



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월11일

(11) 등록번호 10-1577082

(24) 등록일자 2015년12월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 31/08 (2006.01) *C10G 45/26* (2006.01)
C10G 47/32 (2006.01) *C10G 9/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7014331

(22) 출원일자(국제) 2008년11월24일

심사청구일자 2013년09월10일

(85) 번역문제출일자 2010년06월28일

(65) 공개번호 10-2010-0107457

(43) 공개일자 2010년10월05일

(86) 국제출원번호 PCT/US2008/084543

(87) 국제공개번호 WO 2009/073447

국제공개일자 2009년06월11일

(30) 우선권주장

60/990,641 2007년11월28일 미국(US)

(뒷면에 계속)

(56) 선행기술조사문헌

US04543190 A

US04684372 A

US04550198 A

US04818370 A

(73) 특허권자

사우디 아라비안 오일 컴퍼니

사우디 아라비아, 31311, 다란, 이스턴 애비뉴 1

(72) 발명자

최, 기-혁

사우디 아라비아, 31311, 다란, 피.오.박스 8257,

사우디 아람코, 사라르 씨클 656

(74) 대리인

강명구, 이경민

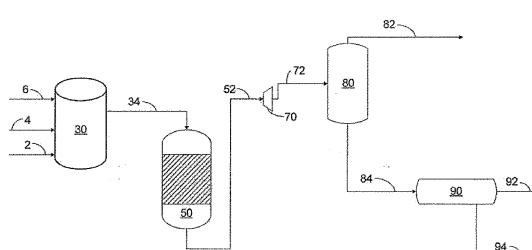
전체 청구항 수 : 총 26 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 수소의 공급 없이 중질 원유 및 고왁스질 원유를 개량하는 공정

(57) 요약

수소 및/또는 촉매의 외부 공급 없이 높은 API 비중, 낮은 아스팔텐 함량, 높은 중간 증류액 수율, 낮은 황 함량, 낮은 질소 함량, 및 낮은 금속 함량을 가지는 더욱 가치 있는 원유 공급원료를 제조하는, 중질 원유를 개량하기 위한 연속 공정. 상당량의 아스팔텐 및 중질 성분을 가지는 중질 원유는 다량의 파라핀 성분을 가지는 고왁스질 원유 및 물과 초임계 상태하에 혼합되어, 아스팔텐 화합물을 분해하고, 황, 질소, 및 금속 함유 물질을 제거한다. 생성물은 전통적인 석유 정유 공정에 적합하도록 더 높은 API 비중, 더 낮은 아스팔텐 함량, 높은 중간 증류액 수율, 더 낮은 황 함량, 더 낮은 질소 함량, 및 더 낮은 금속 함량을 가진다.

대 표 도

(30) 우선권주장

60/990,648 2007년11월28일 미국(US)
60/990,658 2007년11월28일 미국(US)
60/990,662 2007년11월28일 미국(US)
60/990,670 2007년11월28일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

다음 단계를 포함하는, 중질 원유 개량(upgrading)을 위한 연속 공정:

고왁스질 원유의 존재에서 중질 원유를 물 공급물과 조합하여 변화 중질 원유/물 혼합물을 생성하는 단계, 여기서 변화 중질 원유/물 혼합물은 외부에서 공급되는 수소의 부재에서 생성되고, 고왁스질 원유는 86°F보다 높은 유동점 및 30 초과의 API 비중을 가짐;

상기 변화 중질 원유/물 혼합물의 압력을 물의 임계 압력을 초과하는 압력으로 증가시키는 단계;

상기 변화 중질 원유/물 혼합물 중의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹(cracking)을 겪어 고온 변형-혼합물을 생성하도록, 반응 영역에서 상기 변화 중질 원유/물 혼합물의 온도를 물의 임계 온도 이상의 목표 온도로 변화시키는 단계;

압력 조절 장치를 사용하여 상기 고온 변형-혼합물의 압력을 감소시켜 압력-감소된 변형 혼합물을 생성하는 단계;

상기 압력-감소된 변형 혼합물을 기체 부분과 액체 부분으로 분리하는 단계;

상기 액체 부분을 회수되는 물과 개량된 오일로 분리하는 단계; 및

상기 개량된 오일을 수집하는 단계, 여기서 상기 개량된 오일은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유임.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 변화 중질 원유/물 혼합물은 외부에서 공급되는 촉매의 부재에서 생성됨을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 반응 영역은 주 반응기의 내부를 포함하고, 상기 주 반응기는 일반적으로 수직으로 배치된 반응기로 구성되어, 상기 변화 중질 원유/물 혼합물이 상기 일반적으로 수직으로 배치된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐름을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 압력 조절 장치는 적어도 하나의 압력 해제 밸브를 포함함을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 5

제4항에 있어서, 상기 압력 조절 장치는 다수의 압력 해제 밸브로 구성되고, 상기 다수의 압력 해제 밸브는 서로 병렬임을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 6

제1항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 연속 공정:

상기 회수되는 물의 적어도 일부를 물 공급물과 조합하여 회수되는 물을 재순환시키는 단계.

청구항 7

제1항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 연속 공정:

산화 반응기에서 회수되는 물의 적어도 일부를 산화시켜 처리된 물 스트림을 형성하는 단계; 및

상기 처리된 물 스트림의 적어도 일부를 물 공급물과 조합하여 상기 처리된 물 스트림을 재순환시키는 단계.

청구항 8

제7항에 있어서, 산화 반응기에 의하여 방출된 열에너지가 공정의 다른 부분에서 열교환에 사용됨을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 9

제8항에 있어서, 반응 영역에서 방출된 열에너지가 공정의 다른 부분에서 열교환에 사용됨을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 10

제1항에 있어서, 반응 영역에서 방출된 열에너지가 공정의 다른 부분에서 열교환에 사용됨을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 11

다음 단계를 포함하는, 외부에서 제공되는 촉매의 부재에서 중질 원유 개량을 위한 연속 공정:

약간 상승된 온도에서 고왁스질 원유 스트림의 존재하에 중질 원유를 물 공급물과 혼합하여 변화 중질 원유/물 혼합물을 형성하는 단계, 상기 온도는 약간 상승된 온도의 상기 변화 중질 원유/물 혼합물이 쉽게 펌핑될 수 있는 범위에서 선택되고, 고왁스질 원유는 86°F보다 높은 유통점 및 30 초과의 API 비중을 가짐;

물의 임계 압력을 초과하는 압력에서 상기 변화 중질 원유/물 혼합물을 가열 영역으로 펌핑하는 단계;

상기 변화 중질 원유/물 혼합물을 가열 영역에서 150°C 내지 350°C 범위의 온도로 가열하여 예열된 혼합물을 형성하는 단계;

상기 예열된 혼합물을 반응 영역에 도입하는 단계;

상기 예열된 혼합물의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪어 고온 변형-혼합물을 형성하도록, 상기 반응 영역 내의 온도를 물의 임계 온도 이상의 목표 온도로 증가시키는 단계, 상기 반응 영역에는 본질적으로 외부에서 제공된 촉매 및 외부에서 제공된 수소원이 없음;

상기 고온 변형-혼합물을 냉각하고 감압하여 압력-감소된 변형 혼합물을 형성하는 단계;

적어도 하나의 분리기를 사용하여 상기 압력-감소된 변형 혼합물을 기체 부분과 액체 부분으로 분리하는 단계;

적어도 하나의 오일-물 분리기를 사용하여 상기 액체 부분을 개량된 오일과 회수되는 물로 분리하는 단계; 및

적어도 하나의 오일-물 분리기로부터 회수된 상기 개량된 오일을 수집하는 단계, 여기서 상기 개량된 오일은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유임.

청구항 12

제11항에 있어서, 상기 반응 영역은 주 반응기의 내부를 포함하고, 상기 주 반응기는 일반적으로 수직으로 배치된 반응기로 구성되어, 상기 변화 중질 원유/물 혼합물이 상기 일반적으로 수직으로 배치된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐름을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 13

제11항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 연속 공정:

초임계 조건하에 상기 회수되는 물을 산화시켜 처리된 물 스트림을 형성하는 단계; 및

상기 처리된 물 스트림을 상기 물 공급물과 조합하여 상기 처리된 물 스트림을 재순환시키는 단계.

청구항 14

제13항에 있어서, 다음 단계를 추가로 포함함을 특징으로 하는 연속 공정:

공정의 다른 부분에서 열교환에 사용하기 위하여 상기 산화 단계 동안 방출된 열에너지를 포획하는 단계; 및

공정의 다른 부분에서 열교환에 사용하기 위하여 상기 반응 영역에서 방출된 열에너지를 포획하는 단계.

청구항 15

다음 단계를 포함하는, 외부에서 공급되는 촉매 또는 외부에서 공급되는 수소원이 없는 환경에서 중질 원유 개량을 위한 연속 공정:

중질 원유를 고왁스질 원유와 혼합하여 변화 중질 원유를 생성하는 단계, 여기서 고왁스질 원유는 86°F보다 높은 유동점 및 30 초파의 API 비중을 가짐;

상기 변화 중질 원유의 압력을 물의 임계 압력과 같거나 이를 초과하는 압력으로 증가시키는 단계;

가열된 물 스트림이 초임계 상태에 있도록, 물 공급물을 상승된 온도로 가열하여 가열된 물 스트림을 형성하는 단계;

상기 변화 중질 원유를 상기 가열된 물 스트림과 혼합하여 예열된 혼합물을 생성하는 단계;

반응 영역에서 상기 예열된 혼합물을 물의 임계 온도 이상의 목표 온도로 가열하여 고온 변형-혼합물을 형성하는 단계, 여기서 가열은 외부에서 제공된 촉매 및 외부에서 제공된 수소원이 본질적으로 없는 환경에서 수행됨;

상기 고온 변형-혼합물을 냉각하고 감압하여 압력-감소된 변형 혼합물을 형성하는 단계;

상기 압력-감소된 변형 혼합물 기체 부분과 액체 부분으로 분리하는 단계; 및

상기 액체 부분을 회수되는 물과 개량된 오일로 분리하는 단계, 여기서 개량된 오일은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유임.

