



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월08일
 (11) 등록번호 10-1956407
 (24) 등록일자 2019년03월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 65/12 (2006.01)
 (21) 출원번호 10-2014-7005339
 (22) 출원일자(국제) 2012년07월27일
 심사청구일자 2017년07월27일
 (85) 번역문제출일자 2014년02월27일
 (65) 공개번호 10-2014-0079763
 (43) 공개일자 2014년06월27일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2012/048559
 (87) 국제공개번호 WO 2013/019624
 국제공개일자 2013년02월07일
 (30) 우선권주장
 61/513,029 2011년07월29일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 KR1019990072206 A*
 US20030111386 A1*
 US20010013485 A1
 US20110079541 A1
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 아라비아 오일 컴퍼니
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
재팬 쿠퍼레이션 센터, 페트로리움
 일본, 도쿄 1706058, 토시마-구, 히가시-이케부쿠로, 3-1-1, 58번째 플로어, 썬샤인 60 빌딩
니키 쇼쿠바이 카세이 가부시카이가이사
 일본국 가나가와 210-0913 가와사키-시 사이와이-구 호리가와-초 580
 (72) 발명자
알-압둘라, 알리, 에이치.
 사우디 아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 11899
코세오글루, 오메르, 레파
 사우디 아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 8560
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
청운특허법인

전체 청구항 수 : 총 11 항

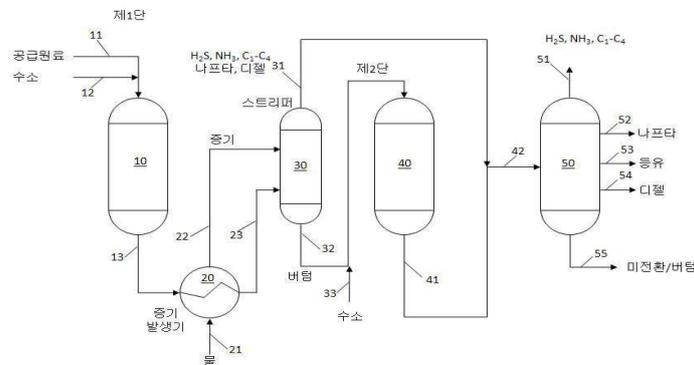
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **인터스테이지 증기 스트리핑을 갖는 수소화분해 공정**

(57) 요약

수소화분해 공정에서, 제1단 반응기로부터의 생성물은 수소, H₂S, NH₃, 경질가스(C₁-C₄), 나프타 및 디젤 생성물을 제거하기 위해 증기 스트리퍼를 통해 통과된다. 상기 스트리퍼 버팀은 수소, H₂S, NH₃, 경질가스(C₁-C₄), 나프타, 및 디젤 생성물로부터 분리되고, 제2단 반응기에서 처리된다. 상기 제2단 반응기로부터의 유출물 스트림은 분리된 수소, H₂S, NH₃, 경질가스(C₁-C₄), 나프타, 및 디젤 생성물의 스트림과 함께 석유 분획을 분리하기 위한 분리단에 통과된다. 특히, 상기 제1단 반응기로부터의 유출물 스트림은 증기 스트리핑 단계전에 증기 스트리퍼를 통해 통과된다. 변경된 구체예에서, 제1단 반응기로부터의 상기 유출물 스트림은 증기 스트리핑 단계전에 기체/액체 분리기 스트리퍼 용기를 통해 통과된다.

대표도



(72) 발명자

우시오, 마사루

일본, 236-0046, 카나가와, 요코하마 시,
카나자와-쿠, 카마리야 5-26-8

나카노, 코지

일본, 807-0143, 후쿠오카, 온가-군, 아시아마치,
하나미자카 31-5

명세서

청구범위

청구항 1

헤테로원자를 제거하기 위해 제1단 반응기의 주입구에 공급원료를 공급하는 단계 및 제1단 반응기 유출물을 생산하기 위해 고 분자량 분자를 저 분자량 탄화수소로 분해하는 단계; 그 후에

상기 제1단 유출물을 수소, H₂S, NH₃, C₁-C₄ 경질가스, 나프타, 및 디젤 생성물을 분리하기 위해 증기 스트리퍼 용기로 통과시키는 단계;

상기 스트리퍼 용기로부터의 스트리퍼 버텀을 제2단 반응기로 통과시키는 단계;

결합된 생성물 스트림을 형성하기 위해 상기 증기 스트리퍼 용기에서 분리된 수소, H₂S, NH₃, C₁-C₄ 경질가스, 나프타, 및 디젤 생성물과 제2단 반응기의 수소화분해된 유출물 스트림을 결합하는 단계; 및

소정의 생성물 스트림으로 성분을 분리시키기 위해 상기 결합된 생성물 스트림을 분리단으로 통과시키는 단계; 를 포함하는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 2

헤테로원자를 제거하기 위해 제1단 반응기의 주입구에 공급원료를 공급하는 단계 및 제1단 반응기 유출물을 생산하기 위해 고 분자량 분자를 저 분자량 탄화수소로 분해하는 단계; 그 후에

상기 제1단 유출물을 수소, H₂S, NH₃, 및 C₁-C₄ 경질가스를 포함하는 탑, 및 버텀을 생산하기 위해 기체/액체 분리기 스트리퍼 용기를 통해 통과시키는 단계;

상기 기체/액체 분리기 스트리퍼 용기로부터의 버텀을, 나프타 및 디젤 생성물을 분리하기 위해, 증기 스트리퍼 용기로 통과시키는 단계;

상기 스트리퍼 용기로부터의 스트리퍼 버텀을 제2단 반응기로 통과시키는 단계;

결합된 생성물 스트림을 형성하기 위해 상기 증기 스트리퍼 용기에서 분리된 나프타 및 디젤 생성물과 제2단 반응기의 수소화분해된 유출물 스트림을 결합하는 단계; 및

