



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년12월26일
(11) 등록번호 10-2616992
(24) 등록일자 2023년12월19일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10B 57/04 (2006.01) B01D 11/04 (2006.01)
C10B 57/06 (2006.01) C10G 31/06 (2006.01)
C10G 31/08 (2006.01) C10G 31/10 (2006.01)
C10G 45/26 (2006.01) C10G 47/32 (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10B 57/045 (2013.01)
B01D 11/0403 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7019883
(22) 출원일자(국제) 2016년12월13일
심사청구일자 2021년12월09일
(85) 번역문제출일자 2018년07월11일
(65) 공개번호 10-2018-0094971
(43) 공개일자 2018년08월24일
(86) 국제출원번호 PCT/US2016/066294
(87) 국제공개번호 WO 2017/106146
국제공개일자 2017년06월22일

(73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
최기혁
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
알랍둘라 모하마드 에이.
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

(30) 우선권주장
62/267,404 2015년12월15일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2008095004 A
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 15 항

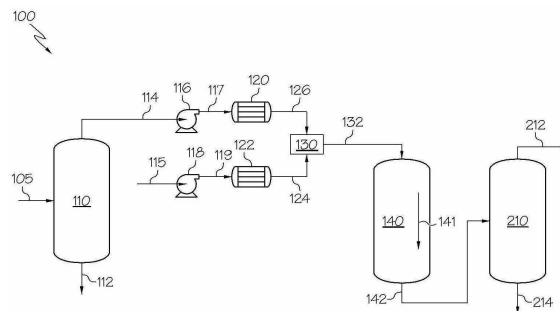
심사관 : 하금률

(54) 발명의 명칭 고품위 코크스 생산을 위한 초임계수 경질화 공정

(57) 요약

원유 잔사유로부터 고품위 코크스를 생산하는 공정의 실시태양들은, 용매 추출 유닛에서, 원유 잔사유를 탈아스팔트 오일 (DAO)-함유 스트림 및 아스팔텐 함유-스트림으로 적어도 부분적으로 분리하는 단계, 가압, 가열 DAO-함유 스트림을 생성하는 단계, 초임계수 스트림과 가압, 가열 DAO-함유 스트림을 혼합하여 배합 피드 스트림을 생성하는 단계, 배합 피드 스트림을 초임계 온도 및 압력에서 작동되는 경질화 반응기 시스템에 도입하여 경질화 생성물 및 슬러리 혼합물을 포함하는 하나 이상의 경질화 반응기 출력 스트림을 획득하되, 슬러리 혼합물은 황 및 하나 이상의 추가 금속을 포함하는 단계를 포함한다. 공정은 또한 슬러리 혼합물을 700℃ 내지 1900℃의 온도에서 소성하여 고품위 코크스를 포함하는 생성물 스트림을 생산하는 단계를 포함한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01D 11/0415 (2013.01)
B01D 11/0488 (2013.01)
C10B 57/06 (2013.01)
C10G 31/06 (2013.01)
C10G 31/08 (2013.01)
C10G 31/10 (2013.01)
C10G 45/26 (2013.01)
C10G 47/32 (2013.01)
C10G 9/005 (2013.01)

(72) 발명자

알-샤페이 에마드 엔.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

알란찌 마싸드 에스.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

알로타이비 반다르 케이.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

알술라미 반다르 에이치.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

알소말리 알리 엠.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

(56) 선행기술조사문헌

JP2009013221 A
 KR1020120075368 A
 KR1020120106810 A
 KR1020140032335 A
 KR1020150139538 A
 US20140275676 A1

명세서

청구범위

청구항 1

원유 잔사유로부터 고품위 코크스를 생산하는 방법으로서,

용매 추출 유닛에서, 상기 원유 잔사유를 탈아스팔트 오일 (DAO)-함유 스트림 및 아스팔텐 함유-스트림으로 적어도 부분적으로 분리하는 단계;

상기 DAO-함유 스트림을 가압 및 가열하여 가압, 가열 DAO-함유 스트림을 생성하는 단계로서, 상기 가압, 가열 DAO-함유 스트림은 온도가 75℃ 보다 높고, 압력은 물의 임계압력보다 큰 상기 단계;

초임계수 스트림과 상기 가압, 가열 DAO-함유 스트림을 혼합하여 배합 피드 스트림을 생성하는 단계로서, 상기 초임계수 스트림은 물의 임계압력 보다 큰 압력 및 물의 임계온도보다 높은 온도를 가지는 상기 단계;

상기 배합 피드 스트림을 상기 물의 임계온도 보다 높은 온도 및 물의 임계압력 보다 큰 압력에서 작동되는 하나 이상의 경질화 (upgrading) 반응기들을 포함하는 경질화 반응기 시스템에 도입하여 경질화 생성물 및 슬러리 혼합물을 포함하는 하나 이상의 경질화 반응기 출력 스트림을 획득하는 단계로서, 상기 슬러리 생성물은 경질화 반응기 또는 하류 분리기 중의 상기 경질화 생성물로부터 분리될 수 있고, 상기 슬러리 혼합물은 황 및 하나 이상의 추가 금속을 포함하는 상기 단계; 및

상기 슬러리 혼합물을 700℃ 내지 1900℃의 온도에서 소성하여 상기 고품위 코크스를 포함하는 생성물 스트림을 생산하는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 경질화 반응기 시스템은 상기 경질화 생성물 및 상기 슬러리 혼합물을 포함하는 하나의 경질화 반응기 출력 스트림을 획득하는, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 경질화 반응기 시스템은 적어도 2개의 경질화 반응기 출력 스트림을 획득하여 상기 경질화 반응기 시스템으로부터 별개의 스트림으로 상기 경질화 생성물 및 상기 슬러리 혼합물이 이동되는, 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 경질화 생성물은 기체-액체-오일 스트림인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 슬러리 혼합물을 상기 소성 단계 상류의 원심분리기에서 건조하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 6

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 경질화 반응기 출력 스트림, 상기 슬러리 혼합물, 또는 양쪽 모두를 상기 소성 단계 상류의 아임계 분리기로 전달하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 아임계 분리기로 전달하기 전에 상기 경질화 생성물, 상기 슬러리 혼합물, 또는 양쪽 모두를 200℃ 이하로 냉각하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 8

제6항에 있어서, 상기 아임계 분리는 연속 교반 탱크 반응기인, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 슬러리 혼합물을 상기 소성 단계 상류의 초임계 CO₂ 추출기로 전달하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 슬러리 혼합물을 상기 소성 단계 상류의 지연 열분해 시설로 전달하는 단계를 더 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 경질화 반응기 시스템은 하향류 반응기, 상향류 반응기, 또는 이들 조합을 포함하는, 방법.

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 경질화 반응기 시스템은 수소 기체의 외부 공급 및 촉매가 결여되는, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 원유 잔사유는 상압 잔사유, 감압경질유분 (vacuum gas oil), 또는 감압 잔사유인, 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 DAO-함유 스트림은 30 wt% 미만의 방향족을 포함하는, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 하나의 항에 있어서, 상기 경질화 반응기 시스템은 제1 반응기 및 상기 제1 반응기 하류의 제2 반응기를 포함하는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원들에 대한 상호 참조

[0002] 본원은 참고문헌으로 전체가 통합되는 2015년12월15일자 출원된 미국임시출원 제 62/267,404호의 우선권을 주장한다.

[0003] 본 개시내용의 실시태양들은 포괄적으로 초임계수 경질화 공정에 관한 것이고, 더욱 상세하게는 고품위 코크스 생산을 위한 초임계수 경질화 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0004] 코크스 (때로 석유 코크스 또는 페트 코크스로 칭함)는 오일 정제 공정에서 생산되는 탄소질 고체이다. 화학 결합의 절단 및 형성이 동시에 일어나는 자유-라디칼 메카니즘에 따라 코킹 반응이 진행된다. 가장 특이한 반응은 방향족 화합물의 탈알킬화 및 포화 화합물의 탈수소화이다. 방향족화, 탈수소화 고리화, 및 중합 또한 일반적인 반응이다.

[0005] 코킹 공정용 공급원료는 일반적으로 경제적 가치가 낮은 원유 잔사유 스트림, 예컨대 감압 잔사유 또는 상압 잔사유이다. 코킹 공정에서 나오는 액체 생성물은 추가 처리 단계를 필요로 하지만, 코킹 공정의 단순화가 흥미를 끈다. 품위에 따라 두 등급의 코크스가 시장에서 입수된다: 많은 불순물, 예컨대 황 및 금속을 포함하고, 때로 발열을 위한 연소 분야에서 사용되는 연료 등급 코크스; 및, 연료 등급 코크스보다는 불순물이 덜하므로, 더 많은 분야, 예컨대 알루미늄 산업에서 사용되는 애노드 등급 코크스. 애노드 등급 코크스의 전형적인 조성 특성은

다음 표 1에 표시된다.

