



NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO

(11) **317941**

(13) **B1**

(51) Int Cl⁷

C 10 G 69/06

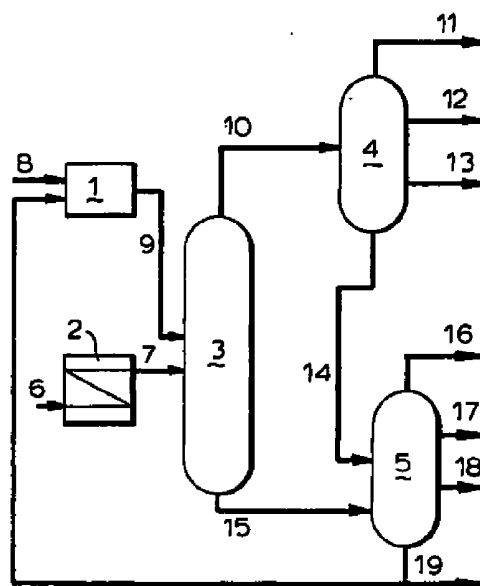
Patentstyret

(21)	Søknadsnr	19970975	(86)	Innt.inng.dag og søknadsnr	1995.09.04 PCT/EP95/03504
(22)	Inng.dag	1997.03.03	(85)	Videreføringsdag	1997.03.03
(24)	Løpedag	1995.09.04	(30)	Prioritet	1994.09.05, EP, 94202527
(41)	Alm.tilgj	1997.05.05			
(45)	Meddelt:	2005.01.10			
(71)	Søker	Shell Internationale Research Maatschappij BV , Postbus 302, 2596HR HAAG, NL			
(72)	Oppfinner	Cornelis Adrianus Maria Oudshoorn, , Amsterdam, NL Danny Gaston Rene Peferoen, , Amsterdam, NL			
(74)	Fullmektig	Tandbergs Patentkontor AS , Postboks 7085 Majorstua, 0306 OSLO, NO			

(54)	Benevnelse	Fremgangsmåte for termisk spalting av en resthydrokarbonolje
(56)	Anførte publikasjoner	EP-A1-328216 US-3714282

(57) Sammen drag

En fremgangsmåte for termisk spalting av en rest - hydrokarbonolje hvor en slutt 520°C+ konversjon med en vekt% på minst 35 oppnås. Fremgangsmåten omfatter trinnene: (a) oppvarming av rest- hydrokarbonoljetilførsel i en ovn til en temperatur i området fra 400 til 510°C i tilstrekkelig tid for å oppnå 30-45% av slutt 520°C+ konversjonen; (b) mating av den delvis konverterte, varme hydrokarbonolje fremstilt i trinn (a) og en varm hydrogeninnholdende gass inn i et reaksjonskammer, hvor den hydrogeninnholdende gass har en tilstrekkelig høy temperatur til å holde temperaturen av hydrokarbonoljen i reaksjonskammeret ved hjelp av direkte varmeveksling på en verdi i området fra 420 til 650°C, i hvilket reaksjonskammer resten opp til 100% av slutt 520°C+ konversjonen finner sted; og (c) gjenvinning av en gassformig fraksjon som inneholder den hydrogeninnholdende gass og en spaltet rest fra reaksjonskammeret.



Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte for termisk spalting av en resthydrokarbonolje. Nærmere bestemt angår oppfinnelsen en fremgangsmåte for termisk spalting av en resthydrokarbonolje hvor den termiske spalting integreres med en forgassingsbehandling av et asfaltenerikt bunnprodukt som kommer fra den termiske spalting.

Resterende hydrokarbonoljer kan oppnås som bunnproduktet av destilleringen av råolje ved atmosfæretrykk ("atmosfærisk" eller "lang" rest) eller ved redusert trykk ("vakuum" eller "kort" rest).