소정의 생성물 스트림으로 성분을 분리시키기 위해 상기 결합된 생성물 스트림을 분리단으로 통과시키는 단계; 를 포함하는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 제1단 반응기로부터의 상기 유출물 스트림은 상기 증기 스트리퍼 용기로 통과되기 전에 열교환 증기 발생기를 통해 통과되는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 4

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 제1단 수소화 분해 촉매는 비정질 알루미나 촉매, 비정질 실리카 알루미나 촉매, 제올라이트-계 촉매, 및 비정질 알루미나 촉매, 비정질 실리카 알루미나 촉매, 및 제올라이트-계 촉매 중 적어도 둘을 포함하는 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 5

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 제1단 수소화 분해 촉매는 Ni, W, Mo, Co, 또는 Ni, W, Mo, 및 Co 중 적어도 둘을 포함하는 조합의 활성화상

을 더욱 포함하는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

100 ~ 200kg/cm²의 범위의 수소 분압으로 370℃ 이상에서 비등하는 10 ~ 80 부피%의 탄화수소는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부텐, 황화수소, 암모니아, 나프타 분획, 디젤 분획, 및 상기 경질 가스 중 적어도 둘을 포함하는 조합 중 하나 이상으로 전환되는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 제1단 반응기는 100 ~ 150kg/cm²의 범위의 수소 분압을 갖는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 공급원료 오일의 흐름은 시간당 수소화 처리 촉매 1000m³에 대하여 300 ~ 2000m³의 범위인 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 9

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 반응기는 고정-층, 비등-층, 슬러리-층, 또는 이들의 조합인 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 증기 스트리퍼 용기로부터 제거된 수소, H₂S, NH₃, C₁-C₄ 경질가스, 나프타, 및 디젤 생성물의 유출물 스트림의 일부는 물, 가스, 및 액체를 분리시키기 위해 분리기 용기로 향해지고; 또한 사우어 디젤 스트림은 상기 유출물 스트림과 혼합시키기 위해 상기 분리기 용기에 공급되며; 여기서 상기 결합된 유출물 스트림/사우어 디젤 스트림은 초-저유황 디젤 연료를 생산하기 위해 디젤 수소화처리기 유닛으로 향해지는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

청구항 11

청구항 2에 있어서,

상기 증기 스트리퍼 용기로부터 제거된 나프타 및 디젤 생성물의 유출물 스트림의 일부는 물, 가스, 및 액체를 분리시키기 위해 분리기 용기로 향해지고; 또한 사우어 디젤 스트림은 상기 유출물 스트림과 혼합시키기 위해 상기 분리기 용기에 공급되며; 여기서 상기 결합된 유출물 스트림/사우어 디젤 스트림은 초-저유황 디젤 연료를 생산하기 위해 디젤 수소화처리기 유닛으로 향해지는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2011년 7월 29일자에 출원된 미국 특허 출원 제61/513,029호의 우선권을 주장하며, 이의 전체적인 내용은 본 발명에 참조로서 포함된다.

[0002] 본 발명은 인터스테이지 증기 스트리핑을 갖는 수소화분해 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 수소화분해 공정들이 잘 알려져 있고, 수많은 정제 공장들에서 사용되고 있다. 이러한 공정들은 나프타에서 중

질 원유 잔류 분획까지의 범위에 걸치는 다양한 피드들(feeds)에 사용된다. 일반적으로, 수소화분해 공정은 상기 공급원료의 분자들을 더 높은 평균 휘발성 및 경제적 가치를 갖는 더 작은(더 가벼운) 분자들로 나눈다. 동시에, 수소화분해 공정은 통상적으로 물질들의 수소 대 탄소 비율을 증가 및 유황 및 질소를 제거하여 처리된 물질들의 품질을 개선시킨다. 수소화분해 공정의 중요한 경제적 효용성은 공정 개선 및 상기 공정에 사용하기 위한 더 나은 촉매의 발전에 헌신하는 상당한 양의 발전적인 노력을 야기한다.

[0004] 수소화분해 유닛은 반응 및 분리를 위한, 다양한 형태 및 구성의 두개의 주된 구획으로 이루어진다. 원스-스로우(once-through), 또는 직렬 유동(series flow), 2단 원스-스로우, 재순환 2단, 단일단 및 마일드(mild) 수소화분해를 포함하는 많은 수의 알려진 공정 구성이 있다. 공급원료 품질, 생성물 사양, 처리 목적 및 촉매와 같은 변수가 상기 반응 구획의 구성을 결정한다.

[0005] 상기 원스-스로우 구성에서, 두 개의 반응기가 사용된다. 공급원료는 제1 반응기에서 수소화처리 촉매들을 거쳐 정제되고, 유출물은 비정질 또는 제올라이트-계 분해 촉매(들)을 포함하는 제2 반응기로 보내진다. 상기 2단 구성에서, 공급원료는 제1 반응기에서 수소화처리 촉매들을 거쳐 정제되고, 유출물은 H₂S, NH₃, 경질가스(C₁-C₄), 36-370°C의 온도 범위에서 비등하는 나프타 및 디젤 생성물을 분리하기 위해 분별기(분별기) 컬럼으로 보내진다. 370°C 이상의 온도에서 비등하는 탄화수소는 제1단 반응기 or 제2단 반응기에서 그 다음으로 재순환된다.

[0006] 두 구성에서, 수소화분해 유닛 유출물들은 36-180°C, 180-240°C, 240-370°C 및 370°C 이상에서 각각 비등하는 나프타, 제트/등유, 디젤 및 미전환 생성물을 분별하기 위해 증류(distillation) 컬럼으로 보내진다. 상기 수소화분해 생성물인 제트/등유(즉, 발연점 > 25 mm) 및 디젤 생성물(즉, 세탄가 > 52)은 고품질이며, 전세계적인 수송 연료 사양보다 훨씬 위에 있다.

