



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년07월16일  
(11) 등록번호 10-1419977  
(24) 등록일자 2014년07월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 31/08 (2006.01) C10G 9/00 (2006.01)  
B01J 19/10 (2006.01) C10G 45/26 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2010-7014239  
(22) 출원일자(국제) 2008년11월24일  
심사청구일자 2013년08월26일  
(85) 번역문제출일자 2010년06월28일  
(65) 공개번호 10-2010-0107455  
(43) 공개일자 2010년10월05일  
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/084526  
(87) 국제공개번호 WO 2009/073440  
국제공개일자 2009년06월11일  
(30) 우선권주장  
60/990,641 2007년11월28일 미국(US)  
(뒷면에 계속)  
(56) 선행기술조사문헌  
US2623596 A  
US3989618 A  
US4448251 A  
US4483761 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  
알-샤레프, 알리  
사우디 아라비아, 알나시라-콰티프, 콰디 일리아  
스 스트리트  
(74) 대리인  
이경민, 강명구

전체 청구항 수 : 총 15 항

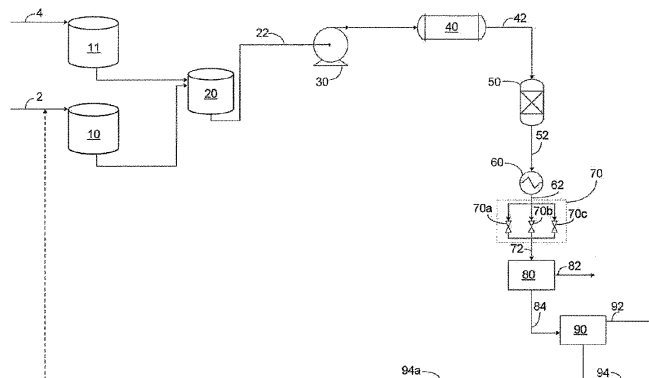
심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 고온 가압수 및 초음파를 발생하는 사전-혼합기에 의한 중유 업그레이드 공정

(57) 요약

낮은 황 함량, 낮은 질소 함량, 및 낮은 금속 불순물을 갖는, 탄화수소 공급재료로서의 사용을 위한 낮은 유동점의 고 가치 오일을 생성하기 위하여, 초음파 발생기를 사용하여 중유와 물 유체를 혼합하고 그 후 혼합물의 온도와 압력을 물의 임계점 근처 또는 임계점을 초과하는 값까지 증가시키는 단계에 의한 중유 업그레이드를 위한 공정.

대표도



(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)

---

## 특허청구의 범위

### 청구항 1

다음 단계:

중유와 물 공급재료를 혼합 영역 내에서 혼합시켜 중유/물 혼합물을 형성하는 단계, 여기서 상기 중유/물 혼합물의 온도는 150 ℃를 초과하지 않으며, 여기서 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함함;

상기 중유/물 혼합물에 상기 초음파 발생기에 의해 생성된 초음파를 가하여 서브마이크로멀전을 생성하는 단계, 여기서 상기 초음파는 10 내지 50 kHz 범위의 주파수에서 작동함;

상기 서브마이크로멀전을 고압 펌프를 사용하여 펌핑하여 예열 영역을 통과시키는 단계, 여기서 상기 고압 펌프는 상기 서브마이크로멀전의 압력을 물의 임계 압력 또는 그 이상인 표적 압력으로 증가시킴;

상기 서브마이크로멀전을 제1 표적 온도까지 가열하여 예열된 서브마이크로멀전을 생성하는 단계, 여기서 상기 제1 표적 온도는 150℃ 내지 350℃ 범위임;

상기 예열된 서브마이크로멀전을 반응 영역에 공급하는 단계;

상기 예열된 서브마이크로멀전을 상기 반응 영역 내에서 물의 임계 온도 또는 그 이상인 제2 표적 온도까지 가열하여 상기 예열된 서브마이크로멀전 내 탄화수소 중 적어도 일부가 분해를 겪어서 고온에 적응된-혼합물을 생성하는 단계, 여기서 상기 반응 영역은 내부부분을 갖는 주 반응기를 포함하며, 상기 주 반응기는 물의 임계 온도 및 임계 압력을 초과하는 온도 및 압력을 견디면서 작동가능하며, 상기 반응 영역에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 없음;

상기 고온에 적응된-혼합물을 상기 반응 영역으로부터 제거하고 상기 고온에 적응된-혼합물을 냉각시켜 냉각에 적응된-혼합물을 형성하는 단계; 및

상기 냉각에 적응된-혼합물을 분리시켜 업그레이드된 오일과 회수된 물을 생성하는 단계, 여기서 상기 업그레이드된 오일은 상기 중유와 비교하여 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질 중의 하나 이상의 양이 감소된 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 갖는 업그레이드된 중유임;

를 포함하는, 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 서브마이크로멀전은 외부에서 공급된 화학 유화제의 부재하에서 생성됨을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

### 청구항 3

청구항 1에 있어서, 상기 서브마이크로멀전은 1 마이크론(micron) 미만의 평균 직경을 갖는 오일 방울을 포함함을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

### 청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 회수된 물을 초임계 조건 하에서 산화시켜 처리된 물 스트림을 형성하는 단계; 및

상기 처리된 물 스트림과 상기 물 공급재료를 혼합시킴으로써 상기 처리된 물 스트림을 재순환시키는 단계;

를 추가로 포함함을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

### 청구항 5

청구항 1에 있어서, 상기 초음파 발생기로부터 생성된 상기 초음파의 주파수 범위는 20 내지 40 kHz임을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 6

청구항 1에 있어서, 상기 서브마이크로멀전은 10 내지 120분 범위의 상기 혼합 영역 내 체류시간을 가짐을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 7

다음 단계:

중유와 물 공급재료를 혼합 영역 내에서 혼합시켜 중유/물 혼합물을 형성하는 단계, 여기서 상기 중유/물 혼합물은 조금 상승된 온도에서 혼합되는데 상기 조금 상승된 온도는 150 °C를 초과하지 않으며, 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함함;

상기 혼합 영역 내에서 상기 중유/물 혼합물에 상기 초음파 발생기에 의해 생성된 초음파를 가하여 서브마이크로멀전을 생성하는 단계, 여기서 상기 초음파는 10 내지 50 kHz 범위의 주파수에서 작동하며, 상기 서브마이크로멀전은 외부에서 공급된 화학 유화제의 부재하에서 생성됨;

