



NORGE

(12) PATENT

(19) NO

(11) 313147

(13) B1

(51) Int Cl⁷ C 10 C 3/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19934778	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	1991.06.25, PCT/US91/04497
(22) Inng. dag	1993.12.22	(85) Videreføringsdag	1993.12.22
(24) Løpedag	1991.06.25	(30) Prioritet	Ingen
(41) Alm. tilgj.	1994.02.18		
(45) Meddelt dato	2002.08.19		

(71) Patenthaver	ExxonMobil Oil Corp, 3225 Gallows Road, Fairfax, VA 22037-0001, US
(72) Oppfinner	Gary Ray Blackburn, Washington Crossing, PA 18977, US Carl Robert Mackerer, Pennington, NJ 08534, US Nigel Searle, Ingatestone, Essex CMY 9EF, England, GB Edwin Neil Ladov, Cherry Hill, NJ 08003, US Arshavir Edward Mekitarian, Lawrenceville, NJ 08648, US
(74) Fullmektig	Bryns Zacco AS, 0106 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for styring av produksjonen av en vesentlig ikke-karsinogen restpetroleumfraksjon**

(56) Anførte publikasjoner US 4869809, US 4499187, US 3929626, US 4321094

(57) Sammendrag

Ikke-karsinogene lyssmøreoljeekstrakter og/eller avasfalterte oljer fremstilles fra reduserte hydrokarbonråmaterialer. Slike ikke-karsinogene produkter fremstilles ved opprettelse av et funksjonelt forhold mellom mutagenisitetsindeks og en fysikalsk egenskap som er korrelativ for hydrokarbontype av lyssmøreoljeekstrakt eller avasfaltert olje og bestemmelse av et kritisk fysikalsk egenskapsnivå som når det er oppnådd resulterer i et produkt som har en mutagenisitetsindeks på mindre enn ca 1,0. Det etableres prosessbetingelser slik at det kan fremstilles en produktstrøm som oppnår det ønskede fysikalske egenskapsnivå. Ikke-karsinogene lyssmøreoljeekstrakter og/eller avasfalterte oljer prosesseres deretter under anvendelse av de således opprettede betingelsene. Et lyssmøreoljeekstrakt og en avasfaltert olje som er vesentlig fri for mutagen aktivitet samt fremgangsmåte for deres fremstilling er også beskrevet.

Foreliggende oppfinnelse vedrører en fremgangsmåte for styring av produksjonen av en vesentlig ikke-karsinogen restpetroleumfraksjon ved destillasjon av et redusert hydrokarbonråolje-råmateriale.

Ved raffinering av smøremiddel-råmaterialer anvendes en rekke generelt subtraktive prosesser for å fjerne uønskede komponenter fra prosesstilførselen. Den viktigste av disse prosessene innbefatter atmosfærisk og vakuumdestillasjon, avasfaltering, oppløsningsmiddelekstraksjon og avvoksing. Disse prosessene er hovedsakelig fysikalske separeringsprosesser i den forstand at dersom alle de separerte fraksjonene ble rekombinert så ville dette rekonstituere råoljen.

Raffinerier produserer ikke et enkelt smøreolje-råmateriale, men derimot flere prosessdestillatfraksjoner og en vakuum-restfraksjon. Generelt kan minst tre destillatfraksjoner som har forskjellig kokeområde, og resten, raffineres. Disse fire fraksjonene har blitt tildelt forskjellige navn innen reffineringsteknikken, idet den mest flyktige destillatfraksjonen ofte kalles den "lette nøytrale" fraksjonen eller oljen. De andre destillatene betegnes den "intermediære nøytrale" oljen og den "tunge nøytrale" oljen.

Vakuumresten blir etter avasfaltering, oppløsningsmiddelekstraksjon og avvoksing vanligvis betegnet "lyssmøreolje". Fremstillingen av smøreolje-råmaterialer innebærer således en fremgangsmåte for fremstilling av en serie råmaterialer, hvilken serie innbefatter minst et raffinert destillat og én lyssmøreolje. Videre, hvert subtraktive trinn produserer et biprodukt som kan viderebearbeides eller selges til en industri som har utviklet en anvendelse for biproduktet.

Konvensjonell prosessering av råpetroleumolje for å utvinne fraksjoner som er egnet for kvalitetsforbedring i forskjellige raffineringprosesseringsoperasjoner anvender

flertrinnsdestillasjon. Råolje blir først destillert eller fraksjonert i et atmosfærisk destillasjonstårn, idet restmaterialet fra destillasjonstårnets bunn ytterligere separeres i et vakuumdestillasjonstårn. I denne operasjons-

5 kombinasjonen blir gass og bensin vanligvis utvunnet som topp produkter i det atmosfæriske destillasjonstårnet, tung nafta, kerosin og gassoljer uttas som destillatsidestrømmer og restmaterialet utvinnes fra tårnets bunn som redusert råolje. Damp kan innføres til tårnets bunn og forskjellige side-

10 strippere benyttes for å fjerne lett materiale fra fjernet tyngre flytende produkter. Den resterende bunnfraksjonen eller reduserte råoljen blir vanligvis tilført til et vakuumdestillasjonstårn. Vakuumdestillasjonstrinnet ved smøreoljeraffinering gir et eller flere råmaterialer innen

15 kokeområdet fra ca 288 til 566°C samt vakuumrestbiproduktet. Vakuumtilførselen blir ofte oppvarmet ved hjelp av en ovnsanordning for å fordampe en del av tilførselen. Den forvarmede tilførselen kommer normalt inn i en nedre del av vakuumtårnet og dampene derfra stiger gjennom tårnet hvor de

20 avkjøles i utvalgte trinn som suksessivt produserer lettere væsker som separat fjernes som sidestrøm-råprodukter. Ved smøreoljeraffinering kan overskudd flytende tilbakelep, kjent som "overflash"-materiale, kombineres med vakuumresten og enten fjernes fra tårnet eller tilføres til en avasfalteringsenhet for ytterligere prosessering eller kan behandles

25 på andre konvensjonelle måter som er kjent for fagfolk på området. Nevnte "overflash"-materiale kan alternativt fjernes, utvinnes og tilføres direkte til en oppløsnings-middelekstraksjonsenhet. Tilstedeværelsen av metalliske

30 urenheter, asfaltener og lignende kan gjøre dette materialet egnet for dette trinnet eller likeledes for et katalytisk prosesseringstrinn. Typiske vakuumdestillasjonssystemer er beskrevet i US patenter 2.713.023, 3.886.062, 4.239.618 og 4.261.814. Vakuumtårnkonstruksjoner som er spesielt relevante

35 i forbindelse med foreliggende oppfinnelse er beskrevet i US patenter 3.329.626 og 3.989.616.