[0007] 상기 2-단 구성의 이점 중의 하나는 중간-증류 수율을 극대화시키는 점이다. 상기 제1단으로부터의 전환된 생성물은 분별되고, 제2 반응기에서 더욱 분해되지는 않아 고 중간-증류 수율을 얻는다.

[0008] 종래의 재순환하는 선행 기술의 2-단 수소화분해 유닛은 도 1에 개략적으로 도시된다. 상기 보여지는 구성에서, 공급원료(11)는 제1 반응기(10)에서 보통 활성상으로서 Ni, Mo or Ni, W 또는 Co, Mo 금속들을 포함하는 비정질-계 촉매인, 수소화처리 촉매를 통해 수소화분해된다. 제1 반응기 유출물 스트림(12)은 그 다음 분별기(20)로 통과되고, 370°C까지의 명목상의 온도에서 비등하는 H₂S, NH₃, C₁-C₄ 가스, 나프타 및 디젤 분획을 포함하는 경질 분획(21)은 분리된다. 370°C 이상에서 비등하는 탄화수소 분획(22)은 활성상으로서 Ni, Mo or Ni, W 금속을 포함하는 비정질 및/또는 제올라이트-계 촉매(들)을 포함하는 제2 반응기(30)로 보내진다. 상기 제2 반응기 유출물 스트림(31)은 상기 경질의 분해된 성분들의 분리를 위해 분별기(20)로 재순환된다.

[0009] 상기 분리 구획의 구성은 상기 반응기 유출물의 구조에 의존한다. 상기 반응기 유출물은 고온 분리기 또는 저온 분리기로 보내진다. 후자의 경우에, 상기 반응기 유출물은 피드 / 유출물 교환기를 통과한 후에, 고압 저온 분리기로 보내진다. 미전환 재순환 스트림의 일부는 블리드(bleed) 스트림(24)처럼 분별기 버팀으로부터 회수된다. 가스는 그 다음 압축된 후에 상기 반응기에 다시 재순환되고, 상기 버팀은 추가 분리를 위해 저압 저온 분리기로 보내진다.

[0010] 고온 구성(scheme)에서, 상기 반응기 유출물은 상기 교환기를 통해 통과되고, 고압 고온 분리기로 보내져 상기 가스는 상기 반응기로 재순환된다. 상기 버팀은 고압 저온 분리기로 보내지며, 추가 분리를 위해 저압 저온 분리기로 보내진다.

[0011] 저온 분리를 이용하는 수소화분해 유닛은 통상적으로 나프타에서 디젤 범위의 경질의 공급원료를 처리하기 위해 설계된다. 고온 분리를 이용하는 수소화분해 유닛은 중질의 공급원료, 감압경유 및 중질 성분들을 위해 설계된다. 이 두 구성은 이점 및 단점이 있다. 피드/유출물 열 교환기의 표면 영역은 고온 분리를 이용하는 구성에서는 상당히 감소된다. 모든 유출물을 반드시 40 °C까지 냉각시키고 저온 구성에서처럼 상기 스트리퍼를 예열시킬 필요는 없다. 열효율 때문에, 이러한 구성은 또한 피드 예열을 위한 열취득을 초래하여, 상기 저온 구성으로 요건의 약 30-40%이다. 상기 고온 구성의 단점은 재순환 가스가 일반적으로 상기 저온 구성에서 얻어진 것보다 덜 순수하다는 것이어서, 더 높은 반응기 유입구 압력을 초래한다. 상기 수소 소비는 또한 더 높은 수소 용해도로 인하여 고온 구성에서 약간 높다.

[0012] 단일단 원스-스로우 수소화분해는 종래의 수소화분해의 더 마일드(milder)한 형태이다. 마일드(mild) 수소화분해를 위한 가동 조건은 수소화처리 공정보다 더욱 가혹하며, 종래의 고압 수소화분해 공정보다는 덜 가혹하다.

이러한 공정은 비용-효율적인 수소화분해 공정이지만, 감소된 생성물 수율 및 품질을 초래한다. 마일드 수소화분해 공정은 종래의 수소화분해 공정과 비교하여 비교적 낮은 품질의 중간-증류 생성물을 덜 생산한다. 단일 또는 다중 촉매 시스템이 사용될 수 있으며, 그들의 선택은 처리된 공급원료 및 생성물 사양에 기초한다. 고온 및 저온 처리 구성들은 공정 요건에 따라 모두 마일드 수소화분해를 위해 사용될 수 있다. 단일-단 수소화분해는 가장 간단한 구성을 사용하며, 이러한 유닛은 단일 또는 이중 촉매 시스템을 사용하는 중간-증류 수율을 극대화시키기 위해 설계된다. 이중 촉매 시스템은 스택-층(stacked-bed) 구성 또는 2개의 연속(series) 반응기에서 사용된다.

