

Ylikriittiset uuttoprosessit asfalteenien poistossa öljynjalostuksessa.

Kandidaatintyö

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

Kemiantekniikan kandidaatintyö

22.03.2023

Aleksi Karjalainen

Tarkastajat: Professori Tuomo Sainio

Filosofian tohtori Kirsi Salorinne

TIIVISTELMÄ

Lappeenrannan-Lahden teknillinen yliopisto LUT

LUT School of Engineering Science

Kemiantekniikka

Aleksi Karjalainen

Ylikriittiset uuttoprosessit asfalteenien poistossa öljynjalostuksessa

Kandidaatintyö

2023

36 Sivua, 14 kuvaa, 7 taulukkoa, 0 liitettä.

Tarkastajat: Professori Tuomo Sainio ja Filosofian tohtori Kirsi Salorinne

Hakusanat: ylikriittinen uutto, SDA, raakaöljy, asfalteeni, liuotin, uutto, DAO, DOA,

Työssä tarkasteltiin uuttoprosessien tehostamista öljynjalostusteollisuudessa. Työssä keskityttiin Solvent De-asphalter yksikköön, joka on uuttoon perustuva asfalteenin poistoyksikkö. Tutkittavia asioita oli uuttoon liittyvien parametrien ja teknologioiden tutkiminen.

Asfalteenit ovat raakaöljyn liukoisuusluokka, jotka käsittävät raakaöljyn raskaimmat polyaromaattiset hiilivety-yhdisteet. Näihin yhdisteisiin on sitoutunut raskasmetalleja, kuten nikkeliä ja vanadiinia. Asfalteenin erottaminen pohjaöljystä on tärkeää, koska asfalteenit aiheuttavat tuotantoyksiköiden likaantumista, heikentää öljynjalostustuotteiden laatua ja asfalteenin sisältämät metallit toimivat katalyyttimyrrykinä.

Työssä selvitettiin erilaisten liuottimien käyttämistä deasfaltointiprosessissa ja niiden vaikutusta deasfaltointiyksikön toimintaan. Yleisesti liuottimena on käytetty kevyitä alkaani hiilivetyjä C3-C5, mutta kirjallisuuskatsauksessa pyrittiin myös tarkastelemaan raskaampien ja useampien alkaanisten liuottimien käyttämistä liuottimena deasfaltointiprosessissa.

Nykyaikaisissa kaupallisissa asfalteenin poistoyksiköissä hyödynnetään ylikriittisiä olosuhteita liuottimen suhteen, jolloin liuottimen erottaminen jakeista onnistuu ilman faasimuutosta. Kaupallisten asfalteenin poistoyksiköiden ero valmistajien välillä liittyy eri ominaisuuksien tehostamiseen kuten esimerkiksi liuotin:syöttö -suhteen minimoimiseen tai prosessiparametrien joustavaan käyttöön.

Uusimpien tutkimusten perusteella on mahdollista jatkojalostaa asfalteeninpoistoyksikön alitetta edelleen, lisäten raakaöljyn käyttöastetta. Öljynhinnan kallistuessa käyttöasteen maksimointi on tehokas tapa luoda säästöä ja vähentää jätevirtoja.

Sisällysluettelo

1 Johdanto	4
2 Raakaöljyt öljynjalostuksessa	5
2.1 Yleistä	5
2.2 Asfalteeni	8
2.3 Asfalteeninpoistoprosessi	11
2.3.1 Ei-kriittinen liuottimen kierrätys.....	12
2.3.2 Ylikriittisessä olosuhteissa toimiva SDA-yksikkö.....	13
3 Asfalteeninpoistoprosessin parametrit	15
3.1 Operointilämpötila	15
3.2 Liuotin:syöttö -suhde	16
3.3 Paine.....	17
4 Asfalteenin erotteluun soveltuvat liuottimet.....	17
4.1 Kevyemmät liuottimet SDA-yksikössä.....	18
4.2 Raskaammat liuottimet SDA-yksikössä	19
4.3 Usean liuottimen yhdistelmät	21
5 Nykyisiä teollisuusmittakaavan asfalteeninpoistoprosesseja.....	25
5.1 ROSE-yksikkö	25
5.2 UOP DEMEX	26
5.3 IFP/Axens SOLVAHL.....	28
5.4 Foster Wheeler, Low-energy Deasphalter, LEDA.....	28
5.5 Kaupallisten SDA-yksiköiden vertailu	30
6 Uudet mahdolliset parannukset SDA-prosesseihin.....	32
6.1 Ylikriittinen metanoli krakkaus	32
7 Yhteenveto	36

SYMBOLI- JA LYHENNELUETTELO

Lyhenteet

SDA	Solvent de-asphalter, asfalteeninerotusyksikkö
DAO	De-asphalted oil, Asfalteeniton öljy
VR	Vacuum residue, vakuumitislauksen alite
DOA	De-oiled asphaltenes, Öljytön asfalteeni
LFO	Light fuel oil, kevyt polttoöljy
HFO	Heavy fuel oil, raskas polttoöljy
LEDA	Low-energy solvent deasphalter, vähäenerginen asfalteeninpoistoyksikkö
FW	Foster Wheeler
ROSE	Residue Oil Supercritical Extraction, Aliteen (öljyn) ylikriittinen uutto
VGO	Vacuum gas oil, Vakuumi kaasuöljy
AGO	Automotive gas oil, Diesel
Sc	Supercritical, ylikriittinen
ScH ₂ O	Ylikriittinen vesi
ScMeOH	Supercritical methanol, ylikriittinen metanoli
ScMeOH-FA	Supercritical methanol formatic acid, ylikriittinen metanoli-muurahaishappo
FA	Formatic acid, muurahaishappo eli metaanihappo

1 Johdanto

Ilmastonmuutoksen ehkäisemiseksi Euroopan Unioni on asettanut tavoitteeksi vähentää kasvihuonepäästöjä 2030 vuoteen mennessä vähintään 40 prosenttia vuoden 1990 päästötasosta. Kasvihuonepäästöjä pystytään laskemaan tehostamalla tuotantoa tai vaihtamalla prosesseihin ympäristöystävällisempää teknologiaa.

Raakaöljyn käyttöastetta pystytään parantamaan ottamalla käyttöön uusimpia teknologioita. Raakaöljyn raskaammat jakeet sisältävät paljon epäpuhtauksia, joista tulee päästä eroon jatkojalostamista varten. Yksi epäpuhtauksista on asfalteenijae, joka aiheuttaa putkien tukkeutumista ja sisältää raakaöljyn epäpuhtauksia kuten raskasmetalleja. Asfalteenien poistaminen tai vähentäminen mahdollistaa raakaöljyn raskaampien komponenttien jatkojalostamisen jalommiksi öljynjalostustuotteiksi, jolloin suurempi osa raakaöljystä pystytään hyödyntämään.

Tässä kirjallisuusselvityksessä tarkastellaan tämän hetken uusimpia asfalteeninpoistoyksiköitä ja selvitetään millä tavoilla pystytään tehostamaan asfalteenin poistoa pohjaöljyjakeesta. Asfalteeninpoistoyksikön tarkoitus on poistaa pohjaöljystä jatkojalostuksen kannalta haitallisia komponentteja, kuten vanadiinia, nikkeliä, rikki-, typpi- ja happiyhdisteitä. Kirjallisuusselvityksen tavoitteena on kartoittaa uusimman tiedon mukaiset ratkaisut asfalteeninpoistoyksikön tehostamiseksi.

2 Raakaöljyt öljynjalostuksessa

Tässä kappaleessa käsitellään raakaöljyn jalostusta yleisellä tasolla ja tutustutaan raakaöljyn komponentteihin ja rakenteeseen. Kappaleessa myös esitellään tunnetuimmat kaupalliset asfalteeninpoistoyksiköt.

2.1 Yleistä

Raakaöljy on käsittelemätöntä fossiilista öljyä, josta voidaan jalostaa erilaisia hiilivetytuotteita. Fossiilinen raakaöljy koostuu useista eri hiilivedyistä, jotka ovat erottelemattomana samassa faasissa. Raakaöljyssä on lisäksi erottelemattomana myös erilaisia metalleja kuten vanadium ja nikkeli ja muita epäpuhtauksia, kuten muun muassa erilaiset rikki-, typpi- ja happiyhdisteet. Raakaöljyn metalleista merkittävä osa on sitoutuneena asfalteeniin. Tässä kirjallisuuskatsauksessa ei keskitytä yksittäiseen raakaöljyyn, sillä raakaöljyn laatu vaihtelee porauspaikoittain ja jokaisella jalostamolla syötöt ovat erilaisia. Taulukossa 1 on eri porauspaikkojen raakaöljyn koostumukset. [1]

Taulukko 1. Raakaöljyn koostumus eri porauspaikoissa [1].

	Murban	Arabian Light	Kuwait	Buzurgan	Boscan
Position on crude (% wt)	90–100	79–100	72–100	48–100	22–100
Yield on crude (% wt)	10	21	28	52	78
Specific gravity d_4^{15}	0.982	1.003	1.021	1.051	1.037
Viscosity at 100°C (mm ² /s)	195	345	1105	3355	5250
Sulfur (% wt)	3.03	4.05	5.35	6.20	5.90
Nickel (ppm mass)	17	19	33	76	133
Vanadium (ppm mass)	26	61	87	233	1264
Nitrogen (ppm mass)	3200	2900	3850	4500	7900
Conradson carbon (% wt)	12.9	16.4	15.4	22.5	18.0
Asphaltenes (% wt)	1.2	4.2	5.2	18.4	15.3

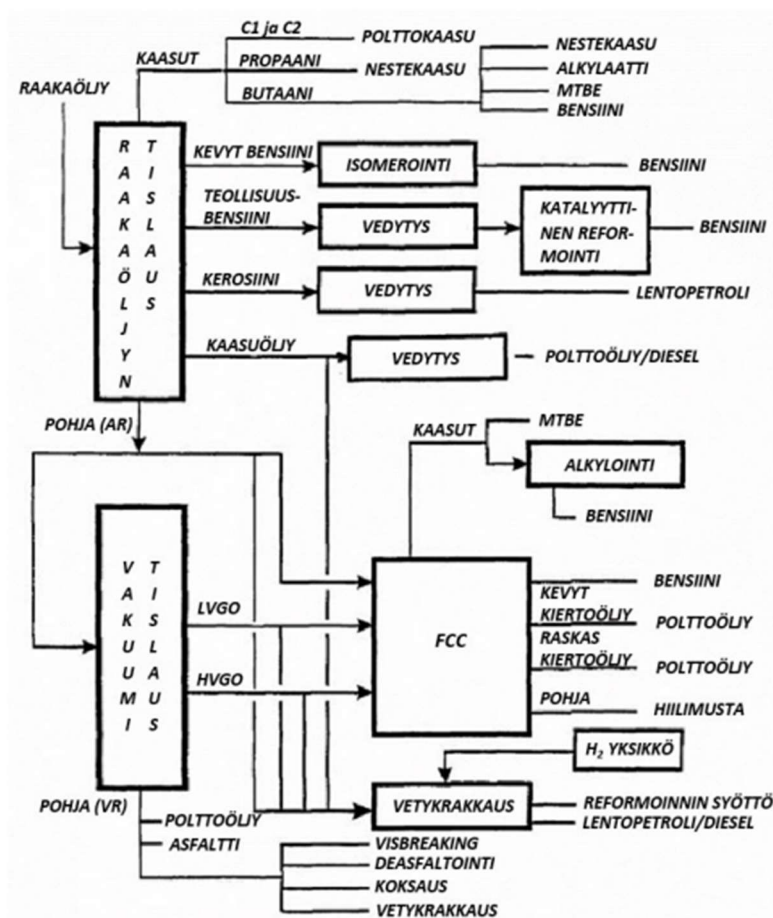
Taulukosta 1 huomataan, että eri öljyalaaduilla on erilaiset pitoisuudet esimerkiksi rikki-, metalli- ja asfalteenipitoisuuksissa. Boscan raakaöljy on huomattavasti kontaminoidumpaa raakaöljyä, kuin Murban. Raakaöljyn porauspaikalla on siis huomattava vaikutus, sillä Boscan vaatii huomattavasti enemmän raakaöljyä puhdistavia prosesseja, jotta siitä saataisiin saman verran jalostustuotteita kuin Murbanista.