청구항 16

제15항에 있어서, 상기 반응 영역은 주 반응기의 내부를 포함하고, 상기 주 반응기는 일반적으로 수직으로 배치된 반응기로 구성되어, 상기 예열된 혼합물이 상기 일반적으로 수직으로 배치된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐름을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 17

제15항에 있어서, 상기 압력 조절 장치는 적어도 하나의 압력 해제 밸브를 포함함을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 18

제17항에 있어서, 상기 압력 조절 장치는 병렬 방식으로 배열된 둘 이상의 압력 해제 밸브임을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 19

제15항에 있어서, 상기 목표 온도는 705°F 내지 1112°F(374°C 내지 600°C) 범위에 있음을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 20

제15항에 있어서, 상기 중질 원유와 상기 고왁스질 원유는 50°F 내지 392°F(10°C 내지 200°C) 범위의 온도에서 혼합됨을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 21

제15항에 있어서, 상기 중질 원유와 상기 고왁스질 원유는 122°F 내지 322°F(50°C 내지 150°C) 범위의 온도에서 혼합됨을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 22

제15항에 있어서, 실온에서 측정된 상기 중질 원유와 상기 고왁스질 원유의 혼합 비율이 50:1 wt/wt 내지 1:1 wt/wt 범위에 있음을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 23

제15항에 있어서, 실온에서 측정된 상기 중질 원유와 상기 고왁스질 원유의 혼합 비율이 20:1 wt/wt 내지 2:1 wt/wt 범위에 있음을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 24

제15항에 있어서, 실온에서 측정된 상기 변화 중질 원유와 상기 가열된 물 스트림의 혼합 비율이 10:1 wt/wt 내지 1:10 wt/wt 범위에 있음을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 25

제15항에 있어서, 실온에서 측정된 상기 변화 중질 원유와 상기 가열된 물 스트림의 혼합 비율이 5:1 wt/wt 내지 1:5 wt/wt 범위에 있음을 특징으로 하는 연속 공정.

청구항 26

다음 단계를 포함하는, 외부에서 공급되는 촉매 또는 외부에서 공급되는 수소원이 없는 환경에서 중질 원유 개량(upgrading)을 위한 연속 공정:

중질 원유와 고왁스질 오일의 혼합물 중의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪도록, 물의 초임계점을 초과하는 조건하에 물의 존재에서 중질 원유와 고왁스질 오일의 혼합물을 접촉시키는 단계, 상기 접촉은 외부에서 공급되는 수소의 부재에서 수행되고, 고왁스질 오일은 86°F보다 높은 유동점 및 30 초과의 API 비중을 가짐;

상기 혼합물을 냉각하고 감압하는 단계;

상기 냉각 단계 이후의 상기 혼합물을 기체 부분과 액체 부분으로 분리하는 단계; 및

상기 액체 부분을 회수되는 물과 개량된 오일로 분리하는 단계, 여기서 상기 개량된 오일은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유임.

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

발명의 설명**기술 분야****관련 출원**

[0001] 본 특허 출원은 2008년 11월 28일에 출원된 미국 특허 출원 제60/990,662호; 제60/990,648호; 제60/990,658호; 제60/990,670호; 및 제60/990,641호를 우선권으로 주장하고, 이를 모두는 전체가 참조로 포함된다.

본 발명의 기술 분야

[0004] 본 발명은 더 높은 API 비중; 더 낮은 아스팔텐 함량; 더 낮은 황, 질소 및 금속 불순물의 함량; 증가된 중간 중류액 수율; 및/또는 저하된 유동점(pour point)을 가지는, 더욱 가치 있는 원유 공급원료(feedstock)를 생산하기 위하여, 중질(heavy) 원유 및 고왁스질(highly waxy) 원유를 개량하기 위한 연속 공정에 관한 것이다.

배경기술

발명의 배경

[0006] 석유 산업은 끊임없이 증가하는 석유 공급원료 수요를 충족시키고 경제 공정에서 사용되는 이용 가능한 원유의 품질을 향상시키기 위하여, 중질 원유, 고왁스질 원유, 및 다른 석유 물질을 처리하는 새로운 방법을 오랫동안 모색해 왔다.

[0007] 일반적으로, 중질 원유는 낮은 API 비중, 높은 아스팔텐 함량, 낮은 중간 증류액 수율, 높은 황 함량, 높은 질소 함량, 및 높은 금속 함량을 가진다. 이러한 특성들은 엄격한 정부 규제를 충족시키는 사양의 최종 석유 제품을 생산하기 위하여 전통적인 경제 공정으로 중질 원유를 정제하는 것을 어렵게 만든다. 전형적으로, 유동점에 관계 없이 30 미만의 API 비중을 가지는 임의의 원유를 중질 원유로 간주한다.

[0008] 많은 석유 정유소들이 원유를 다양한 분획(fraction)으로 증류한 후 전통적인 수소화가공(hydroprocessing)을 수행한다. 이후 각 분획은 별도로 수소화가공된다. 따라서, 정유소는 각 분획을 취급하기 위하여 복잡한 단위조작(unit operation)을 이용해야 한다. 게다가, 중질 원유로부터 더욱 가치 있는 중간 증류액으로의 수율을 증가시키고 황, 질소, 및 금속과 같은 불순물을 제거하기 위하여, 가혹한 반응 조건하의 전통적인 수소화분해(hydrocracking) 및 수소화처리(hydrotreating) 공정에서 상당량의 수소와 값비싼 촉매가 사용된다.

[0009] 뿐만 아니라, 중질 원유 공급원료의 증류 및/또는 수소화가공은 다량의 아스팔텐과 중질 탄화수소를 생성하고, 이들은 이용되려면 더욱 크래킹(cracking)되고 수소화처리되어야 한다. 아스팔텐 분획 및 중질 분획을 위한 전통적인 수소화분해 및 수소화처리 공정은 또한 큰 자본 투자와 상당한 가공을 필요로 한다.

[0010] 현재, 최종 제품에 대하여 요구되는 저분자량 요구를 충족시키고; 황, 질소, 및 금속과 같은 불순물을 제거하며; 매트릭스의 수소-대-탄소 비율을 증가시키기 위하여, 다량의 수소가 전통적인 경제 공정으로부터 생성된 분획의 특성 조절에 사용된다. 아스팔텐 분획 및 중질 분획의 수소화분해 및 수소화처리는 다량의 수소를 필요로 하는 공정의 예이고, 이러한 두 공정은 감소된 수명주기(life cycle)를 가지는 촉매를 야기한다.

[0011] 초임계수(supercritical water)는 외부 수소원을 첨가하는 탄화수소 크래킹의 반응 매질로 사용되어 왔다. 물은 약 705°F(374°C) 및 약 22.1 MPa의 임계점을 가진다. 이러한 조건을 초과하면, 물의 액체와 기체 사이의 상 경계가 사라지고, 이러한 결과로 생성된 초임계수는 유기 화합물에 대한 높은 용해도 및 기체와의 높은 혼화성(miscibility)을 나타낸다. 게다가, 초임계수는 라디칼 화학종을 안정시킨다.

[0012] 그러나, 크래킹을 위한 반응 매질로서 외부 수소를 사용하지 않고 초임계수를 사용하는 것은 코크(coke) 형성과 같은 단점을 가지는데, 코크 형성은 초임계수 유체에서 탄화수소를 개량하는 동안 일어난다. 비록 이러한 방식으로 탄화수소 개량으로부터 생성된 코크의 양이 전통적인 열코킹(thermal coking) 공정에 의하여 생성된 코크의 양보다 적기는 하지만, 코킹은 액체 수율을 증가시키고 공정 조업의 전체 안정성을 향상시키기 위하여 최소화되어야 한다.

[0013] 초임계수를 사용하는 크래킹에서 코크 형성은, 단지 제한된 양의 이용 가능한 수소가 존재하고, 공급물 탄화수소가 높은 방향성(aromaticity)을 가질 경우에 일어남이 석유 산업에서 공지이다. 외부 수소를 초임계수 유체로 처리되는 공급물 탄화수소에 공급하기 위하여 몇 가지의 방안이 제안되었다. 예를 들어, 수소 기체가 공급물 스트림(stream)에 직접 첨가될 수 있다. 또한 일산화탄소가 공급물 스트림에 직접 첨가되어, 일산화탄소와 물 사이의 수성가스전환(water-gas-shift, WGS)을 통하여 수소를 발생시킬 수 있다. 또한 포름산과 같은 유기 물질이 공급물 스트림에 첨가되어, 첨가된 유기 물질과 물의 크래킹으로부터 생성된 일산화탄소로써 WGS 반응을 통하여 수소를 발생시킬 수 있다. 이외에도, 소량의 산소가 공급물 스트림에 포함되어 일산화탄소 발생을 위한 공급물 매트릭스 내의 산화를 허용할 수 있다. 이러한 일산화탄소는 이후 WGS 반응에서 수소 제조를 위하여 사용될 수 있다. 그러나, 외부 기체 및/또는 유기 물질을 액체 스트림에 공급하는 것은 비용을 증가시키고, 추가된 복잡성을 공정에 도입한다.