- [0013] 단일-단 수소화분해 유닛은 윈스-스로우 모드 또는 미전환 피드를 상기 반응기로 재순환하는 재순환 모드에서 가동할 수 있다. 수소화처리 반응은 비정질-계 촉매가 채워진 제1 반응기에서 이루어진다. 수소화분해 반응은 비정질-계 촉매 또는 제올라이트-계 촉매 위에 제2 반응기에서 이루어진다. 직렬 유동(series-flow) 구성에서, 수소화처리된 생성물은 상기 제2 반응기로 보내진다. 가동의 재순환-내지-제거 모드에서, 상기 제2단 유출물과 함께 제1단으로부터의 반응기 유출물은 분리를 위해 상기 분별기로 보내진다. 그리고 H₂S and NH₃가 없는 미전환 버텀은 제2단으로 보내진다. 또한 상기 2-단 구성의 변형이 있다.
- [0014] C₁-C₄ 가스, 및 H₂S 및 NH₃와 같은 경질 성분을 분리하기 위해 증기 스트리핑을 사용하는 선행기술은 알려져 있다. USP 6,042,716은 가스 오일 및 수소가 심도 탈황 및 심도 탈질소용 촉매의 존재하에서 반응되는 공정을 개시한다. 상기 유출물은 가스 상을 분리하기 위해 탈거된(stripped) 증기이고, 상기 액체 상은 촉매의 존재하에서 수소와 반응하여 탈방향족화된다. 예시에서, 가스 오일은 184-394℃의 범위에서 비등하고, 증기 스트리핑은 상기 액체 상으로부터 상기 가스 상을 분리하기 위해 사용된다. 증기 스트리핑은 통상적으로 탄화수소 가스인 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄 및 H₂S 및 NH₃ 같은 헤테로원자-함유 가스를 탈거하기 위해서 정제 가동에 사용된다.
- [0015] USP No. 5,164,070에서, 증기는 경질가스 및 나프타를 제거하기 위해 사용된다. 하지만, 컷 포인트(cut point)는 180℃의 증류점 비등점을 갖는 나프타이다. 상기 공정에서 설명하는 것처럼, 증기는 더 경질의 탄화수소 및 유입하는 액체로부터의 더 휘발성인 물질의 스트리핑을 달성하기 위해 라인 7을 통하여 스트리핑 컬럼의 하부로 채워진다. 그렇지 않으면, 리보일러(reboiler)가 스트리핑의 바람직한 수준을 달성하기에 영향 또는 도움을 위해 스트리핑 컬럼의 하부에 위치된다. 상기 스트리핑 컬럼은 상기 유입하는 액체 스트림으로부터 나프타 비점의 탄화수소의 대부분을 제거하고, 또한 모든 저 비점 탄화수소를 본질적으로 제거하기 위해 의도된다. 남은 중질 탄화수소는 상기 스트리핑 컬럼의 넷트 버텀 스트림처럼 라인 8을 통하여 배출된다.
- [0016] USP 5,4476,21은 증기가 본 특허에서 공급원료인 디젤과 같이 중질 분획은 아닌 휘발성 성분을 제거하기 위해 사용되는 중간-증류 향상 공정을 개시한다
- [0017] USP 5,453,177 및 USP 6,436,279에 개시된 공정들은 증기 스트리핑 경질 성분들(light end components)을 제거하기 위해 증기 스트리핑을 이용한다.
- [0018] USP 7,128,828는 진공 증류 스트리퍼를 사용하여 저 비점, 논-왁시(non-waxy) 증류 탄화수소를 제거하는 공정을 개시한다.
- [0019] USP 7,279,090에서, 증기 스트리핑은 용제 탈아스팔트 및 523℃에서 비등하는 진공 잔류 공급원료의 비등-층 잔여물 전환을 통합하는 공정에서 36-523℃의 범위에서 비등하는 탄화수소 분획을 분리하기 위해 사용된다. 그리고 더 높은 증기 스트리핑은 523℃ 이하에서 비등하는 다른 분획으로부터의 잔여물을 분리하기 위해 사용된다.
- [0020] 많은 참고문헌이 전체 수소화분해 유닛내에서 다중 수소화분해 구역의 사용을 개시한다. 상기 용어 "수소화분해 구역"은 수소화분해 유닛이 보통 몇개의 개별적인 반응기들을 포함하는 것처럼 사용된다. 수소화분해 구역은 2 이상의 반응기를 포함할 수 있다. 예를 들어, USP 3,240,694는 피드 스트림이 분별 컬럼으로 공급되고, 경질 분획 및 중질 분획으로 나누어지는 수소화분해 공정을 도시한다. 경질 분획은 수소화처리 구역을 통해 통과되고 그 다음 제1 수소화분해 구역으로 통과된다. 상기 중질 분획은 경질 생성물 분획, 제1 수소화분해 구역으로 통과되는 중간 분획 및 제2 수소화분해 구역으로 재순환된 버텀 분획을 생산하기 위해 분리 분별 구역에서 분별된 수소화분해 구역의 유출물과 함께 제2, 분리 수소화분해 구역으로 통과된다.
- [0021] "탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정"라는 명칭의 USP 4,950,384는 플래시(flash) 용기를 사용하는 제1단 반응기 유출물을 분리한다. 탄화수소 공급원료는 제1 유출물을 얻기 위해 제1 수소화분해 촉매와 수소의 존재하에 높은 온도 및 압력에서 제1 반응단에 공급원료를 접촉시키고, 상기 제1 단에서와 실질적으로 같은 온도 및

압력에서 가스상 및 액체상을 상기 제1 유출물로부터 분리시키고, 제2 유출물을 얻기 위해 수소 및 제2 수소 화분해 촉매에 존재하에서 높은 온도 및 압력으로 제2 반응단에 상기 제1 유출물의 액체상을 접촉하고, 제2 유출물 및 상기 가스상의 조합으로부터 적어도 하나의 증류 분획 및 잔류 분획을 얻고, 잔류 분획의 적어도 일부분을 반응단으로 재순환하여 수소화분해된다.