Korkealaatuiset polttoaineet, kuten maakaasu, bensiini, kerosiini ja diesel tuotetaan tislaamalla ja prosessoimalla raakaöljyä. Raakaöljyn ilmanpainetislauksessa tuottaa kaasuöljyä 9-14 massa-% ja tislattua öljyä 25-35 massa-% tislauskolonnin ylitteessä ja alitetta syntyy 35-65 massa-%, riippuen syötettävän raakaöljyn koostumuksesta. Alite ajetaan vakuumitislaukseen, jossa muodostuu ylitteenä vakuumikaasuja 25-40% raakaöljyn syötöstä ja alitetta 10-25% raakaöljyn syötöstä. Vakuumitislauksen alite sisältää öljyn asfalteenit, mukaan lukien suuren osan raskaista metalleista, rikistä ja tpeystä. Alitteella on suuri viskositeetti, eikä se sovellu sellaisenaan liikennepolttoaineeksi. Raskaalla jakeella on korkea hiilivetytitoisuus (50-80 massa-%) ja siitä pystytään valmistamaan korkealaatuisia polttoaineita epäpuhtauksien erotuksen ja jatkoprosessoinnin jälkeen. [2]

Raakaöljy voi olla hapanta, jolloin korrosio tulee ottaa huomioon. Raakaöljyn hapokkuus johtuu mineraalisuolojen, magneesium, kalsium ja natriumklorodin hydrolysoitumisesta, jolloin syntyy suolahappoa. Joissain tapauksissa raakaöljy on niin hapanta, ettei sitä voida vakuumitislata, koska korkea lämpötila lisää korroosiota ja se voi olla turvallisuuden kannalta vaarallista. Tässä tapauksessa ilmanpainetislauksen alite voidaan kuitenkin hyödyntää SDA yksikön syöttönä. [3]

Happipitoisten lajien naftaleenihappoalaluokkaa kutsutaan nafteenihapoiksi ja termiä nafteenihapoista käytetään yleisesti kuvaamaan karboksyylihappojen (pääasiassa monokarboksyylihappojen) isomeeristä seosta, joka sisältää yhden tai useampia tyydyttyneitä sulatettuja alisyklisiä renkaita. [4]

Kuvassa 1 on yksinkertaistettu esimerkki raakaöljyn jalostusprosesseista ja sen tuotteista. Eri jalostamoilla käytetään erilaisia yksiköitä (prosessiyksiköitä) ja tuotevirtoja riippuen käytettävästä raakaöljystä. Raakaöljy kulkee ensin ilmanpainetislaukseen, josta alite jatkaa vakuumitislaukseen. Molemmista tislauksista pystytään ottamaan hiilijakeet eri kohdista tislauskolonnin jatkokäsittelyyn. Vakuumitislauksen alite pystytään ohjaamaan deasfaltointiyksikköön (SDA). Deasfaltointiyksiköstä tuote jatkaa usein krakkaukseen asfalteenittomana öljynä (DAO). [5]



Kuva 1 Yksinkertaistettu kaavio raakaöljyn jalostusprosessista lopullisiksi tuotteiksi. [5]

Vakuumitislauksen alitetta ei pystytä uudelleen tislamaan, sillä yli 395C asteen jälkeen alkaa öljyssä tapahtumaan lämpökrakkausta. Lämpökrakkaus on korkeassa lämpötilassa tapahtuvaa molekyylien sidosten katkeamista, jolloin suurimolekyyliset hiilivedyt katkeavat pienemmiksi hiilivedyiksi. Tämä rajoittaa raakaöljystä saatavaa erottelua ja tämän takia alitetta pyritään puhdistamaan epäpuhtauksista, jotta alitteen sisältämät hiilivedyt pystytään krakkaamaan kevyemmiksi jakeiksi. Lämpökrakkauksessa muodostuu myös koksia (coke), joka on öljynjalostuksessa muodostuvaa kovaa ainesta, joka ei liukene alkaanisiin hiilivetyihin. Koksia voi kiinnittyä putkien pinnoille ja aiheuttaa tukoksia. [1]

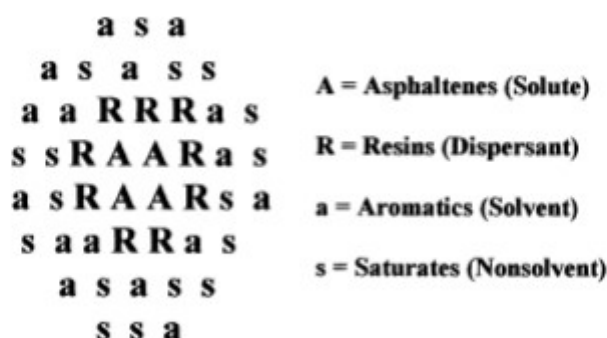
2.2 Asfalteeni

Raakaöljyn raskaimmat ja aromaattisimmat komponentit ovat asfalteenit. Asfalteenit ovat suurikokoisia polyaromaattisia hiilivetyjä, joita ympäröi erilaiset hartsikerrokset. Asfalteenija voi olla pohjaöljyssä suurinakin pitoisuuksina. Asfalteenit ovat pohjaöljyssä kolloidisen partikkelin eli misellin keskuksena täysin dispergoituneena jatkuvaan öljyfaasiin. Misellin keskusosa, asfalteeniosa, koostuu suurimolekyylisestä, haaroittuneesta aromaattisesta rakenteesta, jonka ympärillä on vähemmän aromaattisia komponentteja, hartsikerroksia. Hartsikerrokset voidaan jakaa koviin ja pehmeisiin hartseihin. Kovat hartsit ovat suuremman moolimassansa vuoksi lähempänä misellin keskusosaa. Asfalteenit ja hartsit ovat rakenteellisesti samankaltaisia, mutta asfalteenit ovat aromaattisempia, polaarisempia ja korkeamman moolimassan omaavia kuin hartsit. Asfalteenin aromaattista ydintä ympäröi kolmidimensionaalinen verkkona alkyylisiä ja alisyklisiä hiilivetyjä heteroatomeineen (S, N, O), jotka ovat tasaisesti jakautuneena kaikkialla misellissä. [6]

Asfalteenimolekyyleillä on niiden aromaattisen rakenteen vuoksi hyvin korkea hiili/vety-suhde. Sekä kovat, että pehmeät hartsikerrokset ovat luonteeltaan aromaattisia, mutta niiden hiili/vety-suhde misellissä on pienempi kuin asfalteeniytimen. Hiilivetysuhde misellissä alenee sen ulointa kerrosta kohden siten, että uloimman kerroksen ja jatkuvan öljyfaasin hiilivetysuhde on sama. [6]

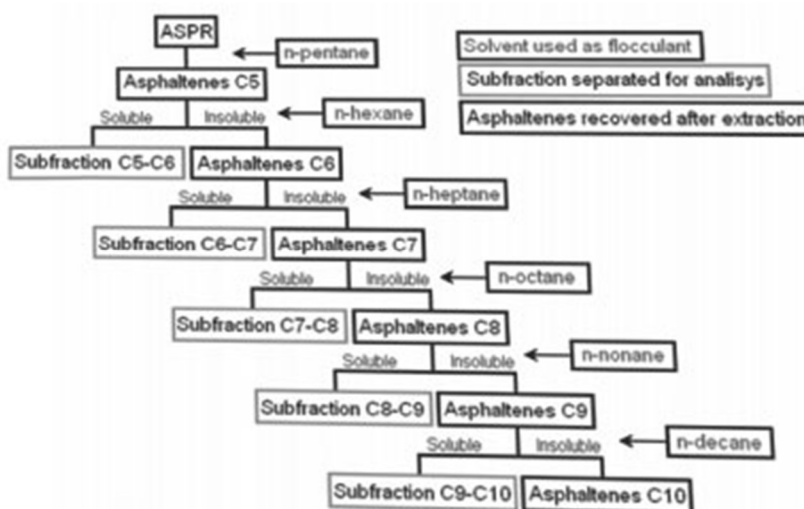
Asfalteenien kolloidisen luonteen vuoksi kussakin tietyssä liuosympäristössä vallitsee tasapaino eri elementtien kesken. Hartseilla ja niiden määrällä on oleellinen vaikutus asfalteenien pysymiseen liuoksessa dispergoituneena eli seoksen stabiilisuuteen. Tähän ominaisuuteen vaikuttaa myös aromaattisuusaste ja heteroatomien osuus hartsissa. [6]

Kuvassa 2 on raakaöljyn rakenteesta esitetty malli, jossa öljyn eri komponentit on ryhmitelty neljään kategoriaan: Asfalteenit (A, asphaltenes), Hartsit (R, resins), aromaattit (a, aromatics) ja tyydyttyneet (s, saturates). Keskellä on asfalteenit, joita ympäröi hartsi. Hartsien ympärillä on aromaattit ja saturaatit. Asfalteenit ovat kiinni toisissaan ja sisältävät muun muassa raskasmetalleja. [7]



Kuva 2 Raakaöljyn fysikaalinen malli. [7]

Asfalteenijakeet voidaan jakaa niiden liukoisuuden mukaan eri jakeisiin, esimerkiksi n-heksaaniin liukenemattomat asfalteenit ovat C6-asfalteenija ja n-heptaaniin C7-asfalteenija ja niin edelleen. Kuvassa 3 on esitelty asfalteeniluokkia ja niiden liukoisuutta eri alkaanisiin liuottimiin. [8]



Kuva 3 Asfalteenien alaluokkien liukoisuus erilaisiin alkaanisiin liuottimiin. [8]

Hartsien ja asfalteenien erottaminen toisistaan perustuu niiden liukoisuuteen polaarittomiin n-parafiineihin. Hartsit ovat liukoisia esim. n-pentaaniin, kun taas asfalteenit eivät ole. Liuottimilla, jotka ovat hyvin polaarisia (esim. nitrobenseeni), asfalteenit ja hartsit ionisoituvat. Asfalteenien saostamiseen käytettyjä liuottimia ovat alhaisen kiehumispisteen omaavat teollisuus bensiinit, eetterit, n-parafiinit ym. näiden kaltaiset liuottimet. Asfalteenit

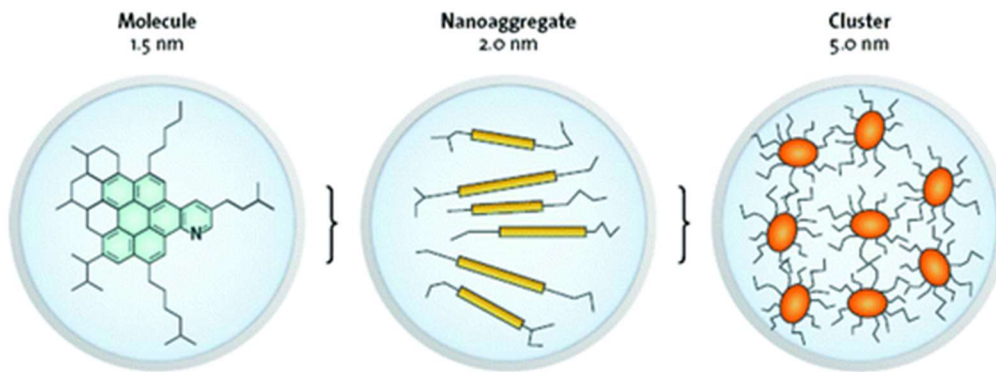
liukenevat esim. kevyisiin aromaatteihin kuten tolueeniin, bentseeniin, pyridiiniin sekä rikkihiileen ja hiilitetrakloridiin. Jos asfalteenien saostamisessa käytetään esim. n-pentaanin tilalla n-heptaania, saadaan tuote, joka on oleellisesti erilainen kuin pentaanilla saatu. Saostunut asfalteenimäärä on riippuvainen pääasiassa liuottimesta, liuottimen ja öljyn suhteesta sekä öljyn koostumuksesta. Liuottimien hiiliatomien lukumäärän kasvaessa käyttäessä n-parafiineja, saostunut asfalteeni määrä pienenee. Parafiinin ja syötön tilavussuhteen kasvaessa asfalteenin saanto kasvaa, kunnes parafiinin ja syötön tilavuussuhde on noin 30, jonka jälkeen tilavuussuhdetta kasvattaessa asfalteenin saanto ei käytännössä muutu. [6]

Asfalteenien saostuminen voidaan McKayn et al. mukaan esittää seuraavalla tavalla: Öljy on tasapainoinen eri komponenttien muodostama kolloidinen seos, jossa komponenttien liukoisuus riippuu toinen toisistaan. Kun seoksen koostumusta muutetaan esim. lisäämällä suuria määriä n-pentaania öljyyn, tasapaino järkkyy ja muutamat komponentit saostuvat. Komponenttien liukoisuuden säilymiseen monia erilaisia yhdisteitä sisältävässä seoksessa vaikuttaa pääasiassa kaksi tekijää: polaariset ja poolittomien molekyylien suhde sekä suuren ja pienen moolimassan omaavien molekyylien suhde. [6]

Yleisesti polaariset ja poolittomat yhdisteet ovat liukenemattomia keskenään (esim. vesi ja n-pentaani). Monia, erilaisia komponentteja sisältävässä seoksessa kuten öljyssä polaariset ja poolittomat yhdisteet ovat keskenään liukenevia niin kauan kuin sopiva suhde säilyy polaaristen ja poolittomien molekyylien välillä. Kun tätä suhdetta muutetaan lisäämällä poolitonta liuotinta kuten n-pentaania, polaariset molekyylit ovat vähemmän liukoisia ja siten muodostavat vetysidoksellisia, erikokoisia aggregaatteja ja saostuvat asfalteenina. [6]