Etter vakuumdestillasjon blir hvert råmateriale ekstrahert med et oppløsningsmiddel, f.eks. furfural, fenol eller kloreks, som er selektivt for aromatiske hydrokarboner, slik at uønskede komponenter fjernes. Vakuumresten krever vanligvis et ytterligere trinn, typisk propanasfaltering, for å fjerne asfaltmaterialer før oppløsningsmiddelekstraksjon. Produktene som produseres for ytterligere prosessering til basismaterialer er kjent som raffinater. Raffinatet fra oppløsningsmiddelraffinering blir deretter avvokset ved blanding med et oppløsningsmiddel slik som f.eks. en blanding av metyletylketon og toluen, og deretter prosessert til ferdige basismaterialer.

Oppløsningsmiddelekstraksjonstrinnet separerer hydrokarbonblandinger til to faser; den ovenfor beskrevne raffinatfasen som inneholder stoffer med relativt høyt forhold for hydrogen til karbon, ofte betegnet materialer av paraffintypen, og en ekstraktfase som inneholder stoffer med relativt lavt forhold for hydrogen til karbon ofte betegnet materialer av aromatisk type. Oppløsningsmiddelekstraksjon er mulig fordi forskjellige flytende forbindelser har forskjellige oppløsningsaffiniteter for hverandre og noen kombinasjoner er fullstendig blandbare mens andre kombinasjoner er nesten ublandbare. Evnen til å skjelne mellom aromatisk type av høyt forhold for karbon til hydrogen og materialer av paraffintypen av lavt forhold for karbon til hydrogen betegnes selektivitet. Jo finere denne skjelningen kan foretas desto høyere er oppløsningsmidlets selektivitet.

Furfural er typisk for et egnet middel for oppløsningsmiddelekstraksjon. Dets blandbarhetsegenskaper og fysiske egenskaper tillater bruk med både sterkt aromatiske og høyere paraffiniske oljer med bredt kokeområde. Dieseldrivstoffer og lette og tunge smøreoljeråstoffer raffineres med furfural. Furfural utviser god selektivitet ved forhøyede temperaturer (79-121°C). I en typisk furfural-oppløsningsmiddelekstraksjonsenhet for smøreoljer blir råtilførselen innført under

eller omkring midten av ekstraksjonstårnet. Furfural tilføres til tårnets topp eller øvre del. Resirkulert ekstrakt kan innføres i tårnets nedre del som tilbakeløp. Likeledes bevirkes indre tilbakeløp i tårnet av den temperaturgradienten som forårsakes ved innføring av oppløsningsmidlet ved en forhøyet temperatur og ved hjelp av intermediære kjølesystemer. Furfuraloppløsningsmiddel gjenvinnes fra raffinat- og ekstraktfasestrømmene eller -lagene i egnet destillasjons- og strippeutstyr. Det strippede og gjenvunnete oppløsningsmidlet blir deretter resirkulert.

Mens raffinat fra furfural-oppløsningsmiddelekstraksjonsenheten går videre til ytterligere prosessering så finner ekstraktet fra operasjonen ofte nyttevirkning i et bredt område av industrielle anvendelser. Anvendelser for disse aromatiske ekstraktene varierer ofte i overensstemmelse med ekstraktenes spesielle egenskaper, og disse egenskapene er stort sett en funksjon av det råmaterialet som anvendes og apparatbetingelsene. For eksempel, som beskrevet i "A New Look at Oils in Rubber" av H.F. Weindel og R.R. Terc, Rubber World, Desember 1977, finner disse ekstraktene ofte ytterligere nyttevirkning som aromatiske drøyemiddeloljer av lav og høy viskositet for gummibearbeidelse. Ekstrakter av lyssmøreolje (BSE) oppnådd ved oppløsningsmiddelraffinering av avasfalterte vakuumrester under produksjonen av lyssmøreolje, er nyttige i gummibearbeidelse og finner også anvendelse som fargeoljer ("ink oils"). I likhet med de lettere aromatiske ekstraktene så er BSE'er i besittelse av utmerkete oppløsningsmiddelegenskaper som gjør at de har stor potensiell nyttevirkning.

Foruten å ha nyttevirkning som et råmateriale for oppløsningsmiddelekstraksjonsenheten kan raffinatstrømmen i avasfalteringsenheten ha ytterligere nyttevirkning som en spesialitetsolje. Avhengig av dens egenskaper så kan denne strømmen, som er kjent som avasfaltert olje (DAO), finne

nytttevirkning som en drøyemiddelolje for gummiprosessering, en fargeolje, osv.

I senere år har det oppstått problemer hva angår potensielle farer som er forbundet med bruk av forskjellige aromatiske oljer, DAO'er og BSE'er. Som angitt i US patent 4.321.094, spalte 2, linjene 9-14 (i oversettelse) "...mange trykkfargeoljer inneholder fremdeles andeler av aromatiske hydrokarboner som enten er vist å være karsinogene, slik som benzen, eller antas å være karsinogene slik som toluen og polycykliske forbindelser. Det er klart at fjerning av disse fra en farge ville være ønskelig av helsemessige grunner". Som et resultat av disse betenkelighetene er mange innen raffineringssområdet ikke lenger villig til å levere DAO'er eller aromatiske ekstrakter, inkludert BSE'er, for disse spesialitetsanvendelsene. De raffineringsselskaper som fortsetter å markedsføre disse produktene må foreta merking som gir uttrykk for de potensielle risikoer som er forbundet med bruken av disse produktene. Dette har ledet til utvikling og valg av alternative materialer for anvendelser som tidligere har blitt oppfylt av DOA'er og BSE'er, slik som vist i US patenter 4.321.094 og 4.519.841. Bruken av disse alternative oppløsningsmidlene har ofte medført høyere kostnader og dårligere kvalitet i ferdig produkt.