표 1:

성분	함량
황	<3.0 중량 (wt) %
휘발성 물질	<11.5 wt %
바나듐	<250 wt 백만분율 (ppm)
니켈	<150 wt ppm
철	<200 wt ppm
칼슘	<100 wt ppm
나트륨	<100 wt ppm
규소	<150 wt ppm

[0006]

[0007]

산업 분야에서 적합하기 위하여는, 애노드 등급 코크스는 낮은 금속 함량, 낮은 황 함량, 및 높은 방향족 함량이 요구된다. 이러한 이유로, 지연 열분해기 시설 (coker unit) 및 다른 코크스 생산 공정의 상류에서 예비 처리 단계들이 필요하다. 예비 처리 방법은: 용매 추출 및 수첨처리의 두 그룹으로 분류된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0008]

용매 추출 공정, 예를들면, Kellogg Brown & Root, Inc에서 개발한 ROSE®(Residuum Oil supercritical Extraction) 용매 추출 공정에서 용제 탈아스팔트 (SDA) 공정이 활용되어 아스팔텐에서 수지 분획을 분리한다. 얻어진 수지를 지연 열분해기로 보내 고급 코크스 예컨대 애노드 등급 코크스를 생성한다. 고급 코크스 생산에 적합한 공급원료를 만들지만, ROSE 공정은 감압 잔사유에 대한 전환이 불량하므로 경제성이 높은 애노드 코크스 생산 공정이 아니다. 상세하게는, ROSE 공정으로 중동산 중질 원유의 감압 잔사유에서 금속 함량을 250 중량 백만분율 (wt ppm) 내지 9 wt ppm으로 줄이기 위하여, 50% 이상의 감압 잔사유가 아스팔텐 피치로서 거부된다. 따라서, ROSE 공정은 애노드 코크스로 적합한 공급원료를 만들지만; ROSE 공정은 다량의 감압 잔사유를 거부하고 화학적 전환 기능이 결여되므로 경질화 석유 생성에는 비효율적이다.

과제의 해결 수단

[0009]

따라서, 상당히 오염된 잔사유로부터 애노드 등급 코크스 및 침상 코크스를 포괄하는 고품위 코크스 생산을 위한 개선된 시스템 및 방법에 대한 필요성이 계속하여 존재한다. 침상 코크스는 고도의 결정성 코킹 생성물을 의미하고 이는 니들-유사 조각을 함유하며 때로 철강 산업에서 흑연 전극 제조에 사용된다. 침상 코크스 및 애노드 코크스 모두 생 소성 코크스에서 생성되지만, 일반적으로 애노드 등급 코크스가 침상 코크스보다 낮은 품질로 인식되고, 황 함량이 0.1 중량 % (wt%) 내지 0.6 wt%에 달한다. 본 실시태양들은 초임계수를 활용하는 고품위 코크스 생산을 위한 개선된 시스템 및 방법을 제공하며, 또한 더 높은 수율의 코크스를 생성하고 또한 경질화 석유를 만들기 위하여 초임계수 공정을 종래 용제 탈아스팔트에 통합하는 새로운 방법론을 제공한다.

[0010]

하나의 실시태양에서, 원유 잔사유로부터 고품위 코크스, 예컨대 애노드 등급 코크스를 생산하는 공정이 제공된

다. 공정은 용매 추출 유닛에서 적어도 부분적으로 원유 잔사유를 탈아스팔트 오일 (DAO)-함유 스트림 및 아스팔텐 함유-스트림으로 분리하는 단계, 및 75℃ 보다 높은 온도 및 물의 임계압력 보다 큰 압력에서 DAO-함유 스트림을 가압하고 가열하여 가압, 가열 DAO-함유 스트림을 생산하는 단계를 포함한다. 공정은 더욱 포함한다 초임계수 스트림을 가압, 가열 DAO-함유 스트림과 혼합하여 배합 피드 스트림을 형성하되, 초임계수 스트림은 물의 임계압력 보다 큰 압력 및 물의 임계온도 보다 높은 온도를 가지는 단계, 물의 임계온도 보다 높은 온도 및 물의 임계압력 보다 큰 압력에서 작동하는 하나 이상의 경질화 반응기들을 포함하는 경질화 반응기 시스템에 배합 피드 스트림을 도입하여 경질화 생성물 및 슬러리 혼합물을 포함하는 하나 이상의 경질화 반응기 출력 스트림을 형성하되, 슬러리 혼합물은 황 및 하나 이상의 추가 금속을 포함하는 단계, 및 슬러리 혼합물을 700℃ 내지 1900℃에서 소성하여 고품위 코크스를 포함하는 생성물 스트림을 생산하는 단계를 포함한다.

[0011] 설명된 실시태양들의 추가적인 특징부 및 이점들은 이하 상세한 설명에서 제시되고, 부분적으로 이러한 설명으로부터 당업자에 의해 명백하고 또는 이하 상세한 설명, 청구범위, 및 첨부 도면을 포함한 설명된 실시태양들을 구현함으로써 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 본 발명의 하나 이상의 실시태양들에 의한 초임계수 경질화를 이용하여 고품위 코크스를 생산하는 시스템의 개략도이다;

도 2는 본 발명의 하나 이상의 실시태양들에 의한 초임계수 경질화를 이용하여 고품위 코크스를 생산하는 또 다른 시스템의 개략도이다;

도 3은 본 발명의 하나 이상의 실시태양들에 의한 이중 초임계수 반응기 시스템을 이용하여 고품위 코크스를 생산하는 또 다른 시스템의 개략도이다;

도 4는 본 발명의 하나 이상의 실시태양들에 의한 초임계수 경질화 및 아임계 (subcritical) 분리를 이용하여 고품위 코크스를 생산하는 시스템의 개략도이다;

도 5는 본 발명의 하나 이상의 실시태양들에 의한 초임계수 경질화 및 초임계 CO₂ 분리를 이용하여 고품위 코크스를 생산하는 시스템의 개략도이다;

도 6은 본 발명의 하나 이상의 실시태양들에 의한 초임계수 경질화 및 자연 열분해기를 이용하여 고품위 코크스를 생산하는 시스템의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 개시내용의 실시태양들은 초임계수를 활용하여 원유 잔사유 (105)로부터 고품위 코크스를 생산하는 시스템에 관한 것이다. 개시내용에 걸쳐 사용되는, “초임계”란 해당 임계압력 및 온도보다 높은 압력 및 온도에 있는 물질을 의미하고, 따라서 구분되는 상들이 존재하지 않고 물질은 기체 확산을 보이면서도 액체와 같이 물질을 용해시킬 수 있다. 물의 임계온도 및 압력보다 높은 온도 및 압력에서, 물과 수증기의 액상 및 기상 경계는 사라지고, 유체는 유체 및 기체 물질 모두의 특성을 가진다. 초임계수는 유기 용매와 같이 유기 화합물을 녹일 수 있고 가스화 같이 우수한 확산성을 가진다. 온도 및 압력을 조절하면 초임계수의 특성이 더욱 액체 또는 기체와 같이 되도록 연속적으로 "조절"할 수 있다. 초임계수는, 액상의 임계-이하의 물과 비교할 때, 밀도가 작고 극성이 약하여, 수중 수행될 수 있는 화학의 잠재적 범위를 크게 확장시킬 수 있다.

[0014] 이론에 구속되지 않고, 초임계수는 초임계 경계에 도달하면 다양한 예기치 못한 특성을 가진다. 초임계수는 유기 화합물에 대한 매우 높은 용해도를 가지고 기체와의 무한 혼화성을 가진다. 더욱이, 라디칼 종들은 케이지 효과 (즉, 하나 이상의 물 분자들이 라디칼 종들을 포위하고, 이어 라디칼 종들이 상호 작용하는 것을 억제하는 조건)를 통해 초임계수에 의해 안정화된다. 현재 실시태양들에서 라디칼 종들의 안정화는 라디칼 간 축합 억제에 조력하여 전체적으로 코크스 생산을 줄인다. 예를들면, 코크스 생산은 라디칼 간 축합의 결과일 수 있다. 소정의 실시태양들에서, 초임계수는 수증기 개질 반응 및 수성가스 이동 반응을 통해 수소 기체를 발생시키고, 이어 경질화 반응에서 가용된다.

[0015] 초임계수는 온도 및 압력의 초임계 경계에 도달하면 다양한 예기치 못한 특성을 가진다. 예로써, 초임계수의 밀도는 27 메가파스칼 (MPa) 및 450℃에서 밀리리터 당 0.123 그램 (g/mL). 대비하여, 압력이 떨어져 예를들면, 20 MPa 내지 450℃에서 과열 수증기가 생성되면, 수증기는 밀도가 단지 0.079 g/mL이다. 이론에 구속되지 않고, 탄화수소에 더욱 가까운 밀도를 가지는 유체가 더 양호한 용해 능력을 가질 수 있다. 추가로, 이러한 밀도에서,

탄화수소는 과열 수증기와 반응하여 증발되고 액상으로 혼합되어, 이후 증질분이 남고 이는 가열되어 코크스가 발생된다. 코크스 또는 코크스 전구체가 형성되며 라인들이 막히므로 제거되어야 한다. 따라서, 초임계수는 일부 응용에 있어서 수증기보다 우월하다.