Omvandling av resterende hydrokarbonoljer ved hjelp av termisk spalting er allerede kjent i lang tid. Grunnleggende er termisk spalting en endotermisk, ikke-katalytisk prosess hvor større hydrokarbonmolekyler av resterende oljefraksjoner brytes til mindre molekyler. Energien som kreves for å bryte de større molekyler til mindre tilføres ved oppvarming av den resterende hydrokarbonoljemating til en tilstrekkelig høy temperatur. Et generelt erkjent problem ved termiske spalteoperasjoner er imidlertid dannelsen av koks, særlig ved mer vanskelige spaltingsforhold. Det er kjent flere måter i teknikken å undertrykke denne koksdannelse. Dersom for eksempel omvandlingsnivået for de tunge hydrokarboner, dvs. de hydrokarboner som har et kokepunkt på 520°C og høyere (520°C+ omvandling av hydrokarboner), holdes tilstrekkelig lavt, kan dannelsen av koks i stor grad hindres. Avhengig av typen av råstoff og hardheten av den termiske spalting bør omvandlingsnivået (tidligere angitt som 520°C+ omvandling), dvs. vektprosenten av hydrokarboner som har et kokepunkt på 520°C og høyere, som er i matingen som omvandles til lavere kokende komponenter) holdes under en vektprosent på omkring 30. En annen måte for i det vesentlige å hindre koksdannelse er å fjerne asfalten i den resterende hydrokarbonolje før termisk spalting, i hvilket tilfelle 520°C+ omvandlinger med vekt % på 30 eller høyere er oppnåelig. Det er imidlertid en ulempe at asfaltene som er fjernet ikke lenger kan bidra til produksjonen av destillater uten ytterligere oppgradering atskilt fra den asfaltfjernede olje.

Konfigurasjonen ovnreaksjonskammer er velkjent på området med termisk spalting. Inne i ovnen finner oppvarming av den matede resthydrokarbonolje sted, og en vesentlig del av den matede hydrokarbonolje er allerede spaltet til lavere kokende komponenter. Den oppvarmede olje blir så matet inn i "soaker" eller reaksjonskamre. I dette reaksjonskammer fortsetter spaltingsreaksjonene. Da spalting i ovnen er forholdsvis billig og lett, er det vanlige mål å konvertere så mye som mulig høytkokende materiale i ovnen og å anvende reaksjonskamre for ytterligere øking av omvandlingsnivået. Det oppnåelige omvandlingsnivå i ovnen er imidlertid begrenset av dannelsen av koks. I den konvensjonelle ovnsreaksjonskammerkonfigurasjon hvor det kan oppnås en slutttemperatur på 520°C+ omvandling med en vekt% på 30, finner derfor omtrent halvparten av sluttomvandlingen (dvs. omkring en vekt% på 15) sted i ovnen og den øvre halvdel i reaksjonskammeret.

Dersom omvandlingsnivået i ovnen hadde vært høyere, som medfører at spaltingsforholdene blir hardere, ville koks hurtig bli dannet og ville avsettes på innsiden av ovnen som derfor bevirker en hurtig redusering i varmeeffektiviteten for ovnen og følgelig en redusering i den endelige konversjon.

5 På den annen side er koksdannelse og følgende avsetning av koks på metalleder i reaksjonskammeret også et vanlig erkjent problem i konvensjonelle termiske spalteprosesser. Av den grunn av 520°C+ omvandling i reaksjonskammeret også bundet til et maksimum. Det vil være klart at for hurtig koksdannelse i reaksjonskammeret også influerer negativt på løpetiden for prosessen etter hver rensoperasjon av utstyret.

10 Da det vanligvis ikke sørges for varme til reaksjonskammeret, vil i tillegg temperaturen av den oppvarmede og delvis omvandlete olje avta med omkring 15-30°C under passering gjennom reaksjonskammeret. Denne reduksjon i temperatur er hovedsakelig forårsaket av den endotermiske karakter av spaltereaksjonene, fordampningen av lette destillater og varmetapet til omgivelsene via reaksjonskammerveggene. Som et resultat av
15 dette temperaturfall over reaksjonskammeret er det en reduksjon i spaltereaksjonene i retningen av oljestrømmen. Følgelig er spalteeffektiviteten inne i reaksjonskammeret ikke på et optimalt nivå.

I EP-A-0 328 216 er det beskrevet en fremgangsmåte for termisk spalting av resterende hydrokarbonolje hvor en ovn er utelatt og hvor den resterende matede hydrokarbonolje mates direkte inn i et reaksjonskammer sammen med varm syntesegass. Denne
20 syntesegass oppstår fra forgassing av en asfaltenerik tung hydrokarbonolje som kommer fra den spaltede rest ved termisk spalting. Følgelig oppnås oppvarmingen av den resterende matede hydrokarbonolje ved direkte varmeveksling med den varme syntesegass. Selv om denne fremgangsmåte har god ytelse og tilveiebringer et meget høyt integrasjonsnivå mellom termisk spalting og forgassing, kan den ikke utføres lett i et eksisterende raffineri
25 som har kapasitet for termisk spalting og forgassing, fordi det ville kreve betydelige forandringer i både raffineriets tilpasning og særlig i det termiske spalteutstyr. En slik utførelse ville følgelig være meget kostbar og sette spørsmål ved den økonomiske gjennomføring.