For å bestemme den relative karsinogene aktiviteten til en avasfaltert olje eller et aromatisk ekstrakt slik som et BSE-materiale, er det nødvendig med en pålitelig testmetode for å bestemme slik aktivitet i komplekse hydrokarbonblandinger. En meget reproduserbar metode som viser sterk korrelasjon med den karsinogene aktivitetsindeksen for hydrokarbonblandinger er beskrevet i US patent 4.499.187. Fra testingen av hydrokarbonprøver som beskrevet i US patent 4.499.187 bestemmes en egenskap til prøven som er kjent som dens mutagenisitetsindeks (MI). Hydrokarbonblandinger som viser MI-verdier mindre enn eller lik 1,0 er kjent for å være ikke-karsinogene, mens prøver som viser MI-verdier lik ca 0,0 er

kjent for å være fullstendig frie for mutagen aktivitet. Det ville være ønskelig å produsere avasfalterte oljer og/eller aromatiske ekstrakter slik som lyssmøreoljeekstrakter som er ikke-karsinogene slik at kontakt med disse ikke ville forårsake utvikling av cancerøse vekster i levende vev. Det ville være enda mer ønskelig å produsere DAO'er og/eller BSE'er som er frie for mutagen aktivitet, dvs at kontakt med slike produkter ikke ville indusere mutasjoner i DNA og i levende celler.

Ifølge foreliggende oppfinnelse er det tilveiebrakt en fremgangsmåte for styring av produksjonen av en vesentlig ikke-karsinogen restpetroleumfraksjon ved destillasjon av et redusert hydrokarbonråolje-råmateriale, hvor restfraksjonen utsettes for deasfaltering for fremstilling, suksessivt, av en deasfaltert olje hvorfra det eventuelt kan fremstilles et lyssmøreoljeekstrakt ved oppløsningsmiddelekstraksjon, idet det reduserte råmaterialet føres inn i en vakuumdestillasjonskolonne hvor råmaterialet separeres i minst ett destillasjonsprodukt og et restbiprodukt, og denne fremgangsmåten er karakterisert ved trinnene:

- (a) opprettelse av et funksjonelt forhold ved regresjonsanalyse mellom mutagenisitetsindeksen og et destillasjonskokepunkt, valgt fra gruppen bestående av omtrent det innledende kokepunktet og omtrent 5 % kokepunktet for en serie av slike restfraksjoner fremstilt med forskjellige kokepunkttegenskaper;
- (b) bestemmelse fra nevnte forhold av en destillasjonsparameter som, når den er oppnådd, resulterer i en mutagenisitetsindeks på mindre enn 1,0 for restfraksjonen;
- (c) innstilling av prosessbetingelser for fremstilling av restfraksjonen som oppnår nevnte destillasjonskokepunkt;
- (d) utføring av destillasjonen slik at restfraksjonen destilleres i overensstemmelse med den forutbestemte

destillasjonsparameteren for fremstilling av en deasfaltert olje, eller eventuelt et lyssmøreolje-ekstrakt ved oppløsningsmiddelekstraksjon av den deasfalterte oljen, som er vesentlig ikke-karsinogen og har en mutagenisitetsindeks mindre enn 1,0.

Fordelaktige og foretrukne trekk ved denne fremgangsmåten fremgår fra de medfølgende krav 2-6.

Fremstillingen av et ikke-karsinogent lyssmøreoljeekstrakt (BSE) fra et redusert hydrokarbonråmateriale innbefatter altså opprettelse av et funksjonelt forhold ved regresjon mellom mutagenisitetsindeks (MI) og en fysikalsk egenskap som er betegnende for mutagenisitet for en strøm av lyssmøreolje-ekstrakt, det vil si nevnte destillasjonskokepunkt egenskap. Fra dette forholdet bestemmes et kritisk fysikalsk egenskapsnivå og når dette er oppnådd viser det resulterende BSE-materialet en MI-verdi som er mindre eller lik 1,0. Prosesser etableres slik at det ønskede fysikalske BSE-egenskapsnivået konsekvent oppnås. Redusert råmateriale mates deretter inn i en vakuumdestillasjonskolonne hvor råmaterialet separeres i minst et destillasjonsprodukt og et restbiprodukt. Deretter blir i det minste en fraksjon av resten matet inn i en selektiv oppløsningsmiddel-avasfalteringsenhet for produksjon av et avasfaltert raffinert og et asfaltenisk eller tjære-ekstrakt. Deretter føres minst en fraksjon av det avasfalterte raffinert gjennom minst et oppløsningsmiddel-ekstraksjonstrinn for å redusere det aromatiske innholdet i det avasfalterte raffinert og for å produsere et lyssmøreolje-raffinert og et lyssmøreoljeekstrakt, hvor nevnte lyssmøreoljeekstrakt har en MI-verdi som er mindre enn eller lik 1,0. Det således dannede BSE-materialet er vesentlig ikke-karsinogent.

Fremgangsmåten for fremstilling av den ikke-karsinogene avasfalterte oljen (DA0) omfatter opprettelse av et funksjonelt forhold, fortrinnsvis ved regresjon, mellom mutageni-

sitetsindeks (MI) og den fysikalsk egenskap, det vil si destillasjonskokepunktet, som er betegnende for mutagenisitet for en avasfaltert oljestrøm. Fra dette forholdet bestemmes et kritisk fysikalsk egenskapsnivå og når dette er oppnådd
5 utviser det resulterende DAO-materialet en MI-verdi som er mindre enn eller lik 1,0. Det etableres prosessbetingelser slik at det ønskede fysikalske DAO-egenskapsnivået konsekvent oppnås. Redusert råmateriale mates deretter inn i en
10 vakuumdestillasjonskolonne hvor råmaterialet separeres i minst et destillasjonsprodukt og et restprodukt. Deretter mates i det minste en fraksjon av resten inn i en selektiv oppløsningsmiddel-avasfalteringsenhet for dannelse av en avasfaltert olje og et asfaltenisk eller tjæreekstrakt, idet DAO-materialet har en MI-verdi som er mindre enn eller lik
15 1,0. Det således fremstilte DAO-materialet er vesentlig ikke-karsinogent.

Når MI-verdien velges til å være mindre enn 1 så vil den kritiske egenskapen være den fysikalske egenskap som gir en
20 verdi for MI som er vesentlig lik 1,0.

Når MI-verdien velges til å være vesentlig 0 så vil den kritiske egenskapen være den fysikalske egenskap som gir en verdi for MI som er vesentlig lik 0.

