



NORGE

(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **172247**

(13) B

(51) Int Cl<sup>5</sup> C 10 G 7/06, B 01 D 3/12

### Styret for det industrielle rettsvern

---

(21) Søknadsnr	881277	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	16.07.87, PCT/CH87/00087
(22) Inng. dag	23.03.88	(85) Videreføringsdag	23.03.88
(24) Løpedag	16.07.87	(30) Prioritet	23.07.86, CH, 2954/86
(41) Alm. tilgj.	23.03.88		
(44) Utlegningsdato	15.03.93		

(71) Patentsøker	Buss AG, Lautengartenstrasse 7, CH-4052 Basel, CH
(72) Oppfinner	Peter Kappenberger, Zürich, CH
(74) Fullmektig	Onsagers Patentkontor AS, Oslo

---

(54) **Benevnelse** **Frengangsmåte til viderebehandling av vakuumdestillasjonsresidu i et råoljeraffineri**

(56) **Anførte publikasjoner** EP A1 66790, DE A1 3122650.

(57) **Sammendrag** Det residuum som blir tilbake ved vakuumdestillasjon i et råoljeraffineri, blir viderebehandlet ved at det underkastes en tynnskikt-hurtigdestillasjon under vakuum ved en høyere temperatur. Ved øking av temperaturen kan matehastigheten økes og forholdet mellom destillat og residuum forbedres.

Oppfinnelsen angår en fremgangsmåte til viderebehandling av det residuum som blir tilbake ved vakuumdestillasjon i et råolje-raffineri, ved tynnskikt-hurtigdestillasjon under vakuum, idet destillatet og det konsentrerte residuum føres bort hver for seg.

Til det siste, under vakuum gjennomførte skritt av den fraksjonerte destillasjon av råoljen i raffineriet blir der i destillasjonsresiduet tilbake slike stoffer som ikke fordamper ved en temperatur på ca. 550°C (ved normalt trykk). Disse destillasjonsresiduer utgjør vanligvis - alt etter opprinnelsen av råoljen - 25% av den tilførte råolje. Viderebearbeidningen av residuet kan i praksis finne sted ved løsemiddelbehandling, f.eks. ved avasfaltering ved hjelp av propan. På denne måte blir residuet delt i en første fraksjon som inneholder smøreoljer og vokser som er oppløselige i løsemiddelet, og en annen fraksjon som inneholder asfalter, asfaltener etc. som er uoppløselig i løsemiddelet. Herunder fås der en større mengde av den annen fraksjon. Fra den første fraksjon kan der utvinnes verdifulle stoffer som ikke utgjør brenslar, f.eks. smøreoljer og vokser. Alternativt kan fraksjonen tilføres et krakkingsapparat for utvinning av lavtkokende produkter. Den annen fraksjon, som er uoppløselig i løsemiddelet, og som også kan betegnes som en utfelling, anvendes enten til bitumenfremstilling eller på stedet som brensel for raffineriet eller eventuelt som tungbrensel utenfor raffineriet, f.eks. i kraftverk etter innblanding av en lettere fraksjon for flytendegjøring.

Bearbeidningen av vakuumdestillasjonsresiduet ved hjelp av løsemidler innebærer forskjellige ulemper og begrensninger. Den uoppløselige, mindreverdige, asfalholdige fraksjon som blir tilbake etter løsemiddelbehandlingen, tilsvarer ofte mer enn halvparten av vakuumresiduet, som ved tunge råoljer kan utgjøre 40% eller mer av råoljen. En så høy andel overstiger brenselbehovet i raffineriet. Ved enanvendelsesmulighet for den uoppløselige fraksjon, nemlig fremstilling av bitumen, fås der også problemer, da de asfaltener og asfalter som foreligger i råoljen i kolloid form, utfelles ved løsemiddelbehandlingen. En

fullstendig fornyet dispergering som er helt nødvendig for bitumenfremstillingen, er imidlertid ofte ikke lenger mulig, slik at der fås et mindreverdige produkt.