[0014] 고왁스질 원유는 상승된 끓는점과 상당한 분자량을 가지는 상당량의 파라핀 화합물을 함유한다. 이러한 특성들은 높은 유동점 및 파이프라인과 유조선을 통한 원유 수송능력에 있어서의 어려움을 야기한다. 전형적으로, 고왁스질 원유는 86°F보다 높은 유동점 및 30 초과의 API 비중을 가진다. 따라서, 고왁스질 원유는 비전통적인(non-conventional) 석유원으로 간주되었다. 더욱이, 고왁스질 원유는 매우 낮은 함량의 불포화 탄화수소를 가지고, 이로 인하여 대부분의 현재 경제의 공정 및 석유화학 공정을 위한 공급원료로서 부적절하다. 예를 들어, 고왁스질 원유로부터 직류 나프타(straight-run naphtha)를 증류하는 것은 자동차 가솔린의 옥탄가를 향상시키

기 위하여 방향족 및 올레핀 함량을 증가시키기 위한 가혹한 개질(reforming) 처리를 필요로 한다.

[0015] 고왁스질 원유의 개량이 전통적인 열크래킹 또는 촉매크래킹을 통하여 가능하지만, 이러한 처리는 상당량의 코크를 생성하고 다량의 수소와 촉매를 소비한다. 열크래킹 및 촉매크래킹 외에도, 고왁스질 원유의 높은 유동점에 의하여 야기되는 문제점이 용매 탈왁스(dewaxing) 및/또는 유동점 저하제의 첨가에 의하여 감소될 수 있다. 그러나 이러한 방법들은 모두 단점을 가진다.

[0016] 앞에서 언급한 것과 같이, 열 코킹은 부산물로서 다량의 고체 코크를 생성하는데, 이는 가치 있는 탄화수소 공급원료 손실의 지표이다. 촉매 수소화분해는 다량의 수소 및 소모된 촉매의 정기적인 교체를 필요로 한다. 용매 탈왁스는 왁스 처분 시스템 및 용매 회수 시스템을 필요로 하는데, 이는 복잡성과 비용을 추가한다. 유동점 저하제는 값이 비싸며 최종 제품을 원하지 않는 방식으로 변화시킨다.

[0017] 그러므로, 외부에서 공급된 촉매의 존재와 수소의 외부 공급을 모두 필요로 하지 않고, 초임계수 유체를 사용하여 중질 원유 및 고왁스질 원유를 개량하는 개선된 공정을 가지는 것이 바람직할 것이다. 정제 공정 및 다양한 보조 시설이 단순화될 수 있도록, 개별적인 분획보다는 전체 원유를 원하는 품질에 도달하도록 하는 개량을 허용하는 연속 공정 및 장비를 창작하는 것이 유리할 것이다. 뿐만 아니라, 복잡한 설비를 사용하지 않고 생산지에서 실행될 수 있는 공정을 가지는 것이 바람직할 것이다. 또한, 공정을 연속 방식으로 수행되도록 하는 것이 가장 바람직할 것이다.

발명의 내용

발명의 요약

본 발명은 상기 요구들 중 적어도 하나를 만족시키는 연속 공정에 관한 것이다. 본 발명은 외부에서 공급되는 수소의 부재에서 중질 원유 공급물 스트림을 개량하는 연속 공정을 포함한다. 본 발명의 한 구체예에서, 중질 원유와 고왁스질 오일의 혼합물이 물의 초임계점을 초과하는 조건하에 물의 존재에서 서로 접촉한다. 더욱이, 상기 혼합 단계 동안 외부에서 공급되는 수소가 없다. 초임계 조건하의 중질 원유와 고왁스질 원유의 접촉에 있어서, 혼합물 내 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪을 것이다. 이후 혼합물은 냉각되고, 감압되고, 기체 부분과 액체 부분으로 분리된다. 이후 액체 부분이 회수되는 물과 개량된 오일로 더욱 분리되고, 이로써 개량된 오일은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유이다.

[0020] 본 발명의 대안의 구체예에서, 연속 공정은 고왁스질 원유의 존재에서 중질 원유 공급물을 물 공급물과 조합하여 변화 중질 원유/물 혼합물을 생성하는 것을 포함한다. 약 22.1 MPa인 물의 임계 압력을 초과하는 압력으로 유지되는 변화(modified) 중질 원유/물 혼합물이 물을 초임계 상태로 만들기 위하여 반응 영역에서 온도 변화를 겪고, 이로써 현저한 코크 형성 없이 중질 원유를 개량하기 위한 반응 매질을 제공한다. 반응 영역은 주 반응기(main reactor)의 내부(interior portion), 물의 임계 온도와 임계 압력을 초과하는 온도와 압력에 견딜 수 있는 주 반응기를 포함하고, 반응 영역에는 외부에서 제공된 촉매 및 외부에서 제공된 수소원이 본질적으로 없다. 고왁스질 원유는 중질 원유에 함유된 많은 아스팔텐 분자를 크래킹하기에 충분한 수소를 공급한다. 또한, 탈황, 탈질소 및 탈금속 공정이 고왁스질 원유의 존재에 의하여 가속된다.

[0021] 일단 변화 중질 원유/물 혼합물이 적절한 온도와 압력에 도달하면, 혼합물 중의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪어, 고온 변형-혼합물(adapted-mixture)을 생성한다. 이러한 고온 변형-혼합물은 이후 냉각되고 증가된 압력에서 해방되어, 압력-감소된 변형 혼합물을 생성한다. 이후 압력-감소된 변형 혼합물이 기체 부분과 액체 부분으로 분리되고, 여기서 액체 부분은 개량된 오일/물 혼합물로 이루어진다. 중질 원유와 비교하여 더 높은 API 비중; 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질; 및 증가된 양의 중간 증류액 수율을 가지는 개량된 최종 오일 제품은, 임의의 적절한 오일-물 분리기를 이용하여 개량된 오일/물 혼합물을 이의 두 성분인 개량된 오일과 회수되는 물로 분리하여 수집된다.

[0022] 대안의 구체예에서, 반응 영역은 일반적으로 수직으로 배치된 반응기의 내부를 포함하며, 이로써 변화 중질 원유/물 혼합물이 일반적으로 수직으로 배치된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐른다.

[0023] 본 발명의 대안의 구체예에서, 변화 중질 원유/물 혼합물이 반응 영역 앞의 가열 영역에 공급되는데, 여기서 변화 중질 원유/물 혼합물이 약 150°C 내지 약 350°C 범위의 온도로 가열되어 예열된 혼합물을 형성한다. 이후 예열된 혼합물이 반응 영역에 도입되는데, 여기서 반응 영역 내의 온도가 물의 임계 온도 이상인 목표 온도로 증가되어, 예열된 혼합물의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪고, 고온 변형-혼합물이 형성되며, 반응기에는

본질적으로 외부에서 제공된 촉매와 외부에서 제공된 수소원이 없다. 고온 변형 혼합물은 냉각되고 감압되어 압력-감소된 변형 혼합물을 형성한다. 이후 압력-감소된 변형 혼합물은 기체 부분과 액체 부분으로 분리되는데, 액체 부분은 개량된 오일/물 혼합물로 이루어진다. 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 가지는 개량된 최종 오일 제품은 임의의 적절한 액체 분리기를 이용하여 개량된 오일/물 혼합물을 이의 두 성분인 개량된 오일과 회수되는 물로 분리하여 수집된다.

[0024] 본 발명의 다른 구체예에서, 최종 액체 분리 단계로부터 회수되는 물이 물 공급물과 재조합될 수 있다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 임의의 오일 잔류물 또는 다른 불순물 제거로 회수되는 물을 처리하기 위하여, 회수되는 물은 산화 단계를 이용하여 산화 반응기에서 처리된 후 물 공급물과 재조합될 수 있다. 본 발명의 또 다른 구체예에서, 반응 영역 및/또는 산화 반응기에서 나온 생성물 스트림에 함유된 열에너지가 포획되고 공정의 다른 부분에서 열교환에 사용될 수 있다. 게다가, 연속 공정이 외부에서 공급되는 어떠한 촉매의 도움 없이도 수행될 수 있다.

[0025] 또한, 본 발명은 상당량의 코크 형성 및 수소 또는 수소생성 화학물질의 외부 공급 없이, 고왁스질 원유를 감소된 왁스질 분획 및 감소된 수준의 황, 질소 및 금속과 같은 불순물을 가지는 더욱 가치 있는 탄화수소 공급원료로 전환하는 연속 공정을 제공한다. 낮은 가치의 고왁스질 원유는 파이프라인 및 유조선으로 더욱 효과적으로 수송하기 위한 개선된 흐름 특성을 가지는 전통적인 원유로 개량된다.

[0026] 본 발명의 대안의 구체예에서, 초임계수에 의하여 개량된 탄화수소 공급원료를 제조하는 방법이 제공된다. 이러한 구체예에서, 물 공급물이 바람직하게는 가열 영역에서 가열되어 가열된 물 스트림을 형성하여, 가열된 물 스트림이 초임계 상태에 있도록 한다. 중질 원유는 중질 원유가 가열된 물 스트림과 조합되어 예열된 혼합물을 생성하기 전 또는 후에 고왁스질 원유와 혼합된다. 이후 예열된 혼합물이 반응 영역에 들어가는데, 상기 반응 영역은 물의 임계 압력을 초과하는 압력으로 유지되고, 705°F 내지 1112°F(374°C 내지 600°C) 범위의 목표 온도로 가열된다. 이러한 증가된 온도와 압력에서, 혼합물 중의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪어, 고온 변형-혼합물을 생성한다. 이러한 고온 변형-혼합물은 이후 냉각되고 증가된 압력에서 해방되어, 압력-감소된 변형 혼합물을 생성한다. 이후 압력-감소된 변형 혼합물이 기체 부분과 액체 부분으로 분리되는데, 액체 부분은 개량된 오일/물 혼합물로 이루어진다. 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 가지는 개량된 최종 오일 제품은, 임의의 적절한 액체 분리기를 이용하여 개량된 오일/물 혼합물을 이의 두 성분인 개량된 오일과 회수되는 물로 분리하여 수집된다. 동시에, 고왁스질 원유 역시 개량되어 더 낮은 유동점 및 더 높은 올레핀 및 방향족 화합물 농도를 가지는 개량된 오일 제품을 생성한다.

