



(12) **PATENT**

(11) **342170**

(13) **B1**

NORGE

(19) NO

(51) Int Cl.

C10G 67/00 (2006.01)

C10G 67/04 (2006.01)

Patentstyret

(21)	Søknadsnr	20091496	(86)	Int.inng.dag og søknadsnr	2007.10.19 PCT/US2007/022381
(22)	Inng.dag	2009.04.16	(85)	Videreføringsdag	2009.04.16
(24)	Løpedag	2007.10.19	(30)	Prioritet	2006.10.20, US, 11/584,771
(41)	Alm.tilgj	2009.07.14			
(45)	Meddelt	2018.04.09			
(73)	Innehaver	Saudi Arabian Oil Co, P.O.Box 5000, SA -31311 DHAHRAN, Saudi Arabia			
(72)	Oppfinner	Omer Refa Koseoglu, 600 Manifa Circle, SA -31311 DHAHRAN, Saudi Arabia			
(74)	Fullmektig	ACAPO AS, Postboks 1880 Nordnes, 5817 BERGEN, Norge			
(54)	Benevnelse	Løsningsmiddelavasfalteringsprosess som omfatter introduksjon av en tunghydrokarbonolje matingsråvare inneholdende asfaltener.			
(56)	Anførte publikasjoner	US 4663028 A, US 6274030 B1, US 4515685 A, US 4502950 A			
(57)	Sammendrag				

Fjerning av asfalt med løsemiddel fra råolje- eller petroleumtungfraksjoner og rester utføres med en fast absorbent tilstedeværende, så som leire, silika, alumina og aktivert karbon, som absorberer forurensingene og tillater løsningsmiddelet og oljefraksjonen, og fjernes som en separat strømning hvorfra løsningsmiddelet gjenvinnes for resirkulering, absorbenten med forurensingene og asfaltbunnfallene blir blandet med aromatiske og/eller polare løsningsmiddel for å desorbere forurensingene og vasket om nødvendig, for eksempel med benzen, toluen, cylener og tetrahydrofuran. For å rense absorbenten som er gjenvunnet og resirkulert, blir løsningsmiddel/asfaltblandingen sendt til en fraksjoneringskolonne for gjenvinning og resirkulering av det aromatiske eller polare løsningsmiddelet. Bunnfallet fra fraksjoneringskolonnen omfatter det konsentrerte PNA og forurensinger og blir videre prosessert på passende vis.

OPPFINNELSENS FAGFELT

5

- Den foreliggende oppfinnelse vedrører fjerning av asfalt fra tungoljer med løsningsmiddel i nærvær av faste absorbenter. Mer spesifikt omfatter den foreliggende oppfinnelsen en løsningsmiddelavasfalteringsprosess som omfatter
- 10 introduksjon av en tunghydrokarbonolje matingsråvare inneholdende asfaltener oppnådd fra naturlige kilder omfattende råolje, bitumen, tjæresand og skiferoljer, eller fra raffineringsprosesser omfattende atmosfæriske- eller vakuumrester, kokseringsgassoljer, tungsyklusgassoljer fra fluidkatalytisk krakkering og visbreakergassoljer, og blandinger derav som har et høyt nitrogeninnhold, og svovel-
- 15 og nitrogeninnholdende polynukleære aromatiske (PNA) hydrokarbon forbindelser inn i en blandingsbeholder med et C₃ til C₇ parafinsk løsningsmiddel.

OPPFINNELSENS BAKGRUNN

Råoljer inneholder heteroatomiske polyaromatiske molekyler som inkluderer forbindelser så som svovel, nitrogen, nikkel, palladium og andre i mengder som kan ha en negativ effekt på raffineringsprosessen av råoljefraksjonene. Lette råoljer eller kondensatorer har svovelkonsentrasjoner som er så lave som 0,01 % av vekten (w%). I kontrast til dette har tunge råoljer og tunge petroleumfraksjoner svovelkonsentrasjoner på opptil 5- 6 w%. På samme vis kan nitrogeninnholdet av råoljer være i området på 0,001- 1,0 w%. Disse urenhetene fjernes i løpet av raffineringen for å imøtekomme etablerte miljøbestemmelser for de endelige produktene (for eksempel bensin, diesel, fyringsolje), eller for de intermediære raffineristrømningene som skal prosesseres for videre oppgradering, som for eksempel isomeriseringsreforming. Forurensinger så som nitrogen, svovel og tungmetaller er kjent for å deaktivere eller forgifte katalysatorene.

Asfaltener, som iblant også benevnes som asfalther, som er faste av natur og omfatter polynukleære aromatiske forbindelser tilstedeværende i oppløsningen av mindre aromatiske forbindelser og harpiksmolekyler, er også tilstedeværende i råoljene og tungfraksjonene i forskjellige mengder. Asfaltener er ikke tilstedeværende i alle kondensatene eller i lette råoljer, men de er tilstedeværende i relativt store mengder i tunge råoljer og petroleumfraksjoner. Asfaltener er uløselige komponenter eller fraksjoner, og deres konsentrasjoner er definert som mengden asfaltener som felles ut ved tilsetning av et n-parafin løsningsmiddel til matingsråvaren som beskrevet i the Institute of Petroleum Method IP-143.