상기 서브마이크로멀전을 고압 펌핑 수단을 사용하여 예열 영역으로 펌핑하는 단계, 여기서 상기 고압 펌핑 수단은 상기 서브마이크로멀전의 압력을 물의 임계 압력을 초과하는 표적 압력으로 증가시킴;

상기 서브마이크로멀전을 상기 예열 영역 내에서 150°C 내지 350°C 범위인 제1 표적 온도까지 가열하여 예열된 서브마이크로멀전을 생성하는 단계;

상기 예열된 서브마이크로멀전을 반응 영역에 공급하는 단계;

상기 반응 영역 내의 온도를 물의 임계 온도 또는 그 이상인 제2 표적 온도까지 증가시켜 그 결과 상기 예열된 서브마이크로멀전의 탄화수소 중 적어도 일부가 분해를 겪어서, 고온에 적응된-혼합물을 생성하는 단계, 여기서 상기 반응 영역에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 없음;

상기 고온에 적응된-혼합물을 냉각 및 감압시켜 감압에 적응된-혼합물을 생성하는 단계;

상기 감압에 적응된-혼합물을 하나 이상의 액체-기체 분리기를 사용하여 기체 부분과 액체 부분으로 분리시키는 단계;

상기 액체 부분을 하나 이상의 오일-물 분리기를 사용하여 업그레이드된 오일과 회수된 물 스트림으로 분리시키는 단계;

상기 하나 이상의 오일-물 분리기로부터 회수된 업그레이드된 오일을 수집하는 단계, 여기서 상기 업그레이드된 오일은 상기 중유와 비교하여 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질 중의 하나 이상의 양이 감소된 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 갖는 업그레이드된 오일임;

상기 회수된 물을 초임계 조건 하에서 산화시켜 처리된 물 스트림을 형성하는 단계; 및

상기 처리된 물 스트림과 상기 물 공급재료를 혼합시킴으로써 상기 처리된 물 스트림을 재순환시키는 단계;

를 포함하는, 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 8

청구항 7에 있어서, 상기 서브마이크로멀전은 1 마이크론 미만의 평균 직경을 갖는 오일 방울을 포함함을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 9

청구항 7에 있어서, 상기 초음파 발생기로부터 생성된 상기 초음파의 주파수 범위는 20 내지 40 kHz임을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 10

청구항 7에 있어서, 상기 초음파 발생기는 막대형 초음파 발생기, 코인형 초음파 발생기, 및 이들의 조합으로 구성된 군으로부터 선택됨을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 11

청구항 7에 있어서, 상기 서브마이크로멀전은 10 내지 120분 범위의 상기 혼합 영역 내 체류시간을 가짐을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 12

다음 단계:

중유와 물 공급재료를 혼합 영역 내에서 혼합시켜 중유/물 혼합물을 형성하는 단계, 여기서 상기 중유/물 혼합물은 조금 상승된 온도에서 혼합되는데 상기 조금 상승된 온도는 150 °C를 초과하지 않음;

상기 중유/물 혼합물에 초음파 에너지를 가하는 단계;

물의 초임계 압력 또는 그 이상의 압력 하에서, 상기 중유/물 혼합물을 물의 초임계 온도 또는 그 이상인 온도까지 가열하여 상기 중유/물 혼합물 내 탄화수소의 적어도 일부가 분해를 겪는 단계;

상기 중유/물 혼합물을 냉각 및 감압시켜 감압에 적응된-혼합물을 생성하는 단계;

상기 감압에 적응된-혼합물을 하나 이상의 액체-기체 분리기를 사용하여 기체 부분과 액체 부분으로 분리시키는 단계;

상기 액체 부분을 하나 이상의 오일-물 분리기를 사용하여 업그레이드된 오일과 회수된 물 스트림으로 분리시키는 단계;

상기 하나 이상의 오일-물 분리기로부터 회수된 업그레이드된 오일을 수집하는 단계, 여기서 상기 업그레이드된 오일은 상기 중유와 비교하여 아스팔텐, 황, 질소 및 금속 함유 물질 중의 하나 이상의 양이 감소된 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 갖는 업그레이드된 오일임;

를 포함하는, 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하기 위한 방법.

## 청구항 13

다음:

조금 상승된 온도에서 중유와 물 공급재료를 혼합시켜 중유/물 혼합물을 생성하도록 작동 가능한 혼합 영역, 여기서 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함함;

상기 혼합 영역과 유체적으로 연결된(fluidly connected) 예열 영역, 여기서 상기 예열 영역은 상기 중유/물 혼합물을 최대 350°C의 온도까지 가열하도록 작동될 수 있음;

고압 펌핑 수단, 여기서 상기 고압 펌핑 수단은 상기 중유/물 혼합물의 압력을 최소한 물의 임계 압력까지 상승시키도록 작동될 수 있음; 및

내부 부분을 갖는 주 반응기를 포함하는 반응 영역, 여기서 상기 반응 영역은 상기 예열 영역과 유체-연결되며, 상기 주 반응기는 적어도 물의 임계 온도만큼 높은 온도를 견디면서 작동될 수 있으며, 상기 주 반응기는 물의 임계 압력을 초과하는 압력을 견디면서 작동될 수 있으며, 상기 반응 영역에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 없음;

을 포함하는, 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하기 위한 장치.

## 청구항 14

청구항 13에 있어서,

압력 조절 장치;

상기 압력 조절 장치와 유체-연결된 액체-기체 분리기, 여기서 상기 액체-기체 분리기는 액체 스트림과 기체 스트림을 생성하도록 작동될 수 있음; 및

상기 액체 스트림을 통하여 상기 액체-기체 분리기와 유체-연결된 물-오일 분리기, 여기서 상기 물-오일 분리기

는 회수된 물 스트림과 업그레이드된 탄화수소 스트림을 생성하도록 작동될 수 있음;  
을 추가로 포함함을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 장치.

#### 청구항 15

청구항 14에 있어서, 상기 회수된 물 스트림은 재순화되고 상기 물 공급재료와 혼합될 수 있으며, 상기 장치는 상기 회수된 물 스트림과 유체-연결된 산화 반응기를 추가로 포함하며, 상기 산화 반응기는 산화를 통하여 상기 회수된 물 스트림을 세정하도록 작동될 수 있음을 특징으로 하는, 중유를 업그레이드하기 위한 장치.

#### 청구항 16

삭제

#### 청구항 17

삭제

#### 청구항 18

삭제

#### 청구항 19

삭제

#### 청구항 20

삭제

### 명세서

### 기술분야

[0001]

#### 관련 출원

[0002]

본 특허 출원은 2008.11.28. 출원된 미국 가특허출원 60/990,648; 60/990,662; 60/990,658; 60/990,670; 및 60/990,641 에 대하여 우선권을 주장하며, 이들은 모두 참조문헌으로 수록된다.