[0027] 대안의 구체예에서, 반응 영역은 일반적으로 수직으로 배치된 반응기로 이루어진 주 반응기의 내부를 포함하며, 이로써 예열된 혼합물이 일반적으로 수직으로 배치된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐른다.

[0028] 개량된 오일은 바람직하게는 원래의 중질 원유 공급물보다 더 높은 API 비중, 더 낮은 아스팔텐 함량, 더 높은 중간 증류액 수율, 더 낮은 황 함량, 더 낮은 질소 함량, 및 더 낮은 금속 함량을 가지고, 이는 전통적인 석유 정제 공정에서 가공을 편리하게 한다. 또한, 본 발명의 한 구체예가 상당량의 코크를 형성하지 않고 중질 원유 및/또는 고왁스질 원유를 개량하는 효과적이고 편리한 방법을 제공한다.

[0029] 본 발명의 한 구체예에서, 초임계수 유체가 물질확산, 열전달, 분자내 또는 분자간 수소 이동 촉진, 코크 형성 억제 및 액체 수율 증가를 위한 라디칼 화합물 안정화, 및 불순물의 제거를 통하여, 저분자량 탄화수소로 분해되고 크래킹될 원유를 위한 개선된 반응 매질을 제공한다. 더욱이, 초임계수 유체는 물질전달을 촉진하며, 이는 반응 속도를 증가시킨다. 한 구체예에서, 반응 영역 내의 예열된 혼합물 체류시간은 0.1 내지 10 분, 더욱 바람직하게는 1 내지 3 분이다.

[0030] 본 발명은, 고왁스질 원유의 파라핀 분획이 수소원 역할을 하므로 수소 및/또는 수소생성 화학물질의 외부 공급을 필요로 하지 않는다. 또한, 외부 촉매가 필요하지 않다.

[0031] 또한, 본 발명의 연속 공정은 중질 원유 또는 고왁스질 원유의 생산지에서 쉽게 이용될 수 있는데, 바람직한 구체예가 수소 공급 또는 코크 제거 시스템을 필요로 하는 다른 공정과 관련된 복잡한 설비 또는 시설을 필요로 하지 않기 때문이다. 한 구체예에서, 본 발명의 연속 공정은 고왁스질 원유 생산지에 위치하여 초기 수송 비용을 최소화한다.

[0032] 본 발명의 한 구체예에서, 외부에서 공급되는 촉매 또는 외부에서 공급되는 수소원이 없는 환경에서 중질 원유를 개량하기 위한 연속 공정이 제공된다. 연속 공정은 물의 초임계점을 초과하는 조건하의 물의 존재에서 중질 원유와 고왁스질 오일의 혼합물을 접촉시키는 것을 포함한다. 이를 수행하여, 중질 원유와 고왁스질 오일의 혼

합물 중의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪는다. 유리하게도, 이러한 크래킹은 외부에서 공급되는 수소의 부재에서 달성될 수 있다. 탄화수소가 크래킹되면, 혼합물은 이후 냉각되고 감압된 후 기체 부분과 액체 부분으로 분리된다. 이후 액체 부분은 회수되는 물과 개량된 오일으로 더 분리되며, 이로써 개량된 오일은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유이다.

[0033] 본 발명은 또한 외부에서 공급되는 촉매 또는 외부에서 공급되는 수소원이 없는 환경에서 중질 원유 및 고왁스 질 원유를 개량하기 위한 장비에 관한 것이다. 본 발명의 한 구체예에서, 상기 장비는 혼합 영역, 예열 영역, 고압 펌프 수단, 반응 영역, 압력 조절 장치, 액체-기체 분리기, 및 물-오일 분리기를 포함한다. 한 구체예에서, 혼합 영역은 약간 상승된 온도에서 중질 원유 및 고왁스질 원유를 물 공급물과 조합할 수 있다. 약간 상승된 온도는 주위 온도와 비교하여 약간 상승된 온도이다. 예시적인 상승된 온도에는 50 - 150°C 범위의 온도가 포함된다. 예열 영역은 혼합 영역과 유동적으로(fluidly) 연결되고; 예열 영역은 그 내용물을 최대 약 350°C의 온도로 가열할 수 있다. 고압 펌프 수단은 장비 내의 오일/물 혼합물의 압력을 물의 임계 압력을 초과하도록 증가시킬 수 있다. 반응 영역은 주 반응기의 내부를 포함한다. 반응 영역은 예열 영역과 유동적으로 연결되고, 주 반응기는 적어도 물의 임계 온도만큼 높은 온도에 견딜 수 있다. 또한, 주 반응기는 물의 임계을 초과하는 압력에 견딜 수 있다. 본 발명의 한 구체예에서, 반응 영역에는 외부에서 제공된 촉매 및 외부에서 제공된 수소원이 본질적으로 없다.

도면의 간단한 설명

[0034] 앞에서 언급한 본 발명의 특성, 양태 및 장점과 그밖의 자명해질 점들이 성취되고 더 상세하게 이해될 수 있도록, 본 명세서의 일부를 형성하는 도면에 도해된 구체예를 참조하여 앞에서 간단하게 요약된 본 발명이 더욱 자세하게 설명될 수 있다. 그러나 본 발명은 동등하게 효과적인 다른 구체예를 허용할 수 있으므로, 첨부도면은 단지 본 발명의 바람직한 구체예를 설명할 뿐이고, 따라서 본 발명의 범위를 한정하는 것으로 간주해서는 안된다는 것에 주의해야 한다.

도 1은 본 발명의 한 구체예를 나타낸다.

도 2는 재순환 스트림을 포함하는 본 발명의 구체예를 나타낸다.

도 3은 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 4는 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 5는 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 6은 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 7은 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 8은 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 9는 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

도 10은 본 발명의 대안의 구체예를 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

상세한 설명

[0035] [0036] 비록 본 발명이 일련의 구체예와 관련하여 기재될 것이기는 하지만, 본 발명을 단지 이러한 구체예들로 한정하는 것으로 의도하지 않음이 이해될 것이다. 반면에, 청구범위에 의하여 정의된 발명의 사상과 범위 내에 포함될 수 있는 모든 대안, 변형, 및 균등물을 포함하도록 의도한다.

[0037] 본 발명의 한 구체예는 중질 원유와 고왁스질 원유로 이루어진 원유 공급원료를 개량하기 위한 연속 공정을 제공하는데, 상기 공정은 공급원료를 고온의 가압된 초임계수와 접촉시켜, 더 높은 API 비중, 더 적은 아스팔텐 성분 및 중질 성분, 더 높은 중간 중류액 수율, 및 감소된 양의 황, 질소 및 금속 성분을 가지는 개선된 공급원료를 생성하는 것을 포함한다. 초임계수는 라디칼 분자를 인정시키는데, 이는 라디칼의 임의의 재조합을 억제하여 코크 형성을 감소시킨다. 개선된 공급원료는 수소, 수소생성 화학물질, 또는 촉매의 외부 공급의 필요 없이 형성된다.

