



등록특허 10-2381741



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월04일
(11) 등록번호 10-2381741
(24) 등록일자 2022년03월29일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 51/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 51/023 (2013.01)
C10G 2300/1037 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2016-7026169
- (22) 출원일자(국제) 2014년12월23일
심사청구일자 2019년12월20일
- (85) 번역문제출일자 2016년09월22일
- (65) 공개번호 10-2016-0127059
- (43) 공개일자 2016년11월02일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/079235
- (87) 국제공개번호 WO 2015/128044
국제공개일자 2015년09월03일
- (30) 우선권주장
14156628.1 2014년02월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
- (56) 선행기술조사문헌
JP60235890 A*
JP59025886 A
JP59157180 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네델란드 베렌 옵 줌 4612 페액스 플라스틱스란
1
사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션
사우디아라비아 리야드 11422 페.오.박스 5101
- (72) 발명자
라자고팔란, 비자이아난드
인도 방갈로르 562125 카르나타카 아티밸 스테이트 하이웨이 니어 스트리트 필로메나 스쿨오프.
사르자푸라 아네칼:타룩 치카둔나산드라 플롯 넘버 81~85 빌리지: 사빅 리서치 & 테크놀로지 프라이빗 리미티드
나라야나스와미, 라비찬데르
인도 방갈로르 562125 카르나타카 아티밸 스테이트 하이웨이 니어 스트리트 필로메나 스쿨오프.
사르자푸라 아네칼:타룩 치카둔나산드라 플롯 넘버 81~85 빌리지: 사빅 리서치 & 테크놀로지 프라이빗 리미티드
오프린스, 아르노 요한네스 마리아
네델란드 엔엘-6160 게아 헬린 페오박스 3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
- (74) 대리인
특허법인(유)화우

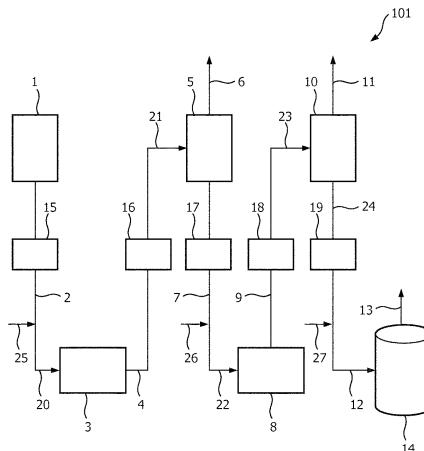
전체 청구항 수 : 총 12 항

심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 순차적 분해 공정

(57) 요 약

본 발명은, 분해 유닛들의 캐스케이드에서 탄화수소 공급원료의 열분해를 위한 순차적 분해 공정으로서, 상기 탄화수소 공급원료는 소정의 최대 온도로 노내에서 가열되고 상기 분해 유닛들의 캐스케이드에서 열적으로 분해된다. 본 발명의 목적은 코크의 형성이 저감된 순차적 분해 방법을 제공하는 것이다.

대 표 도 - 도1

(52) CPC특허분류
C10G 2300/4006 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

분해 유닛들의 캐스케이드에서 탄화수소 공급원료의 열분해를 위한 순차적 분해 공정으로서, 상기 탄화수소 공급원료는 소정의 최대 온도로 노내에서 가열되고 상기 분해 유닛들의 캐스케이드에서 열적으로 분해되고, 상기 공정은 하기의 단계를 포함하고:

- a. 상기 노내에서 상기 탄화수소 공급원료를 분해 온도 T1로 가열하는 단계;
- b. 가열된 탄화수소 공급원료를 온도 T1에서 조작하는 제 1 분해 유닛 내로 도입하는 단계;
- c. 상기 제 1 분해 유닛으로부터의 생성물 스트림을 제 1 분별(fractionation)로 전달하는 단계;
- d. 상기 제 1 분별로부터, 370°C 미만에서 끓는 경질 분획 및 370°C 초과에서 끓는 중질 분획을 별도의 스트림(separate streams)으로서 회수하는 단계;
- e. 상기 제 1 분별로부터의 상기 중질 분획을 온도 T2에서 조작하는 제 2 분해 유닛으로 도입하는 단계;
- f. 상기 제 2 분해 유닛으로부터의 생성물 스트림을 제 2 분별로 전달하는 단계;
- g. 상기 제 2 분별로부터, 370°C 미만에서 끓는 경질 분획 및 370°C 초과에서 끓는 중질 분획을 별도의 스트림으로서 회수하는 단계;
- h. 상기 제 2 분별로부터의 상기 중질 분획을 온도 T3에서 조작하는 제 3 전환 유닛으로 도입하는 단계,

온도 T1은 온도 T2와 동일하지 않고, 온도 T2는 온도 T3와 동일하지 않으며, 상기 제 1 분해 유닛에서의 온도 T1, 상기 제 2 분해 유닛에서의 온도 T2 및 상기 제 3 전환 유닛에서의 온도 T3는 $T_1 < T_2 < T_3$ 의 순서인 순차적 분해 공정.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 분별로부터의 상기 중질 분획은 상기 제 2 분해 유닛으로의 도입 전에 가열되는 공정.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 2 분별로부터의 상기 중질 분획은 상기 제 3 전환 유닛으로의 도입 전에 가열되는 공정.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

T_1 , T_2 및 T_3 의 온도 범위는 각각 (250°C-430°C), (390°C-460°C) 및 (300°C-530°C)인 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 분별에서 일반적인 조건은 상기 제 2 분별에서 일반적인 조건에 대응하는 공정.