- [0022] USP 6,270,654는 연속된 비등층 반응기들 사이에서 세정(flushing)하여 인터스테이지(interstage) 분리하는 다중-단 비등층 반응기를 사용하는 촉매 수소첨가 공정을 설명한다. 이러한 공정은 520℃ 이상에서 비등하는 잔류 공급원료에서만 수행된다.
- [0023] USP 6,454,932는 분리 단계를 이용하는 분리 및 인터스테이지 스트리핑으로 수소화분해하고, 비등층 반응기들 사이에서 수소와 함께 스트리핑하는 다중-단 비등층을 설명한다. 상기 공정은 650℃ 이상에서 비등하는 공급원료에서 수행되고, 진공 증류 및 잔류물 모두에서 사용된다.
- [0024] USP 6,620,311는 비등층 수소화전환 단계, 분리 단계, 수소화탈황 단계, 및 증기 스트리퍼를 사용하는 분해 단계를 포함하는 석유 분획을 전환하는 공정을 개시한다.
- [0025] USP 4,828,676 및 USP 4,828,675는 황-함유 피드가 수소화첨가(hydrogenated), 스트리프(striped), 및 제2단에서 수소와 반응하는 공정을 개시한다. 증기 스트리핑은 col. 10,1.11; col. 11,1. 7-10; col. 25,1. 18-22에서 보여진 것처럼 H₂S(하지만 나프타 및 디젤 생성물을 아님)를 제거하기 위해 사용된다.
- [0026] Gupta USP 6,632,350 및 USP 6,632,622는 같은 용기에서 1단 유출물을 스트리핑하는 2단 용기를 개시한다. Gupta U.S. 특허 6,103,104 및 5,705,052는 분리 스트리퍼 용기에서 제1단 유출물을 스트리핑하는 2단 용기를 개시한다. Gupta 특허에 개시된 상기 공정은 또한 증기 스트리핑과 함께 액체에 용해된 가스를 제거한다.
- [0027] USP 7,279,090는 36-523℃의 범위에서 비등하는 나프타, 디젤 및 VGO 분획을 분리하기 위해 증기 스트리핑을 사용한다. 하지만, 이 특허는 523℃ 이상에서 비등하는 진공 잔류물 공급원료를 처리하는 통합된 공정을 청구하고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0028] 플러시 또는 증류 유닛을 사용하는 공지된 선행 기술 시스템과 대조하여, 본 발명은 수소화분해 유닛들 사이에 증기 스트리핑을 사용한다.
- [0029] 본 발명에 따른 증기 스트리핑의 사용은 수소화분해 제1단 유출물을 효과적으로 분리하기 위한 간단한 해법을 제시하며, 반응기 부피를 효과적으로 이용한다. 몇가지 이점이 있다: 나프타 및 고 중간-증류 수율을 야기하는 중간-증류액과 같은 경질 분해 생성물의 최소화된 분해, 나프타 및 C₁-C₄ 가스의 저 생산, H₂S를 제거하여 H₂S의 독성의 제거, 및 제2단 반응기에서 고 촉매 활동을 유지. 마찬가지로, 증기 스트리핑은 형성된 모든 경질가스를 제거하는데 적용된다.
- [0030] 상기 증기 스트리퍼는 진공 가스 오일이 375-565℃의 범위에서 비등하는 2개의 수소화분해 단들 사이에서 375℃ 이하에서 비등하는 분획을 분리한다. 상기 증기 스트리핑 공정 단계는 플래시(flash) 분리보다 더 효율적이며, 증기 발생기가 이미 설치될 수 있는 기존의 수소화분해 유닛 구성으로 통합될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0031] 본 발명은 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정이다. 공급원료는 헤테로원자를 제거하기 위해 제1단 반응기의 주입구에 공급된다. 상기 제1단 반응기의 배출구로부터의 유출물 스트림은 수소, H₂S, NH₃, 경질가스es (C₁-C₄), 나프타, 및 디젤 생성물을 제거하기 위해 증기 스트리퍼 용기를 통해 통과된다. 상기 스트리퍼 용기로부터의 스트리퍼 버텀은 각각 수소, H₂S, NH₃, 경질가스 (C₁-C₄), 나프타, 및 디젤 생성물이 제거되고, 제2단 반응기의 주입구에 공급된다. 제2단 반응기의 배출구로부터의 유출물 스트림은 그 다음, 상기 증기 스트리퍼 용기로부터 제거된 수소, H₂S, NH₃, 경질가스 (C₁-C₄), 나프타, 및 디젤 생성물의 유출물 스트림과 함께, 석유 분획을 분리하기 위한 분리단에 공급된다.

[0032] 특히, 상기 제1단 반응기로부터의 유출물 스트림은 상기 증기 스트리퍼 용기에 공급되기 전에 증기 발생기를 통해 통과된다.

[0033] 그렇지 않으면, 상기 제1단 반응기로부터의 유출물 스트림은 상기 증기 스트리퍼 용기에 공급되기 전에 기체 액체 분리기 스트리퍼 용기를 통해 통과된다.

본 발명의 제1 관점은 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정으로서, 헤테로원자를 제거하기 위해 제1단 반응기의 주입구에 공급원료를 공급하는 단계 및 제1단 반응기 유출물을 생산하기 위해 고 분자량 분자를 저 분자량 탄화수소로 분해하는 단계; 그 후에 상기 제1단 유출물을 수소, H₂S, NH₃, C₁-C₄ 경질가스, 나프타, 및 디젤 생성물을 분리하기 위해 증기 스트리퍼 용기로 통과시키는 단계; 상기 스트리퍼 용기로부터의 스트리퍼 버텀을 제2단 반응기로 통과시키는 단계; 결합된 생성물 스트림을 형성하기 위해 상기 증기 스트리퍼 용기에서 분리된 수소, H₂S, NH₃, C₁-C₄ 경질가스, 나프타, 및 디젤 생성물과 제2단 반응기의 수소화분해된 유출물 스트림을 결합하는 단계; 및 소정의 생성물 스트림으로 성분을 분리시키기 위해 상기 결합된 생성물 스트림을 분리단으로 통과시키는 단계; 를 포함한다.