25 Det skal i det følgende vises til de medfølgende tegninger hvor:

Fig 1 er en smøremiddelraffineri-delkonfigurasjon som skjematisk representerer trinnene med vakuumdestillasjon, avasfaltering og oppløsningsmiddelekstraksjon, hvor en
30 blandet tilførsel av "overflash"-materialet og vakuumrest til en avasfalteringsenhet anvendes.

Fig 2 er en smøremiddelraffineri-delkonfigurasjon som
35 vesentlig representerer trinnene med vakuumdestillasjon, avasfaltering og oppløsningsmiddelekstraksjon, hvor det

anvendes en tilførsel av vakuumdestillasjonsrest til en avasfalteringsenhet.

Fig 3 er en grafisk fremstilling som viser forholdet mellom mutagenisitetsindeks, som bestemt ved en modifisert Ames-analyse, og 5 %-kokepunktet for 19 BSE'er produsert i raffineri A.

Fig 4 er en grafisk fremstilling som viser forholdet mellom mutagenisitetsindeks, som bestemt ved en modifisert Ames-analyse og 5 %-kokepunktet for 5 BSE'er produsert ved raffineri B.

Et hvilket som helst smøremiddelraffineri som benytter et oppløsningsmiddelekstraksjonstrinn og/eller et avasfalteringstrinn i produksjonen av lyse smøreoljer er aktuelt for bruk i foreliggende sammenheng. Foreliggende fremgangsmåte vil nå bli beskrevet under henvisning til figur 1 som skjematisk viser en spesielt foretrukket delkonfigurasjon av et smøremiddelraffineri. En egnet redusert råolje fremstilt ved destillasjon ved atmosfæretrykk av en basisråolje føres via ledning 1 til råolje-vakuumdestillasjonstårnet 2. Første utløp av lettkokende destillasjonsbestanddeler fjernes fra systemet via ledning 3. En lett destillatfraksjon, som er et smøremiddelråmateriale, kjent som lett nøytral olje, føres fra tårn 2 via ledningen 4 enten til en lagringstank, som ikke er vist, eller til oppløsningsmiddelekstraksjonsenheten 22 for videre prosessering. Likeledes blir en intermediær nøytral olje ført via ledningen 5 og en tung nøytral olje ført via ledningen 6, enten til lagringstanker (ikke vist) eller til oppløsningsmiddelekstraksjonsenheten 22. Et materiale som koker i "overflash"-området fjernes fra ledningen 7 som befinner seg ved en nedre del av vakuumtårnet 2 over innløpsledningen 1 for redusert råolje. Vakuumtårnrest fjernes fra ledningen 10. En del av vakuumtårnresten som fjernes fra ledningen 10 fjernes via ledningen 12 og en del av "overflash"-materialet fjernet via ledningen 7 fjernes via

ledningen 9. Disse materialporsjonene fjernes og kombineres i ledningen 13 og føres til avasfalteringsenheten 15, hvor det foretas behandling ved hvilke som helst av en rekke nyttige prosesser, slik som propanavasfaltering (PDA), hvilket er særlig foretrukket. "Overflash"-materialet som ikke er fjernet gjennom ledningen 9 for kombinasjon med restmaterialet, fjernes via ledningen 18 og kan lagres i en lagringstank, ikke vist, eller oppløsningsmiddelbehandles i ekstraksjonsenheten 22. Resten som ikke fjernes gjennom ledningen 12 vil passere gjennom ledningen 14 og kan lagres i en lagringstank (ikke vist) eller prosesseres ytterligere etter ønske. Etter avasfaltering blir det avasfalterte oljeproduktet, eller raffinert, fjernet gjennom ledningen 14 og enten sent for videre prosessering til lyssmøreolje eller fjernet og lagret som DAO via ledningen 26. Ekstraktet eller tjæren fra avasfalteringstrinnet fjernes gjennom ledningen 17. Dersom lyse smøreoljer skal produseres, ved et egnet tidspunkt, blir det avasfalterte oljeraffinert ført til oppløsningsmiddel-ekstraksjonsenheten 22 gjennom ledningen 16 hvor det behandles med et av en rekke egnede oppløsningsmidler for å fjerne uønskede bestanddeler ved selektiv oppløsning for fremstilling av et smørende lyssmøreoljeraffinert. Det således dannede lyssmøreoljeraffinert føres via ledningen 23 og lyssmøreoljeeekstraktet fjernes via ledningen 24. Som nevnt kan det i ekstraksjonsenheten 22 anvendes et hvilket som helst egnet selektivt oppløsningsmiddel, slik som furfural, fenol, kloreks, nitrobenzen, n-metylpyrrolidon, eller andre, idet furfural er et særlig foretrukket oppløsningsmiddel. Ved et passende tidspunkt blir strømmen fra ledningen 16 stoppet og erstattet med strømmen fra enten ledningen 4, 5 eller 6. Ekstraksjonsenheten vil igjen fjerne de uønskede aromatiske forbindelsene og det således dannede lette (100 SUS) intermediære (300 SUS) eller tunge (700 SUS) nøytrale oljeraffinert, fjernet henholdsvis via ledning 19, 20 eller 21.

Raffinatene som er prosessert av oppløsningsmiddelekstraksjonsenheten avvokses ved bruk av en egnet prosess eller lagres i lagringstanker (ikke vist) for senere prosessering.

5 Fagfolk innen teknikken vil forstå at de ovenfor beskrevne prosesstrinn er konvensjonelle. Den valgte illustrasjon viser fremstillingen av fire segregerte råmaterialer, men ferre eller flere destillatfraksjoner kan naturligvis fremstilles. Med sterkt paraffiniske raffinater, som er vesentlig frie for
10 asfalt, kan behandling i avasfalteringsenheten 15 sløyfes. I andre tilfeller kan enheten 15 gi en kombinert avasfalterings- og oppløsningsmiddelekstraksjonsprosess. Disse og andre varianter er aktuelle innenfor foreliggende oppfinnelses omfang, idet variasjonene ikke er av materiell
15 betydning. Videre vil det forstås av fagfolk innen teknikken at den beskrevne fremgangsmåte er en trinnvis operasjon, men at varianter derav som vil gi kontinuerlig strøm av f.eks et avasfaltet raffinat via ledningen 16 til en reservert ekstraksjonsenhet (ikke vist) og således via ledningen 23 til
20 en lagringstank eller avvoksingenshet (ingen av disse to vist), er aktuelle innenfor foreliggende oppfinnelses omfang.