청구항 6

제 1 항에 있어서,

상기 제 3 전환 유닛에서 공급원료의 체류 시간은 상기 제 1 및 제 2 분해 유닛 중 어느 하나에서의 체류 시간 보다 긴 공정.

청구항 7

제 1 항에 있어서,
상기 제 3 전환 유닛은 슬러리 수소화분해기인 공정.

청구항 8

제 1 항에 있어서,
상기 탄화수소 공급원료는 원유 증류 유닛(CDU) 및/또는 진공 증류 유닛(VDU)로부터 유래하는 탄화수소를 포함하는 공정.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
상기 제 1 분해 유닛, 상기 제 2 분해 유닛 및 상기 제 3 전환 유닛 중 적어도 하나로의 피드는, 피드와 용매의 혼합물이 상기 각각의 유닛에 도입되기 전, 용매와 혼합되고, 상기 용매는, 용매의 전체 중량에 기초하여, 60-95wt.%의 범위의 전체 농도의 방향족 + 수지를 포함하는 공정.

청구항 10

제 9 항에 있어서,
상기 제 1 분해 유닛, 상기 제 2 분해 유닛 및 상기 제 3 전환 유닛 중 적어도 하나로 들어가기 전에, 피드 및 용매의 상기 결합된 혼합물은 ASTMD7157-12에 따라 측정된 S 값이 1 보다 큰 값을 갖는 공정.

청구항 11

제 9 항 또는 제 10 항에 있어서,
상기 용매는 석유 원유 증류로부터 350-550°C의 범위에서 끓는 진공 가스 오일 컷인 공정.

청구항 12

제 11 항에 있어서,
상기 용매는 원유 상압탑저물, 원유 진공탑저물, 수증기분해기 분해된 증류물 및 혼합된 플라스틱 열분해 오일, 또는 이들의 조합의 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 13

삭제

발명의 설명**기술 분야**

[0001] 본 발명은 분해 유닛들의 캐스케이드(cascade)에서 탄화수소 공급원료의 열분해를 위한 순차적 열분해 공정에 관한 것으로, 상기 탄화수소 공급원료는 소정의 최대 온도로 노내에서 가열된 후 분해 유닛들의 캐스케이드에서 열적으로 분해된다.

배경 기술

[0002] EP 0 005 643은 석유 잔류물을 증류 생성물(distillate product) 및 프리미엄 코크(premium coke)로 전환하는 공정에 관한 것이다. 340°C 초과의 초기 끓는점을 갖는 중질(heavy) 액체 탄화수소 물질은 수소 공여 희석제(hydrogen donor diluent)와 결합되어, 480 내지 540°C의 온도 및 10.5 내지 70 kg/cm²의 압력에서 조작하는 분해로(cracking furnace)로 공급된다. 노유출물은 정류탑(fractionator)으로 전달되고, 여기서 가스와 증류물은 라인을 통해 상부로부터 빠져 나오고, 가스-오일 분획은 정류탑의 중간부로부터 빠져 나와, 수소와 결합되고,

수소 공여 희석제로서의 재사용을 위해 촉매수소화처리기(catalytic hydrotreator)에서 수소화된다. 수소화처리기(14)로부터 수소화처리된 일부 가스-오일은 상기 정류탑의 탑저로부터 510°C 초과에서 끓는 피치(pitch) 분획과 결합되고, 코커로(coker furnace)로 전달되어 코킹 온도로 가열된다. 이어서 코커로 유출물은 프리미엄 코크의 형성을 위해 딜레이드 코크 드럼(delayed coke drum)으로 전달된다. 상기 코크 드럼으로부터의 증기는 상기 정류탑으로 되돌아가고, 코크는 코크 드럼의 탑저로부터 빼내어진다. 상기 문서는 또한, 코커 공급원료로부터 경질 유분(light ends)의 제거를 위한 제 2 단계 분해로 및 플래시(flash)의 추가를 교시하고, 여기서 상기 수소 공여 희석제의 제 1 부분은 수소화처리기를 통과한 후, 상기 제 2 단계 분해로로 공급되고, 제 2 부분은 상기 코커로로 공급된다.

[0003] US 특허 1 958 959는, 가솔린 또는 나프타 중류물과 같은 보다 저비점의 생성물의 생성을 위한 탄화수소 오일의 분해에 관한 것으로, 신선하고(fresh) 깨끗한 충전(charging) 오일이, 압력 하에 분해 온도로 상승되는 가열 구역(heating zone)을 통과하도록 하는 단계, 1차(primary) 분해 구역에서 상기 생성된 뜨거운 오일을 초대기압(superatmospheric pressure)에서 분해 온도로 가하여 분해 및 증발하도록 하는 단계, 방출되는(evolved) 증기를 분별하여 경질 중류물의 증기 분획 및 보다 높은 비점의 응축물(condensate)을 형성하는 단계, 분별 구역으로부터 상기 응축물을 빼내는 단계, 상기 오일을 가열하기 위해 빼내어진 응축물을 상기 1차 분해 구역 내에서 얻는 것보다 더 높은 분해 온도로 전달하는 단계, 이에 따라 가열된 오일을 확대된 절단 구역(enlarged digestion zone)으로 향하게 하는 단계 및 상기 오일을 상기 1차 분해 구역 내에서 얻은 것보다 더 높은 실질적으로 일정한 온도에서 그리고 더 높은 압력 하에서 유지시켜 분해 및 절단하도록 하는 단계, 상기 확대된 구역으로부터 상기 분해된 생성물을 중류를 위해 상기 1차 분해 구역으로 확장시키는(expanding) 단계 및 분해의 잔류 생성물이 상기 가열 구역으로 들어가는 것을 막는 단계를 포함한다.