Den kjemiske strukturen til asfaltener er kompleks og består av polynukleære hydrokarboner med en molekylærvækt på opptil 20000 forbundet med alkylkjeder. Asfaltener inkluderer nitrogen, svovel og oksygen. Asfaltenene er blitt definert som den komponenten av tungråoljefraksjonen som felles ut ved tilsetning av et parafinløsningsmiddel med lavt kokepunkt, eller parafin nafta, så som normal pentan, og er løselig i karbondisulfid og benzen. Tungfraksjonen kan inneholde asfaltener når den er frembrakt fra karbonholdige kilder så som petroleum, kull eller

oljeskiffer. Asfaltogene forbindelser er tilstedeværende i petroleum i betydningsløse mengder. Det er et nært forhold mellom asfaltener, harpikser og polysykliske hydrokarboner med høy molekylærvækt. Det er hypotisert at asfaltener dannes ved oksidering av naturlige harpikser. Hydrogeneringen av asfaltholdige forbindelser som

5 inneholder naturlige harpikser og asfalten produserer tunge hydrokarbonoljer, det vil si at naturlige harpikser og asfaltener hydrogeneres til polysykliske aromatiske eller hydroaromatiske hydrokarboner. De er forskjellige fra polycykliske aromatiske hydrokarboner ved tilstedeværelsen av oksygen og svovel i varierende mengder.

- 10 Ved oppvarming over 300- 400 °C smelter ikke asfaltenene, men de nedbrytes og danner karbon og flyktige produkter. De reagerer med svovelsyre og danner sulfosyrer, noe som kan forventes basert på den polyaromatiske strukturen til disse forbindelsene. Flokulater og aggregater av asfalten vil resultere fra tilsetning av ikkepolare løsningsmidler, for eksempel parafinske løsningsmidler, til råoljen og
- 15 andre tunge hydrokarbonoljefraksjons oljematingsråvarer.

- I et typisk raffineri blir råoljen først fraksjonert i den atmosfæriske destillasjonskolonnen for å separere sur gass inkludert metan, etan, propaner, butaner og hydrogensulfid, nafta (36 - 180 °C), kerosen (180- 240 °C), gassolje (240- 370 °C) og
- 20 atmosfæriske rester, som er hydrokarbonfraksjonene som koker over 370 °C. Den atmosfæriske resten fra den atmosfæriske destillasjonskolonnen blir enten brukt som brennstoffolje eller sendt til en vakuumdestillasjonsenhet avhengig av konfigurasjonen til raffineriet. Hovedproduktene fra vakuumdestillasjonene er vakuum assolje, som omfatter hydrokarboner som koker i området på 370- 25 °C, og
- 25 vakuumrester som omfatter hydrokarboner som koker over 520 °C.

- Nafta, kerosin og gassoljestrømmer avledet fra råoljer eller andre naturlige kiler så som skiferoljer, bitumener og tjæresand blir behandlet for å fjerne forurensingene, som for eksempel svovel, som overgår spesifikasjonene satt for sluttproduktene.
- 30 Hydrobehandling er den mest vanlige raffineringsteknologien anvendt for å fjerne disse forurensingene. Vakuumgassolje prosseseres i en hydrokrakkingsenhet for å produsere bensin og diesel, eller en fluidkatalytiskkrakkings (FCC) enhet for å

produsere hovedsakelig bensin, lavsyklusolje (LCO) og høysyklusolje (HCO) som biprodukter, hvor den første blir anvendt som en blandingskomponent i enten dieseloljeforekomsten eller i brennstoffolje, mens den siste blir sendt direkte til brennstoffoljeforekomsten.

5

Der er flere prosesseringsvalg for vakuumrestfraksjoneringen, inkludert hydroprossesering, forkoksing, visbreaking, gassifisering og fjerning av asfalt med løsningsmiddel. Fjerning av asfalt med løsningsmiddel utføres kommersielt over hele verden. I prosessen for fjerning av asfalt med løsningsmiddel blir asfaltandelen som omfatter 6-8 w% av hydrogen separert fra vakuumresten ved kontakt med et parafinsk løsningsmiddel (karbonantall i området fra 3-8) ved økte temperaturer og trykk. Den avasfalterte oljen som omfatter 9-11 w% hydrogen blir karakterisert som en tunghydrokarbonfraksjon som er fri for asfaltenmolekyler, og kan bli sendt til andre omdannelsesenheter så som en hydrokrakkingsenhet eller en fluid katalytisk krakkingsenhet for videre prosessering.

10

15

Den deasfalterte oljen inneholder en høy konsentrasjon av forurensinger som svovel, nitrogen og Conradson, som er en indikator på de koksdannende egenskapene til tunge hydrokarboner, og defineres som mikro- Conradson rest (MCR) eller Conradson karbonrest (CCR). MCR blir bestemt ved ASTM fremgangsmåte D-4530. I denne prøven blir resten som gjenstår etter et spesifisert tidsrom med avdamping og pyrolyse uttrykt som en prosent av den opprinnelige prøven. For eksempel inneholder avasfaltert olje oppnådd fra vakuumrester av en arabisk råolje 4,4 w% svovel, 2700 ppmw nitrogen og 11 w% mikrokarbonrest. I et annet eksempel inneholder en avasfaltert olje fra den fjerne Østen 0,14 w% svovel, 2500 ppmw nitrogen og 5,5 w% CCR. Disse høye nivåene av forurensinger, og da særlig nitrogen i den avasfalterte oljen, fører til dårlig utførelse i omdannelsen i hydrokrakkerings- eller FCC enheter. De uønskede effektene til nitrogen og mikrokarbonrester i FCC operasjoner er blitt rapportert å være som følger: 0,4- 0,6 høyere koksutbytelse, 4-6 w% mindre bensinytelse og 5-8 w% mindre omdanning per 1000 ppmw nitrogen. (Se Sok Yui et al., Oil and Gas Journal, 19 januar 1998.) På lignende vis blir koksytelsen 0,33- 0,6 w% mer for hver w% av MCR i matings-

20

25

30

råvaren. I hydrokrakkingsoperasjoner er katalysatordeaktivering en funksjon av innholdet av nitrogen og MCR i matingsråvaren. Katalysatordeaktivering er om lag 3-5 °C per 1000 ppmw nitrogen og 2-4 °C for hver w% MCR.