30 Formålet med den foreliggende oppfinnelse er å forbedre den endelige 520°C+ omvandling av termiske spalteprosesser som føres i ovnsreaksjonskammerkonfigurasjoner til et nivå med en vekt % på minst 35. Videre er det et formål med den foreliggende oppfinnelse å tilveiebringe en termisk spalteprosess som kan være forholdsvis lett og som ved forholdsvis lave kostnader kan utføres i et eksisterende raffineri med i det minste termisk spaltekapasitet og valgfritt forgassingskapasitet. Nærmere bestemt har den foreliggende
35 oppfinnelse det formål å undertrykke koksdannelse og avsetning i både ovn og reaksjonskammer, mens det samtidig skjer en forbedring i spalteeffektiviteten inne i reaksjons-

kammeret, slik at både 520°C+ omvandling og kjøretid økes, som innlysende er fordelaktig fra et økonomisk synspunkt.

Alle de nevnte formål oppnås ved den foreliggende oppfinnelse som angår en fremgangsmåte for termisk spalting av en resthydrokarbonolje hvor det oppnås en 520°C+ sluttomvandling på minst 35 vekt%, dvs. hvor minst en vektprosent på 35 av hydrokarboner som har et kokepunkt på 520°C og høyere som befinner seg i den resterende hydrokarbonolje omvandles til lavere kokende komponenter, hvor fremgangsmåten er kjennetegnet ved trinnene:

(a) oppvarming av resthydrokarbonoljetilførselen i en ovn til en temperatur i området fra 400 til 510°C i tilstrekkelig tid for å oppnå 30-45 % av 520°C+ sluttomvandlingen,

(b) tilføring av den delvis omvandlede, varme hydrokarbonolje produsert i trinn (a) og en varm hydrogeninnholdende gass inn i et reaksjonskammer, hvor den hydrogeninnholdende gass fortrinnsvis er en resirkulert syntesegasstrøm oppnådd fra den spaltede rest, hvor den hydrogeninnholdende gass har en tilstrekkelig høy temperatur til å opprettholde temperaturen av hydrokarbonolje i reaksjonskammeret ved hjelp av direkte varmeveksling ved en verdi i området fra 420 til 650°C, i hvilket reaksjonskammer resten av 520°C+ sluttomvandlingen finner sted, og

(c) gjenvinning av en gassformig fraksjon som inneholder den hydrogeninnholdende gass og en spaltet rest fra reaksjonskammeret.

Passende resterende matet hydrokarbonolje som kan anvendes i trinn (a) er tunge hydrokarboninnholdende råstoffer inneholdende minst en vekt% på 25 av 520°C+ hydrokarboner, fortrinnsvis mer enn en vekt % på 37,5 520°C+ hydrokarboner og enda mer fordelaktig mer enn en vekt% på 75 av 520°C+ hydrokarboner. Råstoffer inneholdende mer enn en vekt% på 90 av 520°C+ hydrokarboner anvendes mest fordelaktig. Passende råstoff inneholder derfor atmosfæriske rester og vakuumrester. Dersom det ønskes, kan den resterende hydrokarbonolje blandes med en fraksjon tungt destillat, så som for eksempel en syklusolje oppnådd ved katalytisk spalting av en hydrokarbonoljefraksjon, eller med en tung hydrokarbonolje oppnådd ved ekstraksjon fra en resterende hydrokarbonolje.

I trinn (a) av fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse oppvarmes det resterende hydrokarbon i ovnen til en temperatur i området fra 400 til 510°C for tilstrekkelig tid til å oppnå 30 til 45 % av 520°C+ sluttomvandlingen. Den nøyaktige kombinasjon av temperatur og oppholdstid i ovnen må i alle tilfeller være slik at 30-45 % av 520°C+ sluttomvandlingen finner sted i denne ovn. Da omkring 50 % av sluttomvandlingen finner sted i ovnen ved vanlige termiske spalteoperasjoner som omfatter en ovn og et etterfølgende reaksjonskammer, medfører dette at forholdsvis milde termiske spalteforhold anvendes i ovnen, f.eks. de tilstander som vanligvis anvendes ved visbrytingsoperasjoner. Resultatet av anvendelse av forholdsvis milde forhold i ovnen er at mindre koksdannelse skjer i denne

ovn, som dermed muliggjør lengre kjøretider. Det vil være klart at dette er økonomisk meget attraktivt.