본 발명의 제2 관점은 탄화수소 공급원료의 수소화분해 공정으로서, 헤테로원자를 제거하기 위해 제1단 반응기의 주입구에 공급원료를 공급하는 단계 및 제1단 반응기 유출물을 생산하기 위해 고 분자량 분자를 저 분자량 탄화수소로 분해하는 단계; 그 후에 상기 제1단 유출물을 수소, H₂S, NH₃, 및 C₁-C₄ 경질가스를 포함하는 탑, 및 버텀을 생산하기 위해 기체/액체 분리기 스트리퍼 용기를 통해 통과시키는 단계; 상기 기체/액체 분리기 스트리퍼 용기로부터의 버텀을, 나프타 및 디젤 생성물을 분리하기 위해, 증기 스트리퍼 용기로 통과시키는 단계; 상기 증기 스트리퍼 용기로부터의 스트리퍼 버텀을 제2단 반응기로 통과시키는 단계; 결합된 생성물 스트림을 형성하기 위해 상기 증기 스트리퍼 용기에서 분리된 나프타 및 디젤 생성물과 제2단 반응기의 수소화분해된 유출물 스트림을 결합하는 단계; 및 소정의 생성물 스트림으로 성분을 분리시키기 위해 상기 결합된 생성물 스트림을 분리단으로 통과시키는 단계; 를 포함한다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제1단 반응기로부터의 상기 유출물 스트림은 상기 증기 스트리퍼 용기로 통과되기 전에 열교환 증기 발생기를 통해 통과된다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제1단 수소화 분해 촉매는 비정질 알루미늄 옥사이드, 비정질 실리카 알루미늄 옥사이드, 제올라이트-계 촉매, 및 비정질 알루미늄 옥사이드, 비정질 실리카 알루미늄 옥사이드, 및 제올라이트-계 촉매 중 적어도 둘을 포함하는 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제1단 수소화 분해 촉매는 Ni, W, Mo, Co, 또는 Ni, W, Mo, 및 Co 중 적어도 둘을 포함하는 조합의 활성상을 더욱 포함한다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 100 ~ 200kg/cm²의 범위의 수소 분압으로 370°C 이상에서 비등하는 10 ~ 80 부피%의 탄화수소는 메탄, 에탄, 프로판, n-부탄, 이소부텐, 황화수소, 암모니아, 나프타 분획, 디젤 분획, 및 상기 경질 가스 중 적어도 둘을 포함하는 조합 중 하나 이상으로 전환된다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 제1단 반응기는 100 ~ 150kg/cm²의 범위의 수소 분압을 갖는다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 공급원료 오일의 흐름은 시간당 수소화 처리 촉매 1000m³에 대하여 300 ~ 2000m³의 범위이다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 반응기는 고정-층, 비등-층, 슬러리-층, 또는 이들의 조합이다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 증기 스트리퍼 용기로부터 제거된 수소, H₂S, NH₃, C₁-C₄ 경질가스, 나프타, 및 디젤 생성물의 유출물 스트림의 일부는 물, 가스, 및 액체를 분리시키기 위해 분리기 용기로 향해지고; 또한 사우어 디젤 스트림은 상기 유출물 스트림과 혼합시키기 위해 상기 분리기 용기에 공급되며; 여기서 상기 결합된 유출물 스트림/사우어 디젤 스트림은 초-저유황 디젤 연료를 생산하기 위해 디젤 수소화처리기 유닛으로 향해진다.

본 발명의 일 구체예에 따르면, 상기 증기 스트리퍼 용기로부터 제거된 나프타 및 디젤 생성물의 유출물 스트림의 일부는 물, 가스, 및 액체를 분리시키기 위해 분리기 용기로 향해지고; 또한 사우어 디젤 스트림은 상기 유출물 스트림과 혼합시키기 위해 상기 분리기 용기에 공급되며; 여기서 상기 결합된 유출물 스트림/사우어 디젤 스트림은 초-저유황 디젤 연료를 생산하기 위해 디젤 수소화처리기 유닛으로 향해진다.

발명의 효과

- [0034] 본 발명은, 특히 기존의 유닛에서, 윈스-스로우 구성을 2-단 구성으로 전환하여 수소화분해 공정 가동을 개선할 것이다. 상기 제안된 구성 또는 개선점은 바람직한 중간 증류 생성물의 더 생산하고, 바람직하지 않은 경질가스 C₁-C₄ 및 나프타를 덜 생산하여 수소화분해 유닛 공정 성능을 개선할 것이며, 그리고 기존의 공정과 비교하여 촉매 수명을 연장할 수 있다.
- [0035] 또한, 수소화분해 유닛의 제1단 및 제2단 사이에 증기 스트리핑 단계를 설치하여, 상기 공정 성능 및 수율은 상당히 개선될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0036] 본 발명은 다음의 첨부된 도면 및 아래의 상세한 설명에서 설명될 것이며, 동일 또는 유사한 구성요소는 동일한 번호를 사용하였다.
- 도 1은 선행기술의 종래의 2-단 수소화분해 유닛의 개략도이다.
- 도 2는 본 발명의 구체예의 개략도이다.
- 도 3은 본 발명의 다른 구체예의 개략도이다.
- 도 4는 본 발명의 또 다른 구체예의 개략도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0037] 도 2와 관련하여, 상기 탄화수소 공급원료 스트림(11) 및 수소 스트림(12)은 유황, 질소 및 Ni, V 및 Fe와 같은 미량의 금속을 함유하는 헤테로원자의 제거하고, 고 분자량, 고 비등 분자들을 5-60 W% 범위에서 저 분자량, 저 비등 탄화수소로 분해하기 위해 제1단 반응기 용기(10)에 공급된다.
- [0038] 상기 유출물 스트림(13)은 증기 발생 열 교환기(20)에 보내져 물(21)로부터 증기를 발생시키고 반응 생성물을 냉각시킨다. 증기 발생기로부터 냉각된 생성물(23)은 수소, H₂S, NH₃, 경질가스 (C₁-C₄), 36-370°C 범위에서 비등하는 나프타 및 디젤 생성물을 제거하기 위해 증기 스트리퍼 용기(30)로 보내진다. 상기 증기 스트리퍼는 증기 발생기(20)로부터의 증기(22)이 공급된다.
- [0039] 경질가스, H₂S, NH₃ 및 경질 분획 스트림(31)이 없는, 상기 스트리퍼 버팀(32)은 수소 스트림(33)과 결합되며, 상기 수소화분해 유닛 용기(40)의 제2단으로 보내진다. 상기 제2단 유출물 스트림(41)은 경질 스트리퍼 생성물(31)과 결합되며, 상기 결합된 스트림(42)은 최종 수소화분해 가스 및 액체 생성물을 얻기 위해 분별기 용기(50)를 포함하는 몇개의 분리 및 세척 용기로 보내진다.
- [0040] 수소화분해기 생성물은 H₂S, NH₃, 경질가스 (C₁-C₄), 5-180°C의 범위에서 비등하는 나프타 스트림(52), 180-240°C의 범위에서 비등하는 등유 스트림(53), 240-370°C의 범위에서 비등하는 디젤 스트림(54), 및 370°C이상에서 비등하는 미전환된 탄화수소 분획 스트림(55)을 함유하는 스트림(51)을 포함한다.
- [0041] 도 3의 구체예와 관련하여, 상기 탄화수소 공급원료 스트림(11) 및 수소 스트림(12)은 유황, 질소 및 Ni, V 및 Fe와 같은 미량의 금속을 함유하는 헤테로원자의 제거하고, 고 분자량, 고 비등 분자들을 5-60 W% 범위에서 저 분자량, 저 비등 탄화수소로 분해하기 위해 제1단 반응기 용기(10)에 공급된다. 상기 유출물 스트림(13)은 상기 반응 생성물을 냉각시키고 피드(feed) 물(21)로부터 증기를 발생시키기 위해 열교환기 증기 발생기(20)로 보내진다. 상기 증기 발생기로부터 냉각된 생성물(23)은 수소, H₂S, NH₃ 및 유출물 스트림(31)으로서 배출되는 C₁-C₄ 탄화수소를 포함하는 경질가스를 제거하기 위해 기체/액체 분리기 스트리퍼(30)으로 보내진다.
- [0042] 상기 기체/액체 분리기 버팀 스트림(32)은 나프타 및 36-370°C로부터의 범위에서 비등하는 디젤 생성물을 제거하기 위해 증기 스트리퍼 용기(40)로 보내진다. 상기 증기 스트리퍼는 증기 발생기(20)에 의해 발생된 증기(22)가 공급된다. 경질가스, H₂S, NH₃ 및 경질 분획이 없는, 상기 스트리퍼 버팀(42)은 수소 스트림(43)과 결합되고, 제2단 수소화분해 유닛 용기(50)로 보내진다.
- [0043] 상기 제2단 유출물 스트림(51)은 그 다음 경질 스트리퍼 생성물(41)과 결합되고, 상기 결합된 스트림(52)은 최