[0016] 언급된 바와 같이, 본 개시내용의 실시태양들은 초임계수 활용을 통한 원유 잔사유 (105)로부터 고품위 코크스를 생산하는 시스템에 관한 것이다. 원유 잔사유는 상압 잔사유 (AR), 감압경질유분 (VGO), 또는 감압 잔사유 (VR)를 포함한다. 하나 이상의 실시태양들에서, 원유 잔사유 (105)는 증질 원유, 예컨대 중동산 증질 (Arab Heavy) 원유의 잔사유일 수 있다.

[0017] 원유 잔사유 (105)로서 다양한 조성물이 고려될 수 있다. 하나 이상의 실시태양들에서, 원유 잔사유 (105)는 원유의 상압 증류 또는 감압 증류에서 생산된다. 밀도 관점에서, 원유 잔사유 (105)는 27° API 미만, 또는 19° API 미만의 미국석유허회 (API) 비중 값을 가질 수 있다. 조성적으로, 원유 잔사유 (105)는 황 함량이 1.0 중량 % (wt%) 내지 7.0 wt%, 또는 3.0 wt% 내지 6.0 wt%이다. 또한, 원유 잔사유 (105)는 500 wt ppm 이하까지의 중금속 예컨대 니켈 및 바나듐을 함유한다. 하나 이상의 실시태양들에서, 원유 잔사유 (105)는 2 wt ppm 내지 80 wt ppm, 또는 6 wt ppm 내지 65 wt ppm의 니켈을 포함한다. 또한, 원유 잔사유 (105)는 10 wt ppm 내지 250 wt ppm, 또는 15 wt ppm 내지 200 wt ppm의 바나듐을 포함한다. 또한, 원유 잔사유 (105)는 3 wt% 내지 40 wt%, 또는 5 wt% 내지 30 wt%의 콘라트슨 탄소 잔사물 (CCR)을 포함한다. 다른 실시태양들에서, 원유 잔사유 (105)는 적어도 5 wt%의 C₇-아스팔텐 화합물을 포함한다.

[0018] 도 1-6의 실시태양들을 참고하면, 시스템 (100)에서 원유 잔사유 (105)가 용매 추출 유닛 (110)에 공급되어 적어도 부분적으로 원유 잔사유 (105)는 탈아스팔트 오일 (DAO)-함유 스트림 (114) 및 아스팔텐 함유-스트림 (112)으로 분리된다. 다양한 용매 추출 유닛이 고려될 수 있다. 하나의 실시태양에서, 용매 추출 유닛 (110)은 하나 이상의 탈아스팔트 유닛을 포함한다. 용매 추출 유닛 (110)에서 다양한 용매가 고려된다. 하나 이상의 실시태양들에서, 용매는 경질 파라핀, 예를들면, C₃-C₇ 파라핀에서 선택되는 하나 이상의 파라핀에서 선택된다.

[0019] DAO-함유 스트림 (114)은 아스팔텐 함유-스트림 (112)보다 더 높은 수소/탄소 (H/C) 비율 및 더 높은 산소 함량을 가지므로 DAO-함유 스트림 (114)에 더 높은 극성이 부여된다. 또한, DAO-함유 스트림 (114)에서 헤테로원자, 예컨대 황의 함량은 아스팔텐보다 적다. 일부 실시태양들에서, DAO-함유 스트림 (114)은 1.1 이상, 예컨대 1.2 이상, 1.4 이상, 1.6 이상, 또는 1.8 이상의 H/C 비율을 가질 수 있다. DAO-함유 스트림 (114)은 1.1 내지 2, 또는 1.2 내지 2, 또는 1.4 내지 2, 또는 1.5 내지 2, 또는 1.6 내지 2 또는 1.8 내지 2의 H/C 비율을 가질 수 있다. 임의의 특정 이론에 구속됨이 없이, DAO-함유 스트림 (114)의 높은 극성은 DAO-함유 스트림 (114)에서 수지 분획의 존재에 기인할 수 있다. 높은 극성으로 인하여 DAO-함유 스트림 (114)은 아스팔텐을 거부할 수 있지만 수지는 그렇지 않아, 열분해기를 위한 공급원료 생산용 시드로 이용할 수 있다.

[0020] 예를들면 제한되지는 않지만, DAO-함유 스트림 (114)은 5 wt% 미만의 황 화합물, 150 wt ppm 미만의 중금속 예컨대 니켈 및 바나듐, 10 wt% 미만의 CCR, 및 3 wt% 미만의 C₇-아스팔텐 화합물을 포함할 수 있다. 또 다른 실시태양에서, DAO-함유 스트림 (114)은 4 wt% 미만의 황 화합물, 50 wt ppm 미만의 중금속, 8 wt% 미만의 CCR, 및 2 wt% 미만의 C₇-아스팔텐 화합물을 포함할 수 있다. 또한, DAO-함유 스트림 (114)의 방향족 함량은 원유 잔사유 (105) 공급원료보다 적고 또한 아스팔텐 함유-스트림 (112) 보다 적다. 예를들면, DAO-함유 스트림 (114)의 방향족 함량은 30 wt% 미만 또는 25 wt% 미만이다. 임의의 특정 이론에 구속됨이 없이, 아스팔텐 중 방향족은 불순물, 예컨대 황 및 금속과 결합된다. 따라서, DAO-함유 스트림 (114)에서 낮은 방향족 함량은 아스팔텐 분리 및 DAO-함유 스트림 (114)에서 존재하는 불순물이 없다는 표시이다.

[0021] 도 1-6에 도시된 바와 같이, DAO-함유 스트림 (114)은 펌프 (116)에서 가압되어 가압 DAO-함유 스트림 (117)을 형성한다. 가압 DAO-함유 스트림 (117)의 압력은 적어도 22.1 MPa이고, 대략 물의 임계압력이다. 달리, 가압 DAO-함유 스트림 (117)의 압력은 22.1 MPa 내지 32 MPa, 또는 23 MPa 내지 30 MPa, 또는 24 MPa 내지 28 MPa이다. 일부 실시태양들에서, 압력은 25 MPa 내지 29 MPa, 26 MPa 내지 28 MPa, 25 MPa 내지 30 MPa, 26 MPa 내지 29 MPa, 또는 23 MPa 내지 28 MPa일 수 있다.

[0022] 다시 도 1-6을 참고하면, 가압 DAO-함유 스트림 (117)은 이어 하나 이상의 DAO 예열기 (120)에서 가열되어 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)을 형성한다. 하나의 실시태양에서, 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)은 전기된 바와 같이 압력이 물의 임계압력 보다 크고 온도는 75°C보다 높다. 달리, 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)의 온도는 10°C 내지 300°C, 또는 50°C 내지 250°C, 또는 75 내지 200°C, 또는 50°C 내지 150°C, 또는 50°C 내지 100°C, 또는 100°C 내지 200°C, 또는 150°C 내지 250°C, 또는 200°C 내지 300°C이다. 일부 실시태양들

에서, 온도는 75℃ 내지 225℃, 또는 100℃ 내지 250℃, 또는 125℃ 내지 175℃, 또는 140℃ 내지 160℃일 수 있다.

[0023] DAO 예열기 (120)의 실시태양들은 천연가스 연소식 가열기, 열교환기, 또는 전기 가열기를 포함한다. 일부 실시태양들에서, 가압 DAO-함유 스트림 (117)은 이중관 열교환기에서 가열된다.

[0024] 도 1-6에 도시된 바와 같이, 초임계수 스트림 (124)은 임의의 적합한 물 스트림 (115)에서 생성될 수 있다. 물 스트림 (115)은 임의의 물 공급원, 예를들면, 1 마이크로지멘스/센티미터 ($\mu\text{S}/\text{cm}$) 미만, 예컨대 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만 또는 0.1 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 미만의 전도도를 가지는 물 스트림일 수 있다. 예시적 물 스트림 (115)은 탈염수, 증류수, 보일러 급수 (BFW), 및 탈이온수를 포함한다. 적어도 하나의 실시태양에서, 물 스트림 (115)은 보일러 급수 스트림이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 물 스트림 (115)은 펌프 (118)에 의해 가압되어 가압수 스트림 (119)을 생성한다. 가압수 스트림 (119)의 압력은 적어도 22.1 MPa으로, 대략 물의 임계압력이다. 달리, 가압수 스트림 (119)의 압력은 22.1 MPa 내지 32 MPa, 또는 22.9 MPa 내지 31.1 MPa, 또는 23 MPa 내지 30 MPa, 또는 24 MPa 내지 28 MPa이다. 일부 실시태양들에서, 압력은 25 MPa 내지 29 MPa, 26 MPa 내지 28 MPa, 25 MPa 내지 30 MPa, 26 MPa 내지 29 MPa, 또는 23 MPa 내지 28 MPa일 수 있다.

[0025] 다시 도 1-6을 참고하면, 가압수 스트림 (119)은 이어 물 예열기 (122)에서 가열되어 초임계수 스트림 (124)을 형성한다. 초임계수 스트림 (124)의 온도는 대략 물의 임계온도인 약 374℃보다 높다. 달리, 초임계수 스트림 (124)의 온도는 374℃ 내지 600℃, 또는 400℃ 내지 550℃, 또는 400℃ 내지 500℃, 또는 400℃ 내지 450℃, 또는 450℃ 내지 500℃이다. 초임계 반응기 시스템의 기계 부품이 600℃ 이상의 온도에서 영향을 받으므로 일부 실시태양들에서, 초임계수 스트림 (124)의 최대 온도는 600℃이다.