Brient ja Hotlerin mukaan asfalteenit eivät kuulu mihinkään erilliseen hiilivetyryhmään. Ne ovat tummanruskeita tai mustia kiintoaineita, joilla ei ole tarkkaa sulamispistettä [6]. Yleisesti asfalteenin kiehumispiste on noin 730°C, moolimassa keskimäärin noin 750 g/mol (Da) ja sitä on erittäin raskaassa öljyssä, kuten bitumissa noin 15-16 massa-%. [9] Yen on määrittänyt erään raakaöljyn asfalteenimolekyylille keskimääräiseksi empiiriseksi molekyylikaavaksi $C_{74}H_{87}NS_2O$ [6]. "Island" molekuläärinen rakenne dominoi yhden aromaattisen rakenteen systeemissä per molekyyli. Asfalteenin moolimassan ollessa ~750 Da, suurin osa populaatiosta on 500 ja 1000 Da väliltä. Kun tiedetään asfalteenin moolimassa, vain yksi polysyklinen aromaattinen hiilivety seitsemästä renkaasta voi mahtua hyvin rajoitetusti tähän niin kutsuttuun "island" rakenteeseen. [10]

Kuvassa 4 on kuvattuna dominoiva molekuläärinen ja kolloidinen rakenne asfalteenista. Kuvasta huomataan, että asfalteenit muodostavat suuria kokonaisuuksia ja tämän takia pystyvät aiheuttamaan tukoksia putkistossa. [10]



Kuva 4 Asfalteenien molekuläärinen ja kolloidinen rakenne. [10]

Asfalteenit ovat ongelmallisia öljynjalostuksessa, sillä ne aiheuttavat putkien tukkeutumista [11] ja raskaiden metallien takia ne toimivat katalyyteille myrkkynä.[12] Asfalteeni voidaan poistaa vakuumitislauksen alitteesta (Vacuum Residue, VR) asfalteeninpoistoyksikössä, joka tunnetaan kirjallisuudessa SDA-yksikkönä (Solvent De-Asphalter). SDA-yksikössä saadaan myös vähennettyä lopputuotteen rikkipitoisuuksia, koska suurinosa rikkiä sisältävistä yhdisteistä ovat asfalteenissa. Asfalteenin poiston jälkeen, öljystä puhutaan asfalteenittomasta öljystä, eli DAO:sta (De-Asphalted Oil). Tämän jälkeen asfalteenitonaöljy on valmis jatkokäsittelyyn, jolloin sitä pystytään käyttämään syöttönä esimerkiksi leijukatalyytti krakkaus- tai vetykrakkaus-yksikköön. Vastaavasti SDA-yksikön alitteena tulee kaikkein asfalteenipitoisinta öljynjalostuksen tuotetta. [13]

2.3 Asfalteeninpoistoprosessi

Asfalteeninpoistoyksikkö, eli SDA-yksikkö on neste-neste uuttoon perustuva erotusyksikkö, jossa syöttönä toimii vakuumitislauksen alite, VR, josta liukoisuuserojen avulla erotetaan uuttamalla muut hiilivedyt asfalteenista erilleen. SDA-yksikkö tuottaa asfalteenitonta öljyä, eli DAO:ta ja asfalteenia. Liuotin saattaa yksiköstä ja mallista riippuen toimia ylikriittisessä

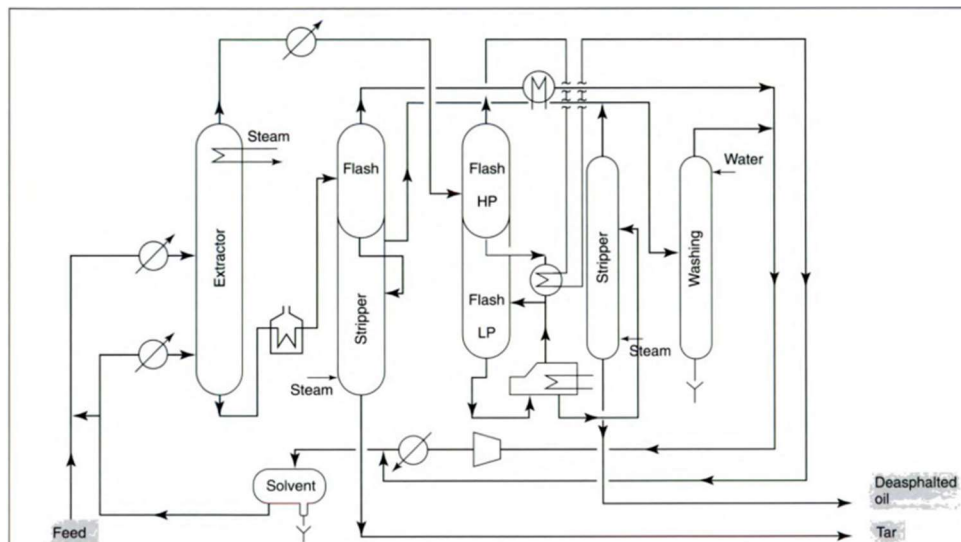
tilassa, jolloin paine ja lämpötilat ovat korkeat. Yleisimpinä liuottimina käytetään kevyitä hiilivetyjä (C3-C5), mutta myös raskaammat hiilivedyt voivat toimia liuottimina. [13]

SDA-yksikölle on yleistä, että syöttö ja liuotin ajetaan uuttokolonniin, jossa yleensä toimitaan korkeassa paineessa ja lämpötilassa. Uuttokolonnista ylite sisältää liuotinta ja DAO:ta ja alite on suurimmaksi osaksi asfalteenia. Ylite jatkaa liuttimen ja DAO:n erotukseen, josta saadaan takaisin kiertoon liuotinta ja DAO jatkaa edelleen jatkojalostukseen. Alite jatketaan vastaavanlaiseen erotukseen, josta erotellaan loput liuotinjäämät ja asfalteeni erikseen. Liuotinjäämät ja alitteen/ylitteen erotusvaiheita voi olla useampia peräkkäin. Liuotin kiertää takaisin uuttoprosessiin ja tuotteiksi saadaan asfalteenia ja DAO:ta. [13]

”SDA-prosessi on hiilenhylkäämismetodi, johon kuuluu asfalteenien erottaminen vakuumitislauksen alitteesta, hyödyntäen tiheyseroja saadakseen eroteltua DAO:ta asfalteenista. DAO:a voidaan jatkojalostaa käyttämällä sitä syöttönä nestekatalyyttikrakkauksessa tai vetykrakkaus yksikössä. Suosituimmat kaupalliset SDA prosessit ovat Kerr-McGee’s residue oil supercritical extraction (ROSE) ja UOP’s DEMEX. ” [9]

2.3.1 Ei-kriittinen liuottimen kierrätys

Liuottimen kierrätystekniikoita on kahdenlaisia, ei-kriittisissä ja ylikriittisissä olosuhteissa tapahtuvia. Ei-kriittisessä kierrätyksessä liuotin höyrystetään useissa tasapainotislauksissa eli flash-tislauksissa alennetussa paineessa ja korkeammassa lämpötilassa. Osa liuottimesta syötetään yhdessä vakuumitislauksen alitteen kanssa ja osa uuttokolonnin alaosaan. Liuotin kulkeutuu sekä ylitteen, että alitteen mukana tasapainotislaimille, josta liuotin höyrystetään takaisin kiertoon. Liuottimen tasapainotislauksia voi olla useampi peräkkäin. Energiaa voidaan säästää käyttämällä syntyvää höyryä useassa tasapainotislaimessa. Tasapainotislauksien jälkeen DAO- ja asfalteenivirrat jatkavat strippaukseen, jossa erotetaan liuotinjäämät takaisin kiertoon. Kuvassa 5 on esitetty ei-kriittinen liuotinkierto tasapainotislauksilla. [5]



Kuva 5 Liuottimen kierto ei-kriittisessä SDA-yksikössä. [5]

Kuvassa 5 on ei-kriittinen SDA-yksikkö, jossa liuotin höyrystetään ja kierrätetään prosessissa. Kuvassa vasemmalla näkyy syöttö (Feed), johon yhdistyy liuotin liuottimen puhdistuskierrosta. Seos jatkaa uuttokolonniin, josta ylite ja alite jatkavat omille erottimilleen, jossa erotellaan tasapainotislauksella liuotin ja uutettu jae. Molemmat uutetut jakeet käyvät läpi strippauksen ja tuotevirtoina tulee asfalteeniton öljy ja kivihiiliterva (tar). Höyrystetty liuotin kierrätetään laitteistossa.

2.3.2 Ylikriittisessä olosuhteissa toimiva SDA-yksikkö

Ylikriittisessä SDA-yksikössä lämpötila ja paine on nostettu liuottimen kriittisen pisteen yläpuolelle, jolloin liuotin käyttäytyy ylikriittisenä. Uuton jälkeen ylikriittinen liuotin kierrätetään erotusvaiheiden kautta takaisin uuttoon. Liuotinkierto ylikriittisissä olosuhteissa tapahtuu suuremmassa paineessa kuin liuottimen kriittinen paine tai suuremmassa paineessa kuin asfalteenittoman öljyn ja liuottimen seoksen kriittinen paine. Kun liuottimen erottaminen DAO:sta ja asfalteenista onnistuu ilman erillistä höyrystämistä, saadaan aikaan kustannussäästöjä. [5]

Mitä kevyempi liuotin, sitä halvempi liuottimen kierto ylikriittisissä olosuhteissa on. Kevyempien liuottimien ylikriittinen paine ja lämpötila ovat matalammat kuin raskaampien liuottimien, eli ylikriittisten olosuhteiden saavuttaminen vaatii vähemmän energiaa. Tästä

johtuen monissa yksiköissä propaani on tavanomaisin liuotin.
[5]

3 Asfalteeninpoistoprosessin parametrit

SDA-prosesseissa on kolme muuttujaa, joita säätämällä pystytään vaikuttamaan tuotteiden saantoon ja laatuun. Muuttujia ovat uutossa käytettävä liuotin tai liuotinyhdistelmä, operointilämpötila, sekä liuottimen ja syötettävän öljyn suhde [5]. Raskaampia liuottimia käyttäessä, DAO:n saanto paranee, mutta tuotteeseen päätyy enemmän raskaita hiilivetyjä, joiden mukana kulkeutuu epäpuhtauksia. Sopivan liuottimen valintaan vaikuttavat halutun saannon ja laadun tasapaino [14]. Lämpötilaa nostaessa liuottimien liuotusominaisuudet paranevat ja asfalteenittoman öljyn saanto heikkenee. Tämä johtuu liuottimen tiheyden pienenemisestä lämpötilan kasvaessa, mikä heikentää liuottimen kykyä liuottaa raskaampia komponentteja. [15]

3.1 Operointilämpötila

Operointilämpötilan muuttaminen vaikuttaa käytettävän liuottimen tiheyteen. Lämpötilaa nostaessa liuottimen tiheys alenee. Operointilämpötilaa rajoittaa myös käytettävän syötön koostumus ja viskositeetti. Lämpötilan ollessa liian alhainen, voi syötön viskositeetti kasvaa liian korkeaksi, jolloin se saattaa jähmettyä putkistoihin. [5] Operointilämpötila voi olla 30 asteesta jopa 200 asteeseen, riippuen käytettävästä liuottimesta ja SDA-yksikön tavasta erotella asfalteeniosat. Lämpötilaa muuttamalla voidaan vaikuttaa asfalteenittoman öljyn saantoon ja laatuun, kun muut operointiparametrit pysyvät vakioina. [16] Operointilämpötila ei voi kuitenkaan olla suurempi kuin 395 °C, sillä sen jälkeen syötössä alkaa tapahtumaan lämpökrakkausta. [17]

Taulukossa 2 on toteutettu koe, jossa tutkittiin lämpötilan vaikutusta DAO:n saantoon ja laatuun. Liuottimena käytettiin iso-pentaania, paine 3.7 MPa, syöttö-liuotin suhde 1:5. [16]

Taulukko 2 Lämpötilan muutoksen vaikutus DAO:n laatuun. [16]

Item	Temperature, °C			
	170	175	180	185
Yield,%	79.10	75.20	65.30	58.20
Carbon residue,%	4.68	4.15	4.05	4.00
S,%	1.86	1.83	1.73	1.68
N,%	0.26	0.23	0.22	0.20
Metal, ug·g ⁻¹				
Ni	4.34	3.31	3.03	2.50
V	27.70	21.56	19.11	16.85
Group composition,%				
Saturate	44.11	45.10	46.00	47.45
Aromatics	34.46	34.77	34.99	36.60
Resin	20.80	20.10	18.99	15.95
Asphaltene	0.63	0.02	0.00	0.00

Taulukosta 2 havaitaan, että alhaisemmalla lämpötilalla DAO:n saanto kasvaa, mutta laatu heikkenee. Asfalteenin määrä DAO:ssa alemmilla lämpötiloilla on huomattavasti suurempi, kuin korkeammilla lämpötiloilla. Tämä näkyy myös DAO:n raskasmetallien määrässä. Huomioitavaa on, että alemmilla lämpötiloilla DAO:n saanto on huomattavasti suurempi kuin korkeammilla lämpötiloilla. Tämä rajoittaa lämpötilan laskemisen mahdollisuutta käyttökustannusten alentamisessa. Lämpötilaa voidaan kuitenkin pudottaa haluttujen rajojen puitteissa. [16]

3.2 Liuotin:syöttö -suhde

Yksi SDA-yksikön parametreista on liuottimen ja syötön suhde. Asfalteeninpoistoyksiköstä riippuen liuotin:syöttö -suhde voi vaihdella, mutta se on usein suurempi kuin 3:1.