[0003]

#### 발명의 기술 분야

[0004]

본 발명은 중유(heavy oil)와 초임계수 유체(supercritical water fluid)를 접촉시켜 중유를 업그레이드하는 공정에 관한 것이다. 특히, 초음파 발생기를 사용하여 물과 중유를 사전-혼합시킴으로써 열수 업그레이드 공정(hydrothermal upgrading process)이 가속화된다. 더욱이, 공정은 외부로부터의 수소 공급 없이 수행되어 탄화수소 공급재료(feedstock)로서의 사용을 위한 낮은 황 함량, 낮은 질소 함량, 및 낮은 금속성 불순물을 갖는 고등급 원료를 생성한다.

### 배경 기술

[0005]

#### 발명의 배경

[0006]

석유 제품의 대한 세계적인 수요가 최근 수년 동안 급격하게 증가하여, 많은 공지된 고 등급의 경질 원료 저장소들이 고갈되었다. 그 결과, 제조 회사들은 미래의 증가하는 수요를 충족시키기 위하여 저 등급 중유의 사용에 관심을 돌리게 되었다. 그렇지만, 중유를 사용하는 현재 정제 방법이 경질 원료를 사용하는 방법보다 덜 효율적이기 때문에, 더욱 중질인 원료로부터 석유제품을 생산하는 정제소는 동일한 부피의 최종적인 제품을 얻기 위하여 더 많은 부피의 더 중질인 원료를 정제 하여야만 한다. 그렇지만 불행하게도, 이러한 방법은 미래 수요에 대한 예상되는 증가를 감당하지 못한다. 문제를 더욱 악화시키는 것은, 많은 국가들이 석유계 수송용 연료의 세목(specification)에 대한 더욱 엄격한 규제를 실시하거나 또는 실시할 계획중이라는 것이다. 결과적으로, 석유 산업은 석유 공급재료에 대한 증가하는 수요를 만족시키고 정제 공정에서 사용되는 사용가능한 오일의 품질을

개선하기 위한 노력으로 정제 이전에 중유를 처리하기 위한 새로운 방법을 강구하고 있다.

- [0007] 일반적으로, 중유는 더욱 가치있는 경질 및 중간 유분(light and middle distillate)의 더욱 소량을 제공한다. 또한, 중유는 일반적으로 황, 질산, 금속과 같은 불순물의 증가된 함량을 함유하며, 이들 불순물 모두는 최종 제품 내 불순물 함량에 대한 엄격한 규제를 만족시키기 위하여 수소화공정(hydroprocessing)에 대한 증가된 양의 수소 및 에너지를 요구한다.
- [0008] 일반적으로 대기압 및 진공 증류로부터 얻은 바닥 분획(bottom fraction)으로 정의되는 중유는 또한 높은 아스팔텐 함량, 낮은 중간 유분 수율, 높은 황 함량, 높은 질소 함량, 및 높은 금속 함량을 포함한다. 이러한 물성은 전통적인 정제 공정으로 중유를 정제하여 엄격한 정부 규제를 만족하는 세목을 갖는 최종 석유 제품을 생산하는 것을 어렵게 한다.
- [0009] 업계에 공지된 다양한 방법을 사용하여 중질 분획을 분해(cracking)함으로써 저-가치의 중유를 고-가치의 경질 오일로 전회시킬 수 있다. 전통적으로, 분해 및 세정(cleaning)은 수소 존재 하에서 상승된 온도에서 촉매를 사용하여 수행되었다. 그렇지만, 이러한 유형의 수소화공정은 중유 및 사우어 오일(sour oil)을 처리하는데 있어서 분명한 제한을 갖는다.
- [0010] 또한, 중질의 조 공급재료(heavy crude feedstock)의 증류 및/또는 수소화공정은 다량의 아스팔텐 및 중질 탄화수소를 생성하며, 이들은 사용되기 위하여 더욱 분해되고 수소처리되어야만 한다. 아스팔텐 분획 및 중질 분획에 대한 전통적인 수소화분해법 및 수소화처리 공정은 또한 많은 자금 투자 및 상당한 공정을 요구한다.
- [0011] 많은 석유 정제소들은 오일을 여러 분획(fraction)으로 증류한 이후에 전통적인 수소화공정을 수행하는데, 각각의 분획들은 별도로 수소화처리된다. 그러므로, 정제소는 각각의 분획에 대한 복잡한 처리 조작을 사용해야만 한다. 또한, 상당 양의 수소 및 고가의 촉매가 전통적인 수소화분해법 및 수소화처리 공정에 사용된다. 상기 공정은 증류로부터 더욱 가치있는 중간 유분으로의 수율을 증가시키고 황, 질소, 및 금속과 같은 불순물을 제거시키기 위하여 가혹한 반응 조건 하에서 수행된다.
- [0012] 현재, 최종 제품에 대하여 요구되는 저분자량 세목을 만족시키고; 황, 질소, 및 금속과 같은 불순물을 제거하고; 그리고 매트릭스의 수소-대-탄소 비율을 증가시키기 위하여, 다량의 수소가 사용되어 전통적인 정제 공정으로부터 생성되는 분획(fraction)의 물성을 조절한다. 아스팔텐 분획 및 중질 분획의 수소화분해 및 수소화처리는 다량의 수소를 요구하는 공정의 예이며, 이들 둘 모두는 촉매의 감소된 수명을 초래한다.
- [0013] 탄화수소의 분해를 위한 반응 매질로서 초임계수가 수소의 외부 공급원의 첨가와 함께 사용되었다. 물은 약 705 °F(374°C) 및 약 22.1 MPa의 임계점을 갖는다. 이러한 조건 이상에서, 물에 대한 액체와 기체 사이의 상 경계가 사라지며, 그 결과 산출되는 초임계수는 유기 화합물에 대한 높은 용해도 및 기체와의 높은 혼화성(miscibility)을 나타낸다.
- [0014] 고온 가압수는, 물질 확산(mass diffusion), 열 전달, 분자간- 또는 분자내- 수소 이동을 촉진하고, 코크스 형성을 억제하기 위해 라디칼 화합물을 안정화시키고, 그리고 황, 질소 및 금속 함유 분자와 같은 불순물을 제거함으로써 낮은 분자량의 탄화수소로 분해될 중질 성분(heavy component)을 위한 반응 매질을 제공한다. 불순물 제거의 정확한 메커니즘이 확인되지 않았지만, 불순물이 코크스 또는 업그레이드된 생성물의 중질 분획(heavy fraction)에 농축된다고 여겨진다. 초임계수의 사용을 통하여, 이러한 불순물들이 산화되거나 또는 또 다른 방식으로 개질되어 악영향을 회피한다. 초임계 유체 추출의 기본 원리가 Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 3<sup>rd</sup> Edition, John Wiley & Sons, Supplemental Volume, pp. 872-893 (1984)에 개시되어 있다.
- [0015] 그렇지만, 중유를 업그레이드하기 위하여 초임계수를 사용하는 것은 심각한 단점을 갖는다. 중질 탄화수소 분자는 더욱 경질인 탄화수소보다 초임계수에 더욱 느리게 용해된다. 더욱이, 얽힌 구조를 갖는 아스팔텐 분자는 그 얽힌 구조가 초임계수에 의해 용이하게 풀리지 않는다. 그 결과, 초임계수와 접촉하지 않는 중질 탄화수소 분자의 일부는 그들 스스로 분해되며, 그에 따라 다량의 코크스를 산출한다. 그러므로, 현재의 방법을 사용하여 중유와 초임계수를 반응시키는 것은 반응기 내부에 코크스의 축적을 유발한다.
- [0016] 코크스가 반응기 내부에 축적될 때, 코크스는 절연체로서 작용하며 반응기를 통하여 열이 방사되는 것을 방지하며, 그 결과 증가된 에너지 비용을 유발하는데, 왜냐하면 축적된 것을 상쇄시키기 위하여 작업자는 작업온도를 상승시켜야 하기 때문이다. 더욱이, 축적된 코크스는 또한 공정 라인 전체에 걸쳐 압력 강하를 증가시켜, 에너지 비용을 더욱 증가시킬 수 있다.
- [0017] 초임계수를 사용하는 코크스 형성의 원인 중 한가지가 수소의 제한된 사용가능성에 기여한다. 초임계수 유체로