[0004] GB 2 138 840은 중질 탄화수소 오일을 열적으로 분해하는 공정에 관한 것으로, (a) 상기 중질 탄화수소 오일을 열적으로 분해하기 위해, 그리고 제 1 열적 분해된 생성물을 얻기 위해, 상기 중질 탄화수소 오일을 제 1 열분해 구역으로 공급하는 단계; (b) 상기 제 1 생성물을 열적으로 분해하기 위해, 그리고 제 2 열적 분해된 생성물 및 피치 생성물을 얻기 위해, 상기 제 1 생성물을 제 2 열분해 구역으로 도입하는 단계 - 상기 제 2 분해 구역은, 연속하여 연결된 복수의 분해 반응기를 가지고, 이들은 상기 제 1 생성물을 연속적으로 통과시키고, 이들 각각에 기체의 열전달 매체(medium)를 공급하여, 열분해하기에 충분한 온도에서 상기 제 1 생성물을 포함하는 액상을 유지시키고, 생성된 중류가능하고, 분해된 성분들을 상기 액상으로부터 스트립(strip)하며, 하나의 반응기에서 열분해 온도는 인접한 상류(upstream)측 반응기에서보다 더 높도록 조절되고, 각각의 반응기 내에서 상기 중류가능하고, 분해된 성분들은 제 2 생성물로서 탑상(overhead)으로 제거되고, 하류단(downstream-end) 반응기에서 액상은 피치 생성물로서 회수를 위해 배출됨-; (c) 상기 제 2 생성물을 중질 분획 및 경질 분획으로 분리하는 단계; (d) 상기 경질 분획을 경질 생성물 오일로서 회수하는 단계; (e) 상기 중질 분획을, 이들의 열적 분해를 위해, 그리고 타르를 함유하는 생성물을 얻기 위해, 제 3 열분해 구역으로 도입하는 단계; 및 (f) 상기 타르를 함유하는 생성물을 상기 제 2 열분해 구역의 반응기들 중 적어도 하나로 환류(recycle)시키는 단계를 포함한다. 상기 제 2 열분해 구역에서, 제 1 분해 반응기에서의 열분해는 400 내지 420°C의 온도에서 수행되고, 제 2 반응기에서는 410 내지 430°C이며, 제 3 반응기에서는 420 내지 440°C이다.

[0005] US 특허 3,245,900은, 탄화수소 전환 공정에 관한 것으로, 잔사유 피드(reduced crude oil feed)는 감압 중류(vacuum distillation) 컬럼으로 공급되고, 여기서 경질의 가스 오일은 수소화분해(hydrocracking) 구역으로 전달되고, 가솔린 및 C4- 탄화수소들을 포함하는 보다 경질의 분획은, 라인 8을 통해 시스템으로부터 빼내어지고, 중질 가스 오일은 접촉 분해(catalytic cracking) 구역으로 전달되고, 경질순환유(light cycle oil)는 수소화분해 구역으로 전달되고, 중질순환유는 수소화분해 구역으로 전달된다. 잔류물(residuum)은 용매 탈아스팔트(solvent deasphalting)로 전달되고, 탈아스팔트된 오일은, 수소화분해 구역으로, 코킹 구역으로, 또는 열분해 구역으로 전달된다.

[0006] US 특허출원 2012/298552는 딜레이드 코킹 유닛 내 전체 원유의 열분해를 위한 딜레이드 코킹 공정을 개시하고 있고, 여기서 상기 전체 원유 공급 스트림(feed stream)은 노 내에서 가열되고, 딜레이드 코킹 유닛 내로 도입되며, 상기 딜레이드 코킹 유닛으로부터의 기체 및 액체 생성물 스트림은, 딜레이드 코킹 유닛 분별증류탑(fractionating column)으로 전달되어, 분별증류탑으로부터 나프타, 경질 가스 오일 및 중질 가스 오일을 별도의 측류로서 회수하고, 일부의 상기 중질 가스 오일을 환류시키고, 이것을 상기 코킹 유닛 생성물 스트림과 함께 상기 분별증류탑으로 재도입한다. 적어도 일부의 상기 분별증류탑 탑저물(bottoms)은 전체 원유 공급 스트림과 혼합되어 혼합된 공급 스트림을 형성하고 노 내로 도입된다.

