	0,9320	0,8846	0,8738	0,8753
Lepkość kinematyczna w temp. 100°C [mm ² /s]	PN-EN ISO 3104:04	18,58	12,12	11,92	12,11
Współczynnik załamania światła – n _D ²⁰	PN-C-04952:81	1,5213	1,4907	1,4843	1,4853
Zawartość siarki [% (m/m)]	PN-EN ISO 8754:07	1,84	0,94	0,66	0,70
Barwa	PN-C-04-34:80	D 8,0	4,0	3,0	4,0
Pozostałość po koksowaniu [% (m/m)]	PN-EN ISO 10370:99	1,58	0,13	0,06	0,09
Skład grupowy [% (m/m)]:					
– parafino-nafteny	PN-C-04025:72	28,5	52,3	60,1	53,7
– aromaty o n _D ²⁰ < 1,53		26,7	42,6	35,4	41,2
– aromaty o n _D ²⁰ w zakresie 1,53÷1,55		10,0	-	-	-
– aromaty o n _D ²⁰ w zakresie 1,55÷1,59		14,2	-	-	-
– aromaty o n _D ²⁰ > 1,59		5,2	-	-	-
– żywice		15,2	5,0	3,8	4,1

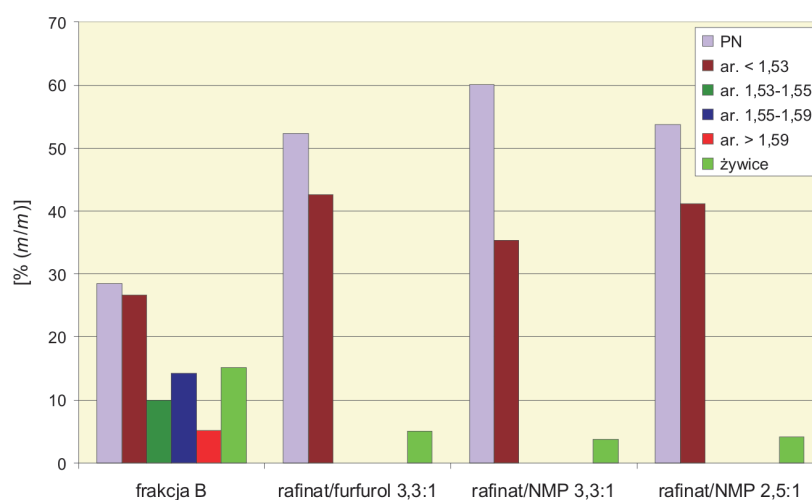
Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono składy grupowe surowców oraz wytworzonych laboratoryjnie rafinatów, co ułatwia porównanie wpływu stosowanych rozpusz-

czalników i parametrów technologicznych na obniżenie zawartości wielopierścieniowych węglowodorów aromatycznych, żywic oraz związków heterocyklicznych.

Charakterystyka jakościowa rafinatów wytworzonych z procesu ekstrakcji NMP jest lepsza niż uzyskana dla rafinatów furfurolowych. W składach grupowych obserwuje się wyższy udział węglowodorów parafinowych oraz niższą zawartość węglowodorów aromatycznych o współczynniku załamania światła $n_D^{20} < 1,53$, a także niższą zawartość żywic. Niski poziom siarki wskazuje na efektywniejsze usunięcie związków heterocyklicznych. Inne właściwości, takie jak: niższa lepkość kinematyczna, barwa, współczynnik załamania światła, pozostałość po koksowaniu i wyższy wskaźnik lepkości (dla rafinatu z frakcji A) – potwierdzają lepszą selektywność i rozpuszczalność NMP. Wyniki te dotyczą zarówno procesów rafinacji lekkiego, jak i ciężkiego destylatu próżniowego, który jest znacznie trudniejszym surowcem do przerobu na kolumnie ekstrakcyjnej. Jedyną niekorzystną tendencją jest niższa wydajność rafinatów z procesu ekstrakcji NMP w porównaniu do wydajności rafinatów furfurolowych. Ze względu na dobrą charakterystykę jakościową rafinatów z procesu rafinacji NMP, istnieje możliwość obniżenia stosunków rafinacji, co pozwoli na podniesienie wydajności rafinatu – jednak nie na tyle, aby osiągnąć poziom wydajności uzyskiwany w procesach ekstrakcji furfuolem.



Rys. 2. Składy grupowe surowca i rafinatów laboratoryjnych



Rys. 3. Składy grupowe surowca i rafinatów laboratoryjnych

Podsumowanie

Przeprowadzenie testów technologicznych w skali laboratoryjnej pozwoliło ocenić wpływ zastosowania NMP na właściwości rafinatów wytworzonych z destylatów próżniowych z ropy rurociągowej. Uzyskane wyniki badań

wskazują na bardzo dobrą selektywność oraz rozpuszczalność NMP i potwierdzają możliwość wykorzystania go jako rozpuszczalnika w przemysłowych procesach rafinacji, na blokach olejowych w krajowych rafineriach ropy naftowej.

Artykuł nadesłano do Redakcji 12.02.2011 r. Zatwierdzono do druku 29.06.2011 r.

Recenzent: dr Michał Krasodomski, prof. INiG

Literatura

- [1] Bushnell J.D., Fiocco R.J.: *Hydrocarbon Processing*. Nr 5, s. 119–123, 1980.
- [2] Gary J.H., Handwerk G.E.: *Petroleum Refining. Technology and Economics*, Marcel Dekker, Inc., s. 287–302, 2001.
- [3] Lynch T.R.: *Process Chemistry of Lubricant Base Stocks*. Taylor & Francis Group, LLC, s. 141–168, 2008.
- [4] Sequeira A.: *Lubricant Base Oil and Wax Processing*. 1994, Marcel Dekker, Inc., s. 81–118.



Mgr inż. Anna BARTYZEL – starszy specjalista badawczo-techniczny w Zakładzie Olejów, Środków Smarowych i Asfaltów Instytutu Nafty i Gazu. Brała udział w pracach badawczych dotyczących opracowywania technologii produkcji olejów bazowych oraz plastyfikatorów do kauczuków i gumy.