Videre bringes smøremiddelolje- og voksandelen ikke fullstendig i oppløsning ved løsemiddelbehandlingen. Derimot blir høy-molekylære bestanddeler oppløst og bragt inn i den første fraksjon, noe som er en ulempe for de senere oppnådde sluttprodukter og f.eks. fører til en forsterket forkokning av de fremstilte smøreoljer.

Dessuten krever anvendelsen av lavtkokende løsemiddel spesielle sikkerhetsforanstaltninger, spesielt kostbare apparater. Gjenvinningen av løsemiddelet er energikrevende og som følge av det store løsemiddel/residuum-forhold også kostbar.

I EP-PS 0 066 790 er der beskrevet en fremgangsmåte til hurtigdestillasjon av residuet fra jordoljeraffinerier. Her avtar både fordampningstrykket og temperaturen av kondensasjonsflatene fra innmatingen til bortføringen av residuet. For forbedring av energibalansen blir residuet fra vakuumdestillasjonen tilført hurtigdestillasjonen (Kurzwegdestillation) uten noen energitilførsel, slik at fordampningsvarmen av det tilførte materiale - som har samme temperatur som vakuumdestillasjonsresiduet - føres bort, noe som nødvendigvis fører til en avkjøling og dermed til lavere temperaturer ved hurtigdestillasjonen enn ved den forutgående vakuumdestillasjon.

I henhold til DE-OS 31 22 650 blir der i et jordoljeraffineri anvendt en hurtigdestillasjon, hvorved utbyttet av den krakkbare andel økes. Samtidig kan der gis avkall på den vanlige løsemiddelekstraksjon. Ved senking av arbeidstrykket kan destillasjonstemperaturen langt på vei senkes, slik at det blir mulig med en skånende destillasjon av andeler med et høyt atmosfærisk kokepunkt. Til oppvarming anvendes residuet fra den vakuumdestillasjon som går forut for hurtigdestillasjonen, idet dettes fordampningsvarme føres bort, slik at hurtigdestillasjonen finner sted ved en lavere temperatur enn den forutgående vakuumdestillasjon.

Til grunn for den foreliggende oppfinnelse ligger den oppgave til hurtigdestillasjon av residuet fra vakuumdestillasjonen av råolje å foreslå en fremgangsmåte med en bedre økonomi enn de tidligere beskrevne fremgangsmåter.

Det er overraskende funnet at økonomien av tynnskikt-hurtigdestillasjonen av residuet fra vakuumdestillasjonen blir betydelig forbedret ved økning av energiforbruket, dvs. at en dårligere energibalanse gir en økonomisk forbedring. Økningen av energiforbruket finner ifølge oppfinnelsen sted ved at man ved tynnskikt-hurtigdestillasjonen holder temperaturen av fordamperflaten vesentlig høyere enn temperaturen av det residuum som blir tilbake ved vakuumdestillasjonen, slik at der finner sted en termisk spalting av residuet. På denne måte blir matehastigheten og dermed destillasjonsytelsen vesentlig økt, og dette finner sted under samtidig økning av destillasjonsandelen på bekostning av mindre verdifullt residuum.

Ved ekstraksjonsfremgangsmåten i henhold til teknikkens stand ble der spaltet med et apolart løsemiddel på grunnlag av polariteten, dvs. den kjemiske struktur, av stoffene. Med de kjente hurtigdestillasjonsprosesser blir vakuumresiduet fraskilt pga. koketemperaturen av de foreliggende stoffer. I henhold til oppfinnelsen blir der som følge av den høye temperatur sammen med destillatet utvunnet verdifulle produkter som i henhold til teknikkens stand ville bli tilbake i det mindreverdige residuum. Ifølge oppfinnelsen oppnås der derfor ikke bare en kvantitativ fordel som følge av den større mengde verdifullere produkt, men også en annen sammensetning av fraksjonene og dermed ytterligere kvalitative fordeler. Av større betydning enn forbedringen av forholdet mellom destillat og residuum er det at matehastigheten pr. tidsenhet og fordamperoverflateenhet som følge av den høyere temperatur kan økes til det mangedoblede. Derved blir økonomien av fremgangsmåten forbedret i usedvanlig grad.