Avhengig av om produksjonen av ikke-karsinogent lyssmøreolje-ekstrakt eller ikke-karsinongen avasfaltet olje er ønsket,
25 blir prøver fjernet fra enten ledning 24 (for lyssmøreolje-ekstrakt) eller ledning 26 (for avasfaltet olje) under preliminare kjøringer, eller fra lagringstanker (ikke vist) hvor det befinner seg tidligere oppsamlede prøver. Det kan være nyttig å merke seg de prosesseringsbetingelsene som er
30 ansvarlige for produksjon av en spesiell prøve. Viktige parametre kan innbefatte, men er ikke begrenset til: 1) prosentandel av "overflash"-materiale blandet med råoljerest fra et vakuumdestillasjonstårn for tilførsel til avasfalteringsanlegget; 2) fraksjoneringstemperaturen for tungt-nøytralt destillat; 3) andre vakuumtårnoperasjonsparametre
35 slik som dampinnløpstemperatur, absolutt trykk i trykkavlasteringssone, og andre indre forhold; 4) operasjonsbetingelser

for avasfalteringsanlegg, slik som oppløsningsmiddelbehandlingshastighet; 5) tilførselsegenskaper for oppløsningsmiddelekstraksjonsanlegg, slik som om blandinger av andre strømmen tilføres til anlegget sammen med den avasfalterte raffinadet; og 6) operasjonsbetingelser for oppløsningsmiddelekstraksjonsanlegg slik som oppløsningsmiddelbehandlingshastighet. Selv om den ikke er funnet å innvirke på produksjonen av DAO'er og BSE'er ifølge oppfinnelsen, kan en annen variabel som det er verdt å merke seg være råoljen eller råoljeblandingen som tilføres til det atmosfæriske destillasjonsanlegget for produksjon av den reduserte råoljen som tilføres til råoljevakuumdestillasjonstårnet.

Det har blitt oppdaget at polynukleære aromatiske forbindelser (PAC) med 3-7 ringer er ansvarlige for den mutagene/karsinogene aktiviteten til DAO'er og BSE'er. Disse biologisk aktive PAC-materialene anses generelt å falle innenfor kokeområdet 338-538°C. Egnede metoder for pålitelig detektering av disse PAC-materialene i avasfalterte oljematerialer eller materialer av lyssmøreoljeekstrakttypen finnes uheldigvis ikke. Det har imidlertid blitt funnet at destillasjonsegenskapene til et DAO- eller BSE-materiale, spesielt 5 %-kokeområdet, kan gi en prosessparameter som er betegnende for den relative mutagenisiteten/karsinogenisiteten til en spesiell DAO- eller BSE-prosess strøm. Det innledende kokepunktet (IBP) til DAO- eller BSE-materialet har også blitt funnet å gi en annen nyttig prosessparameter som er betegnende for relativ mutagenisitet/karsinogenisitet.

De oppsamlede prøvene av lyssmøreoljeekstrakt eller avasfaltert olje destilleres ved bruk av en standardmetode slik som ASTM D-1160, idet fortrinnsvis i det minste 5 %-kokepunktet (BP) registreres for hver prøve. Hver prøve blir også testet for å bestemme dens relative mutagenisitet. Den modifiserte Ames-analysemetoden som beskrives i US patent 4.499.187 er særlig foretrukket siden den på hurtig og pålitelig måte kan bestemme den potensielle karsinogene

aktiviteten til hydrokarbonblandinger av petroleumopprinnelse. Mutagenisitetsindeksdata oppnådd fra de modifiserte Ames-testene og 5 % BP-data oppnådd fra destillasjonstester underkastes velkjente, enkle, lineære regresjonsteknikker for å utvikle et lineært forhold mellom disse parametrene som er karakteristisk for det aktuelle raffineris basisoperasjon. Mutagenisitetsindeks (MI), som beskrevet i US patent 4.499.187, er en gradering for relativt mutagenisk potensial. MI er hellingen på doseresponskurven for mutagenese. Et eksempel på en slik regresjonslinje er vist på figur 3. Siden ikke-karsinogene oljer er kjent for å utvise MI-verdier på mindre enn eller lik 1,0 bestemmes 5 % BP-verdiene som gir en verdi $MI = 0$ utfra regresjonsforholdet og velges som en "kritisk" 5 % BP. Prosessbetingelser som velges for fremstilling av et DAO- og/eller BSE-materiale (etter ønske) som har en 5 % BP ved eller over den kritiske 5 % BP-verdien vil være ikke-karsinogent. Som det fremgår fra regresjonsforholdet på figur 3 kan det også BSE'er som ikke har noen mutagen aktivitet i det hele tatt når de produseres slik at de får en 5 % BP ved eller over det punkt hvor $MI = 0$. Likeledes kan DAO'er som er frie for mutagen aktivitet også produseres på samme måte.

Det vises på nytt til figur 1. For å oppnå et DAO- og/eller et BSE-materiale som har en 5 % BP-verdi ved eller over den kritiske verdien vil det som nevnt antagelig være nødvendig med endringer i prosesseringen. En endring som er blitt funnet å innvirke på destillasjonsegenskapene til det resulterende DAO- eller BSE-materialet er mengden av "overflash"-materialet som blandes med vakuumresten for tilføring til avasfalteringsenheten 15. Dersom smøreolje-raffineringsprosessen på figur 1 skulle være aktuell så kunne instillingene på ventilene 8 og/eller 11, dersom disse skulle være tilstede, varieres for å redusere prosentandelen av "overflash"-materialet som tilføres til avasfalteringsenheten. Mens bruken av en "overflash"/rest-blanding som en avasfalteringsanlegg-tilførsel er ønskelig utfra det

synspunkt at den øker mengden av fremstilt lyssmøreolje samtidig som lyse smøreoljer av noe lavere viskositet også produseres, så kan dens anvendelse nå optimaliseres slik at det også produseres vesentlig ikke-karsinogene avasfalterte oljer og/eller lyssmøreoljeekstrakter.