중 수소화분해 가스 및 액체 생성물을 얻기 위해 분별기 용기(60)를 포함하는 몇 개의 분리 및 세척 용기로 보내진다. 수소화분해기 생성물은 H₂S, NH₃, 경질가스 (C₁-C₄), 36-180°C의 범위에서 비등하는 나프타 스트림(62), 등유 스트림(63), 180-370°C의 범위에서 비등하는 디젤 스트림(64), 및 370°C이상에서 비등하는 미전환된 탄화수소 분획 스트림(65)을 포함한다.

[0044] 도 4의 구체에는 도 2의 구체예와 유사한 공정을 수행하는 유닛 가동을 포함한다. 그러나, 추가적으로 도 4의 구체에는 디젤 스트림을 수소화처리하기 위한 디젤 수소화처리기 및 물 재순환 스트림을 포함한다. 도 4에서 보여지는 것처럼, 상기 스트리퍼 탑 스트림(31)의 일부분은 물, 가스, 및 액체를 분리하기 위해 증기 발생기를 통하여 분리기 용기(60)로 통과된다. 상기 물의 일부는 추출되어 증기 발생기(20)로 다시 보내지고, 그 후에 스트리퍼 유닛(30)으로 보내진다.

[0045] 상기 정제로부터의 사우어(sour) 디젤 스트림은 용기(60)에 공급되고, 상기 탑 스트림과 결합되며, 초-저유황 (ultra-low sulfur) 디젤 생산을 위해 디젤 수소화처리기(70)로 보내진다. 상기 수소화처리기 유닛(70)으로부터 남은 물은 상기 스트리퍼 유닛(30)으로 재순환되고, 반면 상기 수소화처리기로부터의 초-저유황, 또는 스위트 (sweet), 디젤 ("ULSD")은 시장용으로 회수된다.

[0046] 실시예

[0047] 탈금속(demetalized) 오일 15 V% (DMO) 및 중질 VGO 64% 및 경질 VGO 21%인 진공(vacuum) 가스 오일 (VGO) 85 V%를 함유하는 하기 표 1에 나타낸 특성의 공급원료 혼합물이 115 kg/cm² 수소 분압, 시간당 촉매 1000 m³에 대하여 공급원료 800 m³, 오일비에 대한 수소 1,265 l 및 370-385°C 범위의 온도에서 Ni, W, Mo 금속으로 촉진되는 비정질 및 제올라이트 지지체로 구성된 촉매 시스템상에서 수소화분해되었다.

표 1

[0048]

특성	단위	방법	혼합물
비중			0.918
API도	°	ASTM D4052	22.6
유황	W%	ASTM D5453	2.2
질소	ppmw	ASTM D5762	751
브롬값	g/100g		3.0
수소	W%	ASTM D4808	12.02
모사증류시험 (Simulated Distillation)		ASTM D7213	
IBP	°C		210
10/30	°C		344/411
50/70	°C		451/498
90/95	°C		590/655
98	°C		719

[0049] 생성물 수율을 하기 표 2에 나타내었다. 상기 제1단 유출물의 증기 스트리핑이 약 5W%까지 중간-증류 수율을 향상시켰고, 생산된 나프타 및 경질가스를 각각 약 5W% 및 0.5W%까지 낮추었다.