Taulukossa 3 on tutkittu samoissa olosuhteissa eri liuotin:syöttö -suhdetta käyttäen pentaania, 3.7 MPa paineessa ja 170 °C lämpötilassa.[16]

Taulukko 3 Liuotin:syöttö -suhteen muutoksen vaikutus DAO:n laatuun. [16]

Item	Solvent Volume Ratio			
	3.0	4.0	5.0	6.0
Yield,%	69.30	71.10	75.20	76.20
Carbon residue,%	3.02	3.56	4.15	5.59
S,%	1.76	1.79	1.83	1.96
N,%	0.19	0.22	0.23	0.25
Metal, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$				
Ni	2.71	3.14	3.31	4.83
V	17.05	19.25	21.56	25.89
Group composition,%				
Saturate	46.73	46.3	45.1	44.33
Aromatics	35.34	35.58	34.78	34.41
Resin	16.54	18.11	21.1	20.72
Asphaltene	0	0.01	0.02	0.54

Operointiparametrina liuotin:syöttö -suhde vaikuttaa DAO:n saantoon ja laatuun. Mitä suurempaa liuotin:syöttö -suhdetta käytetään, sitä enemmän DAO:n saanto kasvaa, mutta laatu heikkenee. Sopiva liuotin:syöttö -suhde riippuu käytettävästä liuottimesta. Liuotin:syöttö -suhde tulee optimoida halutun laadun mukaan. Taulukosta 3 huomataan, että kun suhdetta kasvatetaan yli 5:1, asfalteenipitoisuus moninkertaistuu DAO:ssa, mutta saanto ei kasva oleellisesti.

3.3 Paine

Operointiparametrina paine ei ole merkittävässä roolissa SDA-yksikössä. SDA-yksikössä painetta käytetään pääasiassa nesteiden liikuttamiseen ja säädetään prosessista riippuen tarvittaviin paineisiin, muun muassa lämpötilaa säädettyä. Paineena on vähintään liuotinseoksen höyrynpaine, jotta seos pysyy nestemäisenä. Painetta käytetään myös luomaan tarvittaessa ylikriittiset olosuhteet liuottimelle. [13]

4 Asfalteenin erotteluun soveltuvat liuottimet

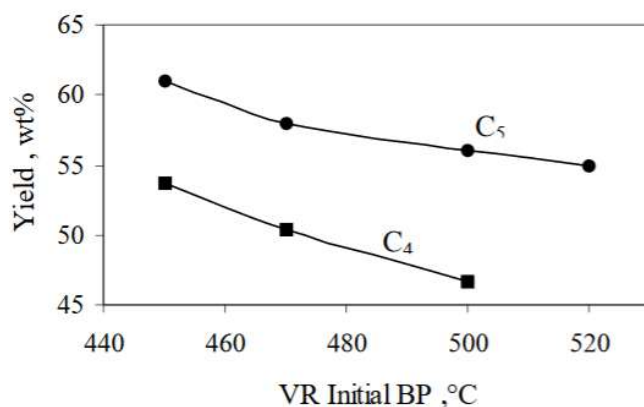
Tässä kappaleessa käsitellään asfalteeninpoistoyksikössä käytettäviä liuottimia ja esitellään mahdollisia operointiin käytettäviä liuottimia tai seoksia.

4.1 Kevyemmät liuottimet SDA-yksikössä

Asfalteenin erotteluun soveltuvat monet eri liuottimet, mutta useimmat niistä eivät ole kaupallisessa käytössä kannattavia. Yleisimmin asfalteenin erotteluun käytetään kevyitä n-alkaanisia hiilivetyjä C3-C5, niiden matalamman haihtumis- ja höyrystymispisteen takia. [13]

SDA-yksikössä propaanilla on ainutlaatuinen kyky liuottaa vakuumitislauksen alitteesta parafiineja matalissa lämpötiloissa (38-60 °C ja 100-140 °C). Korkeammissa lämpötiloissa kaikki hiilivetyjohdannaiset ovat lähes liukenemattomia propaaniin, jolloin lämpötilan nostaminen mahdollistaa uuttamisen lopettamisen. [17]

Kuvassa 6 on esitetty käytettävän liuottimen vaikutus DAO:n saantoon eri vakuumitislauksen alitteen leikkauslämpötiloissa. Käytettävät liuottimet olivat pentaani ja butaani. [18]



Kuva 6 Leikkauslämpötilan ja käytettävän liuottimen vaikutus DAO:n saantoon.[18]

Kuvaajasta voidaan todeta, että pentaanin käyttö liuottimena tuottaa paremman saannon kuin butaani. Tämä johtuu pentaanin ominaisuudesta liuottaa raskaampia komponentteja vakuumitislauksen alitteesta kuin butaani. [18]

Taulukossa 4 on tuloksia edellä esitetystä pienen mittakaavan kokeesta, liuottimena on käytetty 50 °C butaania (C₄) ja 35 °C pentaania (C₅). Kokeessa tutkittiin käytettävän liuottimen vaikutusta DAO:n laatuun. [18]

Taulukko 4 Vakuumitislauksen alitteen leikkauslämpötilan ja käytettävän liuottimen vaikutus epäpuhtauksien määrään. [18]

	450 ⁺			470 ⁺			500 ⁺		
	DAO			DAO			DAO		
	VR	C ₄	C ₅	VR	C ₄	C ₅	VR	C ₄	C ₅
Sp.Gr 15.56°C	1.0458	0.9912	1.0038	1.0525	0.9985	1.0096	1.0646	1.0003	1.0007
Asphaltene,wt%	17.2	<0.5	<0.5	18.3	<0.5	<0.5	20.0	<0.5	<0.5
CCR., wt%	19.42	6.59	9.65	20.5	6.99	10.07	21.45	6.99	11.88
Sulfur , wt%	4.70	3.79	3.96	4.79	3.72	3.92	4.88	3.99	4.15
Vanadium, ppm	215.0	14.0	28.0	240.0	16.3	33.0	265.0	19.0	50.0
Nickel, ppm	55.0	3.9	7.2	70.0	4.2	8.8	73.0	4.6	12.0

Taulukosta 4 voimme todeta, että verrattuna vakuumitislauksen alitteeseen (VR), molemmat liuottimet erottavat asfalteenia syötöstä tehokkaasti. Raskaampaa liuotinta käyttäessä DAO:n laatu heikkenee metallien ja rikin osalta. Tämä johtuu pentaanin kyvystä liuottaa raskaampia komponentteja vakuumitislauksen alitteesta, jolloin epäpuhtauksia päätyy tuotteeseen. Vakuumitislauksen alitteen leikkauslämpötilaa nostettaessa epäpuhtauksien määrä lisääntyy vakuumitislauksen alitteesta selvästi, koska suurin osa asfalteeneista on sitoutuneena kaikkein raskaampiin osiin raakaöljystä. Esimerkiksi leikkauslämpötilan noustessa 450 °C:sta 500 °C:een asfalteenien osuus vakuumitislauksen alitteesta nousee 17.2 painoprosentista 20 painoprosenttiin.

4.2 Raskaammat liuottimet SDA-yksikössä

Monet SDA-yksiköt kykenevät ominaisuuksiensa puolesta käyttämään raskaampia liuottimia asfalteenin erottamiseksi. Tässä kappaleessa tutkitaan raskaampien n-alkaanisten hiilivetyjen liuotusominaisuuksia asfalteenien suhteen.

Michael Karlsson (2013) oli toteuttanut opinnäytetyössään tutkimuksen, jossa käytettiin heksaania, heptaania ja oktaania malteenijakeen erotteluun vakuumitislauksen alitteesta. Tutkimusta ei toteutettu ylikriittisissä olosuhteissa. Vakuumitislauksen alitteesta eroteltiin malteeni- ja asfalteenijakeet erilleen. Taulukossa 5 on esiteltyä toteutetun kokeen tuloksia. Oktaani on lyhennettynä taulukossa C8. [7]

Taulukko 5 Raskaampien liuottimien ja öljy/liuotin-suhteen vaikutus malteeni-, asfalteeni- ja kokonaissaantoon.[7]

Liutin	C8	Heptaani (C7)			Heksaani (C6)		
Öljy/liuotin-suhde	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50
Malteenisaanto (%)	89,0	90,8	88,5	89,3	88,5	88,9	89,2
Asfalteenisaanto (%)	9,0	8,6	9,8	9,4	10,7	10,4	10,4
Kokonaissaanto (%)	98,1	99,4	98,3	98,7	99,2	99,3	99,6

Tulosten perusteella pystytään toteamaan, että raskaampaa liuotinta käytettäessä malteenisaanto ei kasva oleellisesti. Taulukosta näemme, että kokonaissaanto heikkeni raskaampia liuottimia käyttäessä, jolloin liuotinta tulisi puhdistaa tehokkaammin. Myös liuotin saattaa kuljettaa siihen sitoutuneita aineita mukanaan liuotinkiertoon. Liuotinta voidaan joutua vaihtamaan useammin, jos siihen sitoutuneet epäpuhtaudet vaikuttavat negatiivisesti sen liuotuskykyyn.

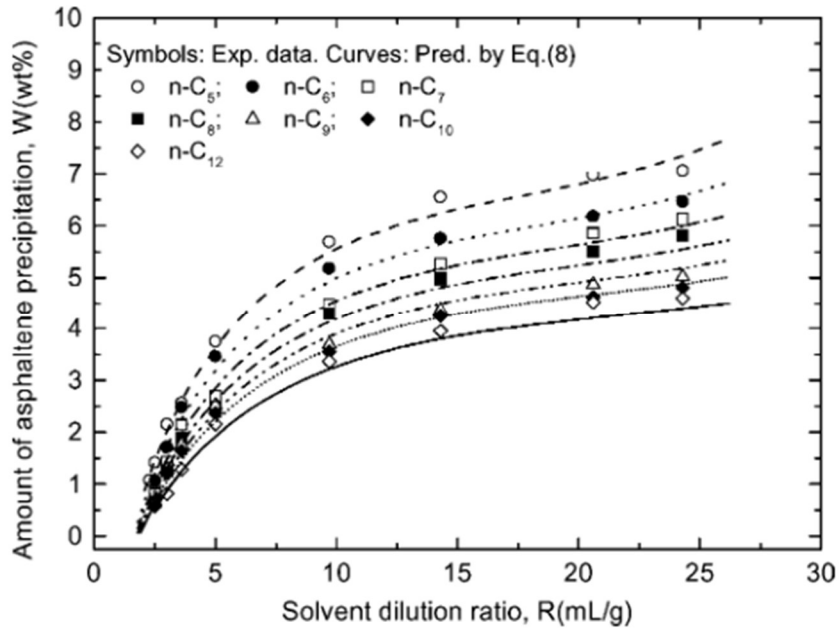
Taulukossa 6 on eroteltuna edeltä mainitun kokeen malteenijakeet ja tutkittu niiden puhtauksia samoissa öljy-liuotinsuhteessa ja käytettävillä liuottimilla.

Taulukko 6 Öljy-liuotinsuhteen ja käytettävän liuottimen vaikutus malteenijakeen epäpuhtauksien määrään. [7]

Liutin	Oktaani	Heptaani			Heksaani			Lähtötilanne
Öljy-liuotinsuhde	1:40	1:30	1:40	1:50	1:30	1:40	1:50	-
Tyydyttyneet (%)	5,7	6,1	6,1	6,1	6,4	6,3	5,9	5,6
Aromaattit (%)	66,9	65,9	67,9	68,5	67,0	69,3	67,8	63,0
Hartsit (%)	22,6	24,0	23,1	22,3	24,0	21,8	23,8	21,4
Asfalteenit (%)	4,9	4,0	2,8	3,2	2,7	2,6	2,5	10,0
R/A	4,7	6,1	8,3	7,0	8,9	8,4	9,5	2,1

Taulukosta 6 näemme, että asfalteenien määrä kasvoi malteeniosassa raskaampia liuottimia käyttäessä. Tämä johtuu siitä, että raskaammat alkaanit liuottavat useampia asfalteenin liukoisuusluokkia ja asfalteenit kulkeutuvat tämän seurauksena tuotteeseen. Raskaampia liuottimia käyttäessä myös tyydyttyneiden hiilivetyjen suhteellinen osuus pieneni. Aromaattien ja hartsien osuuteen raskaampien liuottimien käyttö ei vaikuttanut oleellisesti. [7]

Hu ja Guo (2001) toteutettivat tutkimuksen asfalteenien saostumisesta raskaammilla n-alkaaneilla eri lämpötiloissa ja eri liuotin:syöttö -suhteissa. Kokeessa seurattiin asfalteenien saostumista neljässä eri lämpötilassa ja liuotinta lisättiin eri määriä 1 g öljyä kohden. Kuvassa 7 on esiteltyä kokeen tulokset.



Kuva 7 Saostuneen asfalteenin määrä eri liuottimilla ja laimennussuhteilla. [19]

Kokeiden tuloksena todettiin, että mitä korkeampi moolimassa liuottimella on, sitä vähemmän asfalteenia saostui. Myös lämpötilan nostaminen heikensi asfalteenin saostumista. Tämä tukee aikaisemmin esitettyjä malleja.