처리되는 공급 탄화수소(feed hydrocarbon)에 외부에서 수소를 공급하기 위한 많은 의도들이 제안되었다. 예를 들면, 수소 기체가 공급 스트림에 직접 첨가될 수 있다. 또한 일산화탄소와 물 사이의 물-기체-이동(water-gas-shift, WGS) 반응을 통하여 수소를 생성하기 위하여 일산화탄소가 공급 스트림에 직접 첨가될 수 있다. 또한 첨가된 유기 물질과 물의 분해로부터 생성된 일산화탄소와의 WGS 반응을 통하여 수소를 생성하기 위하여 포름산과 같은 유기 물질이 공급 스트림에 직접 첨가될 수 있다. 추가로, 일산화탄소를 생성하기 위한 공급 매트릭스 내에서의 산화를 가능하게 하기 위하여 소량의 산소가 공급 스트림에 포함될 수 있다. 그 후 이러한 일산화탄소는 수소를 생성하기 위하여 WGS 반응에서 사용될 수 있다. 그렇지만, 액상 스트림에 외부의 기체를 공급하는 것은 비용을 증가시키고 공정을 복잡하게 한다.

[0018] 코크스 축적을 방지하기 위한 또 다른 가능한 해결책은 반응기 내에서의 증유의 체류 시간을 증가시켜 모든 탄화수소를 초임계수에 용해시키는 것이다; 그렇지만, 이는 공정 전체의 경제성이 감소될 것이다. 추가로, 반응기 설계의 개량이 도움이 될 것이다; 그렇지만, 이는 많은 설계 비용 지출을 요구할 것이며 최종적으로 유익하지 않을 것이다. 그러므로, 다량의 코크스를 산출하지 않거나 또는 작업 비용의 상당한 증가를 초래하지 않으면서 증유와 초임계수의 효율적인 접촉을 촉진하는 공정에 대한 수요가 존재한다.

[0019] 전술한 바와 같이, 코우킹(coking)은 중질 탄화수소 분자와 초임계수의 비효율적인 접촉으로부터 초래된다. 따라서, 저 가치의 코크스 생성을 제한하기 위하여, 중질 탄화수소의 더 많은 부분과 접촉할 수 있는 초임계수의 능력을 증가시킨 공정을 제공하는 것이 유리할 수 있다.

[0020] 더욱이, 외부에서의 수소 공급과 외부에서 공급된 촉매를 요구하지 않으면서, 초임계수 유체를 사용하여 증유를 업그레이드하기 위한 개선된 공정을 갖는 것이 바람직하다. 개별적인 분획(fraction) 보다는 증유를 업그레이드하여 원하는 품질에 도달하도록 함으로써 정제 공정 및 다양한 보조 설비들이 단순화될 수 있는 공정 및 장치를 창조하는 것이 유리하다.

[0021] 또한, 수소 공급 또는 코크스 제거 시스템을 요구하는 또 다른 공정과 관련하여 복잡한 장치 또는 설비를 요구하지 않는 개선된 공정을 제공하여 이러한 공정이 생산 장소에서 수행될 수 있도록 하는 것이 유리할 것이다.

## 발명의 내용

[0022] 발명의 개요

[0023] 본 발명은 이러한 요구 중 적어도 한 가지를 만족하는 공정에 관한 것이다. 본 발명은 외부에서 공급된 수소의 부재하에서 증유를 업그레이드하기 위한 공정을 포함한다. 상기 공정은 일반적으로 혼합 영역 내에서 증유와 물 공급재료(water feed)를 혼합시켜 증유/물 혼합물을 형성하고, 상기 증유/물 혼합물에 초음파를 가한 후 초임계수를 사용하여 상기 증유/물 혼합물의 중질 성분을 분해시키는 단계를 포함한다. 음파(sonic waves)는 중질 탄화수소 분자의 부분(moiety)을 파괴하고 물과의 혼합을 촉진하여, 본 발명에서 서브마이크로멀전(submicromulsion)이라고 칭하는 에멀전-유사 상(phase)을 형성한다. 이러한 서브마이크로멀전은 일반적으로 1 마이크로 미만의 평균 직경을 갖는 오일 방울(oil droplet)을 함유하고, 상기 서브마이크로멀전은 외부에서 공급된 화학 유화제(emulsifier) 없이 만들어진다.