For å kompensere for forholdsvis lave omvandlingsnivåer i ovnen, må omvandlingsnivået i reaksjonskammeret være høyere enn vanlig, dvs. høyere enn 50 % av 520°C+ sluttomvandlingen. Ved fremgangsmåten i den foreliggende oppfinnelse oppnås det ved å innføre varm hydrogeninneholdende gass inn i reaksjonskammeret. På denne måte unngås det tidligere nevnte temperaturfall over reaksjonskammeret i retning av oljestrømmen, og de termiske spaltereaksjoner kan følgelig fortsette langs hele reaksjonskammerlengden i en liknende grad. Den varme hydrogeninneholdende gass kan innføres i reaksjonskammeret på ett eller flere steder av dets indre og/eller ved bunnen av reaksjonskammeret. I det tilfelle at den oppvarmede matede hydrokarbonolje fra ovnen mates inn i bunnen av reaksjonskammeret, innføres den varme gass fortrinnsvis på ett eller flere steder av det indre av reaksjonskammeret for å sikre en effektiv oppvarming. Dersom oljematingen på den annen side kommer inn i reaksjonskammeret ved toppen, kan den varme gass passende innføres ved bunnen av reaksjonskammeret, da den varme gass og oljestrømmen ved denne operasjonsmåte beveger seg på en motstrømmende måte gjennom reaksjonskammeret som muliggjør en effektiv varmeveksling mellom den varme gass og oljen.

Ved siden av dens funksjon som et varmemedium tjener også den varme gass som et avdekkingsmedium for fjerning av lettere fraksjoner fra den spaltede olje, som derved øker stabiliteten for den gjenværende væske, som igjen resulterer i redusert koksdannelse på metalldelene inne i reaksjonskammeret som er i direkte kontakt med den varme gass. På denne måte kan det oppnås lengre kjøretider og en dypere endelig 520°C+ sluttomvandling. Bruk av hydrogeninneholdende gass som et avdekkende medium i den termiske spalteprosess ifølge den foreliggende oppfinnelse danner også et separat aspekt av den foreliggende oppfinnelse. Tilstedeværelsen av hydrogen under termisk spalting anses også å være fordelaktig for stabiliteten av den gjenværende væske, og derfor for undertrykkelsen av koksannelsen. Termisk spalting ved tilstedeværelse av hydrogen er nemlig kjent for å redusere dannelsen av karbonholdige produkter under termisk spalting av tunge hydrokarbonoljer og å være fordelaktig for stabiliteten for de dannede oljer, så som for eksempel omtalt i JP-A-6296589.

Den hydrogeninneholdende gass som anvendes i trinn (b) kan i prinsippet være enhver gass som er stabil ved hevede temperaturer og som inneholder hydrogen. Den kan for eksempel være ren hydrogen eller en hydrogenrik gass. Særlig i et raffineri hvor hydrobehandlingsenheter forefinnes kan bruk av slike gasser være fordelaktig. Varm syntesegass kan også anvendes som den varme hydrogeninneholdende gass. Dette er et meget gjennomførbart valg dersom de aktuelle raffineri har en forgassingsenhet hvor varm syntesegass fremstilles ved forgassing, dvs. delvis oksidasjon, av tunge asfaltenerike oljefraksjoner. Videre kan syntesegass fra en forgassingsenhet også inneholde sot. Uten

ønske om å være bundet til noen bestemt teori kan tilstedeværelse av sot i reaksjonskammeret være fordelaktig, da den tilbyr et overflateområde å avsette koks og koks-dannelser, som dermed hindrer forurensing av metalledene i reaksjonskammeret, og den kan virke katalytisk ved aktivisering av hydrogenet i syntesegassen på grunn av metallene i soten. I den forbindelse anses tilstedeværelse av nikkel (som nikkelsulfid) å være særlig viktig. Det vil være klart at på grunn av dens forannevnte fordelaktige virkning på termiske spaltereaksjoner kan hydrogen også være tilstede i trinn (a) av fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse, dvs. i ovnen.