Det er viktig å erkjenne at foreliggende fremgangsmåte ikke er begrenset til de smøreoljeraffineringsprosessene som er illustrert på figur 1 og forklart ovenfor. En annen delkonfigurasjon for smøreoljeraffineri som er nyttig ved utførelse av foreliggende oppfinnelse er vist på figur 2. Den konstruksjon som er vist på figur 2 er lik den på figur 1 med den unntakelse at intet sideuttak av "overflash"-materialet er tilstede for fjerning og blanding med restmaterialet for tilførsel til avasfalteringsanlegget 15. Fremgangsmåten for fremstilling av et ikke-karsinogent DAO- eller BSE-materiale ville bli utført som beskrevet ovenfor med den unntakelse at det ikke ville foreligge noen mulighet for å endre 5 % BP-verdien for sluttproduktet ved å variere prosentandelen av "overflash" tilført til avasfalteringsanlegget. Andre prosessbetingelsesendringer, slik som de som er beskrevet ovenfor eller andre som er kjent for fagfolk på området prosessering ville være nødvendig og sees som nyttige ved utførelse av foreliggende oppfinnelse.

Oppfinnelsen illustreres av følgende eksempler.

EKSEMPEL 1

Ifølge den ovenfor beskrevne fremgangsmåte ble det fremstilt 19 ekstrakter av lyssmøreolje under varierte prosessbetingelser i raffineri A, ved bruk av forskjellige innførte råoljeblandinger, idet representative prøver av hver ble tatt. Mutagenisitetstester ble utført ved bruk av den ovenfor omtalte modifiserte Ames-analyseprosedyren med to ytterligere modifikasjoner. Disse var: et høyere doseområde (10-80 istedenfor standard 5-50 μ l/plate) ble benyttet og i

overensstemmelse med disse materialers lavere mutagenisitet i forhold til den som observeres for typiske vakuumdestillater var mengden av prøve ekstrahert for testing 2 g istedenfor 2 ml benyttet for mindre viskøse materialer. Destillasjons-
5 profiler ble oppnådd for hver prøve ved bruk av ASTM D-1160. Oppnådde data er vist i nedenstående tabell 1.

10

15

20

25

30

35

TABELL 1

Egenskaper for ekstrakter av lyssmøreolje fra raffineri A

	Prøve nummer	Mutagenisitets indeks	5 % BP (°C)	Beskrivelse
5	1	3,1	468	Blandet med tungt nøytralt ekstrakt; Viskositet = 69,7 cst
10	2	2,0	491	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %
	3	2,1	498	Inneholder "overflash"; IBP = 381°C; viskositet = 70,6 cst
15	4	1,6	500	Furfuralbehandling: 370 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 13 % Clyde, 11 % arabisk lett, 4 % Beryl, 20 % Statfjord, 52 % Fulmar; IBP = 432°C; viskositet = 61,3 cst
20	5	1,7	502	70 % Statfjord, 30 % arabisk lett; viskositet = 50,3 cst
	6	1,3	507	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 % Råoljekilde: 76 % Statfjord, 17 % Beryl; 7 % Fulmar; Viskositet = 65,7 cst
25	7	1,1	512	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 80-90 % Fulmar, 10-20 % arabisk lett; Viskositet 68,23 cst
30	8	0,9	514	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 54 % Fulmar; 30 % Statfjord, 13 % Clyde, 3 % arabisk lett
35	9	0,8	508	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 % Råoljekilde: Statfjord/Fulmar; Viskositet = 64,0 cst

	10	0,6	507	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: Statfjord/Fulmar; Viskositet = 65,4 cst
5	11	0,6	512	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: Statfjord/Fulmar; Viskositet = 66,0 cst
10	12	0,6	517	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 85 % Statfjord, 15 % Fulmar; viskositet = 63,2 cst
15	13	0,5	517	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 % Råoljekilde: 52 % Statfjord, 33 % Fulmar, 11 % Clyde, 4 % arabisk lett
	14	0,0	520	Furfuralbehandling: 300 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 52 % Statfjord, 33 % Fulmar, 11 % Clyde, 4 % arabisk lett
20	15	0,4	504	Fra Nordsjøråolje; viskositet = 68 cst
	16	0,4	515	Viskositet = 70,3 cst
25	17	0,4	517	Furfuralbehandling: 350 %; PDA-behandling: 600 %; Råolje: 59 % Statfjord, 18 % Beryl, 15 % Fulmar, 4 % Clyde, 4 % arabisk lett
30	18	0,3	520	Furfuralbehandling: 350 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 59 % Statfjord, 18 % Beryl, 15 % Fulmar, 4 % Clyde, 4 % arabisk lett
35	19	0,0	523	Furfuralbehandling: 370 %; PDA-behandling: 600 %; Råoljekilde: 2 % Clyde, 2 % arabisk lett, 13 % Beryl, 79 % Statfjord, 4 % Fulmar; IBP = 467°C; viskositet = 54,5 cst

5 5 % BP- og MI-data ble underkastet lineær regresjon ved bruk av velkjente teknikker for å bestemme forholdet mellom disse variablene. Resultatene fra denne regresjonen er vist på figur 3. Som vist på figur 3 ble det etablert utmerket korrelasjon, idet det ble funnet en korrelasjonskoeffisient, R, på 0,92. Den kritiske 5 % BP (MI = 1) ble funnet å være ca 507°C for raffineri A. Videre kan det fra dette forholdet sees at et BSE-materiale som i det vesentlige ikke har noen mutagen aktivitet (MI = 0) bør produseres når 5 % BP
10 overskrider ca 526°C.

Med kjennskap til den kritiske 5 % BP som er nødvendig for å produsere et vesentlig ikke-karsinogent BSE-materiale kan det etableres prosessbetingelser, som fagfolk på området vil
15 forstå, for oppnåelse av BSE-produksjon som konsekvent har en 5 % BP ved eller over den kritiske verdien. Ikke-karsinogent ekstrakt av lyssmøreolje kan deretter produseres ved bruk av de ovenfor beskrevne prosesser. Ved å følge disse prosess-trinnene vil det ikke-karsinogene BSE-materialet ifølge
20 oppfinnelsen oppnås.

EKSEMPEL 2

Ved raffineri B ble det produsert 5 ekstrakter av lyssmøre-
25 olje under varierte prosessbetingelser og prøver ble tatt. Som i eksempel 1 ble MI og 5 % BP bestemt for hver prøve. Disse data er vist i nedenstående tabell 2.