- 5 Det har blitt etablert at organisk nitrogen er den mest skadelige katalysatorgiften tilstedeværende i hydrokarbonstrømninger fra kildene identifisert ovenfor. De organiske nitrogenforbindelsene forgifter de aktive katalysatiske plassene som resulterer i deaktivering av katalysatoren, som så negativt påvirker katalysator-syklusen eller prosesslengden, levetiden til katalysatoren, produktavkastninger, 10 produktkvalitet, økninger i vanskelighetsgraden til operasjonsforholdene og kostnadene til fabrikk konstruksjonsoperasjonen assosiert dermed. Fjerning av nitrogen, svovel, metaller og andre forurensinger som forgifter katalysatoren vil forbedre raffineringsoperasjonen, og vil ha den fordel at det tillater raffinerier å prosessere mer og/eller tyngre matingsråvarer.

15

Et antall prosesser er blitt tidligere tilveiebrakt for avasfaltering av hydrokarbonoljer, basert på bruk av parafinløsningsmidler som fører til at asfaltenene danner et presipitat som kan gjenvinnes.

- 20 I USP 4,816,140 beskrives en prosess for avasfaltering av hydrokarbonolje med et løsningsmiddel som har 3-8 karbonatomer, og resulterer i en asfaltfase og en oppløsning av deasfaltet olje i løsningsmiddelet. Løsningsmiddelet blir så separert fra den avasfalterte oljen ved å føre oppløsningen over en uorganisk membran med poreradius på fra 2 til 15 nm. Den avasfalterte oljen blir selektivt holdt tilbake på 25 oppstrømssiden av membranen.

- I USP 4,810,367 blir en fremgangsmåte for avasfaltering av tunghydrokarbon matingsråvare tilveiebrakt, som omfatter to stadium av presipitering fra matings- råvaren av en asfaltenfraksjon, alene eller alternativt av en harpiksfraksjon i sammen 30 med asfaltenfraksjonen, henholdsvis ved bruk av et tungt løsningsmiddel og et lett løsningsmiddel. I samsvar med prosessen inneholder det tunge løsningsmiddelet og det lette løsningsmiddelet begge, i forskjellige andeler, minst ett hydrokarbon som

har tre karbonatomer og minst ett hydrokarbon som har minst fem karbonatomer, hvor andelen av hydrokarboner med tre karbonatomer er høyere i det lette løsningsmiddelet enn i det tunge løsningsmiddelet.

- 5 I USP 4,747,936 inkluderer en prosess for avasfaltering og avmetallisering av tungoljer et motstrøms vasketrinn som øker utbyttet av produktoljen ved å kontakte en tungoljematingsstrøm i motstrømsflyt med et løsningsmiddel i en multinivå ekstraksjonssone, og en resulterende lett fasestrømning blir oppvarmet og formidlet inn i et avsetningsområde. En andre lettfasestrømning som består av det
- 10 avasfalterte produktet og avmetallisert olje og løsningsmiddel blir separert i avsetningsområdet fra en forurenset belastet tungfase som også benevnes som en harpiksfase. Avsetningsområdet inneholder en ekvilibrium mengde av DMO og løsningsmiddel. DMO beriket løsningsmiddel blir fortrent fra harpiksstrømmen ved en motstrøms vaskeprosess som anvender rent løsningsmiddel.
- 15
- I USP 4,572,781 blir det beskrevet en prosess for avasfaltering av løsningsmiddel i en fast fase som separerer hovedsakelig tørre asfaltener med et høyt mykningspunkt fra tunghydrokarbonmaterialet, som består av flere trinn beskrevet som: (a) innblanding av tunghydrokarbonmateriale som inneholder asfaltener med en
- 20 oppløsning av avasfaltert olje og en alifatisk hydrokarbonrest i et første blandingsområde for å danne en blanding og avsette asfaltener, (b) i et første separasjonsområde føres blandingen fra trinn (a) inn i (i) en første løsning av avasfaltert olje og rest og (ii) en slurry av faste asfaltenpartikler i en løsning av rest og avasfaltert olje, (c) separering av den første løsningen ifølge trinn (b) for å oppnå nevnte rest og den
- 25 avasfalterte oljen som nesten ikke inneholder asfaltener, (d) introduksjon av slurryet av asfaltener fra trinn (b) inn i et andre blandingsområde og vasking av slurryet med et volum av rest for å fjerne avasfaltert olje, (e) introduksjon av blandingen fra den andre blandingsområde inn i et andre separeringsområde som omfatter en sentrifugal dekanterer for å separere den flytende fasen fra et svært konsentrert
- 30 slurry av fast asfalten, (f) gjenvinning av den flytende fasen fra det andre separasjonsområdet til det første blandingsområdet, (g) introduksjon av det konsentrerte slurryet av faste asfaltener fra det andre separasjonsområdet inn i et

løsningsfjerningssystem for å gjenvinne løsningsmiddelet og oppnå et produkt som består av fine partikler av asfaltener med høyt mykgjøringspunkt, og (h) resirkulering av løsningsmiddelet gjenvunnet i løsningsmiddelgjenvinningssystemet til det andre blandingsområdet.

5

I USP 4,502,944 blir en prosess for fraksjonering av tunghydrokarbon-prosessmaterialeharpikser og asfaltener til minst tre fraksjoner tilveiebrakt.