[0024] 본 발명의 한 구체 예에서, 증유를 업그레이드하기 위한 공정은 혼합 영역 내에서 증유와 물 공급재료를 혼합시켜 증유/물 혼합물을 형성하는 단계를 포함한다. 한 구체 예에서, 상기 증유/물 혼합물의 온도는 150℃를 초과하지 않는다. 한 구체 예는 증유/물 혼합물에 음파를 가하는 단계를 더욱 포함한다. 초음파는 수상(water phase) 내에 이미 현탁된 오일 방울의 크기를 직경 1 마이크로 미만으로 감소시켜, 서브마이크로멀전을 생성한다. 그 후 서브마이크로멀전은 고압 펌핑 수단을 사용하여 예열 영역을 통하여 펌핑된다. 한 구체 예에서, 상기 고압 펌핑 수단은 고압 펌프이다; 그렇지만, 업계의 통상의 기술자는 그 밖의 다른 수용가능한 수단을 고려할 수 있다. 고압 펌프는 서브마이크로멀전의 압력을 물의 임계 압력을 초과하는 표적 압력까지 증가시킨다. 서브마이크로멀전이 예열 영역 내에 있는 동안, 상기 서브마이크로멀전은 약 150℃ 내지 350℃ 범위의 제1 표적 온도에 도달하여, 예열된 에멀전을 생성한다. 상기 구체 예는 또한 상기 예열된 서브마이크로멀전을 반응 영역에 공급하는 단계, 및 상기 예열된 서브마이크로멀전을 물의 임계 온도 또는 그 이상인 제2 표적 온도에 도달하게 하여 그 결과 상기 예열된 서브마이크로멀전의 탄화수소의 적어도 일부가 분해를 겪어서 고온의 적합-혼합물(hot adapted-mixture)을 생성하는 단계를 포함한다. 상기 반응 영역은 내부 부분을 갖는 주 반응기를 포함하며, 상기 주 반응기는 물의 임계 온도 및 임계 압력을 초과하는 온도 및 압력을 견디면서 작동가능하며, 상기 반응 영역에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 본질적으로 없다. 따라서, 상기 고온의 적합-혼합물에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 본질적으로 없다. 상기 구체



에는 상기 고온의 적합-혼합물을 상기 반응 영역으로부터 제거하는 단계, 상기 고온의 적합-혼합물을 냉각시켜 냉각된 적합-혼합물을 형성하는 단계, 및 상기 냉각된 적합-혼합물을 분리하여 업그레이드된 오일과 회수된 물을 생성하는 단계를 더욱 포함할 수 있으며, 여기서 상기 업그레이드된 오일은 중유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소, 또는 금속 함유 물질을 갖는 업그레이드된 중유이다.

[0025] 바람직하게는, 상기 회수된 물은 초임계 조건 하에서 산화되어 처리된 물 스트림을 형성하며, 여기서 상기 처리된 물 스트림은 그 후 상기 처리된 물 스트림과 상기 물 공급재료와의 혼합에 의해 공정으로 다시 순환된다. 또 다른 구체 예에서, 반응 영역으로부터 나온 고온의 적합-혼합물에 함유된 열 에너지 및/또는 산화단계로부터 나온 처리된 물 스트림에 함유된 열 에너지가 포획되고 열 에너지가 사용될 수 있는 공정의 기타 부분에서의 열 교환을 위하여 사용될 수 있다.

[0026] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함하는데, 이것은 바람직하게는 막대형(stick-type) 초음파 발생기, 코인형(coin-type) 초음파 발생기, 또는 이들의 조합이다. 더욱이, 중유와 물 공급재료를 혼합하는 단계는 초음파 발생기로부터 생성된 초음파를 사용하여 혼합 작용을 생성하는 단계를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 초음파는 바람직하게는 약 10 내지 50 kHz, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 40 kHz의 주파수에서 작동한다. 상기 중유/물 혼합물은 바람직하게는 10 내지 120 분 범위의 상기 혼합 영역 내 체류 시간을 갖는다. 또 다른 구체 예에서, 상기 주 반응기는 수직으로 지향된 반응기이고, 그에 따라 상기 예열된 서브마이크로멀전은 상기 수직으로 지향된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐른다.

[0027] 본 발명의 대안적인 구체 예에서, 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하는 공정은 혼합 영역 내에서 중유와 물 공급재료를 혼합시켜 중유/물 혼합물을 형성하는 단계를 포함하는데, 여기서 상기 중유/물 혼합물은 조금 상승된 온도에서 혼합되며 상기 조금 상승된 온도는 150℃를 초과하지 않는다. 상기 조금 상승된 온도는 혼합단계 이전에 어느 한 공급 스트림을 가열하거나 또는 혼합 영역 내에서 중유/물 혼합물을 가열함으로써 달성될 수 있다. 상기 조금 상승된 온도는 주위 온도와 비교하여 조금 상승된 온도이다. 대표적인 상승된 온도는 50 - 150 °C 범위의 온도를 포함한다.

[0028] 이러한 대안적인 구체 예는 상기 중유/물 혼합물에 초음파를 가하여, 그에 따라 서브마이크로멀전을 생성하는 단계, 상기 서브마이크로멀전을 물의 임계 압력을 초과하는 압력에서 예열 영역으로 펌핑하는 단계, 및 상기 서브마이크로멀전을 상기 예열 영역 내에서 약 150℃ 내지 350℃ 범위인 제1 표적 온도까지 가열하여 상기 예열된 서브마이크로멀전을 형성하는 단계를 더욱 포함한다. 상기 예열된 서브마이크로멀전은 그 후 상기 반응 영역으로 공급되고 상기 반응 영역 내에서 온도가 물의 임계 온도 또는 그 이상인 제2 표적 온도까지 증가된다. 이는 상기 예열된 서브마이크로멀전의 탄화수소의 적어도 일부가 분해를 겪어서 고온의 적합-혼합물을 형성하도록 한다. 더욱이, 상기 반응 영역에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 본질적으로 없다. 상기 고온의 적합-혼합물은 그 후 냉각되고 감압되어서 감압된 적합-혼합물을 형성한다. 상기 감압된 적합-혼합물은 그 후 적어도 하나의 액체-기체 분리기를 사용하여 기체 부분과 액체 부분으로 분리되고, 상기 액체 부분은 적어도 하나의 오일-물 분리기를 사용하여 업그레이드된 오일과 회수된 물 스트림으로 더욱 분리된다. 상기 적어도 하나의 오일-물 분리기로부터 회수된 상기 업그레이드된 오일이 수집되며, 여기서 상기 업그레이드된 오일은 중유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 갖는 업그레이드된 중유이다.