Også forskjellen i de såkalte C/H-forhold, dvs. forholdet mellom karbon og hydrogen, mellom destillat og residuum blir sterkt økt ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

Videre er der ifølge oppfinnelsen sikret en sterkt redusert oppholdstid med meget liten spredning, dvs. stor jevnhet.

Samtidig tillater den økte temperatur en problemfri bortføring av det på høymolekylære stoffer anrikede residuum.

De smøreoljer som fås i henhold til oppfinnelsen, kan uten tilsetninger anvendes på samme måte som smøreoljer som er fremstilt ved vanlige vakuumdestillasjonsfremgangsmåter og er innstilt på den ønskede viskositet med kostbare tilsetninger. Dessuten er destillatet praktisk talt befridd for metallholdige bestanddeler, hvorved en krakking med for fremmedstoffer ømfintlige katalysatorer til fremstilling av lavtkokende stoffer kan gjennomføres uten problemer. Ifølge oppfinnelsen blir videre polyaromatene tilbake i residuet, noe som vesentlig forbedrer kvaliteten av destillatet og stabiliserer de kolloidale asfaltener i residuet.

Sammenlignet med teknikkens stand er her den asfalholdige fraksjon, dvs. residuet fra tynnskikthurtigdestillasjonen, ikke bare kvantitativt redusert i en slik grad at den i sin helhet kan anvendes i raffineriet som brensel, men også kvalitativt forandret, idet den uten videre kan dispergeres på ny ved bitumenfremstillingen. Denne egenskap kan bl.a. henge sammen med et høyere innhold av polare komponenter. Dessuten er det ved sterkt voksholdige råoljer, spesielt når disse anvendes i bitumen/asfalt, av betydning at residuet praktisk talt ikke oppviser noe innhold av voks.

Tynnskikt-hurtigdestillasjonen resp. utformingen av destillasjonsapparatet er kjent i prosessteknikken og er hovedsakelig blitt anvendt til skånende utvinning og rengjøring av varmeømfintlige stoffer for å unngå termisk nedbrytning av disse. Ifølge oppfinnelsen er derimot en termisk nedbrytning endog

ønskelig, da man på denne måte får en større mengde av det ønskede verdifullere destillat, og en slik termisk nedbrytning er også i mindre utstrekning mulig så lenge vakuomet kan opprettholdes.

Ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen blir det hittil siste, ikke ytterligere destillerbare og over ca. 550°C (ved normaltrykk) kokende destillasjonsresiduum i oljeraffineriet tilgjengelig for en destillasjon med kvantitative og kvalitative fordeler. Herunder fås der produkter med ny sammensetning med tildels nye egenskaper.

Videre kan der fra tunge råoljer som har et vakuumdestillasjonsresiduum på ca. 50% eller endog mer og derfor knapt er kommersielt anvendelige, ifølge oppfinnelsen utvinnes destillater i mengder som ved vanlige råoljer, slik at også disse råoljer nå kan utnyttes.

Fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen kan gjennomføres på kjente apparater til tynnskikt-hurtigdestillasjon. Disse anordnes i tilslutning til det siste trinn i raffineriet, som er vakuumdestillasjonen. Temperaturen ved tynnskikt-hurtigdestillasjonen er høyere og trykket lavere (med en faktor på  $10^{-1}$  -  $10^{-3}$ ) enn ved den forutgående vakuumdestillasjon. I henhold til en spesiell utførelsesform av oppfinnelsen arbeides det med stigende temperaturforløp. For det tilsiktede vakuum, hvor der oppstår store dampvolumer, bør fordampningsog kondensasjonsflate ligge så nær hverandre som mulig. Dette oppnås vanligvis ved koaksiale fordampnings- og kondensasjonsområder. Fortrinnsvis er fordampnings- og kondensasjonsflatene anordnet sylindrisk vertikalt. Det tilførte materiale blir jevnt fordelt på det øvre parti av en oppvarmingsflate og overført i turbulent tilstand som bibeholdes inntil materialet forlater oppvarmingsflaten nedentil som følge av tyngdekraften. På denne måte blir oppvarmet materiale straks tilført væskeoverflaten på hele oppvarmingsflaten og den laverekokende fraksjon fordampet.

Flere tynnfilm-hurtigdestillasjonsapparater kan anordnes i parallell eller i serie.

#### Eksempel 1

Det residuum fra vakuumdestillasjonstrinnet som det ikke var mulig å destillere ved en temperatur på opptil 530°C (temperaturen gjelder normaltrykk), ble tilført et SAMVAC-tynnskikt-hurtigdestillasjonsapparat fra firmaet Buss AG. Operasjonsbetingelsene var:

Matehastighet	13,1 kg/h
Trykk	$4,5 \cdot 10^{-2}$ mbar
Oppvarmingstemperatur	351°C
Kjøletemperatur	103°C
Destillathastighet	6,5 kg/h
Destillatandel	49,6 %

Residuet ble kontinuerlig tilført innløpet til fordamperen ved hjelp av en pumpe og fordelt jevnt på innerflaten ved hjelp av en roterende fordelerring. Deretter ble materialet grepet av rotorviskerbladene som beveger seg langs fordampningsflaten og tilfører en turbulent film til oppvarmingsflaten. Foran rotorviskerbladene fås der en bølgefront (bow-wave).

Mengden av gjennomstrømmende væske og destillat kunne økes betydelig ved økning av oppvarmingstemperaturen, noe som fremfor alt skyldtes fordampning av høyeremolekylære stoffer.

I de etterfølgende tabeller 1 og 2 er der sammenstilt data fra ytterligere eksempler. Eksemplene 1-5 er utført med sikte på å øke destillatandelen, og eksemplene 6-10 er utført med henblikk på å øke matehastigheten.

Ved disse forsøk har det vist seg at man uten videre kan oppnå gjennomstrømningsmengder på  $225 \text{ kg/h} \cdot \text{m}^2$ , noe som garanterer en økonomisk anvendelse i raffinerimålestokk.

172247

7

Tabell 1

	Eksempel	2	3	4	5
5	<u>Mating</u>				
	Matehastighet, kg/h	21,5	26,7	15,5	13,8
	Temperatur i forrådsbeholder, °C	201	205	206	205
	Temperatur i mateledning, °C	175	189	183	320
10	<u>Konsentrat</u>				
	Utløpshastighet, kg/h	13,45	17,9	8,5	7,27
15	<u>Destillat</u>				
	Utløpshastighet, kg/h	8,05	8,8	7,0	6,53
	Vakuüm, mbar	$4 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-2}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
	Oppvarmingsmiddel innløp, °C	332	329	333	350
	Oppvarmingsmiddel utløp, °C	312	313	319	333
20	Kjølemiddel innløp, °C	93	95	95	103
	Kjølemiddel utløp, °C	94	96	97	105
	Destillatandel %	37,4	33,0	45,2	47,4

25

Tabell 2

	Eksempel Nr.	Oppvarmings- temperatur, °C	Destillat i prosent av matematerialet	Matehastighet, kg/h
30	6	364	59	21,3
	7	371	56	39,6
	8	374	61	24,3
	9	386	63	39,7
35	10	394	61,5	51,3

Oppfinnelsen vil bli nærmere forklart under henvisning til figurene 1 og 2, som viser det forsøksanlegg som de ovennevnte forsøk ble gjennomført på.