I alle tilfeller må den hydrogeninnholdende gass være stabil ved slike høye temperaturer som er nødvendig for å opprettholde temperaturen av hydrokarbonoljen i reaksjonskammeret ved en verdi i området fra 420 til 650°C, fortrinnsvis 450-600°C, ved hjelp av direkte varmeveksling. Ved innføring av varme og hydrogen inn i reaksjonskammeret i form av varm hydrogeninnholdende gass er, som allerede tidligere nevnt, et temperaturfall over reaksjonskammeret i det minste betydelig redusert, og koks-dannelse på metalledene inne i reaksjonskammeret som er i direkte kontakt med den hydrogeninnholdende gass undertrykkes, som gir som resultat at 55 % eller mer av slutt-konversjonen kan realiseres i reaksjonskammeret uten overdreven stor forkok-sing. Fordi forkok-sing også blir betydelig redusert i ovnen på grunn av de mildere spaltingsforhold, er det totale resultat mindre koks-avsetning på innsiden av ovnen og reaksjonskammer, og følgelig kan det oppnås lengre kjøretider. Ved å skifte omvandlingen til en bestemt utstrekning og under bestemte forhold fra ovnen til reaksjonskammeret, reduseres med andre ord koks-dannelse og det oppnås lengre kjøretider.

Det totale trykk i reaksjonskammeret kan variere fra 2 til 100 bar. Av økonomiske grunner er det imidlertid foretrukket å påføre totaltrykk i området fra 2 til 65 bar. Ved et trykk over 65 bar og særlig ved trykk over 100 bar vil høytrykksutstyret som er nødvendig bli så kostbart at økonomisk gjennomførbar drift av prosessen vil bli stadig vanskeligere.

Etter at den termiske spalting har funnet sted gjenvinnes en gassformig fraksjon inneholdende den hydrogeninnholdende gass og en spaltet rest fra reaksjonskammeret i trinn (c). Nevnte gassformige fraksjon kan i det vesentlige bli ytterligere separert i et fraksjoneringstårn til en toppfraksjon inneholdende metan, etan og den hydrogeninnholdende gass, én eller flere gassformige nedre hydrokarboner, dvs. propan, butan o.l., og en bunnfraksjon. Dersom det ønskes, kan den hydrogeninnholdende gass så separeres fra nevnte toppfraksjon, for eksempel ved trykksvingadsorpsjon. Den spaltede rest kan ha forskjellige destinasjoner. Den kan for eksempel bli delvis eller totalt resirkulert og blandet med råstoffet i ovnen og/eller reaksjonskammeret for på nytt å bli utsatt for termiske spalteforhold. Det foretrekkes imidlertid at den spaltede rest blir videre separert i et etterfølgende trinn (d) til én eller flere asfaltenefattige fraksjoner og en asfaltenerik bunnfraksjon. Denne separering kan passende utføres ved hjelp av vakuumfordampning

eller vakuumdestillasjon. Ved denne operasjonsmåte kan bunnfraksjonen oppnådd fra fraksjonering av den gassformige fraksjon gjenvunnet fra reaksjonskammeret etter ønske bli vakuumhurtigfordampet sammen med den spaltede rest.

Den asfaltenerike bunnfraksjon kan deretter anvendes på mange måter. Den kan for eksempel tilsettes i asfalt for vei- og takformål, i emulsjonsbrennstoffer eller i faste brennstoffer ved hjelp av pellettering. I én foretrukket utførelsesform av den foreliggende oppfinnelse blir imidlertid den asfaltenerike bunnfraksjon delvis oksidert (forgasset) i et tilleggstrinn (e) ved tilstedeværelse av oksygen og damp, vanligvis høytrykksdamp, for derved å fremstille varm syntesegass. Denne syntesegass kan igjen tilføres som ren brennstoffgass i raffineriet eller for samgenerering av kraft og damp, hydrogenfremstilling og hydrogensynteseprosesser. For formålet med den foreliggende oppfinnelse foretrekkes det imidlertid at i det minste en del av den varme syntesegass produsert i trinn (e) innføres i reaksjonskammeret i samsvar med trinn (b) i fremgangsmåten ifølge den foreliggende oppfinnelse.

