



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월25일  
(11) 등록번호 10-2317607  
(24) 등록일자 2021년10월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C09C 1/48 (2006.01) C10G 55/02 (2006.01)  
(21) 출원번호 10-2014-0165243  
(22) 출원일자 2014년11월25일  
심사청구일자 2019년11월07일  
(65) 공개번호 10-2015-0061586  
(43) 공개일자 2015년06월04일  
(30) 우선권주장  
13/61.691 2013년11월27일 프랑스(FR)  
13/61.692 2013년11월27일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
W02012120537 A2  
US4430198 A  
US3617474 A  
KR1020100107471 A

(73) 특허권자  
아이에프피 에너지스 누벨  
프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와  
쁘레오 1 & 4  
(72) 발명자  
샤뜨롱-미쇼 파스칼  
프랑스 69007 리옹 리옹 아브뉴 장 조레 0217 비  
마즈셰르 제롬  
프랑스 69007 리옹 리옹 튀 비엘 에 조르쥬 까똥  
0005  
모렐 프레드릭  
프랑스 78400 샤토 아브뉴 피 두메르 8  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

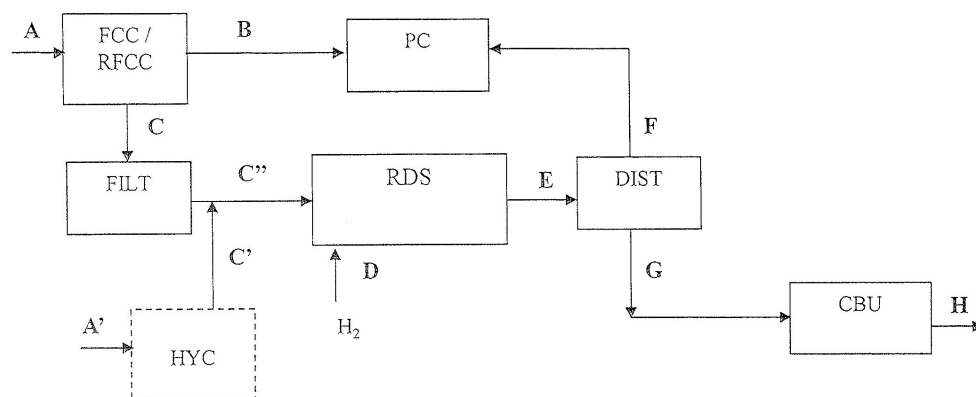
심사관 : 이상원

(54) 발명의 명칭 특정한 수소화처리를 포함하는, 적어도 하나의 FCC 슬러리 유분으로부터 카본 블랙을 제조하기 위한 방법

(57) 요약

본 발명은 FCC 또는 RFCC 유닛으로부터 획득되는 슬러리 유분으로 알려진 360+ 유분으로 시작하여 카본 블랙을 제조하기 위한 방법을 기술하고, 이 방법에 감압 잔사유 유형의 유분이 첨가될 수 있고, 상기 방법은 특정한 수소화처리 유닛을 사용한다.

대표도



## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

촉매 크래킹 유닛 (FCC 또는 RFCC) 으로부터 획득된 슬러리 유분 (cut) 인 적어도 하나의 공급물로부터 시작해, 0.3 % 미만, 또는 0.1 % 미만의 황 함유량을 가지는 카본 블랙을 제조하기 위한 방법으로서,

상기 방법은:

- 상기 슬러리 유분에 함유된 미세 고형 입자들을 여과하는 단계 (FILT) 로서, 정화된 슬러리 유분, 즉, 300 ppm 미만, 또는 100 ppm 미만의 미세 입자들을 함유하는 정화된 슬러리 유분을 발생시키는, 상기 여과하는 단계 (FILT);
- 상기 정화된 슬러리 유분의 수소화처리 단계로서,
  - a) 50 바 ~ 200 바 범위, 또는 80 바 ~ 120 바 범위의 압력;
  - b) 300 °C ~ 420 °C 범위, 또는 340 °C ~ 390 °C 범위의 온도;
  - c) 0.1 h<sup>-1</sup> ~ 2.5 h<sup>-1</sup> 범위, 또는 0.4 h<sup>-1</sup> ~ 1.0 h<sup>-1</sup> 범위의 HSV