Fig. 1 viser skjematisk et forenklet flytskjema av destillasjonsområdet i et råoljeraffineri.

Fig. 2 viser skjematisk et anlegg til gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen.

En råolje 1 med gjennomsnittelig kvalitet blir som vist på fig. 1 tilført et rektifiseringsanlegg 2 som arbeider ved normaltrykk. Etter fordampningen forlater ca. 50% av den innmatede råolje anlegget i form av adskilte fraksjoner 3, 4, 5. Residuet 6 blir tilført et ytterligere rektifiseringsanlegg 7 som arbeider under vakuum, og som ca. 25% av råoljen føres bort fra som fraksjoner 8, 9, 11. Det udestillerbare residuum 12 blir nå tilført viderebehandlingen ifølge oppfinnelsen, dvs. tynnskikt-hurtigdestillasjonen. På denne måte fås et destillat 14 og et udestillerbart residuum 15. Destillatet 14 kan enten tilføres et krakkingsanlegg for oppnåelse av lavmolekylære produkter eller ytterligere skilles i smøreolje og voks. Residuet 15 blir anvendt som brensel i raffineriet eller viderbearbeidet til tjære.

Anlegget på fig. 2 til gjennomføring av fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen oppviser en matebeholder 21 med et røreverk 22. De motorer som hører til de forskjellige innretninger, er på hele figuren betegnet med M. Matebeholderen 21 er via en ledning 24 som er forsynt med en matepumpe 23, forbundet med en hurtigfordamper 25 som på sin side er forbundet med et forlag 26 for residuum og et forlag 27 for destillat. Videre er to etter hverandre følgende kjølefeller 28, 29 tilkoblet hurtigfordamperen 25. Mellom kjølefellene 28 og 29 er der anordnet en rotørstempel-vakuumpumpe, og etter den annen kjølefelle er der anordnet en rotørstempel-vakuumpumpe 32 og deretter en vakuumpumpe 33 med roterende sleide.

Det i matebeholderen 21 tilførte residuum fra vakuumrektifikasjonstrinnet blir ved hjelp av pumpen 23 ført inn i hurtigfordamperen 25 gjennom ledningen 24. Her blir det ved fordampning separert i destillat og residuum som mottas i henholdsvis forlaget 26 og forlaget 27. (En liten mengde eventuelt foreliggende lettflyktige bestanddeler som kan oppstå ved den termiske spalting i hurtigfordamperen 25 blir separat oppfanget i kjølefellene 28, 29.)

Oppvarmingstemperaturene ved tynnskikt-hurtigdestillasjonen ifølge oppfinnelsen kan ligge over de temperaturer som er angitt i de ovennevnte utførelseseksempler. Temperaturer på 400°C eller høyere foretrekkes.

#### PATENTKRAV

1. Fremgangsmåte til viderebearbeiding av det residuum som blir tilbake ved vakuumdestillasjon i et råoljeraffineri, ved tynnskikt-hurtigdestillasjon under vakuum, idet destillatet og det konsentrerte residuum føres bort hver for seg, k a r a k t e r i s e r t v e d at man ved tynnskikt-hurtigdestillasjonen holder temperaturen av fordamperflaten vesentlig høyere enn temperaturen av det residuum som blir tilbake ved vakuumdestillasjonen, slik at der finner sted en termisk spalting av residuet.
2. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at temperaturen av fordamperflaten ligger minst 50°C, fortrinnsvis 80°C og helst 100°C, høyere enn temperaturen av det residuum som blir tilbake ved vakuumdestillasjonen.
3. Fremgangsmåte som angitt i krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at man utformer det tynne skikt av det materiale som skal destilleres, som en turbulent film.
4. Fremgangsmåte som angitt i krav 3, k a r a k t e r i s e r t v e d at turbulensen i filmen tilveiebringes ved et mekanisk middel.