4.3 Usean liuottimen yhdistelmät

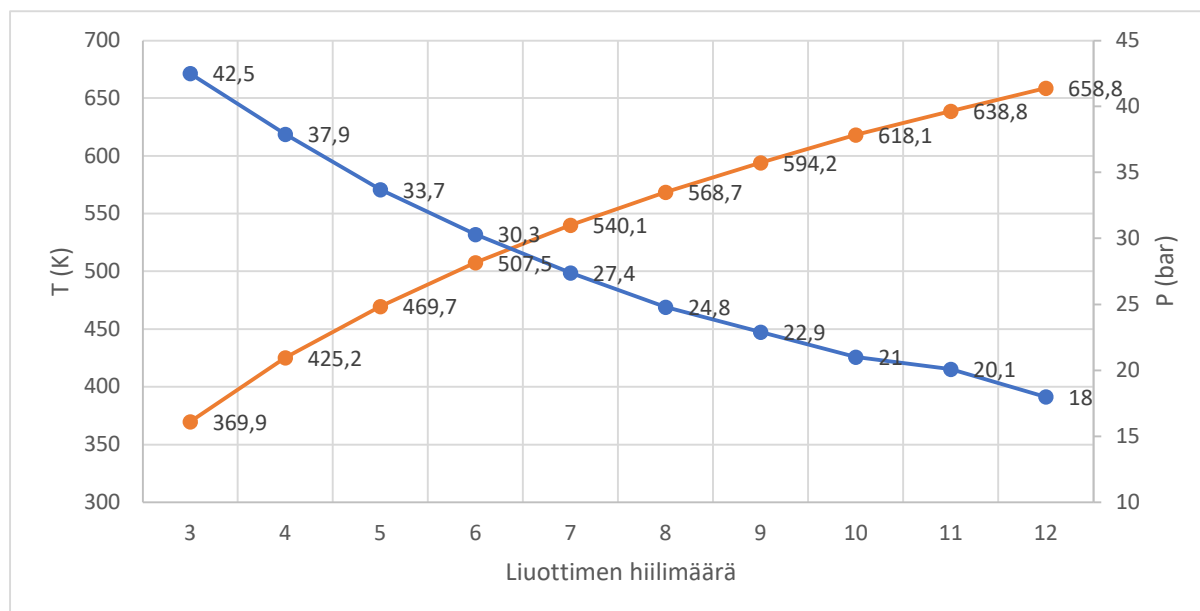
Useampia liuottimia yhdistämällä voidaan luoda liuotinseos, joka täyttää DAO:n laatuvaatimukset ja kasvattaa saantoa. Myös liuottimena käytetyn hiilivedyn isomeria vaikuttaa laatuun, sillä sama molekyylikaavan omaava yhdiste saattaa kiehua eri lämpötilassa ja toimia siten eri tavalla uuttoprosessissa. Taulukossa 7 on esitetty n-pentaanin määrä pentaanissa ja sen vaikutus saannon laatuun. Operointiolosuhteina oli 180 °C lämpötila, 3.7 MPa paine sekä syötön ja liuottimen suhde oli 1:5.[16]

Taulukko 7 n-pentaanin määrä pentaanissa ja sen vaikutus DAO:n laatuun. [16]

Item	w(n-Pentane) in Pentane, %					
	1.98	25.01	49.99	75.05	98.57	
Yield, %	65.30	65.70	68.80	71.60	73.60	
Carbon residue, %	4.05	4.37	4.68	5.4	6.15	
S, %	1.73	1.74	1.76	1.78	1.81	
N, %		0.22	0.22	0.23	0.24	0.25
Metal, $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$						
Ni	3.03	3.95	4.85	5.2	6.23	
V	19.11	20.85	26.86	32.83	41.83	
Group composition, %						
Saturate	46.92	46.94	46.7	45.56	44.49	
Aromatics	34.99	34.12	34.65	34.76	34.44	
Resin	18.08	18.93	18.4	19.34	21.37	
Asphaltene	0	0.01	0.25	0.35	0.63	

Taulukosta 7 huomataan, kuinka n-pentaanin määrä pentaanissa lisää DAO:n saantoa, mutta heikentää tuotteen laatua asfalteenin ja metallien suhteen merkittävästi. N-pentaanin määrä oli prosentuaalinen osuus pentaanista, jossa toisena osana oli iso-pentaani.

Liuottimina käytetään usein n-alkaaneita ja ylikriittisissä olosuhteissa uuttaminen on edullisempaa, kuin tavallinen neste-neste uutto. Kuvassa 8 on kuvattu alkaanien hiilimäärän mukaisessa järjestyksessä kriittisen pisteen lämpötila ja paine.

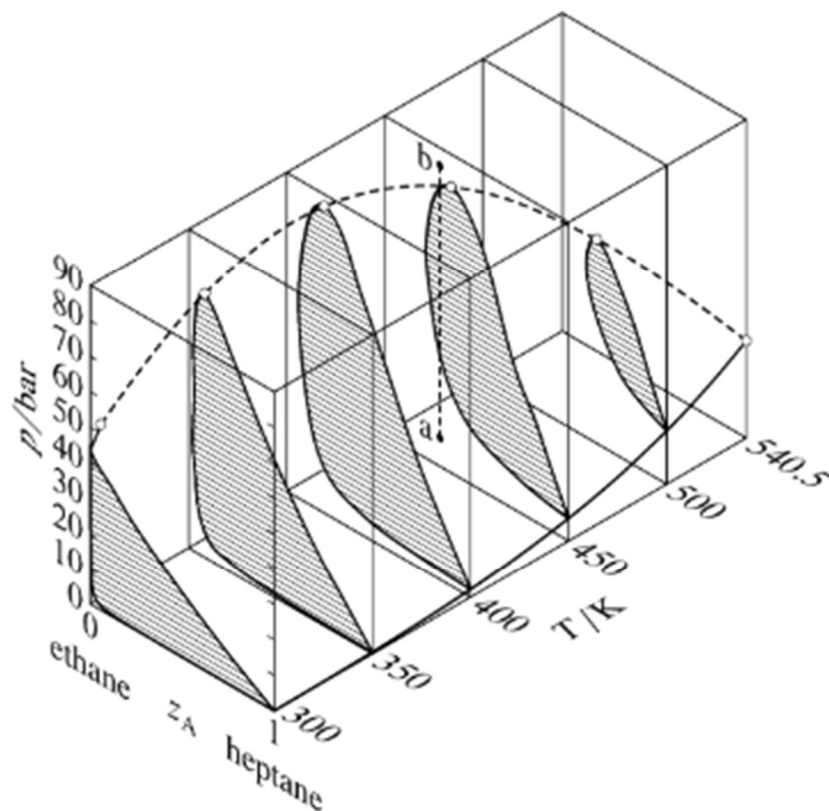


Kuva 8 Eri alkaanien ylikriittiset pisteet. Oranssi käyrä kuvaa tarvittavaa lämpötilaa ja sininen käyrä kuvastaa tarvittavaa painetta. [20]

Kuvasta 8 nähdään, että mitä raskaampi alkaani on, sitä suurempi lämpötila vaaditaan kriittisen pisteen saavuttamiseksi. Vastaavasti kriittisen pisteen tarvittava paine alenee, mitä raskaampi alkaani on kyseessä.

Ylikriittinen liuotin saadaan aikaan, kun prosessiolosuhteet ylittävät liuottimen kriittisen pisteen lämpötilan ja paineen. Kuten kaikissa prosesseissa, lämmitys nostaa kustannuksia, joten mitä pienemmässä lämpötilassa pystytään toimimaan, sen edullisemmin prosessia pystytään ajamaan. Käyttökustannukset vaikuttavat siis myös uuttoprosessin liuottimen valintaan.

Sekoittaessa kahta puhdasta liuotinta keskenään, pystytään saavuttamaan eri mooliosuuksien perusteella uusia pisteitä, joissa liuotinselos toimii ylikriittisessä tilassa. Kuvassa 9 on esitetty kuvaaja etaanin ja heptaanin kriittinen käyrä kolmiulotteisesti paineen, lämpötilan ja mooliosuuksien suhteen.



Kuva 9 Etaanin ja heptaanin seoksen kriittisen pisteen muutos sekoitussuhteessa. [21]

Liutinseoksen koostumus vaikuttaa seoksen kriittisen pisteen arvoihin. Kriittistä pistettä korkeammassa lämpötilassa ja paineessa seos tulee identtiseksi koostumuksen ja tiheyden suhteen. Tällöin saatu seos voisi toimia puhtaiden liuottimien välimaastossa, jossa voi löytyä parempia liutinseoksia erottamaan tehokkaammin hiilivetyjä vakuumitislauksen alitteesta SDA-yksikössä. [21]

5 Nykyisiä teollisuusmittakaavan asfalteeninpoistoprosesseja

Tässä kappaleessa esitellään yleisimpiä kaupallisia SDA-yksiköitä.

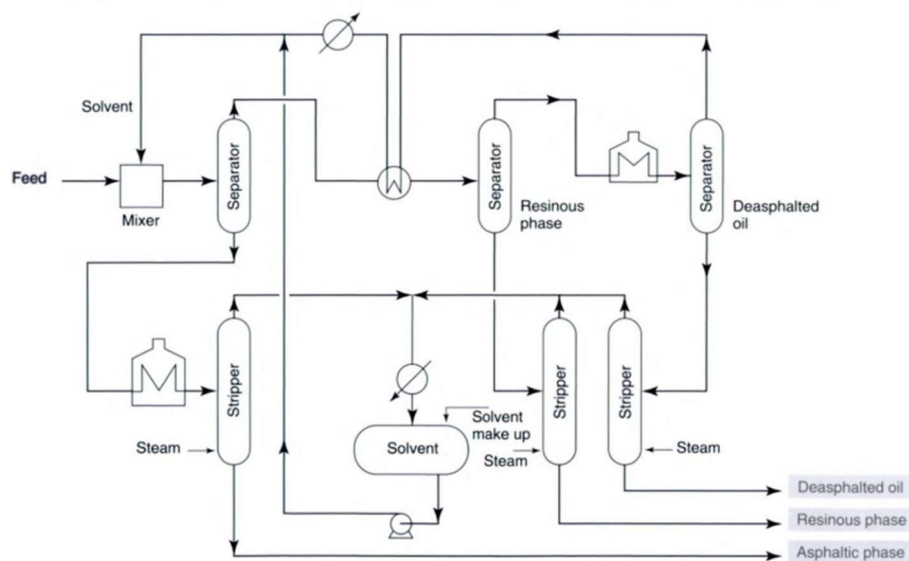
5.1 ROSE-yksikkö

ROSE® (Residue Oil Supercritical Extraction eli aliteöljyn ylikriittinen uutto) on KBR:n (Kellogg Brown & Root) rekisteröimä tuotenimi. ROSE-yksikkö on osoittautunut tärkeimmäksi ja laajimmin käyttöön otetuimmaksi SDA tekniikaksi. Se oli ensimmäinen yksikkö, joka käytti ylikriittisen liuottimen talteenottoa. Prosessin kehitti Kerr McGee Corporation, joka aloitti tutkimukset liuottimien erottumisesta DAO:sta ylikriittisissä olosuhteissa ja uuttoprosessin soveltamisesta laajemmassa polttoainetuotannossa jo 1950-luvulla. Ensimmäinen yksikkö lisensoitiin jo vuonna 1979. Vuonna 1981 yritys patentoi ylikriittisen prosessin raskaan raakaöljyn fraktioimiseksi asfalteenien, hartsien ja öljykomponenttien peräkkäisellä talteenotolla ja ylikriittisen liuottimen erottamisella. KBR osti oikeudet tähän tekniikkaan Kerr McGee yritykseltä vuonna 1995. [22]

Kyseinen asfalteeninpoistoyksikkö saa syötteen vakuumitislauksen alitteen, joka johdetaan ensimmäiseksi uuttolonniin. Uuttolonnista asfalteenipitoinen alite ja asfalteeniton ylite ajetaan strippauskolonneihin, joista liuotin kierrätetään takaisin uuttoprosessiin. ROSE-tekniologiassa käytetään kevyitä hiilivetyjä ylikriittisenä liuottimena, jolloin asfalteenia sisältävä syöttö pystytään erottelemaan asfalteenista ilman faasimuutosta. [22]

ROSE-yksikön etu on sen ekonominen käyttö. Liuotin kiertää lämmönsiirtimien kautta, jotka keräävät suurimman osan tarvittavasta energiasta talteen. Tämä vähentää merkittävästi pääoma ja operointikustannuksia. [22]

Kuvassa 10 on ROSE® SDA-yksikkö. Vasemmalta tulee syöttönä tyhjiöislauksen alite, johon sekoitetaan ylikriittinen liuotin. Seos jatkaa uuttolonniin, josta ylite jatkaa erotteluun jossa erotellaan hartsit ja asfalteeniton öljy erilleen. Hartsipitoinen alite ja DAO ylite jatkavat omille strippausyksiköihin, joissa erotetaan liuotinkomponentti takaisin kiertoon. Uuttolonnin alite jatkaa strippaukseen, josta saadaan tuotteena ulos asfalteenia. [5]