[0007] 딜레이드 코킹은, 전형적으로 원유의 상압 중류(atmospheric distillation) 및 진공 중류(vacuum

distillation)로부터의 탑저물인 석유 잔류물을, 고체의 농축된 탄소 물질로서 석유 코크를 뒤에 남기는 액체 및 가스 생성물 스트림으로 업그레이드하고 전환시키기 위해 석유 정제에서 사용되는 열분해 공정이다. 예를 들면 수평의 관 형태의 가열로(fired heater) 또는 노(furnace)가 상기 공정에서 사용되어, 485°C 내지 505°C의 열분해 온도에 이르게 된다. 상기 노 관에서 짧은 체류 시간(residence time)과 함께, 상기 공급 물질의 코킹은 상기 가열기의 큰 코킹 드럼 하류 내로 배출될 때까지 "지연(delayed)"된다.

[0008] 실제의 상기 딜레이트 코킹 공정에서, 탄화수소 오일은 노 또는 다른 가열 장치 내에서 코킹 온도로 가열되고, 가열된 오일은 코킹 드럼 내로 도입되어, 증기상 생성물을 생성하고, 또한 액체 탄화수소 및 코크를 형성한다. 상기 드럼은 유압식(hydraulic) 수단 또는 기계적 수단에 의해 디코크(decoke)될 수 있다. 상기 딜레이트 코킹 공정의 대부분의 구성에서, 상기 코킹 유닛으로의 신선한(fresh) 탄화수소 피드가, 대개 열교환 목적을 위해, 우선 코커 생성물 분별증류탑 또는 정류탑 내로 도입되고, 탑저물로서 상기 코킹 유닛 가열기로 환류되는 중질 코커 오일 생성물과 결합한다.

[0009] 유동 코킹(fluid coking)과 같은 연속 공정에서, 상기 코킹 반응은, 유동화 코크층 반응기(fluidized coke-bed reactor)(450–500°C)에서 일어나고, 반응기로부터 새로 형성된 코크의 부분은 연속적으로 빼내어져 별도의 가열 용기(heater vessel)에서 공기와 함께 가열된다(500–600°C). 이는 상기 유닛의 열 밸런스 및 반응기 온도 유지를 위해 행해진다.

[0010] 본 발명자들은, 디올레핀과 같은 코크 전구체가 형성되기에 충분히 높은 고정된 온도에서, 상기 분해 반응이 일어날 것으로 추측하고 있고, 이는 차례대로, 유용한 중간 증류물(middle distillates)로의 전환을 위해 업그레이드되는 보다 가혹한(severe) 하류를 필요로 한다. 또한, 이를 공정들로부터의 코킹 수율은, 포화물(saturates)을 디올레핀과 같은 코크 전구체로 전환하고 이를 전구체로부터 코크 형성을 가속화하는, 경쟁적 부반응들 때문에, 높을 것으로 예상된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명의 목적은, 코크의 형성이 저감되는, 순차적 분해 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은, 중간 증류물과 같은 유용한 생성물의 형성이 증가되는, 순차적 분해 방법을 제공하는 것이다.

[0013] 본 발명의 또 다른 목적은, 아스팔텐의 응집(agglomeration)을 막는, 순차적 분해 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0014] 이에 따라, 본 발명은 분해 유닛들의 캐스케이드에서 탄화수소 공급원료의 열분해를 위한 순차적 분해 공정에 관한 것이고, 상기 탄화수소 공급원료는 소정의 최대 온도로 노 내에서 가열되고, 상기 분해 유닛들의 캐스케이드에서 열적으로 분해되며, 상기 공정은 하기의 단계를 포함한다:

[0015] a. 상기 노 내에서 상기 탄화수소 공급원료를 분해 온도 T1으로 가열하는 단계;

[0016] b. 가열된 탄화수소 공급원료를 온도 T1에서 조작하는 제 1 분해 유닛 내로 도입하는 단계;

[0017] c. 상기 제 1 분해 유닛으로부터의 생성물 스트림을 제 1 분별(fractionation)로 전달하는 단계;

[0018] d. 상기 제 1 분별로부터, 370°C 미만에서 끓는 경질 분획 및 370°C 초과에서 끓는 중질 분획을 별도의 스트림(separate streams)으로서 회수하는 단계;

[0019] e. 상기 제 1 분별로부터의 상기 중질 분획을 온도 T2에서 조작하는 제 2 분해 유닛으로 도입하는 단계;

[0020] f. 상기 제 2 분해 유닛으로부터의 생성물 스트림을 제 2 분별로 전달하는 단계;

[0021] g. 상기 제 2 분별로부터, 370°C 미만에서 끓는 경질 분획 및 370°C 초과에서 끓는 중질 분획을 별도의 스트림으로서 회수하는 단계;

[0022] h. 상기 제 2 분별로부터의 상기 중질 분획을 온도 T3에서 조작하는 제 3 전환 유닛으로 도입하는 단계; 여기서, 온도 T1은 T2와 동일하지 않고, 온도 T2는 온도 T3와 동일하지 않으며, 상기 제 1 분해 유닛에서의 온도 T1, 상기 제 2 분해 유닛에서의 온도 T2 및 상기 제 3 전환 유닛에서의 온도 T3는 $T1 < T2 < T3$ 의 순서이다.