의 조건 하에 작동하고, 사용된 촉매는 일련의 적어도 2 종의 별개의 수소화처리 촉매들이고, 상기 수소화처리 단계는 110 초과의 BMDI 값을 가지는 유출액을 생성하는, 상기 수소화처리 단계;

- 상기 수소화처리 단계로부터의 상기 유출액을 증류하는 단계 (DIST) 로서, 연료 풀 (fuel pool) 에서 유분으로 사용되는 "경질" 부분, 및 0.3 % 미만, 또는 0.1 % 미만의 황 함유량을 가지고 또한 80 초과, 또는 100 초과의 BMDI 를 가지고 또한 0.97 g.cm<sup>-3</sup> 초과, 또는 1.0 g.cm<sup>-3</sup> 초과의 밀도를 가지는 증류 잔사유를 발생시키고, 상기 증류 잔사유는 카본 블랙 유닛 (CBU) 에 도입되는, 상기 증류하는 단계 (DIST);
- 상기 카본 블랙 유닛에서 카본 블랙을 생성하여, ASTM 규격 (등급 110 ~ 990) 에 따른 사양을 가지는 최종 생성물을 발생시키는 단계를 포함하는, 카본 블랙을 제조하기 위한 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

수소화처리 유닛 (RDS) 에서 사용된 2 종의 촉매들은 연속하여

- 수소화탈금속 (HDM 으로 나타냄) 을 보장하는 촉매 ;
- 수소화탈황 (HDS 로 나타냄) 을 보장하는 촉매이고, HDM 촉매 대 HDS 촉매의 체적비는 0.05 ~ 1 의 범위, 또는 0.1 ~ 0.5 의 범위에 있는, 카본 블랙을 제조하기 위한 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

- 감압 증류탑으로부터 획득된 감압 잔사유,
- 상압 증류탑으로부터 획득된 상압 잔사유,
- 상기 감압 증류탑으로부터 획득된 감압 증류액

에서 선택된 공급물이 수소화처리 유닛 (RDS) 의 상류에서 상기 정화된 슬러리의 공급물에 첨가되고,

혼합 후 이렇게 생성된 공급물은 수소화처리 전에 130 초과, 또는 135 초과의 BMDI 를 가지는, 카본 블랙을 제

조하기 위한 방법.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

RSV 공급물이 수소화처리 유닛 (RDS) 의 상류에서 상기 정화된 슬러리의 공급물에 첨가될 때, 상기 RSV 공급물은,

- 50 바 ~ 250 바 범위, 또는 60 바 ~ 200 바 범위의 압력;
- 300 °C ~ 550 °C 범위, 또는 350 °C ~ 500 °C 범위의 온도;
- 0.1 h<sup>-1</sup> ~ 10 h<sup>-1</sup> 범위, 또는 0.15 h<sup>-1</sup> ~ 5.0 h<sup>-1</sup> 범위의 HSV

의 조건 하에 에블레이티드 층 (ebullated bed) 유닛 (HYC) 에서 수소화처리되고,

상기 촉매들은 알루미늄 담지체, 및 니켈과 코발트에서 선택되는 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 촉매들에서 선택되고, 상기 VIII 족의 원소는 몰리브덴과 텅스텐에서 선택되는 VIB 족으로부터의 적어도 하나의 금속과 공동으로 사용되는, 카본 블랙을 제조하기 위한 방법.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

석탄 액화로부터 획득된 360+ 분획물이 수소화처리 유닛 (RDS) 의 상류에서 상기 정화된 슬러리의 공급물에 첨가되는, 카본 블랙을 제조하기 위한 방법.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

스팀 크래킹 타르로 알려진 공급물이 수소화처리 유닛 (RDS) 의 상류에서 상기 정화된 슬러리의 공급물에 첨가되는, 카본 블랙을 제조하기 위한 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