På fig. 1 er det vist et eksempel på raffineringstilpasning med en foretrukket utførelsesform av den termiske spalteprosess ifølge den foreliggende oppfinnelse, dvs. en ovnreaksjonskammerkonfigurasjon integrert med en forgassingsenhet. Resterende hydrokarbonoljetilførsel 6 mates inn i ovnen 2 hvor den oppvarmes til en temperatur på fra 400 til 510°C, og hvor 30-45 % av sluttomvandlingen finner sted. Den varme, delvis omdannede hydrokarbonolje 7 forlater ovnen og mates inn i reaksjonskammeret 3 sammen med varm syntesegass 9 produsert i forgassingsenheten 1 via delvis oksidasjon av asfaltenerik bunnfraksjon 19 ved tilstedeværelse av oksygen/damp 8. Gassformig fraksjon 10 og spaltet rest 15 gjenvinnes fra reaksjonskammeret 3. Gassformig fraksjon 10 separeres i fraksjoneringstårnet 4 til toppfraksjon 11 inneholdende metan, etan og syntesegassfraksjoner, lette hydrokarbonfraksjoner 12 og 13 og bunnfraksjon 14. Bunnfraksjonen 14 mates inn i vakuumfordamperen 5 sammen med spaltet rest 15 hvor separering til asfaltenefattige fraksjoner 16, 17 og 18 og den asfaltenerike bunnfraksjon 19 finner sted. En del av bunnfraksjonen blir deretter anvendt som råstoff for forgassingsenheten 1.

Oppfinnelsen skal forklares ytterligere i de følgende eksempler.

Eksempel 1 og komparativt eksempel 1

Når korte destillasjonsrester fra Midt-Østen, som har egenskapene som angitt i tabell I, blir utsatt for termisk spalting kan det oppnås en 520°C+ sluttomvandling med vekt% 40 ved anvendelse av prosessen i samsvar med den foreliggende oppfinnelse som vist med fig. 1 (eksempel 1). Under liknende forhold gir en konvensjonell termisk spalteprosess bare en 520°C+ sluttomvandling med vekt% 31 (komparativt eksempel 1). Trykket i reaksjonskammeret i eksempel 1 er omkring 10 bar. De andre forhold under hvilke begge termiske spalteprosesser finner sted så vel som omvandlingsnivåene i ovnen

og reaksjonskammeret og utbyttet av produktstrømmene er angitt i tabell II. Tallene i spalten "strøm/enhet nr." angir henvisningstallene på fig. 1. Fra resultatene gitt i tabell II kan det konkluderes med at til sammenlikning med det konvensjonelle ovnreaksjonskammer termiske spalteprosess muliggjør prosessen i den foreliggende oppfinnelse en høyere 520°C+ sluttomvandling, som dermed resulterer i høyere utbytte av de nyttige produktstrømmer som koker under 520°C og i mindre resthydrokarboner.

TABELL I Råstoffegenskaper

350-520°C fraksjon (vekt%)	5,0
520°C+ fraksjon (vekt%)	95,0
Svovel (vekt%)	5,4
Conradson karbon nr. (vekt%)	20,3
C7-asfaltener (vekt%)	10,2
Viskositet ved 100°C (mm ² /s)	2350
Tetthet 70/4	0,998

TABELL II Termiske spaltingseksperimenter

	Strøm/ Enhet nr.	Eksempel 1	Komp. Eksempel 1
Tilførsel (t/d)	6	1000	1000
Tilført gass (t/d)	9	255	-
Tgass (°C)	9	650	-
UFO (°C)	2	460	460
UFR (°C)	3	460	432
Produktstrømmer (t/d)			
Gass	11	288,6	25,2
0-165°C	12	74,4	54,0
165-350°C	13	140,7	104,1
350-520°C	16, 17, 18	182,5	166,7
520°C+	19	568,8	650,0
520°C+ omvandling (vekt%)			
Ovn		15 (37,5%)	15 (48,4%)
Slutt		40	31

Forkortelsene og forklaringene anvendt i Tabell II har følgende mening:

t/d: tonn/dag

5 vekt%: vekt%

Tilført gass: syntesegass fra forgassingsenheten

Tgass: temperatur av den tilførte gass

UFO: utløpstemperatur fra ovn

UFR: utløpstemperatur fra reaksjonskammer

10

Produktstrømmene er angitt via deres kokepunktområde, og av 520°C+ omvandlingen er det angitt hva sluttomvandlingen er ("slutt") og hvilken del av den som er oppnådd i ovnen. Prosentdeler i parenteser angir prosentandelen av 520°C+ sluttomvandlingen som finner sted i ovnen.