TABELL 2

Egenskaper for ekstrakter av lyssmøreolje fra raffineri B

5	Prøve nummer	Mutagenisitets indeks	5 % BP (°C)	Prøvebeskrivelse
	20	2,2	471	BSE, viskositet = 70,3 cst
	21	2,1	475	BSE, viskositet = 70,3 cst
	22	1,6	473	BSE, viskositet = 70,3 cst
10	23	1,5	482	BSE, viskositet = 70,3 cst
	24	1,1	494	BSE, viskositet = 70,3 cst

15 5 % BP- og MI-data ble underkastet lineær regresjon for å
bestemme forholdet karakteristisk for raffineri B. Resultatene fra denne regresjonen er vist på figur 4. Også her oppnås utmerket korrelasjon, idet en R-verdi på 0,88 ble funnet. Den kritiske 5 % BP ble funnet å være ca 496°C for raffineri B. Som for raffineri A skulle det også her
20 produseres et BSE-materiale som er vesentlig fritt for mutagen aktivitet når 5 % BP-verdien overskrider ca 526°C.

25 Ved bruk av fagmannens kunnskap kan prosessbetingelsene for raffineri B justeres for oppnåelse av BSE-produksjon som konsekvent har 5 % BP-verdier ved eller over den kritiske verdien på 496°C.

30 Ekstraktet av lyssmøreolje kan deretter produseres på den måte som er beskrevet ovenfor. Ved å følge disse prosess-trinnene kan ikke-karsinogene BSE-materialer produseres.

EKSEMPEL 3

35 Ved et smøreoljeraffineri konstruert i det vesentlig som vist på figur 1 produseres 10 avasfalterte oljer under varierte prosessbetingelser i løpet av prøveforsøk og prøver tas. Som

i eksemplene 1 og 2 bestemmes MI og 5 % BP fra det således oppnådde regresjonsforholdet.

Ved bruk av den kunnskap fagfolk har justeres raffinering-
prosessbetingelsene slik at det oppnås DAO-produksjon som
konsekvent har 5 % BP-verdier ved eller over den kritiske
verdien. Den avasfalterte oljen kan deretter produseres på en
måte som tidligere beskrevet. Ved å følge disse prosess-
trinnene produseres ikke-karsinogene DAO-materialer.

10

15

20

25

30

35

P a t e n t k r a v

1.

Fremgangsmåte for styring av produksjonen av en vesentlig
5 ikke-karsinogen restpetroleumfraksjon ved destillasjon av et
reduisert hydrokarbonråolje-råmateriale, hvor restfraksjonen
utsettes for deasfaltering for fremstilling, suksessivt, av
en deasfaltert olje hvorfra det eventuelt kan fremstilles et
10 lyssmøreoljeekstrakt ved oppløsningsmiddelekstraksjon, idet
det reduserte råmaterialet føres inn i en vakuumdestil-
lasjonskolonne hvor råmaterialet separeres i minst ett
destillasjonsprodukt og et restbiprodukt, k a r a k-
t e r i s e r t v e d trinnene:

- 15 (a) opprettelse av et funksjonelt forhold ved regresjons-
analyse mellom mutagenisitetsindeksen og et destil-
lasjonskokepunkt, valgt fra gruppen bestående av
omtrent det innledende kokepunktet og omtrent 5 %
20 kokepunktet for en serie av slike restfraksjoner
fremstilt med forskjellige kokepunkttegenskaper;
- (b) bestemmelse fra nevnte forhold av en destillasjons-
parameter som, når den er oppnådd, resulterer i en
mutagenisitetsindeks på mindre enn 1,0 for restfrak-
sjonen;
- 25 (c) innstilling av prosessbetingelser for fremstilling av
restfraskjonen som oppnår nevnte destillasjonskoke-
punkt;
- (d) utføring av destillasjonen slik at restfraksjonen
destilleres i overensstemmelse med den forutbestemte
30 destillasjonsparameteren for fremstilling av en
deasfaltert olje, eller eventuelt et lyssmøreolje-
ekstrakt ved oppløsningsmiddelekstraksjon av den
deasfalterte oljen, som er vesentlig ikke-karsinogen
og har en mutagenisitetsindeks mindre enn 1,0.

2.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at den valgte verdien for mutagenisitetesindeks er
vesentlig lik 0,0, hvorved nevnte materiale produseres
5 vesentlig fritt for mutagen aktivitet.

3.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at destillasjonskokepunktet innstilles ved en verdi
10 på minst 496°C.

4.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at destillasjonskokepunktet innstilles ved en verdi
15 på minst 526°C.

5.

Fremgangsmåte ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t
v e d at destillasjonskokepunktet innstilles ved en verdi
20 på minst 507°C.

6.

Fremgangsmåte ifølge hvilket som helst av kravene 3 til 5,
k a r a k t e r i s e r t v e d at destillasjonskoke-
25 punkt er 5 % punkt.



Fig. 1.