[0026] DAO 예열기 (120)와 유사하게, 적합한 물 예열기 (122)는 천연가스 연소식 가열기, 열교환기, 및 전기 가열기를 포함할 수 있다. 물 예열기 (122)는 DAO 예열기 (120)와 별개로 독립된 유닛일 수 있다.

[0027] 다시 도 1-6을 참고하면, 초임계수 스트림 (124)은 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)과 혼합기 (130)에서 혼합되어 배합 피드 스트림 (132)을 형성한다. 피드 혼합기 (130)는 초임계수 스트림 (124) 및 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)을 혼합할 수 있는 임의 유형의 혼합 장치일 수 있다. 하나의 실시태양에서, 피드 혼합기 (130)는 혼합 배관, 초음파 혼합기, 소형 연속 교반 탱크 반응기 (CSTR), 균질기, 또는 임의의 다른 적합한 혼합기일 수 있다. 피드 혼합기 (130)에 공급되는 초임계수 스트림 (124) 및 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)의 체적 유량 비율은 변경될 수 있다. 하나의 실시태양에서, 체적 유량 비율은 표준상태 온도 및 압력 (SATP)에서 10:1 내지 1:1, 또는 10:1 내지 1:10, 또는 5:1 내지 1:1, 또는 4:1 내지 1:1일 수 있다.

[0028] 도 1을 참고하면, 배합 피드 스트림 (132)은 물의 임계온도 보다 높은 온도 및 물의 임계압력 보다 큰 압력에서 작동되어 경질화 생성물 및 슬러리 혼합물을 포함하는 하나 이상의 경질화 반응기 출력 스트림 (142)을 생성하는 하나 이상의 경질화 반응기 (140)를 포함하는 시스템 (100)으로 전달되고, 슬러리 혼합물은 황 및 하나 이상의 추가 금속을 포함한다. 도면의 다양한 실시태양들에 표시되는 바와 같이 하나의 또는 다중 경질화 반응기들을 포함하는 경질화 반응기 시스템은, 외부-공급 수소 기체 없이 및 촉매 없이 경질화 반응을 위한 반응 매질로서 초임계수를 활용한다. 소정의 선택적 실시태양들에서, 초임계수는 수증기 개질 반응 및 수성가스 이동 반응을 통해 수소 기체를 발생시키고, 이어 이것은 경질화 반응에서 사용된다. 도 1의 실시태양에서, 경질화 반응기 (140)는 경질화 반응기 출력 스트림 (142)을 생성하되, 이는 경질화 생성물 및 슬러리 혼합물 모두를 포함한다.

[0029] 언급된 바와 같이, 경질화 반응기 (140)는 초임계 온도 및 압력에서 작동된다. 하나 이상의 실시태양들에서, 반응기의 내벽에서 측정될 때 경질화 반응기 (140)는 450℃ 내지 550℃, 또는 470℃ 내지 530℃의 온도를 가질 수 있다. 반응기에서 유체 온도는 380℃ 내지 450℃ 또는 400℃ 내지 430℃이다. 경질화 반응기 (140)는 등온 또는 비등온 반응기일 수 있다. 반응기는 관형 수직 반응기, 관형 수평 반응기, 용기형 반응기, 내부 혼합 장치, 예컨대 교반기를 가지는 탱크형 반응기, 또는 임의의 이들 반응기의 조합일 수 있다. 또한, 추가 부품, 예컨대 교반 막대 또는 교반 장치 또한 경질화 반응기 (140)에 포함될 수 있다.

[0030] 상기되고 도 1, 2, 4, 및 6의 실시태양에 도시된 바와 같이, 경질화 반응기 시스템은 하나의 경질화 반응기 (140)를 포함할 수 있다. 배합 피드 스트림 (132)은 경질화 반응기 (140)의 입구 포트를 통해 공급된다. 도 1에 표시되는 경질화 반응기 (140)는 하향류 반응기로서 입구 포트는 경질화 반응기 (140)의 최상부 근처에 배치되고 출구 포트는 제1 경질화 반응기 (140A)의 바닥 근처에 배치된다. 달리, 경질화 반응기 (140)가 상향류 반응기일 수 있고 이때 입구 포트는 반응기의 바닥 근처에 배치된다. 화살표 (141)로 표시된 바와 같이, 하향류 반응기는 반응물이 반응기를 통해 하향 이동하면서 경질화 반응이 일어나는 반응기이다. 반대로, 상향류 반응기는

반응물이 반응기를 통해 상향 이동되면서 석유 경질화 반응이 일어나는 반응기이다.

- [0031] 경질화 반응기(들) (140)은 식 L/D 로 정의되는 치수를 가질 수 있고, 식 중 L 은 경질화 반응기 (140)의 길이이고 D 는 경질화 반응기 (140)의 직경이다. 하나 이상의 실시태양들에서, L/D 값은 2.5 내지 300, 또는 20 내지 100이다. 이론에 구속되지 않고, 반응기 치수는 반응기들 내에서 체류 시간에 영향을 준다. 전기된 바와 같이, 이러한 증가된 체류 시간은 자유-라디칼 반응을 증가시켜 코크스 형성을 높인다. 하나 이상의 실시태양들에서, 경질화 반응기(들) (140)의 L/D 값은 유체의 공탑 속도가 0.5 미터(m)/분(min)을 초과하여 달성하기에 충분하거나, 또는 L/D 값은 유체의 공탑 속도가 1 m/min 내지 25 m/min를 달성하기에 충분하거나, 또는 L/D 값은 유체의 공탑 속도가 1 m/min 내지 5 m/min를 달성하기에 충분할 수 있다. 유체 흐름은 약 5000보다 큰 레이놀즈 수로 정의된다.
- [0032] 도 3 및 5의 실시태양들에 도시된 바와 같이, 경질화 반응기 시스템은 2개의 경질화 반응기들을 포함한다: 제1 경질화 반응기 (140A) 및 제2 경질화 반응기 (140B). 전기된 바와 같이, 제1 경질화 반응기 (140A) 및 제2 경질화 반응기 (140B)는 상향류 또는 하향류 경질화 반응기일 수 있다. 도 3에 도시된 바와 같이, 제1 경질화 반응기 (140A) 및 제2 경질화 반응기 (140B)는 하향류 화살표 (141)로 표기된 바와 같이 모두 하향류 반응기이다. 도 5의 실시태양은 하향류 반응기인 제1 경질화 반응기 (140A), 및 상향류 화살표 (143)으로 표시된 바와 같이 상향류 반응기인 제2 경질화 반응기 (140B)를 보인다. 이론에 구속되지 않고, 추가 경질화 반응기를 포함하면 제1 경질화 반응기 (140A)에서 체류 시간이 연장되고 제2 경질화 반응기 (140B)는 반응기들 내에서 코크스 형성을 높일 수 있다. 단일 또는 다중 경질화 반응기들을 사용하든, 경질화 반응기 내에서 체류 시간은 10 초 내지 60 분 (min), 또는 1 min 내지 30 분일 수 있다. 체류 시간은, 일부 실시태양들에서, 2 내지 30 분, 또는 2 내지 20 분, 또는 5 내지 25 분, 또는 5 내지 10 분일 수 있다.
- [0033] 도 3 및 5의 실시태양들을 참고하면, 제2 경질화 반응기 (140B)은 제1 경질화 반응기 (140A)의 체적 보다 큰, 보다 작은, 또는 같은 체적을 가질 수 있다. 하나 이상의 실시태양들에서, 제2 경질화 반응기 (140B) 체적에 대한 제1 경질화 반응기 (140A) 체적의 비율은 0.1:1 내지 1:1, 또는 0.5:1 내지 1:1이다. 제1 경질화 반응기 (140A) 체적 및 제2 경질화 반응기 (140B) 체적은 바람직한 응용을 기반으로 조정될 수 있다. 예로써, 임의의 특정 이론에 구속됨이 없이, 제2 경질화 반응기 (140B) 보다 큰 체적을 가지는 제1 경질화 반응기 (140A)로 인하여 제1 경질화 반응기 (140A)에서 더 긴 체류 시간 및 더 낮은 온도가 가능하고, 따라서 제1 경질화 반응기 (140A)에서 더 온화한 경질화 공정이 가능하다. 더 짧은 체류 시간 및 더 높은 온도를 가지는 제2 경질화 반응기 (140B)로 인하여 더욱 심도 있는 경질화가 가능하고 (예컨대 15° 이하의 API를 가지는) 더 높은 밀도 및 물과의 낮은 혼화성을 가지는 DAO-함유 스트림 (114)을 생산할 수 있다. 달리, 제2 경질화 반응기 (140B) 보다 적은 체적의 제1 경질화 반응기 (140A)는 제2 경질화 반응기 (140B)에서 더 크고, 더 차가운 공정과 함께 제1 경질화 반응기 (140A)에서 더 작고, 더 뜨거운 온도 혼합 공정을 창출하여 DAO-함유 스트림 (114)을 정제한다. 이러한 공정은 (예컨대 API가 15° 이상인)더 낮은 밀도의 DAO-함유 스트림 (114)을 생성한다.
- [0034] 도 1 및 4-6에 도시된 바와 같이, 경질화 반응기들 (140, 140A, 또는 140B)은 하나의 입구 포트 및 하나의 출구 포트를 가질 수 있다. 그러나, 도 2의 단일 경질화 반응기 실시태양에서, 경질화 반응기 (140)는 하향류 반응기이되, 상부 입구 포트, 하부 출구 포트, 및 상부 입구 포트 및 하부 출구 포트 사이에 배치되는 중간 출구 포트를 포함한다. 도 2에 도시된 바와 같이, 경질화 반응기 (140)는 슬러리 혼합물 (145)을 바닥 포트에서 유출시키고, 기체-액체-오일 스트림인 경질화 생성물 스트림 (146)은 경질화 반응기 (140)의 중간 포트에서 유출된다. 유사하게, 도 3의 2개의 경질화 반응기 시스템에서, 제2 경질화 반응기 (140B)는 하향류 반응기이되, 상부 입구 포트, 하부 출구 포트, 및 상부 입구 포트 및 하부 출구 포트 사이에 배치되는 중간 출구 포트를 포함한다. 제2 경질화 반응기 (140B)는 슬러리 혼합물 (148)을 바닥 포트에서 전달시키고, 기체-액상유-물 스트림인 경질화 생성물 스트림 (147)은 제2 경질화 반응기 (140B)의 중간 포트에서 전달된다.
- [0035] 하기된 바와 같이 경질화 반응기 또는 하류 분리기에서 슬러리 혼합물이 경질화 생성물과 분리되는 것과 무관하게, 슬러리 혼합물은, 전형적으로 1 wt% 미만의 소량으로 존재하는 물 및 기체를 제외한 후 다음과 같은 조성물을 포함한다. 예를들면 제한되지는 않지만, 슬러리 혼합물 (148)은 3 wt% 미만의 황 화합물, 150 wt ppm 미만의 중금속 예컨대 니켈 및 바나듐, 및 적어도 30 wt%의 방향족 함량을 포함할 수 있다. 도 3을 참고하면, 예를들면, 슬러리 혼합물 (148)은 기체-액체-오일 경질화 생성물 스트림 (147)보다 더 적은 황 함량, 및 경질화 생성물 스트림 (147)보다 더 적은 H/C 비율을 가질 수 있다. 예를들면, 슬러리 혼합물은 1.0 미만, 또는 0.8 미만의 H/C 비율을 가질 수 있다. 더욱 비교하자면, 기체-액체-오일 스트림 (147)은 슬러리 혼합물 (148)보다 더 적은 방향족 함량을 가진다. 이러한 더 높은 방향족 함량으로 인하여, 슬러리 혼합물 (148)은 하기된 바와 같이 소성로 (210)에 의해 용이하게 코크스로 전환된다. 상세 조성과 더불어, 슬러리 혼합물 (148)은 350°C 미만의