Prosessmaterialet blandes i et blandingsområde med et løsningsmiddel valgt fra gruppen som består av parafinske hydrokarboner som har mellom tre til om lag åtte karbonatomer. Prosessmateriale- løsningsmiddelblandingen blir introdusert inn i et første separasjonsområde for å danne en asfaltenrik første tungfraksjon og en harpiksrikintermediær fraksjon, separert av en første flytende- flytende mellomfase, og danner en første lettfraksjon, rik på løsningsmiddel og olje, separert fra mellomfraksjonen av en andre flytende- flytende mellomfase.

15

Den første tungfraksjonen og den intermediære fraksjonen blir fjernet fra det første separeringsområdet. Den første lettfraksjonen blir introdusert inn i et andre separasjonsområde for å separere en andre tungfraksjon rik på oljer og en andre lettfraksjon rik på løsemiddel.

20

I USP 4,411,790 blir en prosess for behandling av en hydrokarbonlast ved høytemperatur ultrafiltrering frembrakt som sies å være anvendbar for regenerering av avfallsolje og reduksjon av mengden asfaltener i en hydrokarbonbelastning. Prosessen omfatter trinn for sirkulering av belastningen i en modul som har minst en mineralultrafiltreringsbarriere belagt med et sensitivt minerallag av minst ett metalloksid og med en operasjonstemperatur som er høyere enn 100 °C. Barrieren som fortrinnsvis har en keramisk eller metallisk støtte blir belagt med et sensitivt lag valgt fra titaniumdioksid, magnesiumoksid, aluminumoksid, spinell $MgAl_2O_4$, og silika.

25

I USP 4,239,616 beskrives en prosess for å muliggjøre et dypt kutt i tunghydrokarbonmaterialet uten å senke kvaliteten på den ekstraherte oljen frembrakt av

30

tilstedeværelsen av uønskede medrevede harpiksenheter. Tunghydrokarbon-materialer blir blandet sammen med et løsningsmiddel og introdusert inn i et første separasjonsområde som opprettholdes ved forhøyet temperatur og trykk for å frembringe en separasjon av matingsstrømmen inn i en første lettfase og en første tungfase som omfatter asfaltener og noe løsningsmiddel. Den første lette fasen blir introdusert inn i et andre separasjonsområde opprettholdt ved en forhøyet temperatur og trykk for å tilveiebringe separasjon av den første lette fasen inn i en andre lettfase som omfatter oljer og løsningsmiddel og en andre tungfase som omfatter harpikser og noe løsningsmiddel. Den første tungfasen blir tilbakeholdt og introdusert inn i en øvre del av det andre separasjonsområde for å kontakte den andre lette fasen, hvorefter det separeres derfra. Denne kontakten fjerner minst en del av enhver medrevet harpiksenhet fra oljen i den andre lettfasen.

I USP 4,305,814 blir en energieffektiv prosess for separering av hydrokarbon-inneholdende materialer inn i forskjellige fraksjoner tilveiebrakt. Det hydrokarbonholdige materialet blir innblandet med et løsningsmiddel og blandingen blir introdusert inn i et første separasjonsområde opprettholdt ved en forhøyet første temperatur og trykk. Matingsblandingen deles inn i en første lettfase bestående av løsningsmiddel og minst en andel av de letteste hydrokarbonholdige materialene og en første tungfase omfattende resten av det hydrokarbonholdige materialet og noe løsningsmiddel. Den første tungfasen blir introdusert inn i et andre separasjonsområde opprettholdt ved et andre temperaturnivå over det første temperatur nivået og et økt trykk. Den første temperaturfasen separeres inn i en andre lettfase som består av løsningsmiddel og en andre tungfase som omfatter minst en del hydrokarbonholdig materiale. De separerte hydrokarbonholdige materialfraksjonene blir gjenvunnet.

I USP 4,290,880 blir en superkritisk prosess for å produsere avasfaltet, avmetallisert og avharpiksert olje frembrakt. En prosess for å frembringe store kutt i tunghydrokarbonmaterialet uten å senke kvaliteten på den ekstraherte oljen forårsaket av tilstedeværelsen av uønskede medrevne harpiksenher og organometalliske forbindelser. Tunghydrokarbonmaterialet blir kontaktet med et løsningsmiddel i et

første separeringsområde opprettholdt ved forhøyete temperatur og trykk for å frembringe separasjon av matingsråvaren inn i en første lettfase og en første tungfase bestående av asfaltener og noe løsningsmiddel. Den første lettfasen blir introdusert inn i et andre separasjonsområde opprettholdt ved økt temperatur og trykk for å effektivt separere den første lettfasen til en andre lettfase som består av oljer og løsningsmiddel og en andre tungfase som består av harpikser og noe løsningsmiddel. En del av den andre tungfasen blir tilbakeholdt og introdusert inn i en øvre del av det andre separasjonsområdet for motstrømskontakt med den andre lettfasen. Denne kontakten fjerner minst en del av enhver medrevet harpiksenhet og oorganometalliske forbindelser fra oljene i den andre lettfasen.

En superkritisk ekstraksjonsprosess ble tilveiebrakt i USP 4,482,453 hvori gjenvinning av hydrokarbonverdier fra en matingsstrøm med høyt innhold av metaller kan utføres mer effektivt ved superkritisk ekstrahering med resirkulering av en andel av asfaltproduktet og passende kontroll av en motstrømsløsningsmiddelflyt i løpet av ekstraksjonen.