[0023]

본 방법에 따르면, 상압 또는 진공 잔류물과 같은 탄화수소 공급원료는 순차적 분해 공정에 공급되고, 온도 T1에서 조작하는 제 1 분해 유닛(바람직하게는 고 표면적 디자인을 갖는 관형 반응기)에서, 반응기의 온도는 온도 T2에서 조작하는 제 2 분해 유닛 보다 낮은 값에서 유지된다. 이들 관형 반응기에서 체류 시간은 코크 전구체가 형성되는 것을 막기에 충분히 짧다. 온도 T1에서 조작하는 제 1 분해 유닛으로부터의 유출물(effluent)은, 370 °C 컷(cut)이 기체 생성물로서 빼내어지도록 조작되는 제 1 분별 분리기(separator)로 보내지고, 보다 중질인 모든 것이 온도 T2에서 조작하는 제 2 분해 유닛으로 보내진다. 상기 컷 온도는 아스팔텐을 용액으로 유지하도록 조정된다. 온도 T2에서 조작하는 제 2 분해 유닛으로부터의 유출물은, 바람직하게는 제 1 분별과 유사한 조건을 갖는 제 2 분별로 보내지고, 보다 중질의 액체 잔류물은 온도 T3에서 조작하는 제 3 전환 유닛으로 보내지며, 여기서 추가의 분해는 코크 및 추가의 생성물의 형성을 유도하면서 진행된다. 온도 T3는 온도 T2보다 높고, 상기 제 3 전환 단계를 위한 코커 드럼은 상류 전환 반응기와 비교하여 훨씬 더 높은 반응 시간을 가진다.

[0024]

상기 제 1 및 제 2 분별, 즉 분리기 모두에서 분리 단계는, 원하지 않는 코크의 형성을 막도록 수행되어야 한다. 따라서, 체류 시간 및 온도는 낮게 유지되어야 한다. 상기 분별은, 부착물(fouling)에 대처하기 위해, 아마도 특정 입구 및 유출구와 최소한의 내부(internal)를 갖는 장비에서 수행되어야 한다. 제 1 분해 유닛 또는 제 2 분해 유닛 또는 제 3 전환 유닛을 나온 생성물은 분별 단계에 들어가기 전에 바람직하게는 370 °C 미만으로 열 교환기에 의해 냉각될 것이다. 이러한 열 교환기의 예는, 상기 냉각을 위한 전용 유트리티(dedicated utilities)를 사용하는 열 교환기 또는 공급-유출물(feed-effluent) 교환기 형태이다. 분별로부터 생성된 유출물은, 바람직하게는 하류 가스 핸들링을 위해 충분한 유출구 가스 압력, 예를 들면 0-1 barg을 가진다. 이것은 상기 분별을 떠나는 액체 생성물이 370 °C 미만에서 끓는 매우 작은 물질을 가지도록 한다. 이러한 분별을 떠나는 액체 생성물은 이후의 반응 단계를 위해 필요로 되는 요구 압력으로 펌프된다. 이러한 분별에서 체류 시간은 바람직하게는 5분 이하이다. 바람직한 구현예에 따르면, 제 1 분해 유닛 또는 제 2 분해 유닛 또는 제 3 전환 유닛을 나온 생성물은 플래싱(flashing) 및/또는 열교환, 또는 이들의 조합에 의해 냉각될 것이다.

[0025]

본 공정에서, 상기 제 2 분해 유닛 안으로 도입되기 전에 상기 제 1 분별로부터의 370 °C 초과에서 끓는 중질 분획을 가열하는 것이 바람직하다. 또한 상기 제 3 전환 유닛 안으로 도입되기 전에 상기 제 2 분별로부터의 370 °C 초과에서 끓는 중질 분획을 가열하는 것이 바람직하다. 이들 가열 단계는 각각의 분해 유닛에서 원하는 열분해 온도를 얻기 위해 요구된다. 이들 가열 단계는 상이한 가열기 노, 또는 상이한 가열 뱅크(bank)를 갖는 동일한 노에서 수행될 수 있다. 상기 가열 단계는 코크 형성을 막기 위해 짧은 체류 시간을 필요로 한다.

[0026]

따라서, 본 공정은 일련의 분해 유닛들을 제공하고, 제 1 분해 유닛에서의 온도 T1, 제 2 분해 유닛에서의 온도 T2 및 제 3 전환 유닛에서의 온도 T3는 T1 < T2 < T3의 순서이고, 특히 T1, T2 및 T3를 위한 온도 범위는 (250 °C-430 °C)이고, 바람직하게는 (380 °C-420 °C), (390 °C-460 °C), 바람직하게는 (410 °C-460 °C) 및 (300 °C-530 °C), 바람직하게는 (450 °C-500 °C)이다. 만일 제 3 전환 유닛이 코커 드럼 형태인 경우, T3는 바람직하게는 440 °C-530 °C의 범위이다. 만일 제 3 전환 유닛이 수소화분해(hydrocracking) 유닛 형태인 경우, T3은 바람직하게는 300 °C-530 °C의 범위이다. T1, T2 및 T3를 위해 본 명세서에서 언급된 범위는 중복을 보일 수도 있지만, T1에서 T2, T3 까지의 온도는 본 방법에 따르면 증가할 것임이 주목되어진다.