용점을 가지고, 따라서 슬러리 혼합물은 초임계수에서 용융 상에 있다는 것에 주목하여야 한다.

[0036] 다시 도 1을 참고하면, 경질화 반응기의 출력 스트림 (142)은 이어 소성로 (210)에 공급된다. 회전식 소성로 (rotary kiln)와 같이 적합한 다양한 소성로 유닛이 고려된다. 소성로 (210)에서, 출력 스트림 (142)은 700℃ 내지 1900℃에서 소성되어 고품위 코크스를 포함하는 고품위 코크스 생성물 스트림 (214)을 생산하고 이는 소성로 (210)의 바닥 포트에서 이송된다. 소성 단계는 불활성 분위기, 예를들면, 질소, 아르곤, 또는 헬륨을 포함하는 분위기에서 진행될 수 있다. 일부 실시태양들에서, 소성로 (210)는 1000℃ 내지 1300℃에서 작동된다. 일부 실시태양들에서, 소성로 (210)는 1000℃ 내지 1200℃, 또는 800℃ 내지 1300℃, 또는 1000℃ 내지 1900℃에서 작동된다. 추가로, 기체-액상유 스트림인 소성된 경질화 생성물 (212)은, 소성로 (210)의 최상부 포트를 통해 이동된다. 고품위 코크스 생성물 스트림 (214)은 표 1에 나열된 조성을 가질 수 있다.

[0037] 도 2, 및 4-6의 실시태양을 참고하면, 소성로 (210)의 상류에서 추가 반응 단계가 실행될 수 있다. 도 2를 참고하면, 경질화 반응기 (140)에서 유출되는 슬러리 혼합물 (145)은 소성로 (210)로 전달되기 전에 냉각, 감압, 탈기 및 탈수될 수 있다. 상세하게는 도 2에 도시된 바와 같이, 슬러리 혼합물 (145)은 냉각기 유닛 (360)을 통과하여 200℃ 미만의 냉각된 슬러리 혼합물 (362)을 생성한다. 냉각된 슬러리 혼합물 (362)은 이어 감압 유닛, 예를들면, 밸브 (370)에 의해 감압되어 압력이 0.05 MPa 내지 2.2 MPa인 냉각, 감압 슬러리 혼합물 (372)을 생성한다. 냉각, 감압 슬러리 혼합물 (372)은 이어 기체-액체 분리기 (380)를 거쳐 냉각, 감압 슬러리 혼합물 (372)은, 기체-액체 분리기 (380)의 최상부에서 나오는 기상 스트림 (382), 및 액상 슬러리 스트림 (384)로 분리된다. 액상 슬러리 스트림 (384)은 이어 원심분리기 (390)에 공급되어 물 (392)이 제거되어 건식 슬러리 혼합물 (394)이 생성되고, 이어 소성로 (210)로 공급된다. 건식 슬러리 혼합물 (394)은 코크스 전구체를 포함한다. 건식 슬러리 혼합물 (394)에서 코크스 전구체 함량은 반응기 작동 조건 예컨대 온도 및 체류 시간에 따라 달라진다. 연속 공정 조작에서, 함량은 슬러리 혼합물 (391)의 5 wt% 미만, 또는 1 wt% 미만으로 유지될 수 있다.

[0038] 유사하게 도 4에 도시된 바와 같이, 출력 스트림 (142)은 냉각 유닛 (150) (예를들면, 열교환기)에서 냉각되어 냉각 출력 스트림 (152)이 생성된다. 냉각 출력 스트림 (152)은 약 200℃ 미만으로 냉각된다. 냉각 출력 스트림 (152)은 이어 소성로 (210) 상류의 아임계 분리기 (260)로 이송된다. 아임계 분리기 (260)는 임의의 적합한 2-상 분리기 용기를 포함한다. 하나의 실시태양에서, 아임계 분리기 (260)는 연속 교반 탱크 반응기이고, 경질화 생성물 스트림 (262)은 아임계 분리기 (260)의 최상부에서 나오고 슬러리 혼합물 스트림 (261)은 아임계 분리기 (260)의 바닥에서 나온다. 다양한 작동 파라미터들이 아임계 분리기 (260)에서 고려될 수 있다. 하나 이상의 실시태양들에서, 온도는 100℃ 내지 350℃이다. 압력은 특정 분리기 온도에서 수증기 압력보다 더 높게 유지되어 물 증발이 방지된다. 아임계 분리기 (260)에서 체류 시간은, 예를들면, 1 min 내지 120 분, 또는 30 분 내지 60 분으로 가변적이다. 체류 시간은, 일부 실시태양들에서, 60 내지 120 분, 또는 90 내지 120 분, 또는 30 내지 60 분, 또는 30 내지 90 분일 수 있다. 일부 실시태양들에서, 체류 시간은 2 내지 30 분, 또는 2 내지 20 분, 또는 5 내지 25 분, 또는 5 내지 10 분일 수 있다.

[0039] 도 4를 다시 참고하면, 슬러리 혼합물 스트림 (261)은 감압 장치 (163), 예를들면, 밸브에서 감압되어, 감압 슬러리 혼합물 (164)이 생성된다. 하나 이상의 실시태양들에서, 감압 슬러리 혼합물 (164)은 압력이 0.05 MPa 내지 2.2 MPa이다. 또한 도 4에 도시된 바와 같이, 감압 슬러리 혼합물 (164)은 소성로 (210) 상류의 원심분리기 (200)에서 건조되고, 여기에서 감압 슬러리 혼합물 (164)에서 물 스트림 (202)에 제거되어 건식 슬러리 혼합물 (204)을 생성되고, 이어 소성로 (210)로 전달된다. 도시되지는 않지만, 건식 슬러리 혼합물 (204)은 부 (minor) 단계들 예컨대 소성로에 공급되기 전에 CO₂ 분리를 위한 분리를 거칠 수 있다.