Kuva 10 ROSE SDA-yksikön prosessikaavio. [5]

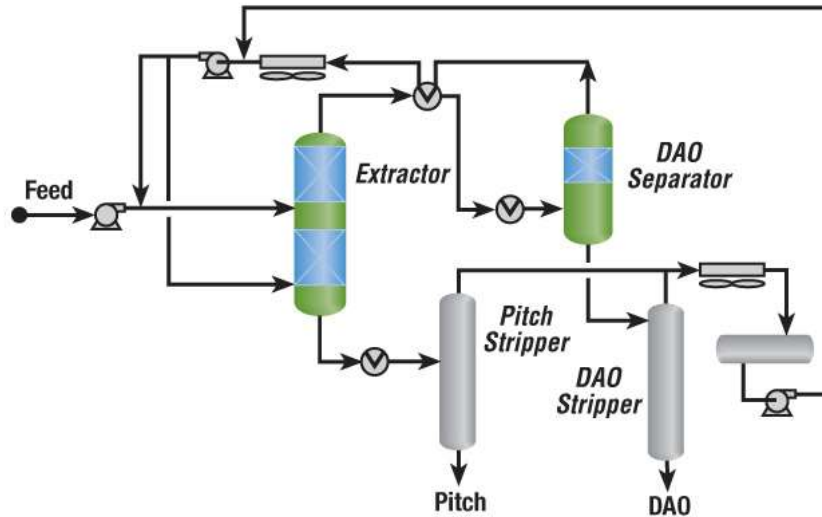
Laitesuunnittelussa pyritään täyttämään deasfaltoidun öljyn enimmäismäärät korkealla laadulla vastaavaan syöttöön, jolloin voidaan saada optimoitua erottimet ja saadaan pienennettyä kustannuksia. Päivitetty perinteinen SDA-yksikkö ROSE-prosessilla pystyy jossain tapauksissa kasvattamaan saantoa ja vähentämään energiankulutusta. [22]

KBR antaa ymmärtää, että ROSE-yksikkö tarjoaa paljon etuja tavanomaisiin SDA-yksiköihin verrattuna. ROSE-yksikkö toisi hyötynä korkean joustavuuden prosessiparametrien ja liuottimien hallitsemiseksi. Tuotetun öljyn saanto ja laatu ovat siis helposti hallittavissa. Prosessissa käytettävän liuottimen kierto ylikriittisissä olosuhteissa mahdollistaa kustannusten vähenemisen poistamalla prosessista liuottimen haihduttamis- ja kondensointivaiheet. Yksikköön voidaan myös lisätä vaihe, jossa asfalteenijakeesta erotellaan hartsit ylikriittisissä olosuhteissa, jolloin saadut asfalteenirakeet ovat pölynkestäviä ja helposti varastoitavissa. [22]

5.2 UOP DEMEX

UOP DEMEX on UOP (aiemmin tunnettu Universal Oil Products) Honeywellin valmistama asfalteeninpoistoyksikkö. DEMEX-prosessissa tyhjiötislauksen alite ajetaan liuottimen kanssa uuttolonniin, jossa erotellaan asfalteenipitoinen alite ja DAO. DAO etenee vielä erilliselle erottimelle ennen strippausta. Erottimelta ja strippauskolonneista erotellaan

liuotinkomponentti takaisin uuttoprosessiin. Kuvassa 11 on esitetty UOP DEMEX asfalteeninpoistoyksikön virtauskaavio. [23]



Kuva 11 UOP DEMEX SDA-yksikön prosessikaavio. [23]

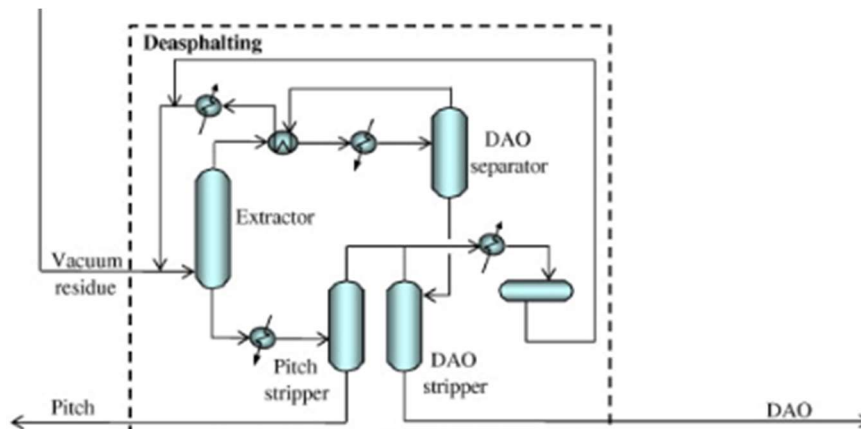
UOP DEMEX on yhdistelmä teknisiä ratkaisuja, vaihtoehtoja ja teknistä osaamista. Tällöin yritykset voivat kehittää optimaalisen prosessin perusöljykomponenttien, bitumin ja krakkausyksiköiden syötön tuottamiseen. UOP tekniikka oli pääosin suunnattu metallien poistoon ja raskaan syötön valmistus katalyyttisiin konversioprosesseihin. UOP tekniikassa on ominaista minimaalinen liuotinsyöttösuhde säilyttäen korkea DAO:n laatu ja ylikriittisen liuottimen talteenotto. [22]

UOP ja Foster Wheelerin tekniikan tärkeimmät edut ovat rakenteellinen pakkaus, joka on kehitetty yhteistyössä Sulzerin kanssa ja monivaiheisessa vastavirtakonstraktorissa ja hartsierottimissa käytetyissä patentoiduissa sisäisissä laitteissa, mikä varmistaa puhtaan tuotteiden maksimaalisten erotustehokkuuden ja optimaalisen talteenoton. Monivaiheinen RDC konstraktori, jonka on kehittänyt FW korkean saannon ja DAO:n laadun saamiseksi. Kuten perinteiset kolonnit, se sisältää strippaus- ja puhdistus vyöhykkeet, jotka sijaitsevat syöttötason ylä- ja alapuolella. Ylikriittinen liuottimen talteenotto, joka mahdollistaa järjestelmän termodynaamisten ominaisuuksien tehokkaamman hyödyntämisen ja yksikön käyttökustannusten alentamisen. Alhaisempi liuottimen ja syötön suhde varmistaa vaaditun laadun tuotteen erottamiseen ja pienentäen erityisesti pääoma- ja käytön kustannuksia. Yksikön

lämmönsiirtojärjestelmän optimaalinen suunnittelu vaadittujen tavoitteiden ja mahdollisuuksista riippuen. [22]

5.3 IFP/Axens SOLVAHL

SOLVAHL on Axens solutions:in omistama asfalteeninpoistoyksikkö, joka toimii ylikriittisissä olosuhteissa. SOLVAHL:issa voidaan käyttää kevyitä hiilivetyjä liuottimina (C3-C6) riippuen syötön ominaisuuksista ja DAO:n käyttötarkoituksesta. [24] Kuvassa 12 on Axens SOLVAHL SDA-yksikkö.



Kuva 12 IFP/Axens SOLVAHL SDA-yksikön prosessikaavio. [25]

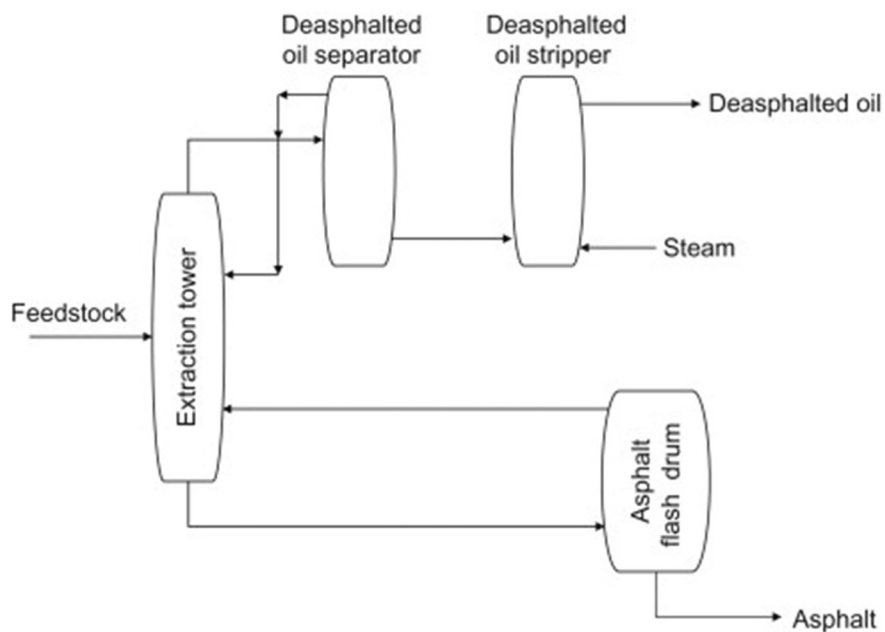
Yksikön syöttönä toimii tyhjiötislauksen alite ja laitteisto sisältää liuotinkierron. Ylikriittinen liuotin ja tyhjiötislauksen alite sekoitetaan ja ajetaan uuttokolonniin. Uuttokolonnin jälkeen ylite jatkaa lämmönsiirtimen läpi erottimelle ja stripperille, joissa erotetaan asfalteeniton öljy ja liuotin. Uuttokolonnin alitteena saadaan hartsimaista tuotetta, josta erotellaan stripperillä liuotinjäämät takaisin liuotinkiertoön. [25]

5.4 Foster Wheeler, Low-energy Deasphalter, LEDA

Foster Wheeler on kehittänyt Low-energy Deasphalter-prosessin (LEDA, kuva 12), josta puhutaan myös deep solvent deasphalter (syväliuotus asfalteeninpoisto) prosessina. Tällä

prosessilla valmistettua DAO:ta voidaan käyttää muun muassa voiteluaineiden valmistuksen syöttönä tai krakkaus- ja rikinpoistoyksiköiden syöttönä. Lisäksi tuotteena syntyy asfalteenia. Prosessissa käytetään matalan kiehumispisteen alkaansia hiilivetyjä mahdollistamaan jokaisen vaiheen optimaalinen toiminta. Prosessia ei ajeta ylikriittisissäolosuhteissa. LEDA pystytään integroimaan delayed coking (viivästetty koksaus, lämpökrakkeri) yksikön kanssa, jolloin liuottimena voidaan käyttää myös matalan kiehumispisteen bensiinijaetta (kevyt bensiini).[17]

Kuvassa 13 on Foster Wheelerin LEDA-yksikkö. Syöttönä toimii vakuumitislauksen alite, joka ajetaan uuttolonniin. DAO saadaan kolonnista ylitteenä ja asfalteeni alitteena. Alite jatkaa asfalteenin tasapainotislaukseen, josta liuotin kierrätetään takaisin uuttolonniin. Yliteestä erotellaan myös liuotin ja DAO jatkaa strippaukseen. Liuotinta kierrätetään takaisin uuttoon.[17]



Kuva 13 Foster Wheeler, LEDA SDA-yksikön prosessikaavio. [17]

LEDA-yksikön uutossa käytetään Rotating Disc Contractor (RDC, kierto levy) kolonnia, joka tarjoaa enemmän erotusvaiheita kuin mixer-settler (sekoitin) tai ohjauslevy (baffle) tyyppisissä kolonneissa. RDC:n käyttäminen ei ole välttämätön LEDA:n toiminnan kannalta, mutta se parantaa DAO:n laatua samalla saannolla tai saantoa samalla laadulla suhteessa muihin erotusvaiheisille kolonnityypeille. [17]

LEDA-prosessissa erotellaan selektiivisesti parafiinisimmat komponentit vakuumitislauksen alitteesta hylkien samalla aromaattisia yhdisteitä, joissa on kondensoituneita rengasrakenteita. DAO:n saanto vaihtelee käytettävän liuottimen tyyppin, määrän ja syötön ominaisuuksien funktiona. [13]

Syöttöön lisätään pienimäärä liuotinta pienentämään viskositeettia ja säätämään syötön lämpötilaa optimaalisemmaksi. Liuotin ruiskutetaan kolonnin alaosaan, josta se nousee ylöspäin kolonnissa samalla uuttaen parafiiniset komponentit alaspäin virtaavasta syötöstä. [13]

Kolonnin yläpäässä olevat höyrylämmittimet ylläpitävät operointilämpötilaa RDC:n poikki. Korkeampi lämpötila RDC:n yläosassa johtaa vähemmän liukoisen raskaamman materiaalin erottumiseen DAO-seoksesta. Tämä aiheuttaa refluksoitumista kolonnissa, joka parantaa erottumista. DAO-seos poistuu kolonnin yläosasta erottimelle, jossa höyrystetään osa liuottimesta. Tämän jälkeen seos jatkaa korkeassa paineessa toimivalle tasapainoerottimelle, jossa viimeisetkin liuottimet erotellaan DAO:sta.