- [0038] 본 발명의 한 구체예는 또한 개량된 원유가 감소된 유동점, 감소된 양의 아스팔텐 성분, 및 증가된 중간 증류액 수율을 가지도록 고왁스질 원유를 개량하기 위한 연속 공정을 제공한다. 이러한 결과는 상당량의 코크 형성 없이, 수소 또는 수소생성 화학물질, 또는 촉매의 외부 공급의 필요 없이 성취된다.
- [0039] 본 발명의 한 구체예에 따르면, 중질 원유는 약간 상승된 온도에서 고왁스질 원유와 혼합되어 변화 중질 원유를 생성하는데, 상기 약간 상승된 온도는 고왁스질 원유의 유동점을 초과한다. 이후 변화 중질 원유는 바람직하게는, 변화 중질 원유의 압력을 물의 임계 압력을 초과하는 값으로 증가시키기 위하여, 고압 펌프를 통하여 공급된다. 이후 가압된 변화 중질 원유는, 바람직하게는 50°F 내지 392°F(10°C 내지 200°C), 더욱 바람직하게는 122°F 내지 322°F(50°C 내지 150°C) 범위의 상승된 온도로 약간 가열된다. 그러나, 가압된 변화 중질 원유의 온도가 이러한 증가된 압력에서 302°F(150°C)를 초과해야 할 경우, 연속 공정에서 코킹이 일어날 수 있고, 이는 전체 제조 효율을 크게 감소시킨다. 그러므로, 최대 302°F(150°C)의 온도가 가압된 변화 중질 원유에 대하여 가장 바람직하다. 이러한 목적을 위한 가열은, 예를 들어 변화 중질 원유와 반응기에서 나온 생성물 스트림이 열교환기를 통해서 흘러 이루어질 수 있다.
- [0040] 물은 고왁스질 원유와 조합하기 전 또는 후에 중질 원유에 첨가될 수 있다; 그러나 고왁스질 원유는 바람직하게는 물과 혼합되기 전에 중질 원유와 혼합된다. 실온에서 측정한 중질 원유와 고왁스질 원유의 중량 비율은 50:1 내지 1:1의 범위, 더욱 바람직하게는 20:1 내지 2:1의 범위에 있다. 실온에서 측정한 변화 중질 원유와 물의 중량 비율은 10:1 내지 1:10의 범위, 더욱 바람직하게는 5:1 내지 1:5의 범위에 있다. 중질 원유, 고왁스질 원유 및 물의 조합은 변화 중질 원유/물 혼합물을 생성한다.
- [0041] 한 구체예에서, 물의 임계 압력을 초과하는 압력에서 유지되는 변화 중질 원유/물 혼합물은 이후 바람직하게는 가열기와 판으로 구성되는 가열 영역에 도입되어, 변화 중질 원유/물 혼합물의 온도를 302°F 내지 662°F(150°C 내지 350°C)까지 증가시켜, 예열된 혼합물을 형성한다. 가열 영역은 전체 코크 형성의 감소에 기여하므로 연속 공정의 성공에 중요하다. 이러한 목적을 위한 가열은, 예를 들어 변화 중질 원유/물 혼합물을 반응기로부터 나와 열교환기로 향하는 생성물 스트림과 조합하여 성취될 수 있다. 대안의 구체예에서, 크게 가압된 물이 물의 임계 온도를 초과하는 온도까지 별도로 가열된 후, 가압된 변화 중질 원유와 혼합될 수 있다.
- [0042] 예열된 혼합물은 이후 바람직하게는 또 다른 가열기로 둘러싸인 반응 영역으로 공급되어, 압력을 물의 임계 압력보다 높게 유지시키며 공급물 스트림의 온도를 약 705°F 내지 1184°F(374°C 내지 640°C)의 목표 온도까지 증가시켜 고온 변형-혼합물을 형성한다. 고온 변형 혼합물은 이후 냉각되고 압력 조절 장치에 의하여 압력 해제(pressure release)를 겪어, 압력-감소된 변형 혼합물을 형성한다. 압력 조절 장치는 바람직하게는 역압 조절기(back pressure regulator, BPR), 더욱 바람직하게는 하나 이상의 병렬 BPR이다. 압력-감소된 변형 혼합물은 이후 일련의 적절한 분리기에 의하여 기체 부분과 액체 부분으로 분리된다. 액체 부분은 이후 오일-물 분리기에 의하여 개량된 오일과 회수되는 물로 분리된다.
- [0043] 선택적으로, 오일-물 분리기에서 나온 회수되는 물은 수상(water phase)에 함유된 오일성 불순물을 제거하기 위하여, 산화 반응기에서 초임계 조건하에 산소로 처리된다. 이러한 목적을 위하여 사용되는 산소는 산소 기체, 과산화수소, 유기 과산화물, 및/또는 공기로부터 공급될 수 있다. 산화 반응기에서 나온 생성물은 산화 반응에서 방출된 많은 열에너지를 갖는다. 대안의 구체예에서, 이러한 에너지는 예열된 혼합물, 중질 원유, 고왁스질 원유, 변화 중질 원유, 변화 중질 원유/물 혼합물 및/또는 물 공급물을 가열하기 위하여, 열교환기를 통하여 포획되고 사용될 수 있다.
- [0044] 오일-물 분리기로부터 회수된 개량된 오일상(oil phase)은 중질 원유보다 감소된 양의 아스팔텐, 중질 및 왁스 질 성분, 황, 질소 및 금속을 함유한다. ASTM D-86에 따라 측정된 증류 곡선이 또한 본 발명에 의하여 더 낮은 온도로 이동된다.
- [0045] 본 발명의 연속 공정은 다음 중 하나 이상을 포함할 수 있다: 원유-물 혼합 단계, 가열 단계, 반응 영역 단계, 냉각 단계, 감압 단계, 및 적어도 하나의 분리 단계. 반응 영역 단계에서 나온 생성물 스트림에 포함된 열에너지는 적절한 크기의 경제화(economizing) 설비에서 공급물 스트림 처리에 사용될 수 있다.
- [0046] 또한, 회수되는 물에 포함된 유기 화합물이 산소의 존재에서 고온의 가압된 물로써 완전히 산화되어, 재순환을 위한 청정수 및 산화 반응기로부터 방출된 열에너지를 얻을 수 있다.
- [0047] 본 발명은 중질 원유를, 더 높은 API 비중; 중간 증류액으로의 더 높은 증류 수율; 더 낮은 함량의 황, 질소 및 금속과 같은 불순물; 및 더 낮은 함량의 아스팔텐 분획 및 중질 분획을 가지는 더욱 가치 있는 탄화수소 공급원료로 전환하기 위한 방법을 제공한다. 이러한 특성들은 모두 상당량의 코크 형성 및 수소 또는 수소생성 화학물

질의 외부 공급 없이 획득된다. 본 발명에 의하여 제조된 생성물은 중질 원유로부터 유도된 분획의 수소화분해 및 수소화처리에 대하여 제한된 능력을 가지는 전통적인 정제 공정에 적절하다.

[0048] 본 발명의 연속 공정은 다음의 예시적인 구체예에 의하여 더 설명되며, 이는 어떤 방식으로도 본 발명의 연속 공정을 한정하려고 의도하지 않는다.

[0049] 예시적인 구체예.

[0050] 본 발명에 개시한 방법에 적용할 수 있는 중질 원유의 특성이 표 1에 나열된다. 105°F(565.6°C) 초과의 끓는점 을 가지는 진류 분획은 전체 범위 중질 원유의 23.6 부피%이고, 8.2 중량% 정도의 아스팔텐을 가진다.

표 1

특성	값
비중, °API	27.4
황, 총 중량%	2.90
레이드 증기압(Reid Vapor pressure), psi	6.5
유동점, (상한(Upper)), °F	0
염, Lbs. NaCl/1000 BBL (PTB)	2
회분(Ash), wt ppm	268
바나듐, wt ppm	59
미세탄소 잔류물(Microcarbon Residue), 중량%	8.1
니켈, wt ppm	19
질소, wt ppm	1670
총 발열량(Heating Value, Gross), BTU/Lb	18620
동점도, @ 70 °F, SUS	191.97
동점도, @ 100 °F, SUS	68.07
탈부탄 원유 비중, °API	26.40
특성화(Characterization) 비중, °API	27.80

[0052] 본 발명에 개시한 방법에 적용할 수 있는 와스질 원유의 특성이 표 2에 나열된다. 유동점이 105°F(40.6°C)로 매우 높은데, 이는 고와스질 원유가 실온(68°F 내지 86°F(20°C 내지 30°C))에서 고체상태임을 의미한다.

표 2

특성	값
비중, °API	34.3
황, 총 중량%	1.8
레이드 증기압, psi	4.1
유동점, (상한), °F	105
염, Lbs. NaCl/1000 BBL (PTB)	1
회분, wt ppm	33
바나듐, wt ppm	15
미세탄소 잔류물, 중량%	3.84
니켈, wt ppm	4
질소, wt ppm	542
총 발열량, BTU/Lb	19091
동점도, @ 70°F, SUS	55.18
동점도, @ 100°F, SUS	42.61
탈부탄 원유 비중, °API	33.20
특성화 비중, °API	28.60

[0054] 한 구체예에서, 각각 표 1 및 표 2에 개략된 특성을 가지는 중질 원유 및 고와스질 원유가 본 발명의 방법에 의하여 가공될 수 있다. 중질 원유는 임펠러(impeller)를 사용하여 158°F(70°C)에서 5:1 wt/wt의 비율로 고와스질 원유와 혼합되어 변화 중질 원유를 형성한다. 임펠러를 사용하여, 변화 중질 원유가 158°F(70°C)에서 1:5 wt/wt의 비율로 물과 혼합되어 변화 중질 원유/물 혼합물을 형성한다.

[0055] 변화 중질 원유/물 혼합물을 온도를 482°F(250°C)까지 상승시키기 위하여 이후 고압 펌프를 사용하여 가열 영역

으로 공급되어, 예열된 혼합물을 형성한다. 이후 25 MPa의 압력, 842°F(450°C)의 목표 온도가 유지되면서 예열된 혼합물이 반응 영역에 도입된다. 예열된 혼합물은 반응 영역 내에서 10 분의 체류시간을 가진다. 반응 영역의 유출물인 고온 변형-혼합물은 이후 열교환기를 통하여 변화 중질 원유/물 혼합물을 가열하기 위하여 사용된 후, 역압 조절기에 위하여 약 0.1 MPa로 해제된다. 이러한 압력 해체 후, 고온 변형 혼합물이 액체-기체 분리기에 공급되고, 이후 액체-기체 분리기에서 나온 액체 부분이 오일-물 분리기에 공급된다. 이후 개량된 오일이 수집되고 분석된다. 총 액체 수율은 95 부피%를 초과하고; API 비중은 45이며, 개량된 오일의 유동점은 10°F보다 낮다. 1050°F 초과의 잔류물에 함유된 아스팔텐의 전환은 중량 기준으로 80%를 초과했다.

[0056] 이제 도 1로 돌아가면, 혼합 영역(30)에서 중질 원유(4)가 고왁스질 원유(6)의 존재에서 물 공급물(2)과 조합되어 변화 중질 원유/물 혼합물(34)을 생성한다. 혼합 영역(30)은 단순하게 혼합을 가능하게 하는 라인의 "T"자관이거나 당해 분야에서 공지인 다른 혼합 장치일 수 있다. 변화 중질 원유/물 혼합물(34)은 이후 주 반응기(50)에 공급되고 증가된 온도와 압력을 거치는데, 이는 바람직하게는 각각 약 705°F(374°C) 및 약 22.1 MPa인 물의 임계 온도와 임계 압력을 초과한다. 이러한 강한 열과 압력의 기간 동안, 변화 중질 원유/물 혼합물(34)이 크래킹을 겪고 고온 변형-혼합물(52)을 형성하며, 이는 압력 조절 장치(70)에 보내진다. 고온 변형-혼합물(52)이 대기압에 가까운 압력으로 되돌아가, 압력-감소된 변형 혼합물(72)이 생성된다. 기체와 액체를 모두 함유하는 압력-감소된 변형 혼합물(72)이 이후 액체-기체 분리기(80)에 공급되어 액체 부분(84)으로부터 기체 부분(82)을 제거한다. 이후 액체 부분(84)이 오일-물 분리기(90)에 공급되는데, 이는 개량된 오일(92) 및 회수되는 물(94)을 산출한다. 개량된 오일(92)은, 중질 원유(4)와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 가지는 중질 원유(4) 및 고왁스질 원유(6) 두 가지의 개량된 형태이다. 개량된 오일(92)은 또한 더 낮은 유동점에서 비롯하는 개선된 흐름 특성을 가지는데, 이는 개량된 오일(92)이 파이프 또는 유조선을 이용하여 다른 공정으로 수송되도록 한다.