표 2

[0050]

	원스-스로우	인터스테이지 스트리핑을 갖는 원스-스로우
H ₂ S, W%	2.58	2.58
C ₁ -C ₄ , W%	3.21	2.85
나프타, W%	25.16	19.77
중간-증류물, W%	42.11	47.86
버텀, W%	29.60	29.60
합계, W%	102.65	102.65

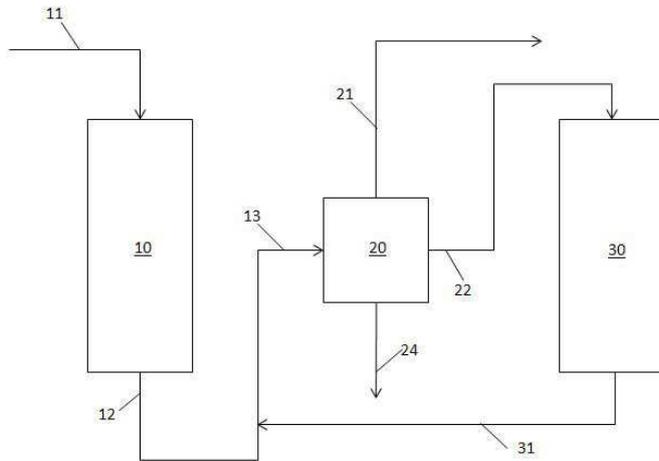
[0051] 본 발명은 제1단 유출물로부터 H₂S, NH₃, 경질가스 (C₁-C₄), 36-370°C 범위에서 비등하는 나프타 및 디젤 생성물

을 제거하여 2-단 수소화분해 유닛 구성을 시뮬레이트하기 위해 증기 스트리퍼를 사용한다. 상기 증기-스트리프된(striped) 생성물은 H₂S, NH₃ 및 NH₃ 가 없으며, 미전환 탄화수소를 함유할 것이다. 그 결과, 유독한 H₂S 및 NH₃이 없으므로 촉매에 대해 더 높은 활성 갖고, 경질 생성물이 더 분해되지 않을 것이므로 더 높은 중간 증류물 선택성을 갖는다.

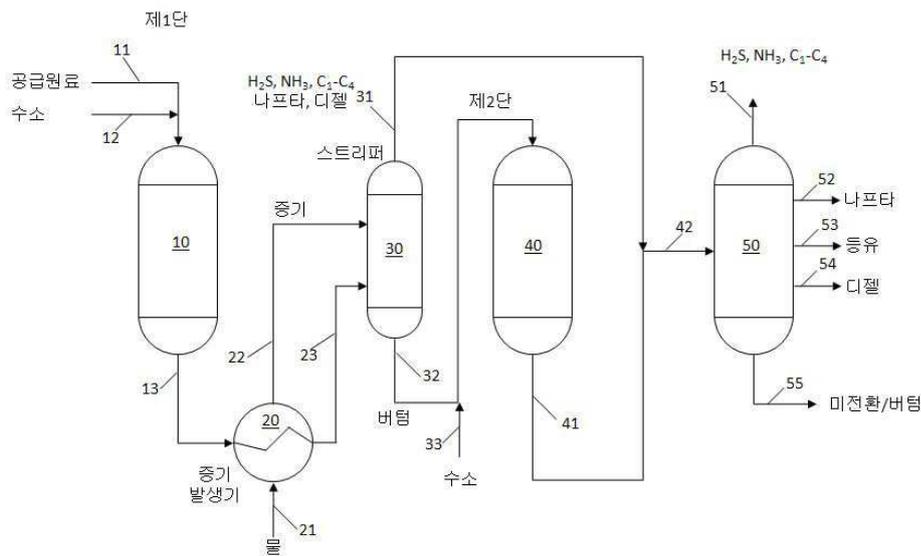
[0052] 본 발명의 구체적인 실시예가 상세하게 설명되었으나, 본 발명의 사상과 범위를 벗어나지 않고 당업자에 의하여 다양한 변형이 가능함이 이해되어야 한다. 따라서, 첨부된 청구항의 범위는 본 명세서에 설명된 실시예 및 상세한 설명을 제한하기보다, 오히려 본 발명에 관련된 당업자에 의하여 동등물로서 다룰 수 있는 모든 특징을 포함하는 본 발명에 존재하는 특허성 있는 신규한 특징 모두를 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

도면

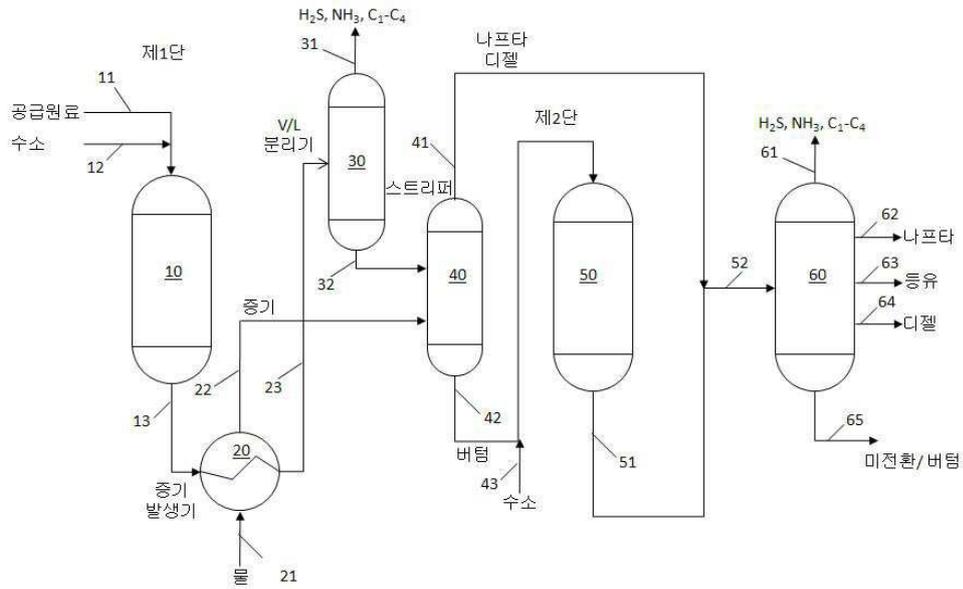
도면1



도면2



도면3



도면4