Asfalteeniseos, jossa on seassa liuotinta, ajetaan kolonnin alaosaan lämmittimeen. Tämän jälkeen asfalteeniseos tasapainotislataan, josta liuotinkaasut kondensoidaan ja kerätään matalapaineiseen keräimeen. Asfalteenistripperin kaasut kerätään DAO:n stripperin kautta yhteen ja kondensoidaan. Asfalteenituote pumpataan erottimelta ja jäädytetään. [17]

Foster Wheelerin SDA-tekniikka ja sen kehitys on kohdistunut suurelta osin selektiivisemmän propaanin ja butaanin käyttämiseen liuottimina ja erittäin korkealaatuisen DAO:n saamiseksi voiteluöljyjen valmistukseen. [22]

LEDA-yksiköön voidaan yhdistää myös AS-COT (asphalt coking technology) -prosessi, jolloin nestemäisten tuotteiden saantoa voidaan kasvattaa samalla vähentäen alitteen syntymistä verrattuna laitteistojen käyttöön erikseen. Prosessin energiatehokkuutta voidaan parantaa integroimalla lämmönsiirto yksiköiden välillä. AS-COT-yksikkö on asfalteenin koksauksyksikkö, joka toimii delayd coking- (viivästetty koksauks) periaatteella. [22]

5.5 Kaupallisten SDA-yksiköiden vertailu

Kaikki edellä mainitut kaupalliset asfalteeninpoistoyksiköt ajavat saman asian, asfalteeniosien poistamisen vakuumitislauksen alitteesta. Näiden prosessien virtauskaaviot ovatkin hyvin

samanlaisia. Näistä kuitenkin Foster Wheeler LEDA-yksikkö erottuu ainoana ei-ylikriittisenä yksikkönä. Pääasiassa UOP DEMEX, Axens SOLVAHL ja KBR ROSE asfalteeninpoistoyksiköt eroavat niiden sekoitus-, uutto- ja liuottimen talteenotto-osien kokoonpanosta ja toimintaolosuhteista. Esimerkiksi tärkein ero ROSE- ja UOP DEMEX-tekniikoiden välillä on erilainen liuotin:syöttö -suhde. 8:1 suhde on optimaalinen ROSE-yksikölle, kun taas DEMEX-prosessi suoriutuu 5:1 suhteella, mikä mahdollistaa pääoma- ja käyttökustannusten optimoinnin, koska laitteiden koko ja energiankulutus pienenevät liuottimen kierrossa. [22]

KBR ROSE-yksikkö oli ensimmäinen kaupalliseen käyttöön otettu ylikriittisen liuottimen talteenottojärjestelmä alalla. ROSE-yksikkö on myös laajimmin käytetty teknologia alalla. UOP DEMEX-tekniikka keskittyy pitkälti metallinpoistoon, koska sillä valmistetaan syöttöä katalyyttisille prosesseille. Tästä syystä se käyttää butaania tai raskaampia alkaanisia hiilivetyliuottimia, jolloin saadaan suurempia määriä asfalteenittonta öljyä. Foster Wheeler asfalteeninpoistotekniikka ja kehitystyö taas tähtää pitkälti selektiivisemmän propaanin ja butaanin käyttöön liuottimina korkalaatuisen asfalteenittoman öljyn saamiseksi voiteluöljyjen valmistukseen. [22]

Suurimmat edut jokaisen laitevalinnan kohdalla ovat synergiaedut, jos hankinta kohdistuu useamman yksikön hankintaan samalta laitevalmistajalta. Kaikki laitevalmistajat valmistavat myös asfalteeninpoistoyksikön jälkeisiä yksiköitä, kuten krakkaus- tai koksausyksiköitä. Esimerkiksi UOP valmistaa sekä asfalteeninpoistoyksiköiden lisäksi leijukatalyyttikrakkausyksiköitä ja koksausyksiköitä, jolloin asfalteeninpoisto voidaan optimoida tuotteiden kannalta edullisiksi ja luoda synergiaetuja, kuten lämmönsiirron integrointia.

6 Uudet mahdolliset parannukset SDA-prosesseihin

Asfalteeninpoisto on tehokas tapa parantaa huonolaatuisen raakaöljyn hyötysuhdetta, kun samasta määrästä öljyä pystytään hyödyntämään aikaisempaa enemmän. SDA-yksiköitä on usealla eri valmistajalla ja hieman erilaiset rakenteeltaan, mutta peruseriaate on käytännössä sama. Tehokas tapa parantaa SDA-yksikön toimintaa, on selvittämällä käytettävän laitteiston käyttöpotentiaali ja tutkia uusia mahdollisia liuottimia tai liuotinseoksia. Yksiköitä yhdistämällä voidaan kierrättää virtauksia prosessoitavaksi uudelleen tai lämmönsiirtoa yhdistämällä voidaan pienentää käyttökustannuksia.

SDA-yksikön asfalteenituote sisältää vielä hieman hiilivetyjakeita, joita pystytään jatkojalostamaan arvokkaammiksi öljytuotteiksi. Näiden hiilivetyjen erottaminen on kuitenkin kannattamatonta suoraan SDA-yksikössä. SDA-yksikön asfalteenituotetta pystytään liuottamaan osittain ylikriittisellä vedellä tai ylikriittisellä metanolilla erillisillä yksiköillä. Näillä pystytään lisäämään lähinnä SDA-yksikön jälkeistä asfalteenitonta saantoa.

Magomedov et al. (2019) tutkivat uusimpien SDA-tekniikoiden käyttöä. Perinteisen SDA-yksikön muuttamisen ylikriittiseksi ja lämmönsiirron muuttamisen öljypohjaiseksi vähensi SDA-yksikön kustannuksia merkittävästi. Myös tuotteen laatu parani selvästi. Parannuksia aikaisempaan SDA-yksikköön oli myös liuottimen vaihto propaani-butaani sekoitukseksi, pakatun kolonnin käyttö uuttokolonnina, liuottimien amiinikäsittely rikkivedynpoistamiseksi, mäntäkompressorien korvaaminen suihkulaitteilla liuottimien nesteyttämiseksi matalapaine järjestelmässä. [22]

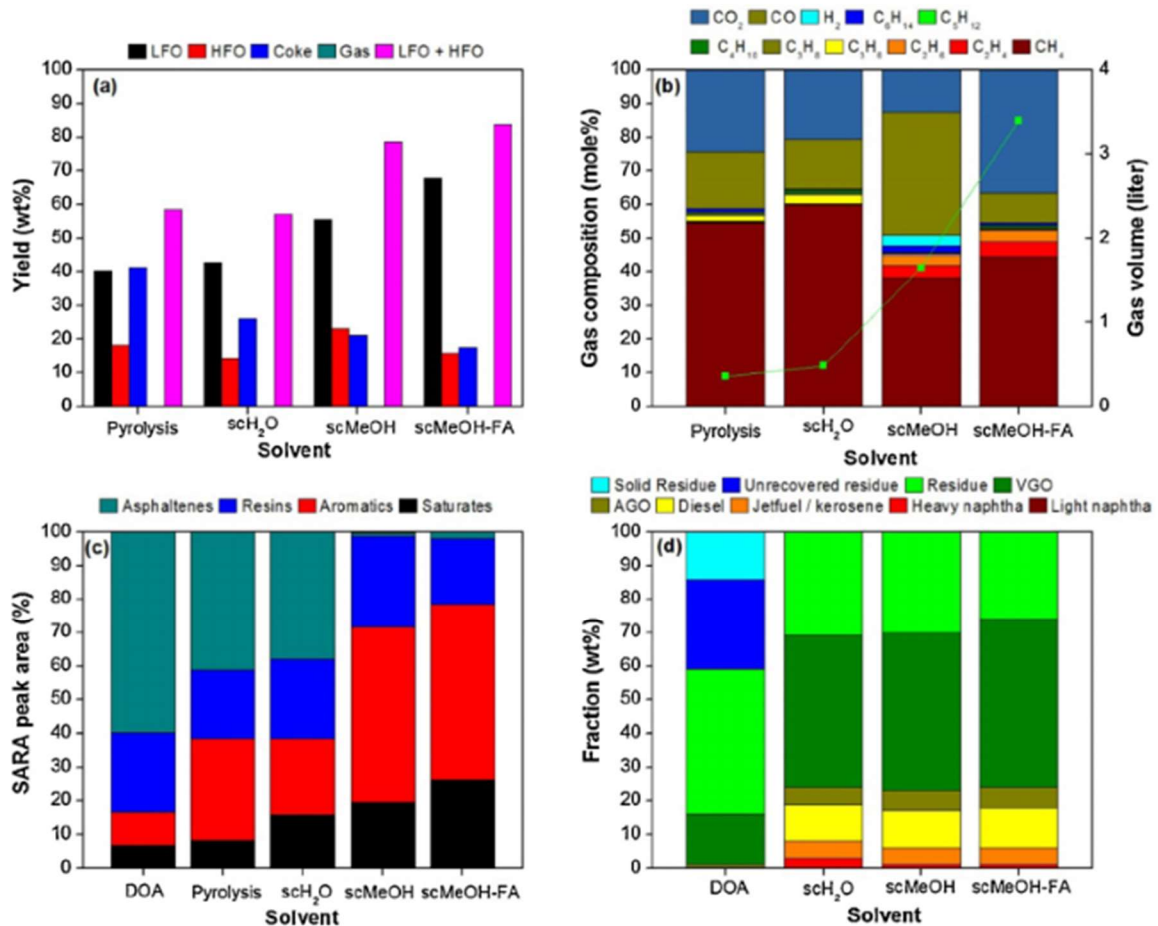
6.1 Ylikriittinen metanoli krakkaus

Kwek et al. (2017) toteutti tutkimuksen DOA:n (De-oiled Asphalt, öljytön asfalteeni) krakkaamisesta ylikriittisellä metanolilla. Vertailukohteenä oli DOA:n pyrolyysi eli kuivatislauksen tuote, jossa käytettiin typpi painetta ja 400 °C lämpötilaa ja ylikriittinen vesikrakkaus. Tuloksissa jaettiin jakeet niiden liukoisuuden mukaan, malteenit (n-heptaaniin liukenevat), asfalteeneihin (ei n-heptaaniin, mutta tolueeniin liukenevat), ja koksi (tolueeniin liukenematonta). Alkuperäinen DOA näyte sisälsi 28.1 massa-% koksia, 40.2 massa-%

asfalteenia ja malteenia 31.8 massa-%. Näyte sisälsi 89 massa-% jähmeitä (+512 °C tisluspisteen komponentteja) ilman todisteita bensiini, kerosiini tai diesel jakeista. Näytteessä oli myös korkea pitoisuus rikki- (5.42 massa-%) ja typpipitoisia komponentteja (0.36 massa-%). Lisäksi näyte sisälsi rautaa 321 ppm, vanadiinia 234 ppm ja nikkeliä 49.5 ppm. [26]

Pyrolyysin tuloksena saatiin 41.2 massa-% koksia, LFO (light fuel oil, kevyt polttoöljy) saanto 40.24 massa-%. Ylikriittinen vesikrakkauksessa saatiin koksi saannoksi 26.2 massa-%, LFO saanto 40.24 massa-%, joten ylikriittisellä vedellä saatiin hillittyä koxsin muodostumista verrattuna pyrolyysiin. Ylikriittisellä metanolilla saatiin korkein LFO saanto 55.6 massa-%. [26]

Tutkimusta laajennettiin lisäämällä prosessiin vetyä käyttämällä vetyä luovuttavaa muurahaishappoa. Kun ylikriittisen metanolin suhdetta DOA:n kasvatettiin 1:10, muurahaishappo lisäyksen kanssa saatiin LFO saannoksi 67.9 massa-%. Muurahaishapon lisäyksen myötä putosi HFO (heavy fuel oil, raskas polttoöljy) ja koxsin saanto, verrattuna ylikriittisen vesi tai metanoli krakkaukseen. Kuvassa 14 on esitelty edellä mainitun tutkimuksen tuloksia. [26]



Kuva 14 Ylikriittisten liuottimien vaikutus a) tuotejakaumaan b) kaasun koostumukseen c) suhteellinen SARA komponenttien jakauma ja d) kiehumispistejakauma kevyelle polttoöljylle. Diagrammissa d) VGO tarkoittaa vacuum gas oil (vakuumi kaasuöljy) ja AGO tarkoittaa, automotive gas oil (käytännössä diesel). [26]

Kuvassa 14 huomataan, että ylikriittisellä metanolilla, johon on lisätty muurahaishappoa, saadaan paras LFO saanto ja asfalteenien osuus on pieni. [26]

Tuloksista huomataan, että ylikriittinen metanoli oli muurahaishapon kanssa kaikkein tehokkain krakkaamaan syöttöä ja koksia muodostui kaikkein vähiten. LFO saannoksi saatiin 67.9 massa-%, jonka asfalteeni pitoisuus on 0.53 massa-% ja rikkipitoisuus 2.74 massa-%, rautaa 19.6 ppm, nikkeliä alle määrittäysrajan ja vanadiinia 18 ppm. [26]

Krakkaukseen vaikutti muurahaishapon hajoaminen hiilidioksidiksi ja vetymolekyyliksi ja syntynyt vety paransi krakkausta. Kokeessa kaasuja muodostui hyvin vähän, noin 0.03-0.3 massa-% josta suurin osa oli CH₄ (40-60 mol%). Muurahaishappoa lisätessä CO₂:n määrä kasvoi, johtuen muurahaishapon hajoamisesta. [26]

Myös tuloksia tarkastelemalla pystytään huomaamaan, että krakkaustuotteet LFO ja HFO, jotka ovat tuotettu ylikriittisellä metanolilla (scMeOH), johon on lisätty muurahaishappoa (FA), sisälsivät vähiten muihin kokeisiin verrattuna nikkeliä ja vanadiinia. Tämä kertoo siitä, että tuotteet eivät sisältäneet paljoa asfalteeneja, jotka olisi sitoneet metalleja. Myös rikin ja typen pitoisuudet vähenivät LFO ja HFO tuotteissa. Tästä voimme päätellä, että epäpuhtaudet olivat pääasiassa koksissa, jonka takia LFO ja HFO ovat käyttökelpoisempia jatkojalostusta ajatellen.