[0029] 회수된 물은 초임계 조건 하에서 산화되어 처리된 물 스트림을 형성하며, 여기서 상기 처리된 물 스트림은 그 후 상기 처리된 물 스트림과 상기 물 공급재료와의 혼합에 의해 공정으로 다시 순환된다. 한 구체 예에서, 반응 영역으로부터 나온 고온의 적합-혼합물에 함유된 열 에너지 및/또는 산화 단계로부터 나온 상기 처리된 물 스트림에 함유된 열 에너지가 포획되고 공정의 기타 부분에서의 열 교환을 위하여 사용될 수 있다.

[0030] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함하는데, 이것은 바람직하게는 막대형 초음파 발생기, 코인형 초음파 발생기, 또는 이들의 조합이다. 더욱이, 중유와 물 공급재료를 혼합하는 단계는 초음파 발생기로부터 생성된 초음파를 사용하여 혼합 작용을 생성하는 단계를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 초음파는 바람직하게는 약 10 내지 50 kHz, 더욱 바람직하게는 약 20 내지 40 kHz의 주파수에서 작동한다. 상기 중유/물 혼합물은 바람직하게는 10 내지 120 분 범위의 상기 혼합 영역 내 체류 시간을 갖는다. 또 다른 구체 예에서, 상기 반응 영역은 내부 부분을 갖는 주 반응기를 포함하며, 여기서 상기 주 반응기는 수직으로 지향된 반응기를 포함하여서 상기 예열된 서브마이크로멀전은 상기 수직으로 지향된 반응기를 통하여 아래쪽으로 흐른다.

[0031] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하는 공정은 혼합 영역 내에서 중유와 물 공급재료를 혼합시켜 중유/물 혼합물을 형성하는 단계

를 포함하는데, 여기서 상기 중유/물 혼합물은 조금 상승된 온도에서 혼합되며 상기 조금 상승된 온도는 150℃를 초과하지 않는다. 상기 중유/물 혼합물에 초음파 에너지가 가해지고, 이것은 혼합물 방울의 크기를 감소시키는 작용을 한다. 상기 혼합물은 그 후 물의 초임계 압력 또는 그 이상의 압력 하에서 물의 초임계 온도 또는 그 이상의 온도까지 가열되어 상기 중유/물 혼합물 내 탄화수소의 적어도 일부분이 분해를 겪는다. 분해된 중유/물 혼합물은 그 후 냉각되고, 감압되고 기체-액체 분리기 및 오일-물 분리기를 사용하여 기체상(gas phase), 회수된 탄화수소 상(phase), 및 회수된 수상(water phase)으로 더욱 분리된다. 상기 회수된 탄화수소 상은 중유와 비교하여 감소된 양의 아스팔텐, 황, 질소 또는 금속 함유 물질을 갖는 업그레이드된 오일이다.

[0032] 본 발명은 또한 외부에서 공급된 촉매 또는 외부에서 공급된 수소 공급원이 없는 환경에서 중유를 업그레이드하기 위한 장치에 관한 것이다. 본 발명의 한 구체 예에서, 상기 장치는 혼합 영역, 예열 영역, 고압 펌핑 수단 및 반응 영역을 포함한다. 한 구체 예에서, 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함한다. 더욱이, 상기 혼합 영역은 조금 상승된 온도에서 중유와 물 공급재료를 혼합하도록 작동될 수 있다. 상기 예열 영역은 상기 혼합 영역과 유체-연결(fluidly connected)되는데, 이 때 상기 예열 영역은 그 내용물을 최대 약 350℃의 온도까지 가열하도록 작동될 수 있다. 상기 고압 펌핑 수단은 장치 내 압력을 물의 임계 압력을 초과하도록 상승시키기 위해 작동될 수 있다. 상기 반응 영역은 내부 부분을 갖는 주 반응기를 포함하며, 여기서 상기 반응 영역은 상기 예열 영역과 유체-연결되며, 상기 주 반응기는 적어도 물의 임계 온도만큼 높은 온도를 견디면서 작동될 수 있다. 추가적으로, 상기 주 반응기는 물의 임계 압력을 초과하는 압력을 견디면서 작동될 수 있다. 본 발명의 한 구체 예에서, 상기 반응 영역에는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 본질적으로 없다.

[0033] 본 발명의 또 다른 구체 예에서, 상기 장치는 또한 압력 조절 장치, 상기 압력 조절 장치와 유체-연결된 액체-기체 분리기, 및 상기 액체-기체 분리기와 유체-연결된 물-오일 분리기를 포함할 수 있다. 상기 액체-기체 분리기는 액체 스트림과 기체 스트림을 생성하도록 작동될 수 있으며, 상기 물-오일 분리는 회수된 물 스트림과 업그레이드된 탄화수소 스트림을 생성하도록 작동될 수 있다. 본 발명의 추가적인 구체 예에서, 상기 장치는 또한 상기 회수된 물 스트림을 통하여 상기 물-오일 분리기와 유체-연결된 산화 반응기를 더욱 포함할 수 있다. 상기 산화 반응기는, 상기 회수된 물이 재순환되고 물 공급재료와 혼합되기 이전에 상기 회수된 물을 세정하도록 작동될 수 있다.

## 도면의 간단한 설명

[0034] 도면의 간단한 설명

본 발명의 이러한 특징 및 또 다른 특징, 양상, 및 장점은 다음의 상세한 설명, 청구의 범위, 및 첨부된 도면과 관련하여 더욱 잘 이해될 것이다. 그렇지만, 도면은 단지 본 발명의 몇몇 구체 예를 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 범위를 제한하고자 하는 것이 아니며 또 다른 균등 범위의 구체 예를 인정한다.

도 1은 본 발명의 구체 예이다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 상세한 설명

[0036] 본 발명이 몇몇 구체 예와 관련하여 설명되지만, 본 발명을 이러한 구체 예로 한정하려는 의도는 아니다. 그와 반대로, 첨부된 청구의 범위에 의해 정의되는 발명의 범위 및 사상에 포함될 수 있는 모든 대안, 수정, 및 균등 범위를 포함한다.

[0037] 본 발명은 외부의 수소 공급 없이 중유를 더욱 고 가치의 원유 공급재료로 전환시키기 위한 공정을 제공한다. 본 발명의 한 구체 예에서, 본 발명의 공정은 초음파 발생기를 사용하여 중유와 물 공급재료를 혼합하여 중유/물 혼합물을 생성하는 단계, 그 후 상기 중유/물 혼합물을 예열 단(pre-heating stage), 반응 영역 단(reaction zone stage), 냉각 단(cooling stage), 감압 단(depressurizing stage) 및 다중 분리 단(multiple separating stage)에 노출시키는 단계를 포함한다. 바람직하게는, 상기 반응 영역으로부터 나온 생성물 스트림에 함유된 열 에너지가 적절한 경제적인 장치를 사용하여 공급 스트림을 가열하도록 사용될 수 있다. 분리 단으로부터 나온 회수된 물에 포함된 유기 화합물이 산소 존재 하에서 고온 가압수로 충분히 산화되어서 재순환을 위한 세정된 물을 얻을 수 있다. 산화 반응으로부터 나온 생성물 스트림에 함유된 열 에너지가 또한 열 교환 목적의 업스트림을 위해 사용될 수 있다.