[0040] 도 5에 표시되는 대안의 실시태양을 참고하면, 경질화 기체-액체-오일 및 슬러리 혼합물을 포함하는 경질화 반응기 시스템의 출력 스트림 (142)은, 소성로 (210) 상류의 초임계 CO₂ 추출기 (220)에 공급될 수 있다. 도시된 바와 같이, 초임계 CO₂ 추출기 (220)는 제2 경질화 반응기 (140B)의 출력 스트림 (144)을 분리하되, 경질화 기체-액체-오일 스트림 (222)은 초임계 CO₂ 추출기 (220)의 최상부에서 나오고 슬러리 혼합물 (224)은 초임계 CO₂ 추출기 (220)의 바닥에서 나온다. 슬러리 혼합물 (224)은 이어 소성로 (210)로 이송되어 고품위 코크스 생성물 스트림 (214)이 생산된다.

[0041] 도 6에 도시된 바와 같이 또 다른 실시태양에서, 지연 열분해기 (coker, 240)는 소성로 (210) 상류에 배치된다. 도시된 바와 같이, 지연 열분해기 (240)는 경질화 반응기 (140)의 출력 스트림 (142)을 지연 열분해기 (240)의 최상부에서 나오는 경질화 기체-액체-오일 스트림 (242)로 분리하되, 슬러리 혼합물 (244)은 지연 열분해기 (240)의 바닥에서 나온다.

- [0042] 고품위 코크스 생성물 스트림 (214)의 생산 외에도, 초입계 경질화 공정에 의해 생성되는 기체-액상유-물 스트림인 경질화 생성물에 대하여 추가 분리 조작들이 더욱 구현될 수 있다. 도 2를 참고하면, 경질화 생성물 스트림 (146)은 냉각기 (160)에서 냉각되어 200℃ 미만의 냉각 경질화 생성물 (162)을 생성한다. 다양한 냉각 장치가 냉각기 (160)로, 예컨대 열교환기가 고려될 수 있다. 다음, 냉각 경질화 생성물 (162)의 압력을 낮추어 압력이 0.05 MPa 내지 2.2 MPa인 감압, 냉각 경질화 생성물 (172)을 생성한다. 감압은 많은 장치, 예를들면, 도 2에 도시된 바와 같이 밸브 (170)에 의해 달성될 수 있다.
- [0043] 감압, 냉각 경질화 생성물 (172)은 이어 기체-액체 분리기 (180)에 공급되어 감압, 냉각 경질화 생성물 (172)은 기체-액체 분리기 (180)의 최상부에서 나오는 기상 스트림 (182), 및 액상 스트림 (184)으로 분리된다. 액상 스트림 (184)은 물, 단쇄 방향족, 및 파라핀을 포함한다. 다양한 기체-액체 분리기, 예를들면, 플래쉬 드럼이 고려될 수 있다.
- [0044] 액상 스트림 (184)은 이어 유수 분리기 (190)에 공급되어 액상 스트림 (184)은 함수 스트림 (192) 및 함유 스트림 (194)로 분리되고, 함유 스트림 (194)은 파라핀 및 단쇄 방향족을 포함한다. 다양한 오일-액체 분리기, 예를들면, 원심 오일-가스 분리기가 고려될 수 있다.
- [0045] 실시예
- [0046] 하기 실험적 예시는 도 4에 표시되는 시스템을 활용하는 모의 실험으로, 스트림 특성 및 스트림 조성은 아래 표에 나열된다. 도 4를 참고하면, 표 2는 아스팔텐 분리기, 용매 추출 유닛 (110)에 공급되는 원유 잔사유 (105) 관련 데이터를 포함한다.

표 2

상압 원유 잔사유 - 스트림 (105)		
공급율	100	시간 당 킬로그램 (kg/hr)
API 비중	3.5	° API
황	5.4	wt %
니켈	42	wt ppm
바나듐	134	wt ppm
CCR	24	wt %
C ₇ -아스팔텐	10	wt %

- [0047]
- [0048] 이하 표 3은 아스팔텐 분리기, 용매 추출 유닛 (110)에서 나오는 DAO-함유 스트림 (114)에 대한 스트림 특성 및 스트림 조성을 포함한다. 이 경우, ASP 분리기는 황 및 금속 함량을 줄이기 위하여 약 71 wt% DAO-함유 분획을 생산하도록 작동된다. 다른 예시에서, 약 95%의 금속 함량 (Ni+V)이 제거되도록 DAO 수율은 40 wt% 근처로 설정된다. 따라서, ASP 분리기는 매우 온화한 조건에서 작동되고, 아스팔텐의 거부는 더 적다.

표 3

DAO-함유 스트림 - 스트림 (114)		
유량	71	kg/hr
API 비중	6.3	° API
황	3	wt %
니켈	7	wt ppm
바나듐	16	wt ppm
CCR	6	wt %
C ₇ -아스팔텐	1	wt %

[0049]

[0050] 도 4를 참고하면, 물 스트림 (115)은 0.2 kg/hr 유량으로 27 MPa까지 압송되고 이어 400℃로 예열되어 초임계수 스트림 (124)을 형성한다. DAO-함유 스트림 (114)은 0.1 kg/hr 유량으로 27 MPa까지 압송되고 이어 120℃로 예열되어 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)을 만든다. 도 4에 도시된 바와 같이, 초임계수 스트림 (124) 및 가압, 가열 DAO-함유 스트림 (126)은 간단한 티 배관 (tee fitting) 혼합기 (130)에 의해 배합되어 배합 피드 스트림 (132)을 얻는다. 배합 피드 스트림 (132)은 160 밀리리터 (mL) 내부 체적을 가지는 하향류 경질화 반응기 (140)로 공급된다. 내부 스트림 온도 및 반응기 내벽 온도는 온도계로 측정된다. 경질화 반응기 (140)를 둘러싸는 가열기는 반응기 벽 온도를 460℃로 유지한다. 반응기 내부 스트림 온도는 430℃이다. 경질화 반응기 출력 스트림 (142)은 이중관형 열교환기 냉각 유닛 (150)에 의해 200℃로 냉각되되, 수돗물을 냉각수로 사용한다. 냉각 출력 스트림 (152)은 500 ml 내부 체적을 가지는 CSTR 타입 용기 아임계 분리기 (260)를 통과한다. CSTR 온도는 가열기 및 냉각 코일에 의해 180℃로 조정된다. CSTR 아임계 분리기 (260)는 CSTR 아임계 분리기 (260) 바닥으로부터 밸브 (163)를 통해 슬러리 혼합물 스트림 (261)을 방출한다.

[0051] CSTR 아임계 분리기 (260)의 최상부에서 방출되는 경질화 생성물 스트림 (262)은 압력 조절 밸브 (170)에 의해 상압으로 감압된다. 이러한 경질화 생성물 스트림 (262)의 액상유 특성은 하기 표 4에 제공된다. 밸브로부터의 유출물은 기체-액체 분리기 (180) 및 유수 분리기 (190)에 의해 기체, 액상유, 및 물로 분리된다.

표 4

경질화 생성물 스트림 (262)		
유량	0.08	kg/hr
API 비중	16	° API
황	2.5	wt%
니켈	<1	wt ppm
바나듐	<1	wt ppm
CCR	1	wt%
C ₇ -아스팔텐	<0.1	wt%

[0052]

[0053] 다시 도 4를 참고하면, 감압 슬러리 혼합물 (164)은 물 (약 50 wt%)을 함유하고, 물은 원심분리기 (200)에서 제거되어 건식 슬러리 혼합물 (204)이 생성된다. 건식 슬러리 혼합물 (204)은 약 20 wt%의 DAO를 포함한다. 이러한 건식 슬러리 혼합물 (204)의 특성은 아래 표 5에 제공된다.

표 5

건식 슬러리 혼합물 (204)		
유량	0.02	kg/hr
황	2.1	wt%
니켈	6	wt ppm
바나듐	10	wt ppm

[0054]

[0055]

건식 슬러리 혼합물 (204)은 소성로 (210)를 통과하며 유동 질소 하에서 1,100℃에서 소성되어 고품위 코크스 생성물 스트림 (214)을 포함하는 스트림을 얻는다. 이러한 고품위 코크스 생성물 스트림 (214)의 특성은 아래 표 6에 제공된다.