I USP4,663,028 blir en prosess for fremstilling av donorløsningsmiddel for kull lytendegjøring beskrevet hvori det flyteliggjorte kullet blir destillert for å separere kullet inn i en andel som har et kokepunkt på mindre enn 350 °F, og en fraksjon som har et kokepunkt på mer enn 350 °F. Resten fra destilleringen blir avasfaltet i et første løsningsmiddel som er i stand til å hovedsakelig ekstrahere en første olje som omfatter forbindelser med lavere molekylvekt og saturerte forbindelser. Resten fra det første avasfalteringstrinnet blir så avasfaltet i et andre løsningsmiddel som er i stand til å vesentlig ekstrahere en andre olje som omfatter konsentrerte aromatiske og heterosykliske forbindelser og legger igjen restasfaltener og aske. Den andre oljen kan anvendes som et donorløsningsmiddel. Den andre oljen ekstrahert i det andre avasfalteringstrinnet blir fortrinnsvis delvis hydrogenert før anvendelse som donorløsningsmiddel for flyteliggjøringen av kull. US 4,663,028 A representerer den nærmeste kjente teknikk, men er forskjellig fra den foreliggende oppfinnelsen i at dokumentet ikke viser introduksjonen av et fast adsorbentmateriale valgt fra attapulgis, leire, alumina, silika aktivert karbon og zeolitt katalysator materialer inn i

blandebeholderen til en løsningsmiddelavasfalteringsenhet med hydrokarbonolje matingsråvare og parafinsk løsningsmiddel for å adsorbere svovel- og nitrogeninnholdende polynukleære aromatiske forbindelser i adsorbentmaterialet. Andre dokumenter som er henvist til under saksbehandlingen av den foreliggende oppfinnelsen er US 6,274,030 B1, US 4,515,685 og US 4,502,950.

De tidligere kjente prosessene beskrevet ovenfor bruker forskjellige løsningsmiddel ekstraksjonsprosedyrer for avasfaltering av petroleumfraksjoner for å forbedre kvaliteten på nedstrømsprodukter og den generelle effektiviteten til raffineriet. Men det er svært ønskelig med tilleggsforbedringer av produktkvaliteten og prosess-effektiviteten.

Det er derfor et mål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en forbedret løsningsmiddel-avasfalteringsprosess hvori den behandlede matingsråvaren vil ha et betraktelig redusert nivå av forurensinger så som nitrogen, svovel og metallforbindelser.

Et annet mål for oppfinnelsen er å tilveiebringe en forbedret løsningsmiddels-avasfalteringsprosess hvori løsningsmidlene blir gjenvunnet og resirkulert for bruk.

Det er også et mål for den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en forbedret prosess for løsningsmiddelavasfaltering av en tungrestolje eller fraksjon som er effektiv og produktiv ved relativt milde og lett kontrollerbare forhold, og derved tilveiebringe allsidighet.

Prosessene er anvendbar med naturlig forekommende hydrokarboner så som råoljer, bitumener, tungoljer, skiferoljer og raffineristrømninger som inkluderer atmosfæriske og vakuumrester, fluidkatalytiskkrakingslurryoljer, kokebunnfall, visbreaking, bunnfall og kullflytendegjøring biprodukter.

SAMMENDRAG AV OPPFINNELSEN

- De ovenfor nevnte målene og fordelene blir oppnådd ved prosessen ifølge den foreliggende oppfinnelse som bredt omfavner løsningsmiddelsavasfaltering av
- 5 tunghydrokarbonmatingsråvarer i nærvær av en absorbent som fjerner nitrogen-innholdende polynukleære hydrokarboner fra de avasfalterte oljene for derved å forbedre utførelsen av raffineriprosseseringsenheter, inkludert hydrokraking og fluidkatalytiske krakkeringsenheter. Ifølge den foreliggende oppfinnelse blir løsningsmiddelsavasfalteringen av råolje eller pretroleum tungfraksjoner og rester
- 10 utført i nærvær av en fast absorbent så som leire, silika, alumina, aktivert karbon, og nye eller brukte seolitt katalytiske materialer som absorberer forurensingene og lar løsningsmiddelet og oljefraksjonen fjernes som en separat strøm hvorfra løsningsmiddelet gjenvinnes for resirkulering, hvor absorbentens forurensinger og asfaltbunnfaller blir blandet med aromatiske og/eller polare løsningsmiddel for å desorbere
- 15 forurensingene og vasket om nødvendig, for eksempel med benzen, toluen, xylener og tetrahydrofuran, for å rense absorbenten, som kan fortrinnsvis gjenvinnes og resirkuleres, hvor løsningsmiddel- asfaltblandingen blir sendt til en fraksjoneringskolonne for gjenvinning og resirkulering av det aromatiske eller polare løsningsmiddelet. Bunnfallene fra fraksjoneringskolonnen inkluderer det konsentrerte
- 20 PNA, og forurensinger og blir videre prossesert slik det passer.

Således kjennetegnes løsningsmiddelavasfalteringsprosessen i følge den foreliggende oppfinnelsen ved at den omfatter:

- 25 a) introduksjon av et fast adsorbentmateriale valgt fra gruppen som består av attapulgis, leire, alumina, silika, aktivert karbon og zeolitt katalysator materialer inn i blandingsbeholderen med hydrokarbonolje matingsråvaren og det parafinske løsningsmiddelet, hvor forholdet mellom matingsråvare og absorbent er 20:0.1W/W,
- 30 b) blanding av de faste asfaltenene dannet i den parafinske løsningsmiddelfasen med det adsorbente materialet ved en temperatur og et trykk som er under det kritiske trykket og temperaturen til løsningsmiddelet i et tidsrom tilstrekkelig for å

adsorbere de svovel- og nitrogeninneholdende polynukleære aromatiske molekyler på det adsorbente materialet,

5 c) absorpsjon av de nitrogeninneholdende polynukleære aromater fra maltenene og asfaltenene på den faste adsorbenten,

10 d) separasjon av den faste fasen omfattende asfaltenene og adsorbent fra olje/løsningsmiddel blandingen i en første separasjonsbeholder, og overføring av bunnfallene til en filtreringsbeholder og det øvre laget til en andre separasjonsbeholder,