[0057] 도 2는 회수되는 물(94)의 적어도 일부가 재순환 스트림으로서 사용되고 물 공급물(2)과 조합되는 대안의 구체예를 나타낸다.

[0058] 도 3은 오일성 잔류물이 회수되는 물(94)에서 제거되어, 산화 반응기(110)를 통하여 처리된 물 스트림(112)을 만드는 또 다른 구체예를 설명한다. 처리된 물 스트림(112)은 이후 물 공급물(2)과 조합된다.

[0059] 도 4는 중질 원유(4)가 고왁스질 원유(6)와 조합되어 변화 중질 원유(8)를 형성하는 또 다른 구체예이다. 이후 변화 중질 원유(8)가 바람직하게는 열교환기인 변화된 중질유 가열기(65)를 사용하여 가열된 다음, 물 공급물(2)과 조합되고 혼합되어 변화 중질 원유/물 혼합물(34)을 형성하는 혼합 영역(30)에 보내진다. 이후 변화 중질 원유/물 혼합물(34)은 가열 영역(40)에 보내지고, 여기서 바람직하게는 약 482°F(250°C)의 온도로 가열된 후, 주 반응기(50)에 공급된다. 상기 연속 공정은 도 3에 나타난 공정과 유사한데, 처리된 물 스트림(112)이 물 공급물(2)과 조합되기 전에 변화된 중질유 가열기(65)를 통과하는 추가 단계가 있다. 점선은 변화 중질 원유(8) 대신 변화 중질 원유/물 혼합물(34)을 가열하기 위하여, 처리된 물 스트림(112a)이 변화된 중질유 가열기(65) 대신 가열 영역(40)을 통과하는 대안의 경로를 나타낸다.

[0060] 도 5는 고온 변형 혼합물(52)에 포함된 열에너지가 액체 분리 단계의 상류에서 열교환을 위하여 사용되는 대안의 구체예를 나타낸다. 한 구체예에서, 주 반응기(50)에서 나온 열에너지는 가열 영역(40)에서 가열에 사용되고, 산화 반응기(110)에서 방출된 열에너지는 변화된 중질유 가열기(65)를 통하여 변화 중질 원유(8) 가열에 사용된다. 점선은 처리된 물 스트림(112a)이 변화된 중질유 가열기(65) 대신 가열 영역(40)을 통과하고, 고온 변형-혼합물(52a)이 가열 영역(40) 대신 변화된 중질유 가열기(65)를 통과하는 대안의 경로를 나타낸다.

[0061] 도 6은 도 1에 나타나는 것의 대안의 구체예를 나타내는데, 여기서 고온 변형 혼합물(52)에 포함된 열에너지가 가열 영역(40)을 위한 열원으로 사용된다. 점선은 열에너지를 가열 영역(40) 대신 변화된 중질유 가열기(65)를 위한 열원으로서 사용되는 대안의 경로를 나타낸다.

[0062] 도 7은 고압 펌프(15)가 변화 중질 원유/물 혼합물(34)을 가열 영역(40)에 공급하기 위하여 사용되어, 주 반응기(50)에 들어가기 전에 예열된 혼합물(42)을 형성하는 대안의 구체예를 나타낸다. 주 반응기(50)에서, 예열된 혼합물(42)은 바람직하게는 각각 약 705°F(374°C) 및 약 22.1 MPa인 물의 임계 온도와 임계 압력을 초과하는 증가된 온도와 압력을 거친다. 이러한 강한 열과 압력의 기간 동안, 예열된 혼합물(42)이 크래킹을 겪어 고온 변형-혼합물(52)을 형성한다. 고온 변형-혼합물(52)은 열에너지를 변화 중질 원유/물 혼합물(34)에 전달하기 위하여 가열 영역(40)을 통과한다. 고온 변형-혼합물(52)은 이후 바람직하게는 0.1 MPa로 감압되는 압력 조절 장치(70)에 보내져 압력-감소된 변형 혼합물(72)을 형성한다.

[0063] 도 8은 도 7에 기재된 것의 대안의 구체예를 나타내는데, 여기서 산화 반응기(110)로부터 방출된 열에너지가 액체 분리 단계의 상류에서 열교환에 사용된다. 한 구체예에서, 주 반응기(50)에서 나온 열에너지가 가열 영역(40) 가열에 사용되고, 산화 반응기(110)로부터 방출된 열에너지가 변화된 중질유 가열기(65)를 통한 물 공급물(2), 중질 원유(4), 및 고왁스질 오일(6) 가열에 사용된다. 점선은 처리된 물 스트림(112a)이 변화된 중질유 가열기(65) 대신 가열 영역(40)을 통과하고, 고온 변형-혼합물(52a)이 가열 영역(40) 대신 변화된 중질유 가열기(65)를 통과하는 대안의 경로를 나타낸다.

[0064] 도 9에서, 중질 원유(4)가 고왁스질 원유(6)와 조합되어 원유 혼합기(5)에 들어가 변화 중질 원유(8)를 생성하고, 여기서 중질 원유(4) 대 고왁스질 원유(6)의 혼합 비율은 50:1 wt/wt 내지 1:1 wt/wt의 범위, 더욱 바람직하게는 20:1 wt/wt 내지 2:1 wt/wt의 범위에 있다. 뿐만 아니라, 원유 혼합기(5)의 온도가 바람직하게는 50°F 내지 392°F(10°C 내지 200°C)의 범위, 더욱 바람직하게는 122°F 내지 322°F(50°C 내지 150°C)의 범위에 있어야 한다.

[0065] 변화 중질 원유(8)는 혼합 영역(30)에서 물 공급물(2)과 조합되어 변화 중질 원유/물 혼합물(34)을 형성하고, 여기서 변화 중질 원유(8) 대 물 공급물(2)의 중량 비율은 10:1 wt/wt 내지 1:10 wt/wt의 범위, 더욱 바람직하게는 5:1 wt/wt 내지 1:5 wt/wt의 범위에 있다. 변화 중질 원유/물 혼합물(34)은 이후 주 반응기(50)에 공급되고, 여기서 변화 중질 원유/물 혼합물(34)은 바람직하게는 각각 약 705°F(374°C) 및 약 22.1 MPa인 물의 임계 온도와 물의 임계 압력을 초과하는 증가된 온도와 압력을 거친다. 이러한 강한 열과 압력의 기간 동안, 변화 중질 원유/물 혼합물(34)은 크래킹을 겪고 고온 변형-혼합물(52)을 형성한다. 고온 변형-혼합물(52)은 이후 액체-기체 분리기(80)를 통하여 기체 부분(82)과 액체 부분(84)으로 분리된다. 액체 부분(84)은 이후 오일-물 분리기(90)로 이동하고, 여기서 액체 부분(84)이 개량된 오일(92)과 회수되는 물(94)로 분리되며, 이로써 개량된 오일(92)은 중질 원유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질을 가지는 개량된 중질 원유이다.

[0066] 도 10은 물 공급물(2)이 혼합 영역(30) 앞에서 초임계 상태로 예열되는 한 구체예를 나타낸다. 이 구체예에서, 물 공급물(2)이 물 저장 탱크(10)로 공급되는데, 여기서 물 공급물(2)이 이후 고압 정량(metering) 수펌프(20)를 사용하여 연속 공정으로 펌핑된다. 그러나, 변화 중질 원유(8)와의 첫 번째 혼합 대신, 물의 임계 압력을 초과하는 압력에 있는 물 공급물(2)이 가열 영역(40)에서 가열을 거쳐 가열된 물 스트림(41)을 형성하는데, 가열된 물 스트림(41)은 초임계 상태이다.

[0067] 고왁스질 원유(6)와 중질 원유(4)가 바람직하게는 교반 탱크 유형 혼합기인 원유 혼합기(5)에 공급되고, 서로 혼합되어 변화 중질 원유(8)를 형성한다. 변화 중질 원유(8)는 약간 가열되어 적절한 흐름을 허용한다. 변화 중질 원유(8)가 변화 중질 원유 저장 탱크(11)에 유사하게 공급되고, 이후 변화 중질 원유(8)가 고압 정량 변화 중질 원유 펌프(21)를 사용하여 혼합 영역(30)에서 연속 공정으로 펌핑된다. 혼합 영역(30)은 단순하게 혼합을 가능하게 하는 라인의 "T"자관이거나 당해 분야에서 공지인 다른 혼합 장치일 수 있다. 혼합 영역(30) 전에, 중질 원유(8)의 압력은 물의 임계 압력을 초과하고, 온도는 흐름을 허용하지만 150°C를 초과하지는 않는다. 변화 중질 원유(8)와 가열된 물 스트림(41)이 바람직하게는 주 반응기(50) 근처인 혼합 영역(30)에서 조합되어 예열된 혼합물(42)을 생성한다.