- [0001] 본 발명은 카본 블랙을 제조하기 위한 방법 분야에 관한 것으로, 공급물로서 촉매 크래킹 유닛 (이하 FCC 로 나타냄) 또는 잔사유 크래킹 유닛 (이하 RFCC 로 나타냄) 으로부터 획득된 "슬러리" 유분 (cut) 을 사용한다. 문서의 나머지에서, 간략화를 위해, 촉매 크래킹 유닛이 언급될 때, 그것은 종래의 중질 유분 크래킹 유닛 (감압 증류액) 또는 잔사유 촉매 크래킹 유닛 중 어느 하나일 수도 있다.
- [0002] 정유 분야에서, 이하 FCC 로 나타내는 유동층 촉매 크래킹 유닛은, 일반적으로, 수소화처리되었을 수도 있고 (예를 들어 수소화처리된 감압 증류액 또는 수소화처리된 잔사유) 그렇지 않을 수도 있는 중유 유분을, 프로필렌, 가솔린, 액화 석유 가스, LPG, 또는 디젤을 발생시키는 "경질 사이클 오일 (LCO)" 유형의 오일과 같이 개질될 수 있는 오일 유분으로 변환하는데 사용된다.
- [0003] 고방향성 잔사유는 촉매 크래킹 유닛의 바닥에 남아있고 이것은 일반적으로 "슬러리" 로 알려져 있다. 이 유분은 일반적으로 대략 360 °C 인 증류 시작점을 갖는다.
- [0004] 당업자는 용어 360+ 유분을 종종 사용하고; 이 정의는 본 발명의 문맥에서 사용되는 정의일 것이다.
- [0005] 이 슬러리 유분은 촉매 크래킹 유닛 내부에서 마모에 의해 형성되는 촉매 미립자를 또한 함유한다.
- [0006] 이 슬러리는 일반적으로 개질하기에 어렵고 종종 연료로서 연소된다. 용어 "슬러리" 는 불어로 쉽게 번역되지 않고; 따라서, 그것은 당업자에게 잘 알려진 용어이므로, 불어로 작성된 본원 전체에 걸쳐 슬러리를 사용하였다.
- [0007] 예기치 않게, 출원인은, 고도의 방향성을 유지하기 위해서 수소화탈황 (HDS) 반응을 최대화하고 동시에 수소화

탈방향족화 (HDA: hydrodearomatization) 반응을 최소화하도록 작동 조건들을 조절함으로써 잔사유의 수소화처리용 유닛 (RDS, "잔사유 탈황 유닛") 을 위한 공급물로서, 촉매 크래킹 (RFCC 또는 FCC) 으로부터의 유출액으로서 획득되는, "슬러리" 로 알려진 이런 고방향성 잔사유를 사용하는 것이 유리하다는 것을 발견하였다.

- [0008] 수소화처리 유닛 (RDS) 에서 나온 고방향성 유출액은 그후 카본 블랙을 만들기 위해서 특수 유닛 (이하 CBU, 카본 블랙 유닛이라는 용어로 지칭)으로 보내질 수도 있다.
- [0009] 카본 블랙은, 안료로서 또는 인디언 잉크 유형의 잉크 제조에 사용될 수도 있고, 임의의 재료 (특히 타이어용 고무) 의 제조에, 그리고 임의의 페인트, 니스, 래커, 플라스틱, 섬유, 세라믹과 에나멜에서 공급물로서 또한 역할을 하는 상업적 제품이다. 그것은 과거에는 카본지 및 타자기를 위한 블랙 리본으로서, 그리고 현재는 복사기<sup>3</sup>를 위한 블랙 정전 입자에 매우 널리 사용되고 있다.
- [0010] 카본 블랙은 용액 중 임의의 생성물들의 용점을 높이기 위해서 실험실에서 또한 사용된다. 그것은 예를 들어 중질의 폴리방향족에 대한 정제 작동에서 흡착성 재료로서 자주 사용되거나, 용해된 착색 불순물을 제거하고 현탁액 중 재료를 고정시켜서, 여과<sup>11</sup>에 의해 분리하기 용이한 불순물 응집체를 형성한다.
- [0011] 카본 블랙은 또한 식품 착색제 (E152)<sup>12</sup> 로서 사용된다.
- [0012] 카본 블랙은 번호 215-609-9 로 유럽의 기존 상업용 화학 물질 목록 (EINECS) 에 포함된다. 카본 블랙은 "상세한 설명" 단락에서 제공되는 ASTM 규격에 따라 여러 등급들로 분류된다.
- [0013] 본 발명의 방법은 "퍼니스 (furnace) 블랙 카본" 으로 알려진 카본 블랙에 대한 ASTM 분류의 임의의 등급을 획득하는데 사용될 수 있다.