Asfalteenijakeen krakkaus ylikriittisellä metanolilla, johon on lisätty vetyä luovuttavaa muurahaishappoa, toimii hyvänä lisänä SDA yksikölle. Tällöin pystytään hyödyntämään yhä suurempi osa tyhjiötislausen alitteesta jatkokäsiteltäväksi jalommiksi öljytuotteiksi. Syntyneitä koksia pystytään myös käyttämään energian ja lämmöntuotannossa, jolloin saadaan raakaöljystä yhä suurempi osa käyttöön. Kwek et al. (2017) testissä tulee huomata, että se on laboratoriossa tehty panoskoe, ei pilottimittakaavan koe, jolloin kyseinen prosessi tulisi kehittää jatkuvatoimiseksi laitteistoksi.

Asfalteenijakeen krakkaus puhtaammiksi ja jalommiksi öljynjalostustuotteiksi mahdollistaa SDA yksikön ajamista hieman pienemmällä DAO saannolla, mutta puhtaammalla laadulla, jolloin SDA yksikön ohittavaa syöttöä kyetään laimentamaan DAO:lla täyttämään jatkojalostuksen kannalta vaadittavaan laatuun. Samalla kasvava asfalteenijae kyetään krakkaamaan ja jäljelle jäänyt koksijae pystytään käyttämään energiaksi tai viemään edelleen kaasutusyksikköön, jossa siitä kyetään tuottamaan vetyä krakkausyksiköihin. Tällöin Asfalteenijaetta pystytään käyttämään tehokkaasti, jos asfalteenin kysyntä tulevaisuudessa heikkenee.

Krakkausyksikkö tarvitsee enemmän lämpöenergiaa kuin ylikriittinen SDA yksikkö, jolloin SDA ja mahdollisen asfalteeniin krakkaus yksikkö pystyy lämmönsiirtimillä yhdistämään lämmitykset. Tällöin SDA ei tarvitse omia lämmittimiä, vaan tarvittava lämpö saadaan krakkausyksikön hukkalämmöstä.

7 Yhteenveto

SDA-yksikkö eli solvent de-asphalter on asfalteeninpoisto-yksikkö, jonka syöttönä toimii vakuumitislauksen alite. SDA-yksikkö perustuu neste-neste uuttoon, jossa liuottimilla erotellaan vakuumitislauksen alitteesta käyttökelpoiset hiilivedyt ja asfalteeni osat erilleen. SDA-prosessin tärkeimmät prosessiparametrit ovat operointilämpötila, käytettävä liuotin ja liuotin:syöttö -suhde. Parametreja muuttamalla pystytään vaikuttamaan asfalteenittoman öljyn saantoon ja laatuun. SDA-yksikön liuottimena käytetään usein kevyitä n-alkaanisia hiilivetyjä.

Asfalteeniosien erottelu vakuumitislauksen alitteesta on tärkeää, sillä asfalteeneihin on sitoutuneena raakaöljyn epäpuhtaudet, kuten raskasmetallit, rikki-, typpi- ja happiyhdisteet. Raskasmetallit haittaavat oleellisesti katalyyttien toimintaa, jonka takia raskasmetallien poisto on välttämätöntä asfalteenittoman öljyn jatkojalostusta varten. SDA-yksikkö vähentää huomattavasti näitä raakaöljyn epäpuhtauksia.

SDA-yksikkö on vain yksi osa raskaan alitteen jatkojalostusta, josta puhutaan usein kirjallisuudessa yhtenä osana “Bottom of the barrel upgrade”, eli suoraan suomeksi käännettynä “tynnyrin pohjallisen jalostus”, jolla tarkoitetaan raakaöljyn raskaampien osien tehokkaampaa hyödyntämistä. SDA-yksikkö tuottaa seuraaville prosesseille asfalteenitonta syöttöä, jotta pitkät hiilivedyt voidaan krakata jalostetuimmiksi tuotteiksi.

SDA-yksikkö luo mahdollisuudet hyödyntää heikompi laatuista raakaöljyä. SDA-yksikön valintaan vaikuttaa halutun tuotteen laatu ja jatkokäyttö, sekä syöttönä käytettävän raakaöljyn laatu. Kaikki kaupalliset asfalteeninpoistoyksiköt ajavat saman asian, asfalteeniosien poistamisen vakuumitislauksen alitteesta. Näiden prosessien virtauskaaviot ovatkin hyvin samanlaisia. Kuitenkin valmistajien eroavaisuudet liittyvät osien kokoonpanoon ja toimintaolosuhteisiin. Esimerkiksi erilainen liuotin:syöttö -suhde, jolloin suunnittelussa voidaan mitoittaa prosessin osia eri tavalla. Kaikki laitevalmistajat valmistavat myös asfalteeninpoistoyksikön jälkeisiä yksiköitä, kuten krakkaus- tai koksausyksiköitä. Tällöin voidaan asfalteeninpoistoyksikkö optimoida tuotteiden kannalta edullisiksi ja luoda synergiaetuja, kuten lämmönsiirron integrointia. Eri valmistajien uusimmilla ratkaisulla ja tehokkaammalla lämmönsiirrolla pystytään alentamaan SDA-yksikön käyttökustannuksia.

Lähteet:

- [1] J.G. Speight, "Upgrading by solvent treatment," teoksessa *Heavy Oil Recovery and Upgrading*, J.G Speight, Gulf Professional Publishing, 2019, pp. 529-557 [Online]. Available: Elsevier
- [2] J. M. Lee, S. Shin, S. Ahn, J. H. Chun, K. B. Lee, S. Mun, S. G. Jeon, J. G. Na, N. S. Nho, "Separation of solvent and deasphalted oil for solvent deasphalting process," *Fuel Processing Technology*, Vol. 119, pp 204-210, 2014. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378382013003664>
- [3] J. G. Speight, "Occurrence and Formation of Crude Oil and Natural Gas," teoksessa *Subsea and Deepwater Oil and Gas Science and Technology*, Gulf Professional, 2012.
- [4] J. G. Speight, "Naphthenic Acids in Petroleum," teoksessa *High Acid Crudes*, Gulf Professional, 2014.
- [5] T. Hombourger, L. Gouzien, P. Mikitenko, P. Bonfils, "Solvent extraction in the oil industry," teoksessa *Petroleum Refining, Vol. 2, Separation processes*, J.P. Wauquier, Paris, Editions Technip. 2000, pp. 414-418. [Online]. Available: Google books
- [6] I. Poranen, *Pohjaöljyn deasfaltointi adsorptiolla*. Diplomityö. Lappeenrannan teknillinen yliopisto, 1986.
- [7] M. Karlsson, *Asfalteenien poisto pohjaöljystä*. Opinnäytetyö. Metropolia Ammattikorkeakoulu, 2013.
- [8] S.O. HonseI, S.R. Ferreira. C.R. E. Mansur, E.F. Lucas, G. González, "Separation and characterization of asphaltenic subfractions," *Química Nova*, vol. 35, no. 10 pp. 1991-1994, 2012. [Online]. Available: <https://www.scielo.br/j/qn/a/jwQb4RPBnDGNbM59FvLMLQx/?lang=en>
- [9] S. Ahn, S. Shin, S.I. Im, K.B. Lee, N.S. Nho, "Solvent recovery in solvent deasphalting process for economical vacuum residue upgrading," *Korean Journal of Chemical Engineering*, vol. 33, no.1, pp. 265–270, 2016. [Online]. Available: <https://link.springer.com/article/10.1007%2Fs11814-015-0146-3>
- [10] O.C. Mullins, H. Sabbah, J. Eyssautier, A.E. Pomerantz, L. Barré, A.B. Andrews, Y. Ruiz-Morales, F. Mostowfi, R. McFarlane, L. Goual, R. Lepkowicz, T. Cooper, J. Orbulescu, R.M. Leblanc, J. Edwards, ja R.N. Zare, "Advances in Asphaltene Science and the Yen–Mullins

Model,” *Energy Fuels*, vol. 26, no.7, pp. 3986-4003, 2012. [Online]. Available: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/ef300185p>

[11] K. Akbarzadeh, A. Hammami, A. Kharrat, D. Zhang, S. Allenson, J. Creek, S. Kabir, A. Jamaluddin, A. G. Marshall, R. Rodgers, O. Mullins, T. Solbakken, “Asphaltenes - problematic but rich in potential”, *Oilfield Review*, Vol. 19. pp. 22-43, 2007. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/279548457_Asphaltenes_-_problematic_but_rich_in_potential

[12] I. Gawel, D. Bociarska, and P. Biskupski. “Effect of Asphaltenes on Hydroprocessing of Heavy Oils and Residua.”, *Applied catalysis*, Vol. 295, no.1, pp.89–94, 2005. [Online]. Available: <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.08.001>

[13] J. G. Speight, “Deasphalting and dewaxing” teoksessa *The Refinery of the Future*, 2. painos, Elsevier, 2020. [Online] Available: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt012LOTS5/refinery-future-2nd-edition>

[14] E. Buenrostro-Gonzalez, C. Lira-Galeana, A. Gil-Villegas, ja J. Wu, (2004), “Asphaltene precipitation in crude oils Theory and experiments,” *AIChE Journal*, vol. 50, no. 10, pp. 2552-2570, 2004. [Online]. Available: <https://aiche.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.10243>

[15] R. A. Meyers, *Handbook of Petroleum Refining Processes*, R. A. Meyers, McGraw-Hill, 10. painos, 2003.

[16] A. M. Ning, B. X. Shen, J. C. Liu & Y. J. Tong, “Refining Tahe Heavy Crude Oil to Increase Light Product Yield,” *Petroleum Science and Technology*, vol. 33, no. 3, pp. 311-318, 2015. [Online]. Available: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/10916466.2014.968286>

[17] J.G. Speight, “Deeps Solvent Deasphalting,” teoksessa *Heavy and Extra-heavy Oil Upgrading Technologies*, J.G Speight, Gulf Professional Publishing, 2013, pp. 130-145 [Online]. Available: Elsevier

[18] M. Sattarin, H. Modarresi, H. Talachi, M. Teymori, “Solvent deasphalting of vacuum residue in a bench-scale unit,” *Petroleum & Coal*. vol. 48, no. 3, pp. 14-19, 2006. [Online]. Available:

https://www.researchgate.net/publication/215755703_Solvent_deasphalting_of_vacuum_residue_in_a_bench-scale_unit

[19] Y.-F. Hu, T.-M. Guo, "Effect of temperature and molecular weight of n-alkane precipitants on asphaltene precipitation," *Fluid Phase Equilibria*, Vol. 192, no. 1–2, pp. 13-25, 2001. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378381201006197>

[20] J. R. Rumble "Physical Constants of Organic Compounds," in CRC Handbook of Chemistry and Physics, 102nd Edition (Internet versio 2021), John R. Rumble, CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL.

[21] *Phase Diagrams- Binary Systems*. 2020. [Online]. Available: <https://chem.libretexts.org/@go/page/20628>. [Luettu: 16.12.2021]

[22] R. N. Magomedov, A. V. Pripakhaylo, T. A. Maryutina, A. I. Shamsullin, and T. S. Ainullof, "Role of Solvent Deasphalting in the Modern Oil Refining Practice and Trends in the Process Development," *Russian Journal of Applied Chemistry*, Vol. 92, no. 12, pp. 1634-1648, 2019. [Online]. Available: https://www.researchgate.net/publication/339356510_Role_of_Solvent_Deasphalting_in_the_Modern_Oil_Refining_Practice_and_Trends_in_the_Process_Development

[23] "Solvent deasphalting SDA" *uop.honeywell.com*, 2020. [Online]. Available: <https://www.uop.com/solvent-deasphalting-sda/>

[24] "Solvent deasphalting SDA" *www.axens.net*, 2019. [Online]. Available: <https://www.axens.net/product/process-licensing/10094/solvahl.html>

[25] L.C. Castañeda, J.A.D. Muñoz, J. Ancheyta, "Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum," *Fuel*, Vol. 100, pp. 110-127, 2012. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016236112001457>

[26] W. Kwek, M.K. Khan, B. Sarkar, R. Insyani, M. Yi, J. Kim, "A non-catalytic, supercritical methanol route for producing high-yield saturated and aromatic compounds from de-oiled asphaltenes," *The Journal of Supercritical Fluids*, Vol. 120, no. 1, pp. 140-150, 2017. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0896844616304193>