표 6

고품위 코크스 - 스트림 (214)		
황	1.8	wt%
니켈	8	wt ppm
바나듐	12	wt ppm

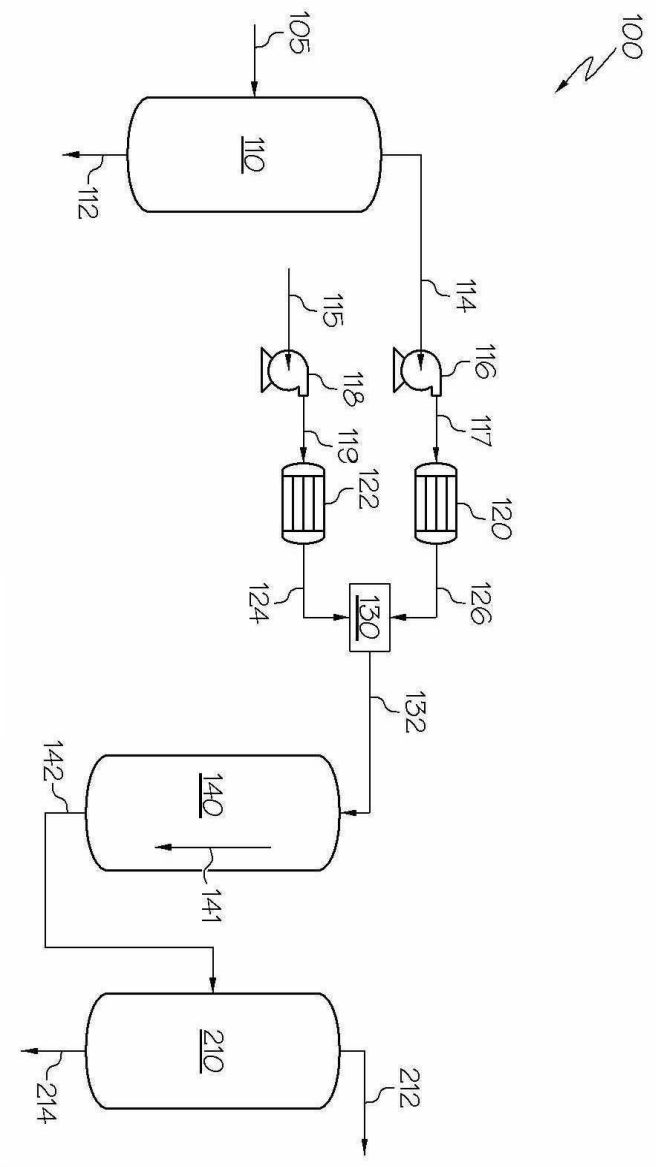
[0056]

[0057]

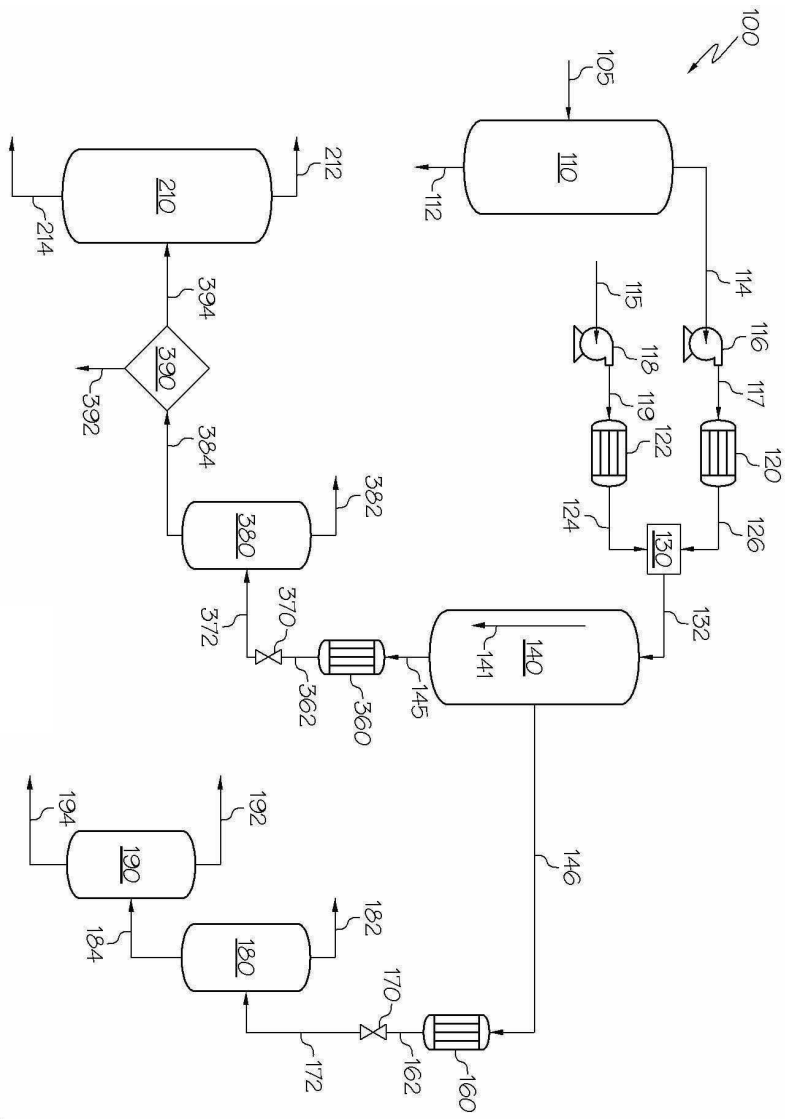
본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 설명된 실시태양들에 대하여 다양한 변형 및 변경이 가능하다는 것은 당업자에게 명백하다. 따라서 이러한 변형 및 변경이 첨부된 청구범위 및 이의 균등 범위에 있다면 명세서는 설명된 다양한 실시태양들에 대한 변형 및 변형을 포함할 의도이다.