15 e) separasjon av den avasfalterte oljen og det parafinske løsningsmiddelet i den andre separasjonsbeholderen, og gjenvinning av løsningsmiddelet for resirkulering til blandingsbeholderen,

20 f) separasjon av asfalt fra adsorbentblandingen i filtreringsbeholderen med et aromatiske eller polare løsningsmidler og overføring av løsningsmiddel og oljeblanding til en fraksjoneringsanordning for å gjenvinne løsningsmiddelet og slippe ut asfaltblandingen fra filtreringsbeholderen,

g) gjenvinning og resirkulering av det adsorberte materialet fra filtreringsbeholderen,

25 h) overføring av den aromatiske eller polare løsningsmiddelblandingen til en fraksjoneringsanordning for å gjenvinne løsningsmiddelet for resirkulering til filtreringsbeholderen, og

i) gjenvinning av tungoljepolynukleærhydrokarbonstrømmingen med en relativt høyere konsentrasjon av nitrogen- og svovelforbindelser.

30 I samsvar med en foretrukket utførelse av løsningsmiddelavasfalteringsprosessen i følge den foreliggende oppfinnelsen utføres prosessen ved en temperatur i området på om lag 20 ° til 200 °C og ved et trykk på fra 1 til 100 hg/cm².

I samsvar med en foretrukket utførelse av løsningsmiddelavasfalteringsprosessen i følge den foreliggende oppfinnelsen blir hydrokarbonmatingsråvaren frembrakt fra en naturlig kilde valgt fra råolje, tjæresand, bitumen og skiferoljer, og/eller

- 5 hydrokarbonmatingsråvaren blir valgt fra gruppen som består av atmosfæriske- og vakuumrester, fluidkatalytiskkrakking, slurryoljer, koksanleggsbunnfalloljer, visebreakerbunnfall og kullflytendegjøringsoljer, og blandinger derav som inneholder PNA molekyler og har et nitrogeninnhold i området på 0,001 -1 W%.

- 10 I samsvar med en foretrukket utførelse av løsningsmiddelavasfalteringsprosessen i følge den foreliggende oppfinnelsen blir 1 til 50 V % av hydrokarbonmatingsråvaren gjenvunnet som avasfaltet olje for videre raffineringsprosesser inkludert hydrokrakking, fluidkatalytiskkrakking og visebreaking, og/eller som asfalt for prosessering i en asfaltenhet, og raffinerende prosesser inkluderende hydrokrakking, 15 koksframstilling og visbreaking, hvor fortrinnsvis fraksjonen med det høye nitrogeninnholdet blir blandet i drivstoffolje, eller prosessert i en asfaltenhet, en hydrokrakking-, koksanlegg- eller visebreakingenhet.

- I samsvar med en foretrukket utførelse av løsningsmiddelavasfalteringsprosessen i 20 følge den foreliggende oppfinnelsen er det parafinske løsningsmiddelet en blanding av normal butan og iso-butan.

- I samsvar med en foretrukket utførelse av løsningsmiddelavasfalteringsprosessen i 25 følge den foreliggende oppfinnelsen er blandingstiden i område fra 30 til 150 minutter.

- Den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer derved raffinerier med en forbedret prosess for å fjerne uønskede tunghydrokarbonfraksjoner og rester fra prosessmatingsstrømmer, for å videre forbedre effektiviteten av nåværende 30 operasjoner. Prosessen ifølge den foreliggende oppfinnelsen tilveiebringer resirkulering av de to løsningsmidlene anvendt og også av den faste absorbenten, og derved tilveiebringer den økonomiske og miljømessige fordeler.

Typen løsemiddel som anvendes i prosessen ifølge oppfinnelsen vil påvirke produksjonsresultatene og kan baseres på den ønskede kvaliteten til den avasfalterte oljestrømmen.

5

KORT BESKRIVELSE AV TEGNINGEN

Den foreliggende oppfinnelsen vil videre blir beskrevet nedenfor og med referanse til den medfølgende tegningen, som er en skjematisk illustrasjon av en utførelse av et

10 apparat passende for bruk i utførelsen av oppfinnelsen.

DETALJERT BESKRIVELSE AV OPPFINNELSEN

15 Med referanse til tegningen som illustrerer en foretrukket utførelse av oppfinnelsen blir en tunghydrokarbon matingsstrøm 11 introdusert inn i blandingsbeholder 10 utstyrt med passende blandingsanordninger, foreksempel roterende omrøringsblad eller skovl, som gir en forsiktig men skikkelig blanding av innholdet. Også tilstedeværende i beholderen er matingsstrømmer som består av parafinsk C₃ til C₇

20 løsningsmiddel 12 og fast absorbentslurry 13. Farten på omrøringen for en gitt beholder og blandinger av absorbent, løsningsmiddel og matingsråvare blir valgt slik at der er en minimal, om overhode, fluktuasjon av absorbentpartiklene. Forholdene blir opprettholdt under den kritiske temperaturen og trykket til løsningsmiddelet. Blandingen fortsetter i 30 til 150 minutter, der tiden er forbundet

25 med komponentene i blandingen.