[0068] 예열된 혼합물(42)은 온도와 압력이 물의 임계점에 가깝거나 이를 초과하는 주 반응기(50)에 들어가고, 이로써 예열된 혼합물(42)의 탄화수소의 적어도 일부가 크래킹을 겪어 고온 변형-혼합물(52)을 형성하며, 주 반응기(50)에는 외부에서 제공된 촉매 및 외부에서 제공된 수소원이 본질적으로 없다. 고온 변형-혼합물(52)은 이후 임의의 허용 가능한 냉각 수단(60), 바람직하게는 열교환기를 사용하여 냉각되어, 냉각된 변형-혼합물(62)을 생성한다. 냉각된 변형-혼합물(62)은 이후 압력 조절 장치(70)에 의하여 감압되어 압력-감소된 변형 혼합물(72)을 생성한다. 한 구체예에서, 압력 조절 장치(70)는 적어도 둘의 압력 조절 밸브, 더욱 바람직하게는 병렬 방식으로 연결된 셋의 압력 조절 밸브(70a, 70b, 70c)를 포함한다. 이러한 배열은 유리하게도 주(primary) 해제 밸브가 막힐 경우에도 연속 작동을 제공한다. 압력-감소된 변형 혼합물(72)은 이후 액체-기체 분리기(80)에 들어가고, 여기서 압력-감소된 변형 혼합물(72)이 기체 부분(82)과 액체 부분(84)으로 분리된다. 액체 부분(84)이 이후 오일-물 분리기(90)에 공급되어 개량된 오일(92)과 회수되는 물(94)을 산출한다. 대안의 구체예에서, 회수되는 물(94a)이 상류의 고압 정량 수펌프(20)로 재순환될 수 있다.

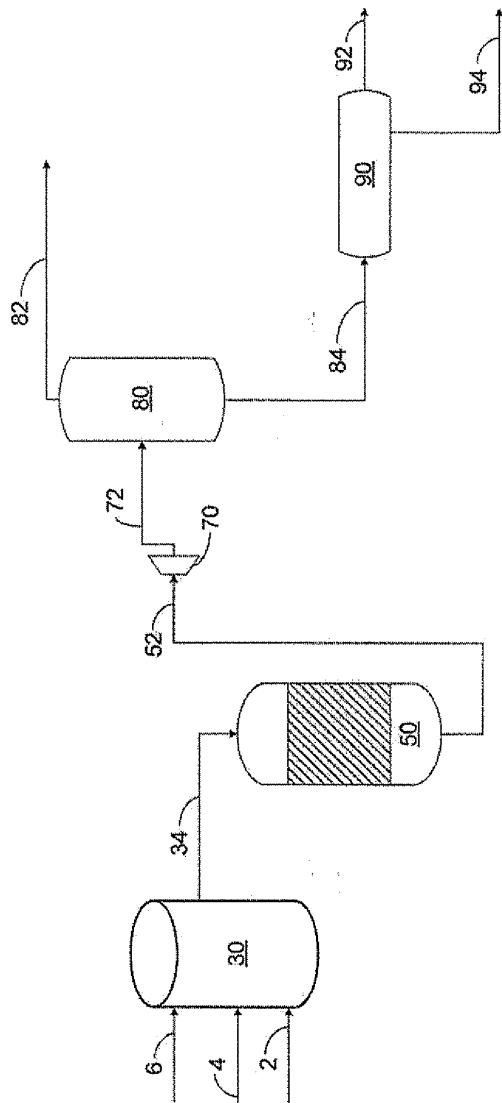
[0069] 비록 도 4-6, 및 10이 고왁스질 원유(6)가 물 공급물(2)의 도입 전에 중질 원유(4)와 조합되는 구체예를 나타내기는 하지만, 이들은 단지 바람직한 구체예일 뿐이다. 앞에서 언급한 것과 같이, 물 공급물(2)이 고왁스질 원유(6)와 조합되기 전 또는 후에 중질 원유(4)와 조합될 수 있다.

[0070]

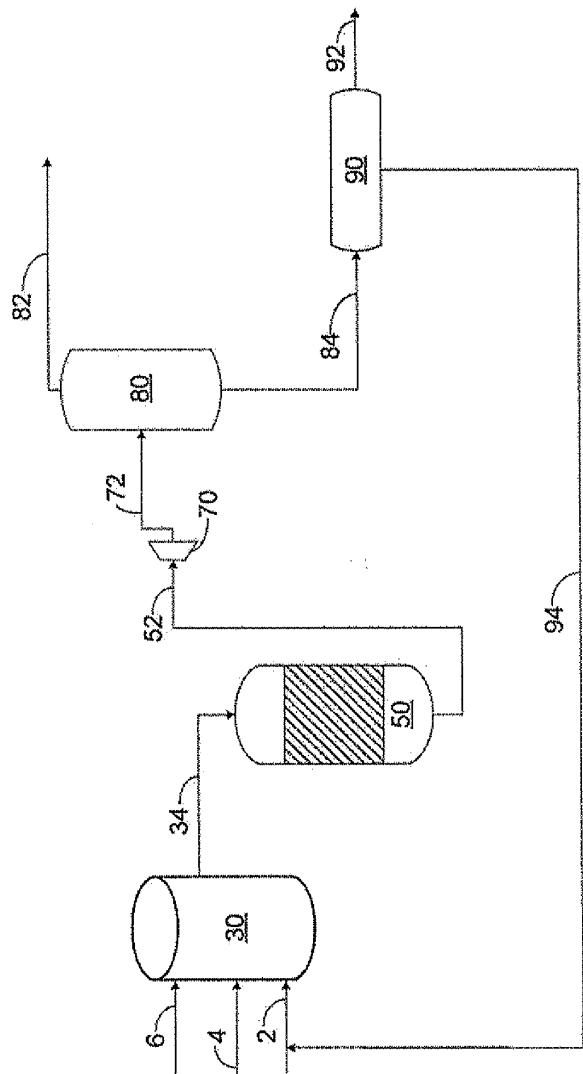
비록 본 발명의 형태의 단지 일부가 나타나거나 기재되었지만, 본 발명이 한정되지 않으며, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않고 다양한 변형을 받아들일 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다. 예를 들어, 단계들을 다른 순서로 수행하여 원하는 동일한 목표에 도달할 수 있고, 가열을 다양한 방식으로 수행할 수 있다. 유사하게, 본 발명의 범위에서 벗어나지 않고 공정을 회분(batch) 공정 또는 연속-회분 공정으로 실시할 수 있다.