[0038] 고온 가압수는, 물질 확산(mass diffusion), 열 전달, 분자간- 또는 분자내- 수소 이동을 촉진하고, 코크스 형

성을 억제하기 위해 라디칼 화합물을 안정화시키고, 그리고 황, 질소 및 금속 함유 분자와 같은 불순물을 제거함으로써 낮은 유동점 및 낮은 분자량의 탄화수소로 분해될 중질 성분(heavy component)을 위한 반응 매질을 제공한다. 불순물 제거의 정확한 메커니즘이 확인되지 않았지만, 불순물이 코크스, 물 또는 업그레이드된 생성물의 중질 분획(heavy fraction)에 농축된다고 여겨진다. 초임계수의 사용을 통하여, 이러한 불순물들이 산화되거나 또는 또 다른 방식으로 개질되어 악영향을 회피한다.

[0039] 본 발명의 한 구체 예에 따르면, 중유 및 물 공급재료가 혼합 영역으로 유입되고, 상기 혼합 영역은 조금 상승된 온도, 바람직하게는 10℃ 내지 150℃, 더욱 바람직하게는 30℃ 내지 70℃에서 유지된다. 실온에서 측정한 중유 대 물의 중량비율은 10:1 내지 1:10 wt/wt이다. 상기 혼합 영역은 초음파 발생기를 포함하며, 상기 초음파 발생기는 막대형, 코인형, 또는 이들의 조합일 수 있다. 바람직하게는, 상기 초음파 발생기는 막대형이다. 상기 초음파 발생기의 주파수는 바람직하게는 10 kHz 내지 50 kHz, 더욱 바람직하게는 20 kHz 내지 60 kHz 범위로 조절된다. 중유/물 혼합물의 체류 시간은 10분 내지 120분으로 조절될 수 있다.

[0040] 초음파 발생기에 의해 생성된 초음파는 중유/물 혼합물 전체에 울려 퍼져 오일 방울을 본질적으로 깨뜨려서 물과 오일의 서브마이크로멀전을 산출시키며 그에 따라 오일 방울은 일반적으로 1 마이크론 미만의 평균 직경을 갖는다. 이러한 서브마이크로멀전이 초임계 조건 하에서 유리하게 반응하는데 왜냐하면 서브마이크로멀전은 중질 분자와 초임계수 사이의 개량된 접촉을 가능하게 하여서 저 가치의 코크스 생성을 전반적으로 감소시키기 때문이다. 또한, 초음파에 의해 발생하는 에너지의 일부가 열 에너지로 전환되며, 이는 서브마이크로멀전의 온도를 증가시킨다. 따라서, 혼합 영역은 바람직하게는 온도 조절기를 포함하며, 그에 따라 혼합 영역 내 온도는 전술한 바람직한 파라미터 내에서 유지될 수 있다.

[0041] 상기 서브마이크로멀전은 그 후 고압 펌핑 수단에 의해 물의 임계 압력을 초과하는 압력에서 예열 영역으로 유입된다. 본 발명의 한 구체 예에서, 상기 고압 펌핑 수단은 고압 펌프이다. 바람직하게는 히터 및 튜브를 포함하는 상기 예열 영역은, 상기 서브마이크로멀전을 약 150℃ 내지 350℃ 범위의 제1 표적 온도에 도달하게 하여 예열된 서브마이크로멀전을 생성한다. 이러한 목적을 위한 가열은 공급 스트림을 예를 들면 반응 영역 단으로부터 나온 생성물 스트림 또는 산화 반응기로부터 나온 처리된 물 스트림과 열 교환시킴에 의해 제공될 수 있다.

[0042] 상기 예열된 서브마이크로멀전은 그 후 반응 영역으로 공급된다. 한 구체 예에서 히터에 의해 둘러싸이는 상기 반응 영역은, 물의 임계 압력 이상으로 압력을 유지하면서, 상기 예열된 서브마이크로멀전의 온도를 374℃ 내지 600℃까지 증가시킨다. 상기 반응 영역에서, 큰 탄화수소 분자들은 더욱 작은 분자들로 파괴된다. 또한, 황, 질소 및 금속 함유 분자와 같은 불순물들이 이 단계에서 제거된다. 상기 반응 영역으로부터 나오는 생성물 스트림은 고온의 적합-혼합물인데, 이는 그 후 냉각되고 압력 조절 장치에 의해 감압되어 감압된 적합-혼합물을 생성하고, 이것은 그 후 일련의 적합한 분리기에 의해 기체 부분과 액체 부분으로 분리된다.

[0043] 상기 감압된 적합-혼합물의 액체 부분은 그 후 오일-물 분리기에 의해 업그레이드된 오일과 회수된 물로 분리된다. 선택적으로, 상기 오일-물 분리기로부터 나온 상기 회수된 물은 상기 회수된 물에 함유된 오일성 불순물(oily impurities)을 제거하기 위하여 산화 반응기에 의해 초임계 조건 하에서 산소로 처리되어 처리된 물 스트림을 생성한다. 이러한 목적을 위하여 사용되는 산소는 산소 기체, 과산화수소, 유기 과산화물, 및 공기로부터 제공될 수 있다. 산화 반응기를 빠져나오는 상기 처리된 물 스트림은 산화 반응으로부터 초래된 높은 열 에너지를 갖는다. 그러므로, 상기 처리된 물 스트림은 예를 들면 반응 영역 및/또는 산화 반응기를 위한 공급 스트림과 열 교환 될 수 있다.

[0044] 상기 오일-물 분리기로부터 회수된 상기 업그레이드된 오일은 중유 공급재료에 비하여 감소된 양의 황, 질소, 및 금속성 화합물을 함유한다. 따라서, 이러한 업그레이드된 오일은 정제 공정에서의 사용을 위한 고품질의 공급재료이다.