Blandingen avsettes gjennom linje 15 til den første separasjonsbeholder 20 ved en temperatur og et trykk som er under løsningsmiddelets kritiske verdier for å separere matingsblandingen inn i et øvre lag bestående av lette og mindre polare fraksjoner

30 som er fjernet fra strømning 22, og bunnfall bestående av asfaltener og den faste absorbenten som er fjernet som strømning 21. En vertikal flashtrommel kan anvendes for dette separasjonstrinnet. Den gjenvunne strømmen 22 blir introdusert

inn i en andre separasjonsbeholder 30 opprettholdt ved en temperatur på mellom løsningsens koke- og kritiske temperatur, mens man opprettholder et trykk på mellom 1 og 3 bar, for å separere løsningsmiddelet fra den avasfalterte oljen. Løsningsstrømmen 32 blir gjenvunnet og returnert til blandingsbeholder 11, fortrinnsvis i en

5 kontinuerlig operasjon. Den avasfalterte oljestrømmen 31 blir sluppet ut fra bunnen av beholder 30. Analyser for svovel ved bruk av ASTM D5453, nitrogen ved bruk av ASTM D5291, og metaller (nikkel og vanadium) ved bruk av ASTM D3605, indikerer at oljen har et svært redusert nivå av forurensinger, det vil si at den inneholder ingen metaller og om lag 80 w% av nitrogen, og 20- 50 w% av svovelet som var tilstede-

10 værende i den originale matingsstrømmen er blitt fjernet. Bunnfallet fra den første separatorbeholder 20 omfattende asfalt og absorbent slurrystrøm 21 blir blandet med en aromatisk og/eller polar løsningsmiddelstrøm 41. Løsningsmiddelstrøm 41 kan bestå av benzen, toluen, cylener eller tetrahydrofuran i en filtreringsbeholder 40 for å separere og rense det absorbente materialet.

15

Løsningsmidler kan velges basert på deres Hildebrand oppløsningsfaktorer eller basert på todimensjonelle løsningsfaktorer. Den samlede Hildebrand oppløsningsparameter er en velkjent mål på polaritet, og er tabellført for en mengde forbindelser. (Se foreksempel *Journal of Paint Technology*, Vol 39, No 505, feb 1967).

20 Løsningsmidlene kan også bli beskrevet av todimensjonelle oppløsningsparametere, for eksempel kompleksdannende oppløsningsparametere og feltkraftoppløsningsparametere. (Se for eksempel I.A. Wiebe, Ind & Eng. Res. 34(1995), 661). Den kompleksdannende oppløsningsparameterkomponenten som beskriver hydrogenbinding og elektron donor- mottaker interaksjoner måler interaksjons-

25 energien som krever en spesifikk orientering mellom et atom til et molekyl og et andre atom til et annet molekyl. Feltkraftoppløsningsparameteren som beskriver van der Waal's- og dipo interaksjoner måler interaksjonsenergien til væsken som ikke er påvirket av forandringer i orienteringen til molekylene.

30 I samsvar med den foreliggende oppfinnelsen har det polare løsningsmiddelet eller løsningsmidlene, dersom man bruker mer enn ett, fortrinnsvis en total oppløsningsparameter som er større enn om lag 8,5, eller en kompleksdannende oppløsnings-

parameter på mer enn 1, og en feltkraftparameterverdi på mer enn 8. Eksempler på polare løsningsmidler som imøtekommer de ønskede oppløsningsparameterne er toluen (8,91), benzen (8,15), xylen (8,85), og tetrahydrofuran (9,52). Foretrukne polare løsningsmidler for bruk i utførelsen av oppfinnelsen er toluen og tetra-

5 hydrofuran.

Absorbenten er fortrinnsvis vasket med to eller flere porsjoner med aromatiske eller polare løsningsmiddel for å oppløse og fjerne de absorberte forbindelsene. Den rene fastabsorbentstrømmen 44 blir gjenvunnet og resirkulert til blandingsbeholder 10.

10 Løsningsmiddel- asfaltblandingen blir tatt bort fra filtreringsbeholder 40 som strøm 43 og sendt til fraksjoneringskolonne 50 for å separere løsningsmiddelet fra materialet som inneholder tunge polynukleære aromatiske forbindelser som blir fjernet som strøm 51 for passende avfallshåndtering. De rensede aromatiske og/eller polare løsningsmidlene blir gjenvunnet som strøm 52 og resirkulert til filtrerings-

15 beholder 40.

Den følgende tabellen gir kritiske temperaturer og trykkdata for C₃ til C₇ parafinske løsningsmiddel:

20 Tabell

Karbonnummer	Temperatur °C	Trykk, bar
C ₃	97	42,5
C ₄	152	38,0
C ₅	197	34,0
C ₆	235	30,0
C ₇	267	27,5

Som vil være tydelig for de med vanlige ferdigheter på fagfeltet er tilleggsutstyr og strømkrav for den forbedrede løsningsavasfalteringsprosessen for den foreliggende oppfinnelsen minimale, det hovedsaklige tillegget er filtreringsbeholderen og den

25 andre separasjonsbeholderen.

Eksempel 1- Løsningsmiddelavasfaltering med bare løsningsmiddel.

I en sammenlignbar løsningsmiddelavasfalteringsprosess ble en matingsråvare av vakuumrestolje som inneholder 5,4 w% svovel, 4300 ppmw nitrogen og 24,6 w% MCR av arabisk opphav behandlet med løsningsmiddel som er en blanding av normal og isopentaner, og gir henholdsvis 71 w% og 29 w% av avasfaltert olje og asfaltener. Svovelet, nitrogenet og MCR innholdet av den avasfalterte oljen var fortrinnsvis 4,4 w%, 2700 ppmw og 13,7 w%. Om lag 20 w% svovel, 37 w% nitrogen og 44,6 w% MCR ble fjernet fra vakuumrestoljen i denne tidligere kjente prosessen.