2/4

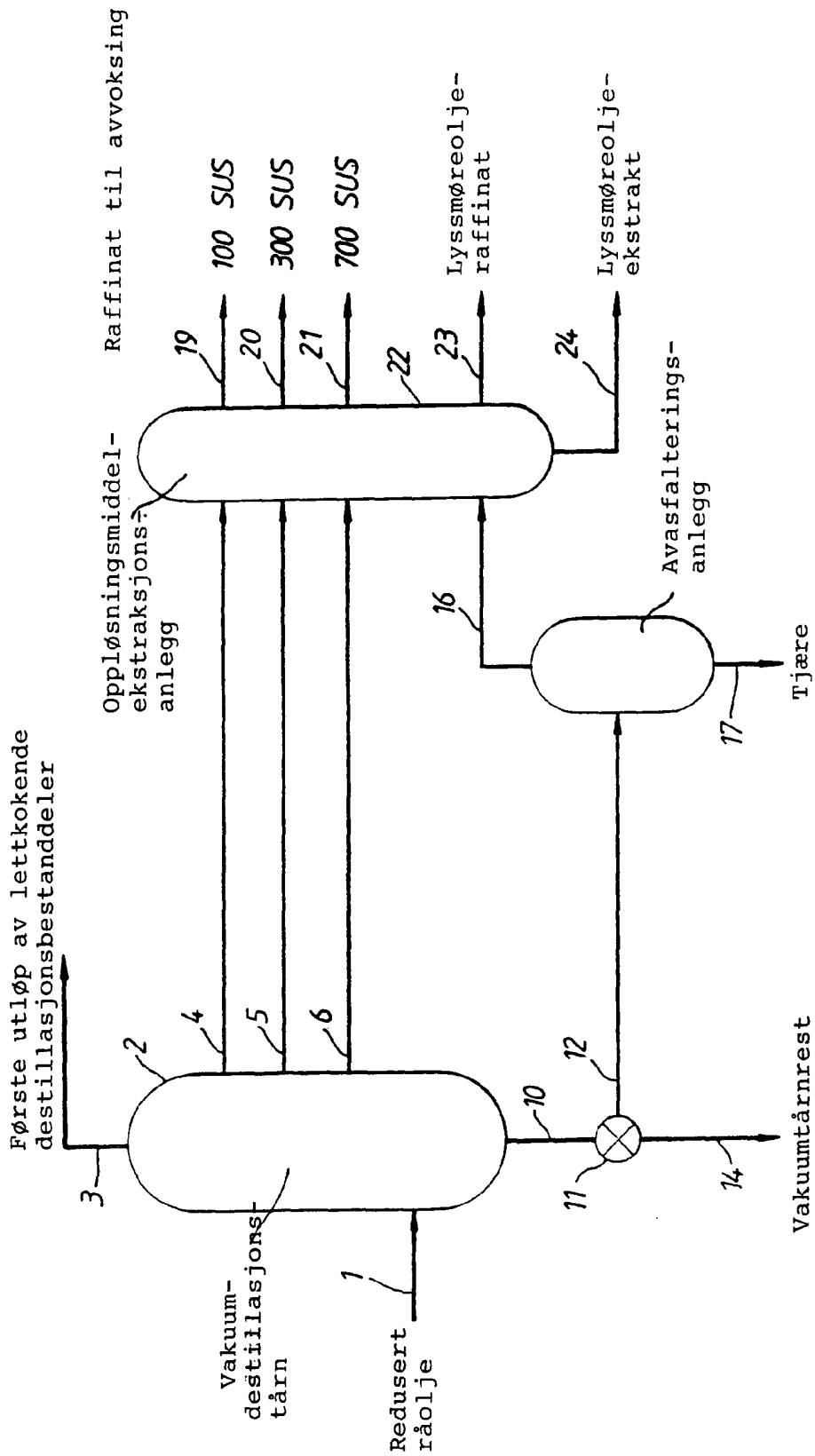


Fig.2.



4/4

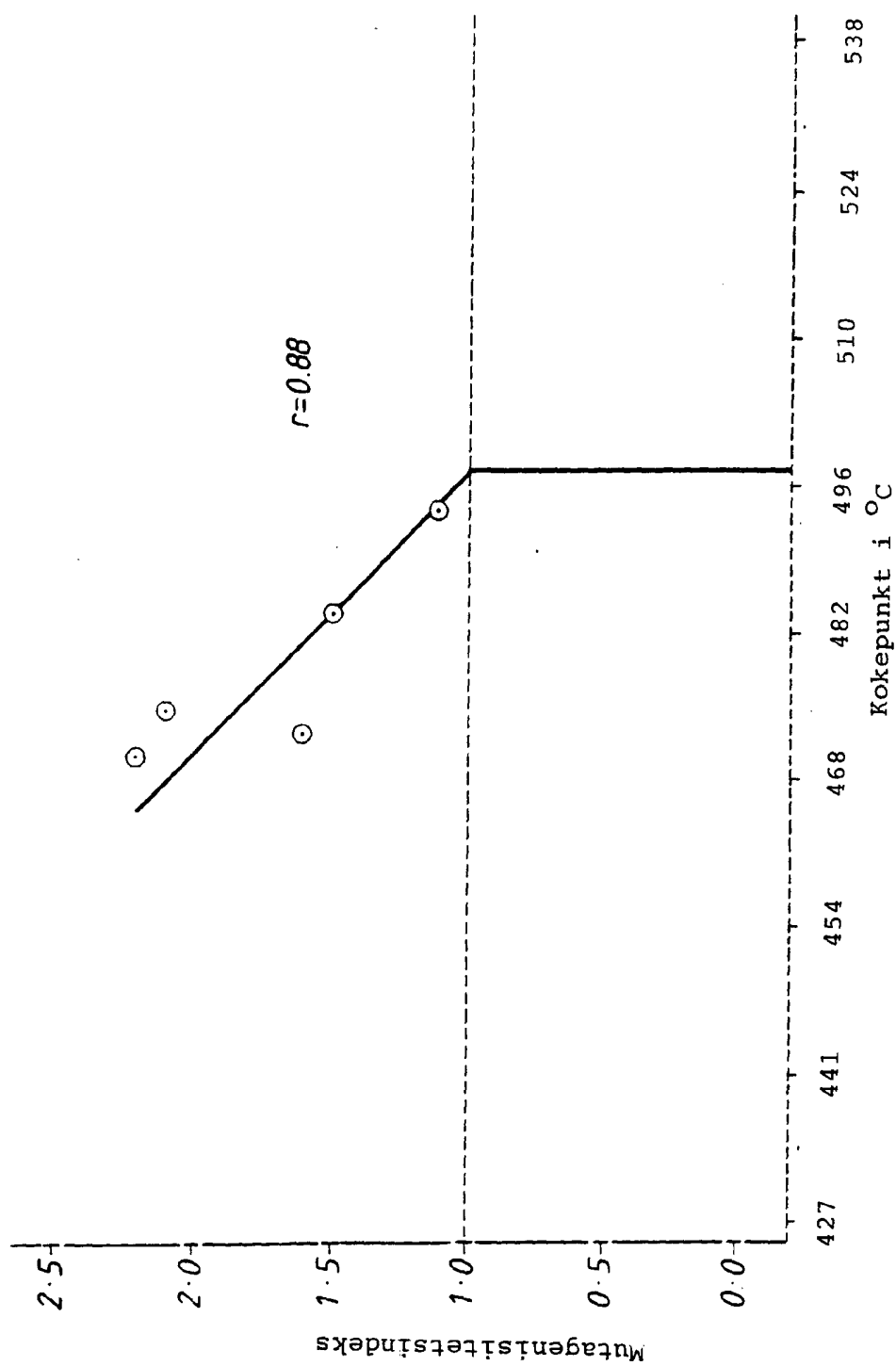


Fig.4.