5. Fremgangsmåte som angitt i krav 4, karakterisert ved at turbulensen i filmen tilveiebringes ved hjelp av viskerblader.
6. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man bearbeider et vakuumdestillasjonsresiduum med et kokepunkt på over  $550^{\circ}\text{C}$  ved normaltrykk.
7. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man arbeider i vakuumområdet med et absoluttrykk på under 10 mbar og over  $10^{-3}$  mbar, fortrinnsvis mellom 1 og 0,01 mbar.
8. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man arbeider i flere parallellkoblede apparater med hvert sitt vakuumanlegg.
9. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man arbeider med en oppvarmingstemperatur på over  $350^{\circ}\text{C}$ , fortrinnsvis over  $400^{\circ}\text{C}$ .
10. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man fører det materiale som skal behandles, og oppvarmingsmediet i motstrøm.
11. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man arbeider med stigende temperaturforløp.
12. Fremgangsmåte som angitt i et av de foregående krav, karakterisert ved at man arbeider med hovedsakelig konstant trykkforløp.

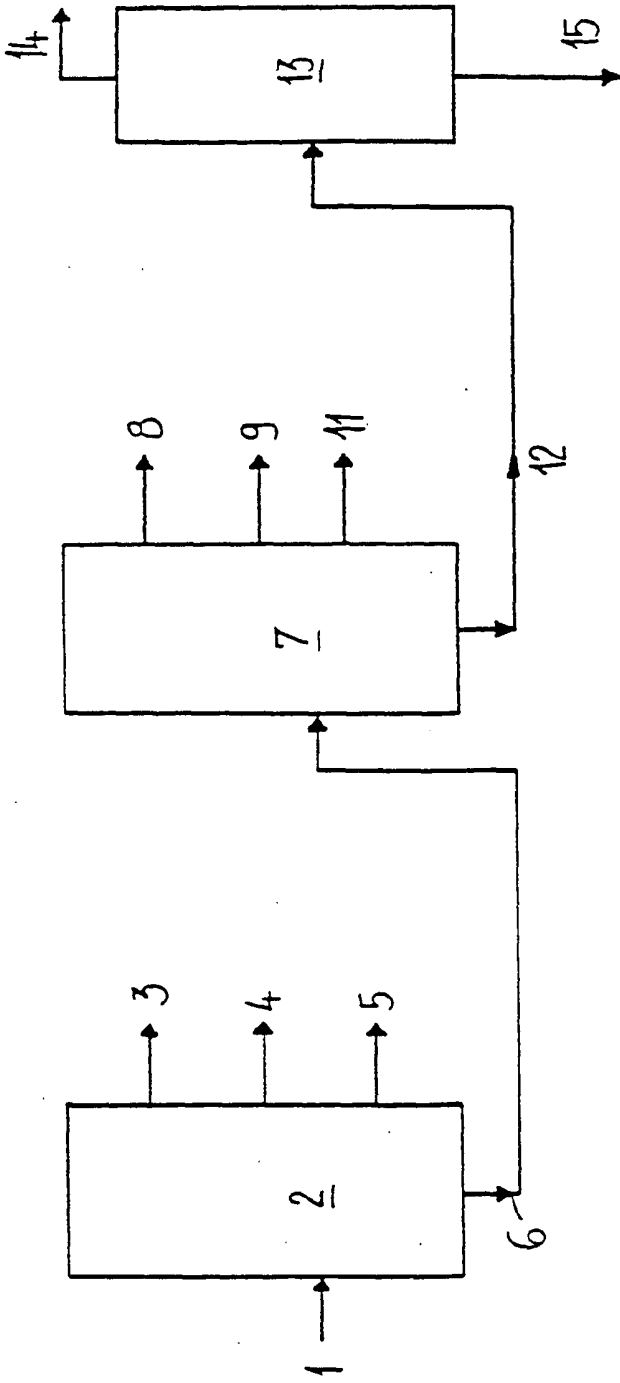


Fig.1

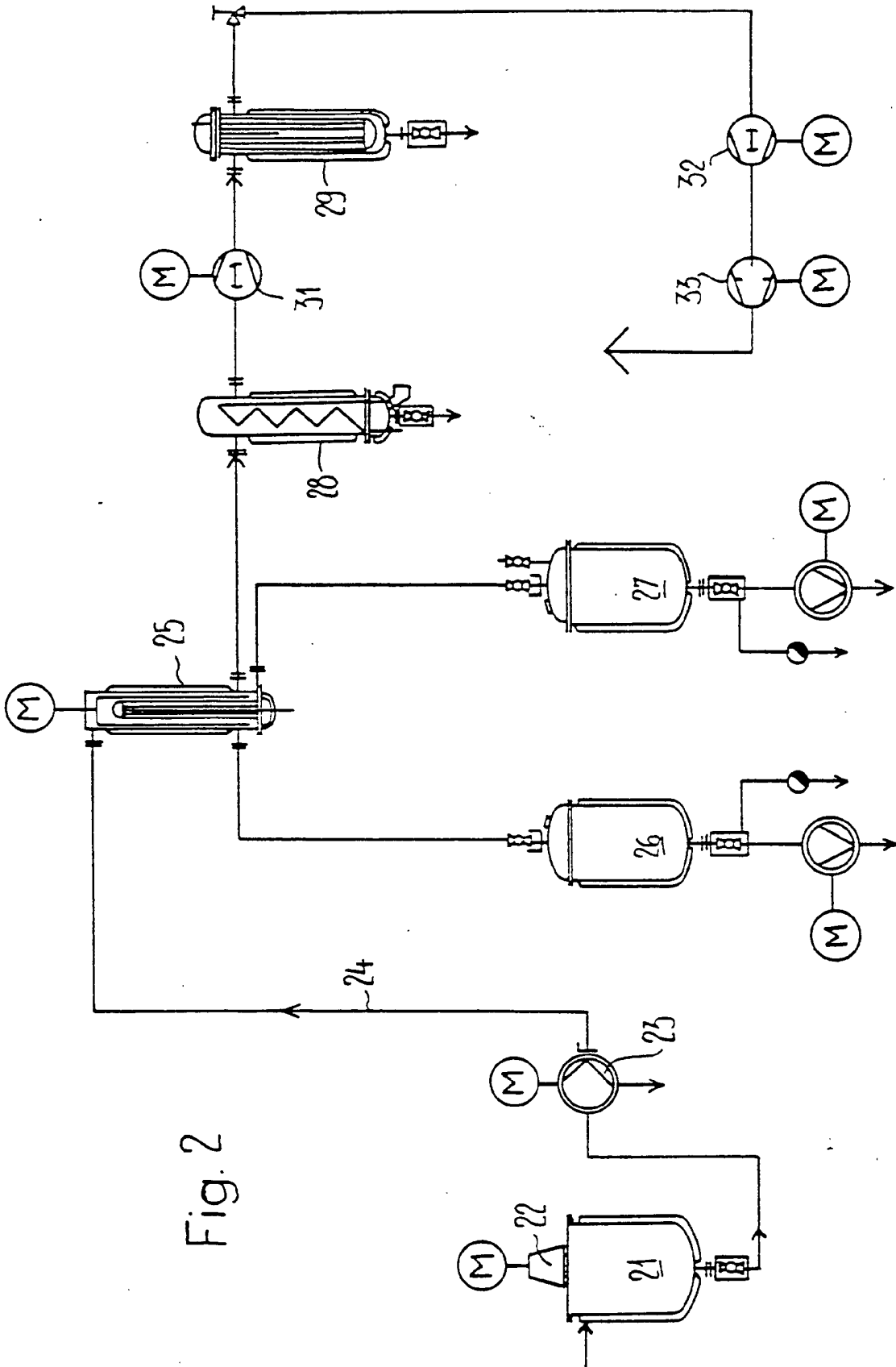


Fig. 2