[0027]

바람직한 구현예에 따르면, 제 1 분별에서 일반적인(prevailing) 조건들은 제 2 분별에서 일반적인 조건들에 대응한다. 제 1 분해 유닛 및 제 2 분해 유닛에서 조작 조건은 이들 유닛으로부터 나오는 스트림이 아스팔텐을 용해된 상태로 가지도록 한다. 분별로부터의 액체를 모으기 위한 370 °C의 컷 포인트는, 아스팔텐이 용해된 상태로 유지되도록, 각각의 유닛을 나오는 스트림 내에 충분한 양의 수지 및 방향족을 보유하기 위해 선택되었다. 또한, 370 °C 이하의 컷 포인트는, 전환 구역 밖으로 끓는점 관점(perspective)으로부터 적절하게 업그레이드된 스트림을 제거하기 위해 선택된다.

[0028]

상기 혼합된 피드의 전환은, 아스팔텐이 용액으로 남아있도록 하기 위해, 제 1 및 제 2 반응기에서 제한된다. 본 발명에 따르면, 전체 피드 중 포화물, 방향족, 수지(Saturates, Aromatics, Resins, SAR) 부분은 오직 제한된 방식으로 분해되어, (As)아스팔텐이 석출되지 않는다. (S)포화물, (A)방향족, (R)수지, (As)아스팔텐 중, 경질물로의 전환의 어려움 정도는 As>R>A>S이다. 이에 따라, 석출되는 것은 없지만 아스팔텐의 전환을 최대화하는 목적으로, 본 방법은 R, A, S의 전환을 제한하여, As를 용액으로 유지시킨다. 이것은 제 1의 2개 분해 유닛 내에서 낮은 체류 시간을 지정하는 이유이다. 따라서, 체류 시간 및 온도의 본 지정은 의도적인 것이다. 모든 분해 단계 후 아스팔텐-린(lean) 용매를 추가하는 것이 바람직하기 때문에, 결합된 피드 내 아스팔텐의 전체 조성은 연속적으로 줄어드는 반면 S, A, R의 농도는 연속적으로 증가한다. 이에 따라, 발명자들은 S, A, R의 계속적인 전환과 함께 아스팔텐의 완전한 전환을 향해 가는 것을 밝혀냈다. 본 방법의 최종 단계는 오직 SAR 전환일 수 있다. 본 발명자들은 임의의 본 열분해 단계들을, 어쨌든, 보다 경질인 용매를 액체 상태로 유지하는 것이

용이한, 보다 높은 압력에서 수행하는 것이 가능하다는 것을 밝혀냈다.

[0029] 바람직한 구현예에 따르면, 제 3 전환 유닛 내 공급 원료의 체류 시간은 제 1 및 제 2 분해 유닛 중 어느 하나에서의 체류 시간 보다 더 긴 것이 바람직하다. 제 1 및 제 2 분해 유닛 모두에서 원치 않는 코크 형성을 막기 위해, 짧은 체류 시간이 바람직하다. 체류 시간은 수증기(steam)의 주입에 의해 짧아질 수 있다. 제 1 및 제 2 분해 유닛에서 체류 시간은, 각각 0-5분 및 0-5분이다.

[0030] 본 발명자들은, 만일 수소에서의 결핍이 있는 경우, 제 3 전환 유닛은 바람직하게는 코커 드럼인 것을 밝혀냈다. 또 다른 구현예에 따르면, 만일 그 자리에 이용 가능한 수소가 있는 경우, 제 3 전환 유닛은 슬러리 수소화분해기(hydrocracker)이다.

[0031] 상기 언급된 바와 같이, 상기 제 2 분해 유닛에 도입하기 전에, 상기 제 1 분별로부터 370°C 초과에서 끓는 중질 분획을 가열하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 제 3 전환 유닛에 도입하기 전에 상기 제 2 분별로부터 370°C 초과에서 끓는 중질 분획을 가열하는 것이 바람직하다.

[0032] 제 1 분해 유닛 및 제 2 분해 유닛으로부터 상류에 위치한 가열기를 위한 체류 시간은, 0-5분이고, 바람직하게는 0-3분이다. 이러한 가열기는, 공급 속도(feed rate) 및 체류 시간에 따라 적절한 길이의 반응 코일(coil)을 갖는 노이다. 가열 뿐만 아니라 전환이 노내에서 일어난다. 추가의 분해 및 코크 침적을 책임지는, 제 1 분해 유닛 및 제 2 분해 유닛의 반응 챔버 내 노 이후, 0-3분의 추가적인 체류 시간이 제공된다. 제 3 전환 유닛을 위한 가열기는 0-5분의 체류 시간을 가지고, 반응 챔버로 이어질 것이다. 만일 상기 반응 챔버가 코커 드럼인 경우, 상기 반응 챔버 R-3 내 체류 시간은 10분-8시간일 것이다. 만일 상기 반응 챔버 R-3이 수소화분해기인 경우, 0.1-10hr-1의 WHSV가 적용된다. 반응 챔버 R-1 또는 R-2 전, 즉 제 1 분해 유닛 및 제 2 분해 유닛을 위한, 가열기 유입구에서의 압력은, 10-30 barg의 범위이다. R-1 및 R-2로부터의 유출구 압력은 0-10 barg이다. R-3(코커)에서의 압력은 0-10 barg인 반면, R-3(수소화분해기)에서의 압력은 50-200 barg이다.