도면

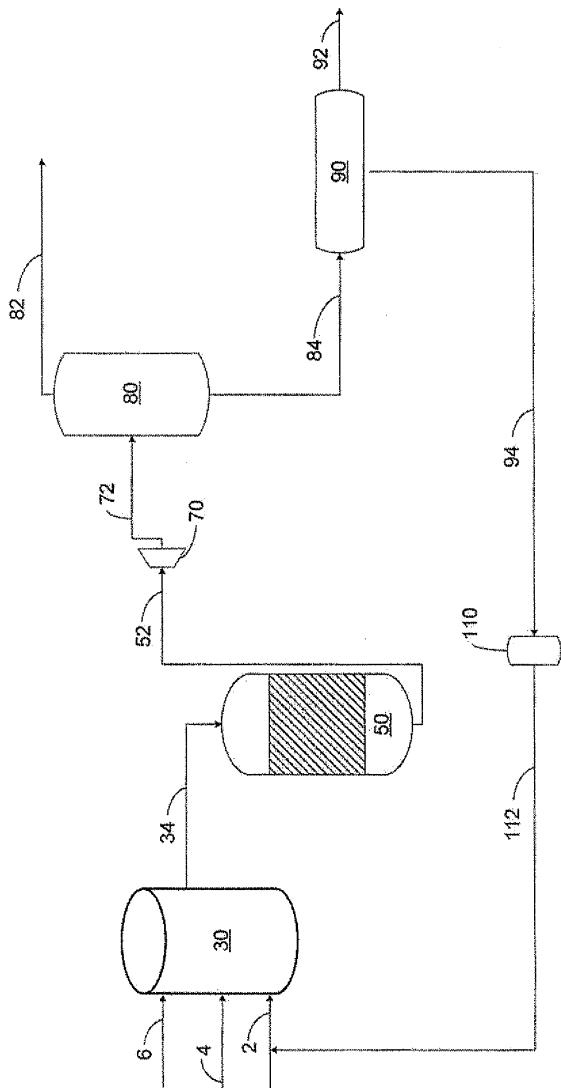
도면1



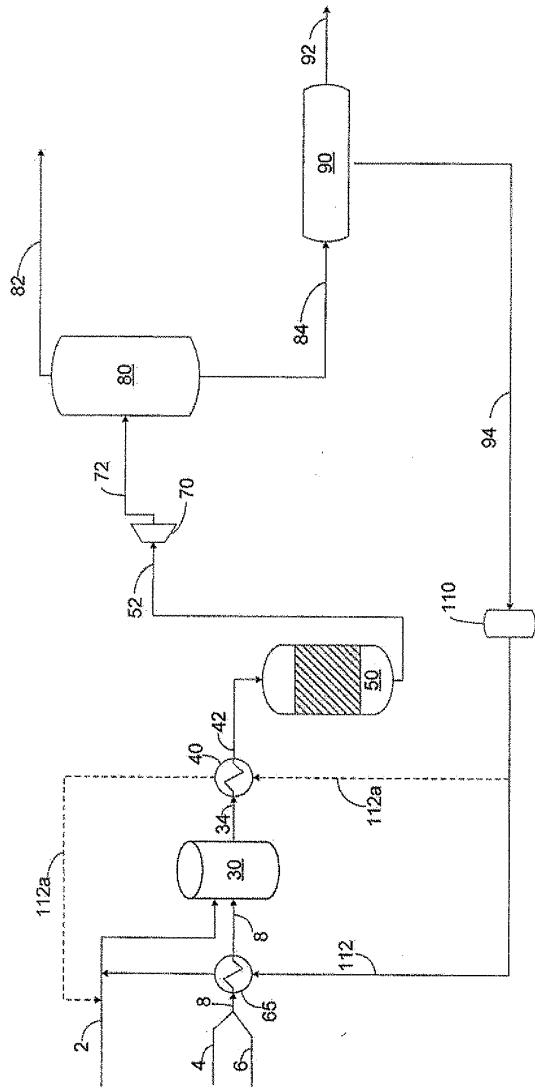
도면2



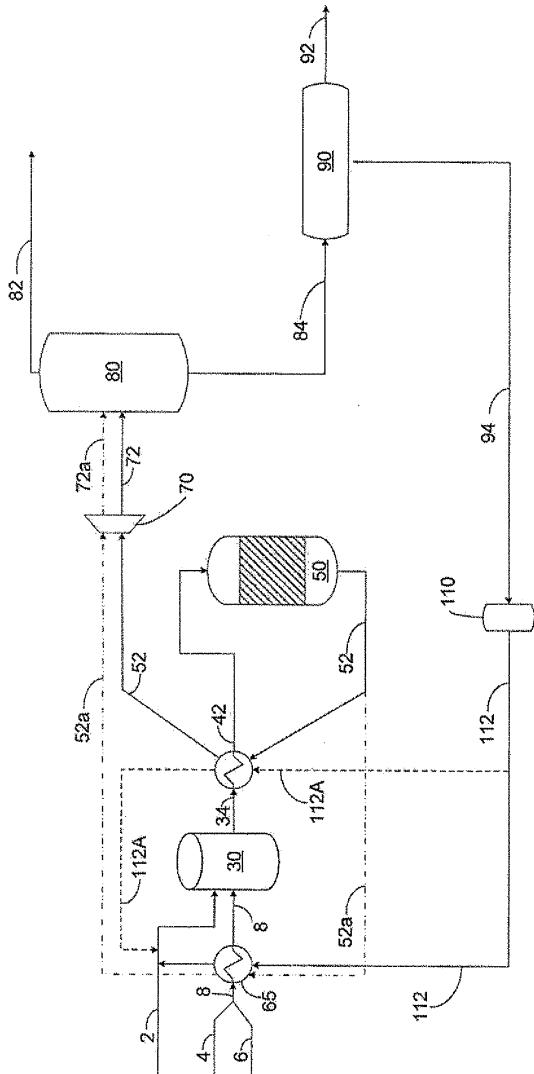
도면3



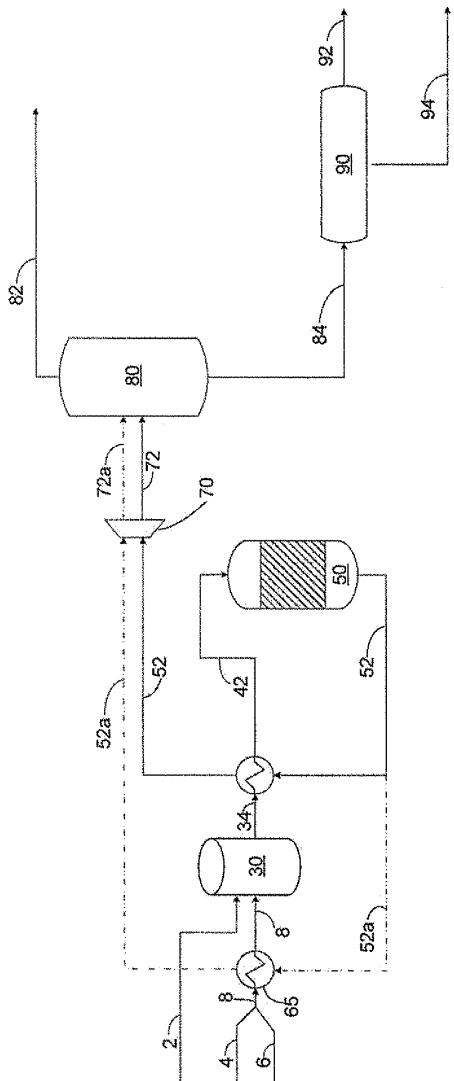
도면4



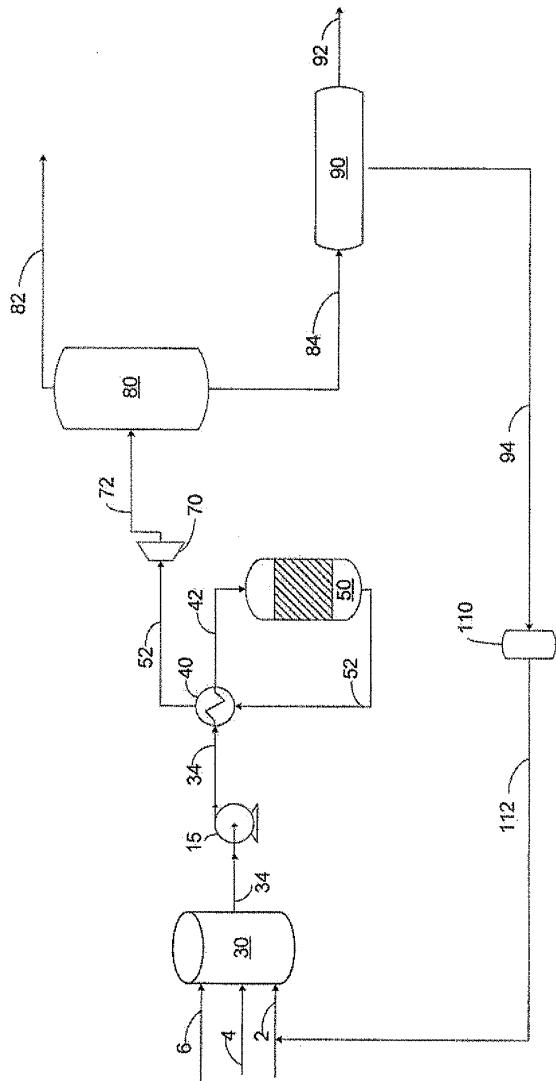
도면5



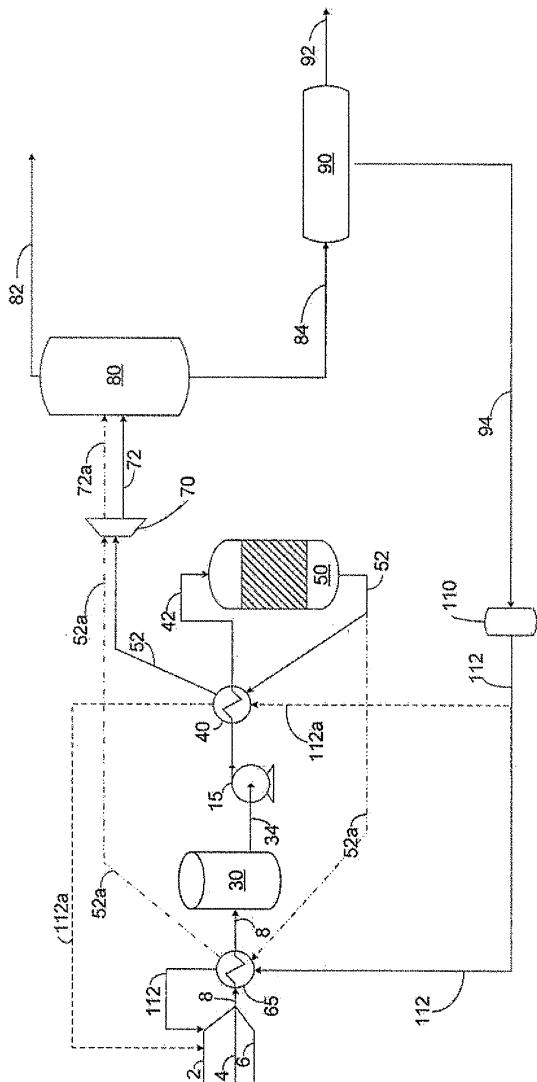
도면6



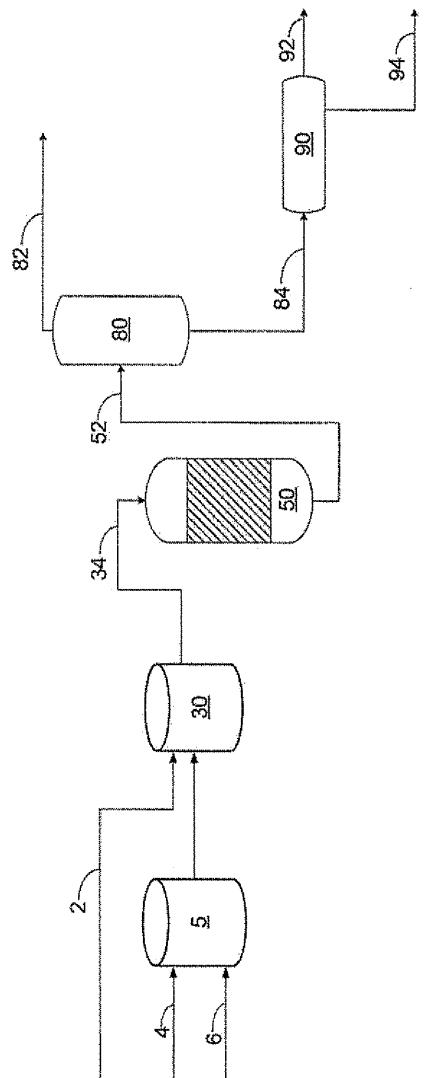
도면7



도면8



도면9



도면10