[0045] 도 1을 참조하면, 물 공급재료(2)가 연속 공정으로 들어가고 물 저장 탱크(10)로 공급된다. 물 저장 탱크(10)로부터, 물 공급재료(2)는 혼합 영역(20)으로 공급되고 중유(4)와 혼합되어 중유/물 혼합물을 형성한다. 중유(4)는 중유 저장 탱크(11)로부터 혼합 영역(20)으로 공급된다. 혼합 영역(20)은 초음파 발생기를 포함하는데, 상기 초음파 발생기는 혼합 영역에 10 kHz 내지 50 kHz 주파수의 초음파를 제공하여 상기 두 유체가 더욱 혼합되도록 하여, 서브마이크로멀전(22)을 산출한다. 서브마이크로멀전(22)은 1 마이크론 미만의 평균 직경을 갖는 오일 방울을 포함하며, 외부에서 공급된 화학 유화제의 부재 하에서 생성된다. 서브마이크로멀전(22)은 그 후 고압 펌프(30)에 의하여 물의 임계 압력을 초과하는 압력까지 가압되어 예열 영역(40)으로 공급되며, 여기서 온도가 150℃ 내지 350℃ 범위인 제1 표적 온도까지 증가되어 예열된 서브마이크로멀전(42)을 형성한다.

[0046] 예열된 서브마이크로멀전(42)은 그 후 주 반응기(50)로 공급되며, 여기서 압력은 물의 임계 압력 이상으로 유지되고, 예열된 서브마이크로멀전(42)은 적어도 물의 임계 온도만큼 높은 표적 온도까지 가열되어서, 예열된 서브마이크로멀전(42)의 탄화수소의 적어도 일부가 분해를 겪어 고온의 적합-혼합물(52)을 형성하며, 여기서 주 반응기(50)는 외부에서 공급된 촉매 및 외부에서 공급된 수소 공급원이 본질적으로 없는 반응 영역을 갖는다. 고온의 적합-혼합물(52)은 그 후 임의의 수용가능한 냉각 수단(60), 바람직하게는 열 교환기를 사용하여 냉각되어, 냉각된 적합-혼합물(62)을 생성한다. 냉각된 적합-혼합물(62)은 그 후 압력 조절 장치(70)에 의해 감압되어서 압력 강하된 적합-혼합물(72)을 생성한다. 또 다른 구체 예에서, 압력 조절 장치(70)는 병렬 연결된 적어도 두 개의 압력 조절 밸브, 더욱 바람직하게는 세 개의 압력 조절 밸브(70a, 70b, 70c)를 포함한다. 주된 조절 밸브가 막히는 경우에 이러한 배치가 연속된 작업을 위하여 유리하게 제공된다. 압력 강하된 적합-혼합물(72)은 그 후 액체-기체 분리기(80)로 들어가고, 여기서 압력 강하된 적합-혼합물(72)은 기체 부분(82)과 액체 부분(84)으로 분리된다. 액체 부분(84)은 그 후 오일-물 분리기(90)로 공급되어 개질된 중질 분획(92)과 회수된 물(94)을 산출한다. 대안적인 구체 예에서, 회수된 물(94a)은 바람직하게는 물 저장 탱크(10) 이전에 공정으로 재순환되어 물 공급재료(2)로 재사용될 수 있다.

[0047] 본 발명의 공정은 다음의 예시적인 실시예에 의해 더욱 설명되며, 이는 본 발명의 공정을 제한하는 것은 아니다.

[0048] 예시적인 실시예

[0049] 표 1에 따르는 물성을 갖는 진공 증류로부터 나온 잔류물이 본 발명의 공정에 의해 처리되었다. 먼저 각각 1 리터 및 4 리터의 공급 증류 및 증류수가 혼합 용기에 채워졌다. 상기 혼합 용기는 8 리터의 체적을 가지며 30 kHz에서 작동하는 초음파 균질화기(ultrasonic homogenizer)가 장착되어 있다. 상기 균질화기는 500 watts에서 1시간 작동되며, 상기 혼합 용기의 온도는 50℃로 유지된다. 고압 펌프를 사용하여, 상기 혼합물이 그 후 예열 영역으로 공급되며 여기서 상기 혼합물의 온도는 250℃까지 증가된다. 이러한 가열된 혼합물은 그 후 25 MPa로 압력이 유지되면서 반응 영역으로 유입되고, 약 60분 동안 450℃의 온도까지 가열된다. 반응 영역으로부터 나온 산출물은 예열 영역에 대한 공급재료와 열-교환되고, 그 후 압력 조절 장치, 바람직하게는 배압 조절기(back pressure regulator)에 의해 약 0.1 MPa로 감압된다. 압력 조절 장치로부터 나온 산출물은 그 후 액체-기체 분리기로 공급된다. 상기 액체-기체 분리기로부터 나온 액체 부분은 그 후 오일-물 분리기로 공급된다. 항-유화제(de-emulsifier)가 상기 액체 부분에 첨가되어 상 분리를 촉진한다. 오일이 수집되고 분석된다. 전체 액상 수득률(liquid yield)은 91.5 중량% 이상이다. 처리되는 동안 형성된 코크스 및 기체의 양은 각각 공급재료(feedstock)의 2.5 및 6.0 중량%이다. 최종 오일의 API 비중은 12.5이며, 전체 황 함량은 2.65 중량%이다. 니켈 및 바나듐은 실제로 완전히 제거되어 최종 오일 내에 무시할만한 함량을 갖는다.

**표 1**

[0050] 예시적인 구체 예

물성	값
비중, ° API	2.6
CCR, 중량%	29.6
질소, 중량%	0.49
황, 중량%	5.5
바나듐 및 니켈, wt ppm	157

[0051] 유리하게, 본 발명은 유화제의 필요 없이 서브마이크로멀전의 제조를 가능하게 한다. 유사하게, 본 발명은 놀랍게도 매우 소량의 코크스를 생성하거나 또는 전혀 코크스를 생성하지 않는다. 한 구체 예에서, 본 발명은 종래 기술에서 매우 높은 수준의 코크스와 비교하여, 단지 2.5 중량%의 코크스를 생성하는 것으로 여겨진다.

[0052] 본 명세서에 사용된 바와 같이, 용어 '첫 번째'(또는 '제1'), '두 번째'(또는 '제2'), 및 이와 유사한 것은 단지 구성요소들을 구별하기 위한 것으로 해석되어야 하며 구성요소 또는 단계의 특정 순서를 제한하는 것은 아니다.

[0053] 본 발명이 특정한 구체 예와 관련되어 설명되지만, 많은 대안적인 것, 수정, 및 변화가 전술한 상세한 설명과

관련하여 업계의 통상의 기술자에게 명백할 것이다. 따라서 첨부된 청구의 범위의 사상 및 광범위한 범위 내에 이러한 대안적인 것, 수정, 및 변화들이 포함된다.

## 도면

### 도면1