[0033] 피드 내 아스팔텐의 응집을 막기 위해, 제 1 분해 유닛, 제 2 분해 유닛 및 제 3 전환 유닛으로의 피드 중 적어도 하나의 피드를 용매와 혼합하는 것이 바람직하다. 이것은, 예를 들면 제 1 분해 유닛으로의 피드가 용매와 혼합되고, 피드와 용매의 혼합물이 이어서 제 1 분해 유닛 내로 도입된다는 것을 의미한다.

[0034] 따라서, 바람직한 구현예에 따르면, 제 1 분해 유닛, 제 2 분해 유닛 및 제 3 전환 유닛 중 임의의 또는 모두로의 피드는 용매와 혼합된 후, 반응기 전 각각의 가열기 내에 도입된다. 사용된 용매는, 제 1 분해 유닛, 제 2 분해 유닛 및 제 3 전환 유닛 또는 이들의 피드 가열기에서 일반적인 조건에서 주로 액체이다. 상기 용매는, 이들 반응기 및 가열기 내 조작 조건 하에서, 바람직하게는 부분적으로 분해된다. 제 1 분해 유닛, 제 2 분해 유닛 및 제 3 전환 유닛 중 임의의 반응기에서 피드 및 용매의 전환은, 아스팔텐이 용해된 상태로 유지되고 석출되지 않는 것을 확실하게 하기 위해 제한된다. 사용된 용매는, 제 1 분해 유닛, 제 2 분해 유닛 및 제 3 전환 유닛 또는 이들의 가열기로 들어가기 전 피드 및 용매의 결합된 혼합물이 ASTM D7157-12에 따라 측정된 S 값이 1보다 큰 값을 갖도록, 분해되는 피드에 비교할 때 방향족 및 수지는 풍부하고 아스팔텐은 린(lean)한 것이 바람직하다. 바람직한 용매는 석유 원유 증류(petroleum crude oil distillation)로부터 350-550°C의 범위에서 끓는 진공 가스 오일 것이다. 이러한 적용을 위해 적절한 다른 용매는 원유 상압탑저물(atmospheric tower bottoms), 원유 진공탑저물, 수증기분해기(steam cracker) 분해된 증류물, 혼합된 플라스틱 열분해(pyrolysis) 오일 및 상기 기준에 따라 안정한 혼합물을 제공하는 방향족이 풍부한 다른 이러한 스트림들이다. ASTM D7157-12 요구를 만족하는 한, 전술한 용매들의 혼합물이 또한 사용될 수 있다. 상기 용매는, 피드와의 혼합물 내 1-99wt%의 용매의 비율로 피드와 혼합된다. 바람직하게는 상기 용매는 피드와 혼합되어, 결합된 혼합물 내 25-95wt%의 용매가 된다. 본 발명자들은, 바람직한 용매는, 용매의 전체 중량에 기초하여, 60-95 wt.%의 범위의 전체 농도의 방향족 + 수지를 포함하는 것을 밝혀냈다.

[0035] 상기 언급된 용매는, 분해 유닛들 또는 이들의 피드 예열기(pre-heater) 내 일반적인 조건에서 실질적으로 액체이다. 이것은 상기 용매의 용해력(solvating power)이 약화되지 않도록 한다. 이에 따라, 종래 기술과 비교할 때, 본 발명은, 보다 넓은 끓는 범위의 용매를 사용하고 있다. 전형적으로 분해된 증류물 또는 디캔트(decant) 오일 또는 열분해 타르(상기 논의된 EP 0 005 643에서 언급된 용매들)는, 분해 유닛/노내의 열분해 조건 하에서 실질적으로 증발하고, 그 결과로서 아스팔텐을 용액으로 유지하기 위한 이들의 완전한 용해력을 사용되지 않는다.

[0036] 적절한 탄화수소 공급원료의 예는 원유 증류 유닛(CDU) 및/또는 진공 증류 유닛(VDU)로부터 유래되는 탄화수소를 포함한다.

[0037] 본 발명은 또한, 탄화수소 공급원료의 분해를 위한 분해 유닛들의 캐스케이드의 용도에 관한 것이고, 제 1 분해 유닛부터 이어지는 (subsequent) 분해유닛(들)까지의 열분해 조건은 가장 덜 가혹한 것(least severe)부터 가장 가혹한 것(most severe)까지 증가한다. 본 분해 공정을 순차적 방식으로 그리고 서서히 증가하는 가혹도의 조작으로 수행함에 의해, 코크 전구체의 형성은, 공정의 마지막 단계까지 지연되고, 이에 따라 전체 코크 수율이 딜레이드 코킹 및 유동 코킹과 같은 당업계에서 알려진 공정들의 상태보다 낮게 된다. 이것은 본 공정으로부터의 최종 액체 생성물 내 디올레핀 및 폴리방향족(polyaromatics)과 같은 코크 전구체의 보다 적은 wt.%를 의미하고, 이것은 결국 액체 생성물을 더 업그레이드하기 위한 수소 요구(말한 바와 같은 공정들에서, 수소화분해)가 통상적인 방법에 비교할 때 더 적다는 것을 의미한다.