10 Eksempel 2- løsningsmiddelavasfaltering med løsningsmiddel og absorbent.

I dette eksempelet ble løsningsmiddel avasfaltering utført med en fast absorbent i tillegg til løsningsmiddelet ifølge den foreliggende oppfinnelsen. Prosessen ble utført ved 30 °C og ved 3 g/cm² trykk med normal pentan og attapulgus leire. Vakuumresten fra arabisk opprinnelse inneholdende 5,4 w% svovel, 4300 ppmw nitrogen, 24,6 w% MCR gir en avasfaltert olje med 2,6 w% svovel, 1400 ppm ved nitrogen og 8,2 w% mikrokarbonrest.

Disse resultatene etablerer at bruk av en fast absorbent for å absorbere noen av de forurensende heteroatominnholdende polyaromatiske molekyler i sammenheng med en løsemiddelavasfalteringsbehandling vil gi en reduksjon av disse forurensingene som har en uønsket effekt på de nedstrøms raffineringssprosessene.

5

P A T E N T K R A V

1. Løsningsmiddelavasfalteringsprosess som omfatter introduksjon av en
10 tunghydrokarbonolje matingsråvare inneholdende asfaltener oppnådd fra naturlige kilder omfattende råolje, bitumen, tjæresand og skiferoljer, eller fra raffineringprosesser omfattende atmosfæriske- eller vakuumrester, kokseringsgassoljer, tungsyklusgassoljer fra fluidkatalytisk krakkering og visbreakergassoljer, og blandinger derav som har et høyt nitrogeninnhold, og svovel-
15 og nitrogeninneholdende polynukleære aromatiske (PNA) hydrokarbon forbindelser inn i en blandingsbeholder med et C₃ til C₇ parafinsk løsningsmiddel, k a r a k t e r i s e r t v e d at prosessen omfatter:
- a) introduksjon av et fast adsorbentmateriale valgt fra gruppen som består av
20 attapulgis, leire, alumina, silika, aktivert karbon og zeolitt katalysator materialer inn i blandingsbeholderen med hydrokarbonolje matingsråvaren og det parafinske løsningsmiddelet, hvor forholdet mellom matingsråvare og absorbent er 20:0.1W/W,
- b) blanding av de faste asfaltenene dannet i den parafinske løsningsmiddelfasen med
25 det adsorbente materialet ved en temperatur og et trykk som er under det kritiske trykket og temperaturen til løsningsmiddelet i et tidsrom tilstrekkelig for å adsorbere de svovel- og nitrogeninneholdende polynukleære aromatiske molekyler på det adsorbente materialet,

- c) absorpsjon av de nitrogeninnholdene polynukleære aromater fra maltenene og asfaltenene på den faste adsorbenten,
- d) separasjon av den faste fasen omfattende asfaltenene og adsorbent fra
5 olje/løsningsmiddel blandingen i en første separasjonsbeholder, og overføring av bunnfallene til en filtreringsbeholder og det øvre laget til en andre separasjonsbeholder,
- e) separasjon av den avasfalterte oljen og det parafinske løsningsmiddelet i den andre
10 separasjonsbeholderen, og gjenvinning av løsningsmiddelet for resirkulering til blandingsbeholderen,
- f) separasjon av asfalt fra adsorbentblanding i filtreringsbeholderen med et aromatiske eller polare løsningsmidler og overføring av løsningsmiddel og
15 oljeblanding til en fraksjoneringsanordning for å gjenvinne løsningsmiddelet og slippe ut asfaltblanding fra filtreringsbeholderen,
- g) gjenvinning og resirkulering av det adsorberte materialet fra filtreringsbeholderen,
- 20 h) overføring av den aromatiske eller polare løsningsmiddelblanding til en fraksjoneringsanordning for å gjenvinne løsningsmiddelet for resirkulering til filtreringsbeholderen, og
- i) gjenvinning av tungoljepolynukleærhydrokarbonstrømningen med en relativt høyere
25 konsentrasjon av nitrogen- og svovelforbindelser.
2. Prosess i samsvar med krav 1, som utføres ved en temperatur i området på om lag 20 ° til 200 °C og ved et trykk på fra 1 til 100 hg/cm².
- 30 3. Prosess i samsvar med ethvert tidligere krav, hvor hydrokarbonmatingsråvaren blir frembrakt fra en naturlig kilde valgt fra råolje, tjæresand, bitumen og skiferoljer.

4. Prosess i samsvar med ethvert tidligere krav, hvor hydrokarbonmatingsråvaren blir- valgt fra gruppen som består av atmosfæriske- og vakuumrester, fluidkatalytiskkrakking, slurryoljer, koksanleggsbunnfalloljer, visebreakerbunnfall og kullflytendegjøringsoljer, og blandinger derav som inneholder PNA molekyler og har et
- 5 nitrogeninnhold i området på 0,001 -1 W%.
5. Prosess i samsvar med ethvert tidligere krav, hvori 1 til 50 V % av hydrokarbonmatingsråvaren blir gjenvunnet som avasfaltert olje for videre raffineringprosesser inkludert hydrokrakking, fluidkatalytiskkrakking og visebreaking.
- 10
6. Prosess i samsvar med krav 2, hvori 1 til 50 V % av hydrokarbon matingsråvaren blir gjenvunnet som asfalt for prosessering i en asfaltenhet, og raffinering prosesser inkluderende hydrokrakking, koksframstilling og visbreaking.
- 15
7. Prosess i samsvar med krav 6, hvori fraksjonen med det høye nitrogeninnholdet blir blandet i drivstoffolje, eller prosessert i en asfaltenhet, en hydrokrakking-, koksanlegg- eller visebreakingenhet.
8. Prosess i samsvar med krav 1, hvor det parafinske løsningsmiddelet er en
- 20 blanding av normal butan og iso-butan.
9. Prosess i samsvar med ethvert tidligere krav, hvor blandingstiden er i område fra 30 til 150 minutter.