15

Eksempel 2

En omrørt autoklav med kapasitet med 100 ml ble fylt med omtrent 25 g av den samme korte rest fra Midt-Østen anvendt i Eksempel 1. Den fylte autoklav ble fylt med syntesegass med overtrykk til 50 bar. Reaktoren og dens innhold ble så hurtig oppvarmet til

450°C (innenfor to minutter startende ved 350°C) og holdt ved den temperatur i 20 minutter for å tillate termiske spaltningsreaksjoner å skje. Deretter ble reaktoren hurtig avkjølt til romtemperatur. Autoklaven ble deretter trykkavlastet og gassen og væsken ble samlet og prøvd for analyse. Mengden av koks ble bestemt ved ekstraksjon med tetrahydrofuran. Det ble funnet at bare en vekt% på 4,7 av den totale gass og væske som ble gjenvunnet var koks. I tillegg forble overflatene av autoklaven og omrøringsdeler i kontakt med syntesegassen uten koks.

Komparativt eksempel 2

Prosedyren i eksempel 2 ble gjentatt, men bare denne gang ble nitrogen anvendt til å danne overtrykk i den fylte autoklav til 50 bar istedenfor syntesegass. Det ble funnet at koks utgjorde en vekt% på 7,8 av den totale mengde gass og væske som ble gjenvunnet, og at koks ble dannet på overflaten av autoklaven og på omrøringsdelene i kontakt med nitrogen.

Sammenlikning med resultatene i Eksempel 2, hvor forholdene i et reaksjonskammer drevet i samsvar med prosessen ifølge den foreliggende oppfinnelse er etterliknet med resultatene av det komparative Eksempel 2, viser at ved termiske spaltningsforhold ved tilstedeværelse av varm hydrogeninnholdende gass blir koksdannelse betydelig redusert, og avsetning av koks på metalldelene inne i reaksjonskammeret som er i direkte kontakt med den varme gass blir til og med fullstendig unngått.

Eksempel 3

En omrørt autoklav med kapasitet på 100 ml ble fylt med omtrent 25 g av den samme korte rest fra Midtøsten som anvendt i Eksempel 1. Den fylte autoklav ble tilført et overtrykk med ren hydrogengass til 10 bar. Autoklaven ble drevet ved konstant temperatur ved anvendelse av en trykkgulator i utløpsledningen av autoklaven og en kontinuerlig gasstilførsel gjennom væskeresten via en hul rører. Gass-strømmen ble holdt konstant ved 200 NI/kg.h. Resten ble så forvarmet til en temperatur på 340°C under omrøring og ble holdt der i 15 minutter. Deretter ble den oppvarmet med en hastighet på 45°C/min til den ønskede reaksjonstemperatur (450°C) og ble holdt der i 15 minutter for å tillate termiske spaltningsreaksjoner å skje. Deretter ble autoklaven avkjølt til romtemperatur ved en hastighet på 90°C/min. Autoklaven ble deretter trykkavlastet og gassen og væsken ble samlet og prøvd for analyse. Mengden av koks ble bestemt ved ekstraksjon med tetrahydrofuran. Det ble funnet at bare en vekt% på 3,5 av den totale mengde gass og væske som ble gjenvunnet var koks. I tillegg var de indre overflater av autoklaven og omrøringsdelene i kontakt med hydrogen uten koks.

Resultatene av dette eksempel viser at under termiske spaltningsforhold ved tilstedeværelse av hydrogen, selv ved slike lave trykk på 10 bar, blir koksdannelse betydelig

reduisert, mens avsetning av koks på metalledene inne i reaksjonskammeret som er i direkte kontakt med hydrogen er fullstendig unngått.

P a t e n t k r a v

5 1. Fremgangsmåte for termisk spalting av en resthydrokarbonolje hvor det oppnås en 520°C+ sluttomvandling på minst 35 vekt%, **karakterisert ved** trinnene:

 (a) oppvarming av resthydrokarbonoljetilførselen i en ovn til en temperatur i området fra 400 til 510°C i tilstrekkelig tid for å oppnå 30-45% av 520°C+ sluttomvandlingen,

10 (b) tilføring av den delvis omvandlede, varme hydrokarbonolje produsert i trinn (a) og en varm hydrogeninnholdende gass inn i et reaksjonskammer, hvor den hydrogeninnholdende gass fortrinnsvis er en resirkulert syntesegasstrøm oppnådd fra den spaltede rest, hvor den hydrogeninnholdende gass har en tilstrekkelig høy temperatur til å opprettholde temperaturen i hydrokarbonoljen i reaksjonskammeret ved hjelp av direkte varmeveksling
15 ved en verdi i området fra 420 til 650°C, i hvilket reaksjonskammer resten av 520°C+ sluttomvandlingen finner sted, og

 (c) gjenvinning av en gassformig fraksjon som inneholder den hydrogeninnholdende gass og en spaltet rest fra reaksjonskammeret.