도면

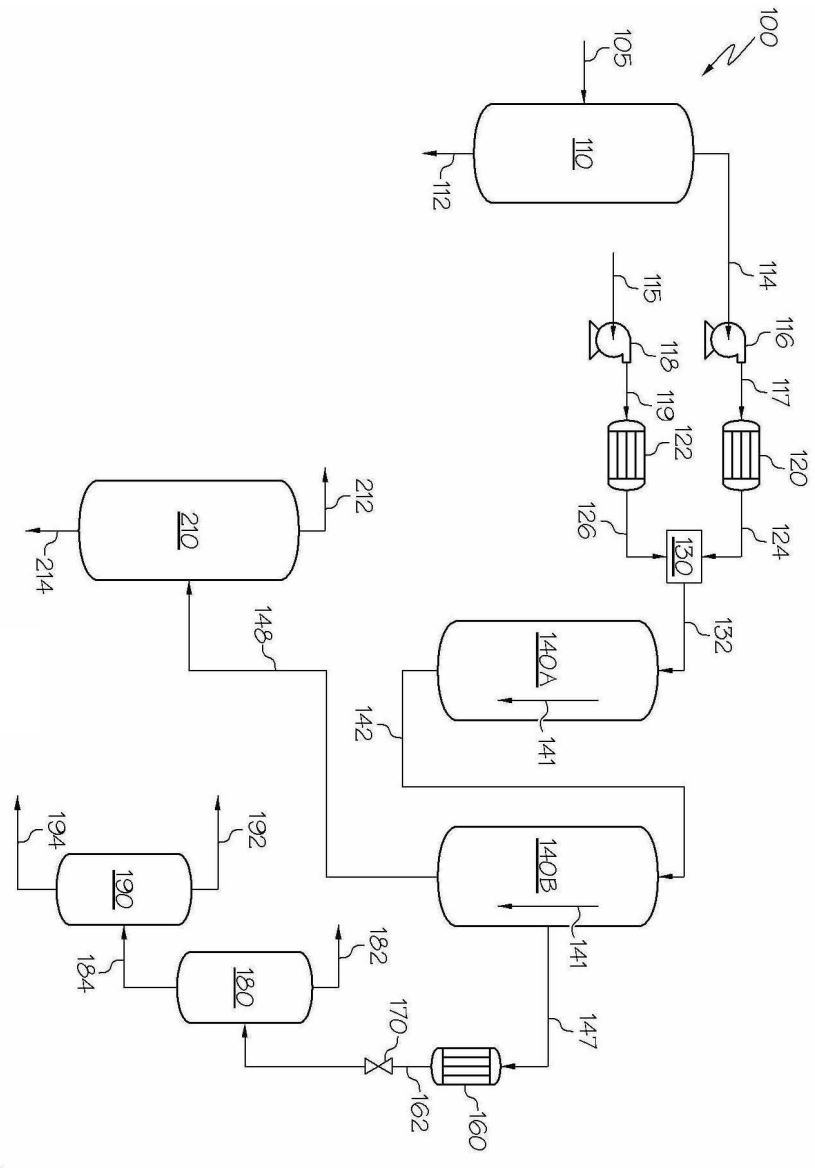
도면1



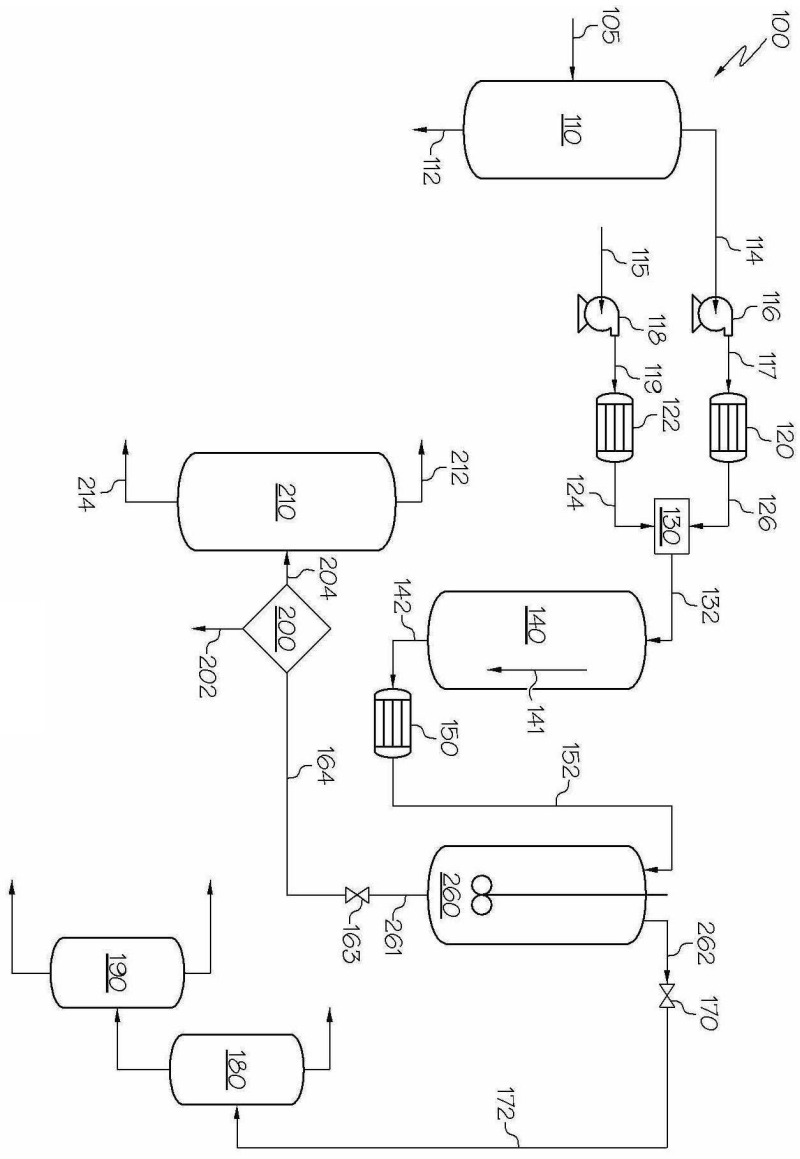
도면2



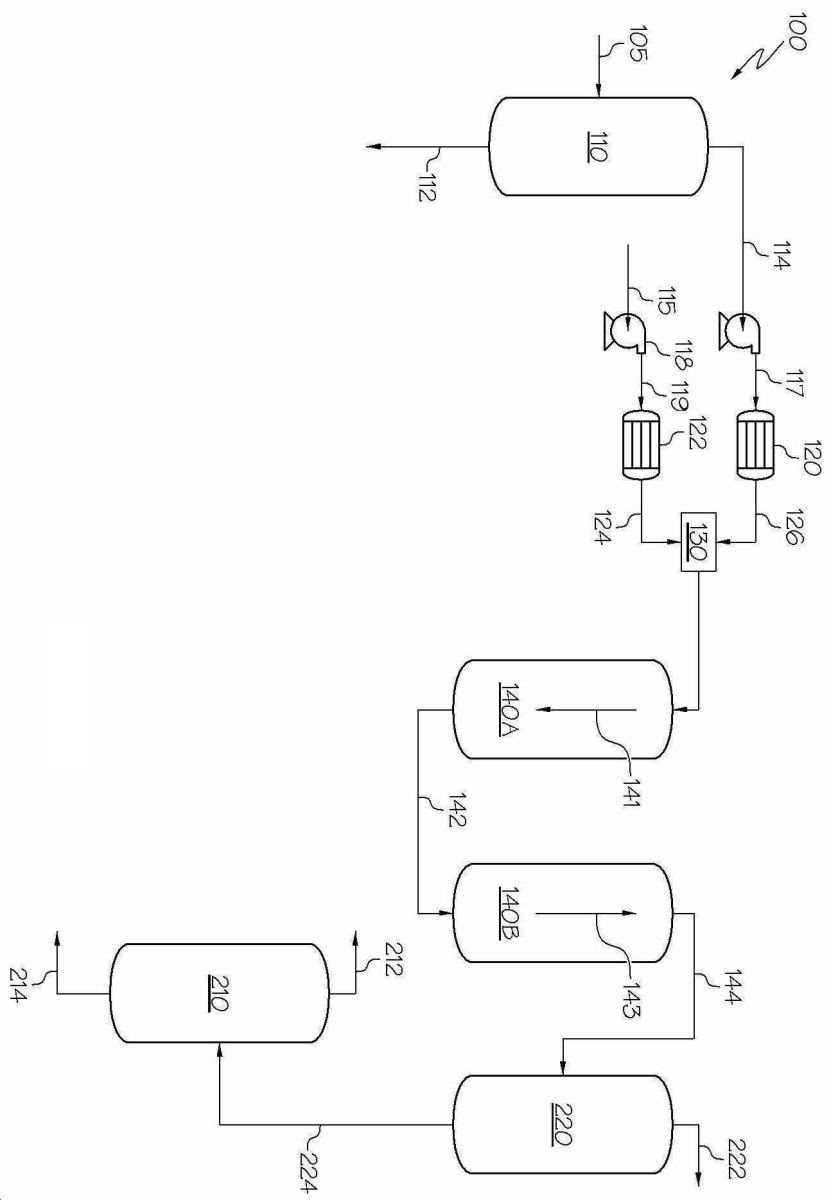
도면3



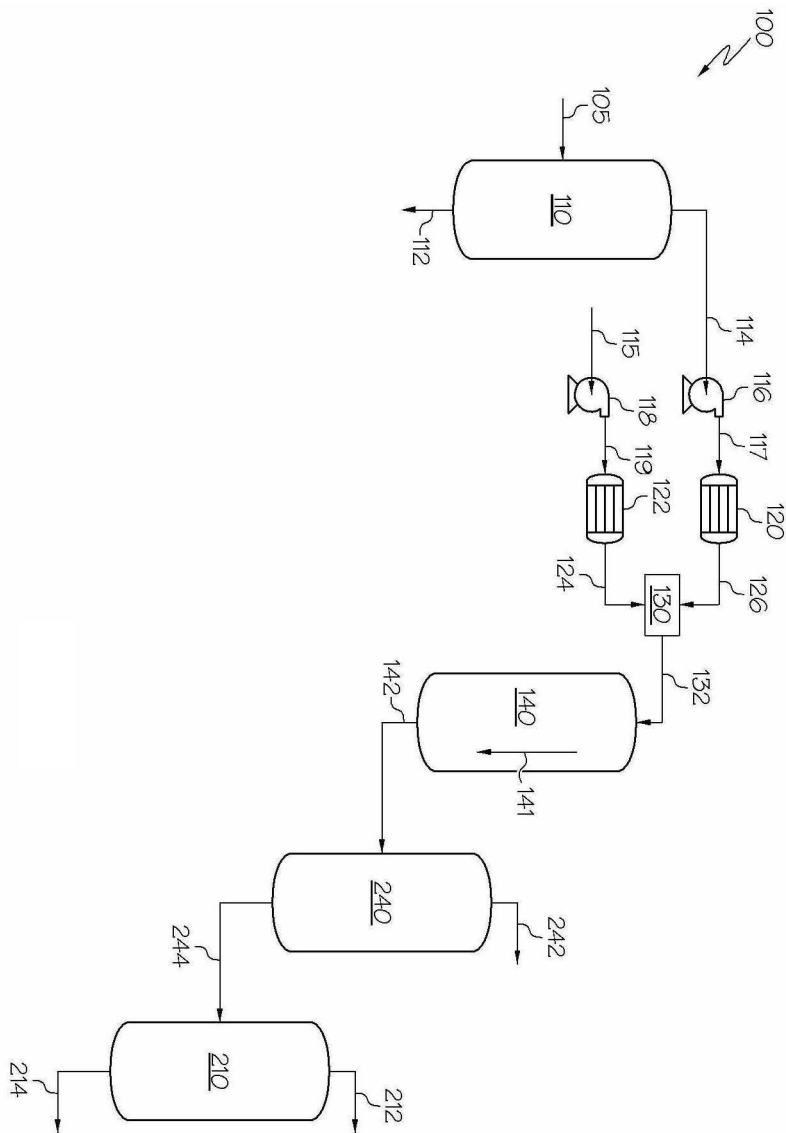
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 발명(고안)의 설명

【보정세부항목】 식별번호 0041

【변경전】

도 6에 도시된 바와 같이 또 다른 실시태양에서, 지연 열분해기 (coker, 240)는 소성로 (210) 상류에 배치된다. 도시된 바와 같이, 지연 열분해기 (240)는 경질화 반응기 (140)의 출력 스트림 (142)을 지연 열분해기 (240)의 최상부에서 나오는 경질화 기체-액체-오일 스트림 (242)로 분리하되, 슬러리 혼합물 (224)은 지연 열분해기 (240)의 바닥에서 나온다.

【변경후】

도 6에 도시된 바와 같이 또 다른 실시태양에서, 지연 열분해기 (coker, 240)는 소성로 (210) 상류에 배치된다. 도시된 바와 같이, 지연 열분해기 (240)는 경질화 반응기 (140)의 출력 스트림 (142)을 지연 열분해기 (240)의 최상부에서 나오는 경질화 기체-액체-오일 스트림 (242)로 분리하되, 슬러리 혼합물 (244)은 지연 열분해기 (240)의 바닥에서 나온다.