[0038] 추가로, 본 발명은, 코크의 형성의 저감을 위한, 탄화수소 공급원료의 열분해를 위한 분해 유닛들의 캐스케이드의 용도에 관한 것이다.

[0039] 본 발명자들은 또한 본 공정에서 임의의 수소 요구의 부재로 인해 순차적 분해 공정이 핵비싼 잔류물 수소화분해 공정들에 대한 가능한 대안이 될 수 있다고 추정한다. 또 다른 구현예는, 제 1 및 제 2 분해 유닛에서의 순차적 분해, 이어서 H₂ 소비에 대해 최적화된 슬러리 수소화분해기에 의한 코킹 드럼의 대체에 관한 것이다.

도면의 간단한 설명

[0040] 도 1은 본 발명의 공정의 구현예의 개략 설명도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0041] 본 발명은 첨부된 도면과 연결하여 아래에서 보다 상세히 설명할 것이다.

[0042] 단 하나의 도면 내에 개략적으로 묘사된 공정 및 장치(101)을 참조하면, 원유 중류 유닛(CDU)/진공 중류 유닛(VDU)(1)가 나타내어지고, 이로부터 텁저(bottom) 스트림(2)은 가열기(15)로 보내어진다. 바람직한 구현예에서, 용매 스트림(25)은 제 1 분해 유닛(3)에 들어가기 전에 스트림(2)와 혼합된다. 이에 따라 가열된 스트림(20)은, 온도 T1에서 조작하는 제 1 분해 유닛(3)으로 보내어진다. 제 1 분해 유닛(3)으로부터의 유출물(4)은 냉각기(16)으로 보내어지고, 그 유출물(21)은 제 1 분별(5)로 보내어진다. 제 1 분별은, 제 1 분해 유닛(3)으로부터의 유출물(4)를 370°C 미만에서 끓는 경질 분획(6) 및 370°C 초과에서 끓는 중질 분획(7)으로 분리한다. 여기에서 상기 분리는 부착물이 최소화되도록, 예를 들면 최소한의 내부 및 특별히 고안된 입구 및 유출구 포트와 함께 수행되어야 한다. 중질 분획(7)은 가열기(17)로 보내어지고, 그 유출물(22)은 온도 T2에서 조작하는 제 2 분해 유닛(8)으로 보내어진다. 바람직한 구현예에서, 용매 스트림(26)은 제 2 분해 유닛(8)으로 들어가기 전에 스트림(7)과 혼합된다. 제 2 분해 유닛(8)로부터의 유출물(9)은 냉각기(18)로 보내어지고, 그 유출물(23)은 제 2 분별(10)로 보내어지며, 분별(10)은 370°C 미만에서 끓는 경질 분획(11) 및 370°C 초과에서 끓는 중질 분획(24)을 제공한다. 제 2 분별(10)으로부터의 중질 분획(24)은 가열기(19)로 보내어지고, 그 유출물(12)은, 온도 T3에서 조작하는 코킹 유닛(14) 예를 들면 코커 드럼으로 보내어진다. 바람직한 구현예에서 용매 스트림(27)은 코킹 유닛(14)으로 들어가기 전에 유출물(12)과 혼합된다. 코킹 유닛(14)은 유출물(13)을 제공한다. 냉각기 유닛(16), (18)에서의 냉각 단계는 플래시 및/또는 열교환, 또는 이들의 조합에 의해 수행될 수 있다.

[0043] T1, T2 및 T3에 대한 온도 범위는 각각 (250~430)°C, (390~450)°C 및 (440~530)°C이다.

[0044] 하기 실시예는 단순히 예시적이고 제한하려는 의도가 아닌 것으로 이해되어야 한다.

[0045] 실시예

[0046] 결합된 피드는, 제 1 분해 유닛의 90중량%의 Jinzhou 진공 잔류물(17.2/29.6/51.3/1.9) 상류와 10중량%의 Arab 중질 진공 잔류물(SARA 분석 5.4/10.4/60.3/23.9)을 혼합하여 제조되고 410°C의 온도로 가열된다. 제 1 분해 유닛 반응기로부터의 유출물은 분별에 의해 370°C 초과에서 끓는 액체 스트림 및 가스 스트림으로 분리된다. 상기 370°C 초과에서 끓는 액체 스트림은 제 2 가열기에서 450°C로 가열되고, 제 2 분해 유닛(R-2)에 공급된다. R-2로부터의 유출물은 다시 370°C 초과에서 끓는 액체 및 가스 스트림으로 분리된다. 상기 370°C 초과에서 끓는 액체는 450~530°C에서 조작하는 코커 드럼으로 공급된다. 대안적으로 제 2 분별로부터의 상기 370°C 초과에서 끓는 액체는 300~530°C에서 조작하는 수소화분해기, 바람직하게는 슬러리 수소화분해기로 공급된다. 상기 제 1 분해 유닛 반응기로의 결합된 피드 및 제 1 분해 유닛 반응기 및 제 2 분해 유닛 반응기 또는 이들의 가열기를 나가는 스트림들은, 아스팔텐이 확실하게 안정하고 용해되도록 하기 위해, ASTM D7157-12에 따라 평가된다. 반응기 또는 가열기 온도는 이를 안정한 용액을 확실하게 하기 위해 조정된다.

도면

도면1