 2. Fremgangsmåte ifølge krav 1, **karakterisert ved** at den videre omfatter trinnet

20 (d) separering av den spaltede rest gjenvunnet i trinn (c) til én eller flere asfaltenefattige fraksjoner og en asfaltenerik bunnfraksjon.

 3. Fremgangsmåte ifølge krav 2, **karakterisert ved** at den videre omfatter trinnet

 (e) delvis oksidering av den asfaltenerike bunnfraksjon som resulterer fra trinn (d) ved tilstedeværelse av oksygen og damp for derved å produsere varm syntesegass, hvor i det
25 minste en del av den varme syntesegass fremstilt i trinn (e) anvendes som den varme hydrogeninnholdende gass i trinn (b).

1/1

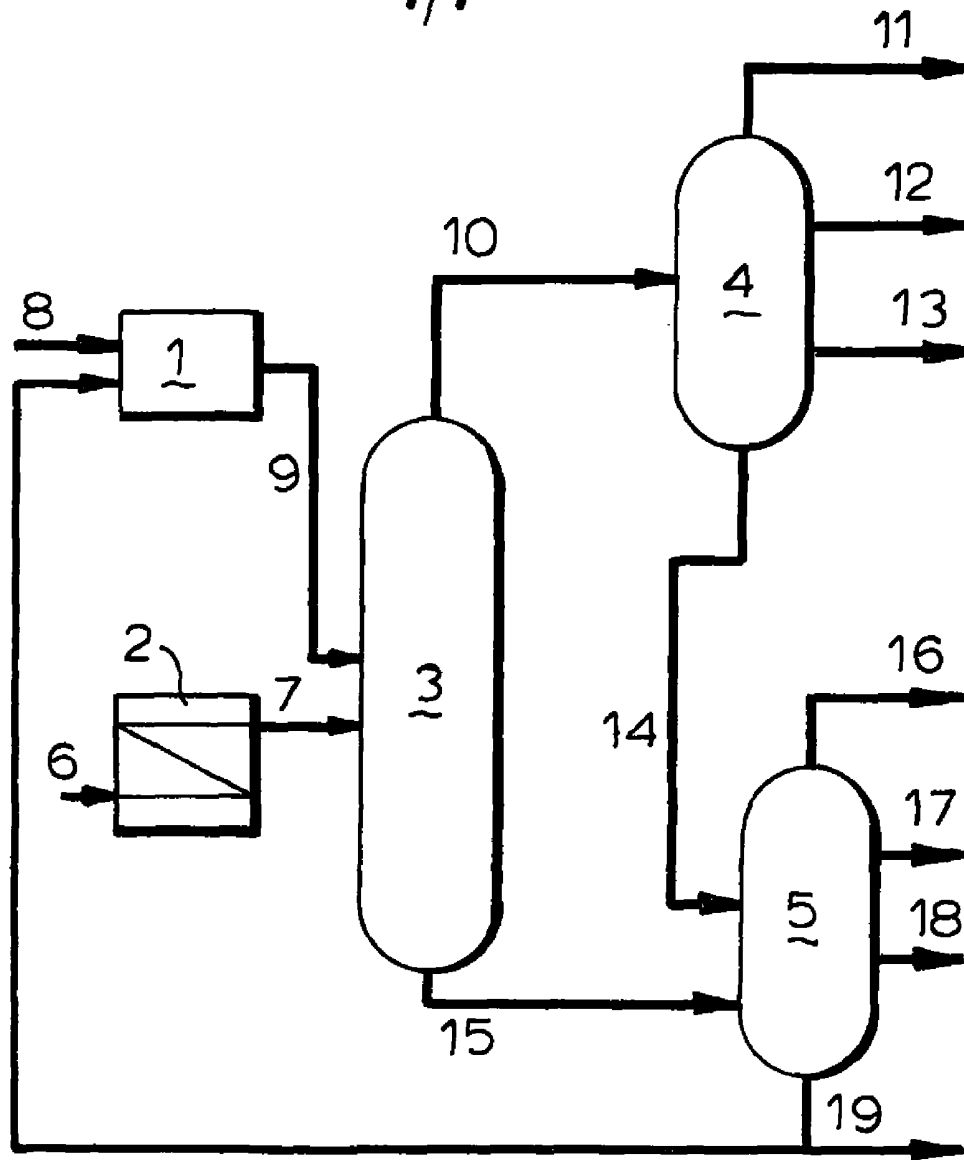


FIG.1