**배경 기술**

- [0014] 카본 블랙의 제조를 다루는 하기 선행 기술 문헌들이 인용될 수 있다:
- [0015] 리뷰 World Refining, 01/01/1999 (9 권, 35 ~ 38쪽) 에서 W.F. Minyard 의 논문 "Upgrade FCC "slurry" oil with chemical settling aids".
- [0016] 상기 논문은 사이클론 유형의 분리기와 화학적 응집제에 의한 침전을 이용하는 분리기 사이 비교를 포함한 RFCC 슬러리에서 촉매 미립자의 영향에 대한 연구를 제공한다. 상기 논문은 카본 블랙 오일 (이하 CBO 로 나타냄), 침상 코크스, 수소화 분해로용 공급물 또는 상업용 중질 연료 성분으로서 획득하도록 고방향성 슬러리 오일 (매우 강한 RFCC 변환에 의해 획득됨) 을 제공하는 장점을 언급한다.
- [0017] 리뷰 Petrochemical Technology, 01/01/2012 (41 권, 364 ~ 369 쪽) 에 실린 Bingcheng Cao 의 논문 "Research progress in purification of FCC "slurry" oil and its application to chemical industry" 는 CBO 또는 침상 코크스를 제조하기 위한 RFCC 슬러리의 정제를 기술한다.
- [0018] 인용된 정제는 주로 촉매 미립자를 제거하도록 의도된다: 여과, 정전 분리, 원심분리에 의한 분리, 세라믹 막에 의한 분리.
- [0019] 특허 EP 2471895 A1 은 저분자량을 갖는 저방향성 분자들의 선택적 수소화 분해를 수행하기 위해서 금속으로 충전 (charge) 되지 않은 제올라이트 유형의 촉매의 사용을 기술한다.
- [0020] 중질의 방향성 부분은 증류에 의해 경질 부분으로부터 분리된다.
- [0021] 특허 US 4 267 033 은, 일반적으로 NiMo 유형의 종래의 상업적 촉매로 슬러리 및 고방향성 액화 석탄 생성물의 수소화처리 (HDS, HDN, HDCCR) 를 기술한다.
- [0022] 특허 US 2012/0246999 A1 은, 배출 통제 영역, ECA (주요 사양: 0.1% S) 로 지칭하는 구역에서는 2015 년으로 예측되고 나머지 해양 (주요 사양: 0.5 % S) 에 대해 2020 ~ 2025 년으로 예측되는 새로운 연료 사양을 준수하는 방식을 상세히 보여준다.
- [0023] 이 문서에서 발달된 사상은 증류액 분획물 대신에 주로 잔류 분획물 (더 저렴함) 을 사용하는 것이다.
- [0024] 증류액은 현재 0.1% S 레벨을 준수할 있는 것으로 확인된 유일한 유분이다. 0.5% S 레벨은 강한 수소화탈황에 의해 또는 증류액과 혼합함으로써 잔사유로부터 직접 획득될 수 있다. 인용된 특허는 수소화처리된 VGO

(상압 잔사유의 감압 증류로부터 획득된 감압 가스 오일의 약어)의 사용을 기술한다.

[0025] 따라서, 그것은 HDT 로 통과에 의해 약간 분해되는 잔류 분획물이지만, 그것을 사양: 상압 잔사유, 비스브레이커 (visbreaker) 잔사유, DAO 감압 잔사유, 슬러리, HCO 에 맞추도록 상당히 탈황되어 보다 중질의 다른 분획물들과 혼합된다.

**발명의 내용**

[0026] 도 1 은 본 발명의 방법 레이아웃을 보여주고 여기에서 FCC 또는 RFCC 는 공급물 (A) 을 공급받고 슬러리 유분 (C) 을 생성하는 촉매 크래킹 유닛을 나타내고; FILT 는 슬러리 유분 (C) 을 여과하여, 정화된 슬러리 유분을 생성하기 위한 유닛을 나타내고; RDS 는 정화된 슬러리 유분 또는 상기 "정화된 슬러리" 유분과 수소화처리된 감압 잔사유 유분 (C') 의 혼합물 중 어느 하나를 프로세싱하는 수소화처리 유닛을 나타내고; DIST 는 수소화처리 유닛 (RDS) 의 하류에 배치된 증류 유닛을 나타내고; CBU 는 상기 카본 블랙 (H) 을 생성하는 카본 블랙의 생성을 위한 유닛을 나타낸다.

[0027] 선택적이라는 것을 분명히 나타내는 점선은, 선택적 감압 잔사유 공급물 (A') 을 프로세싱하는 수소화처리 유닛 (HYC) 을 나타내고, 이 수소화처리 유닛으로부터 수소화처리된 유출액 (C') 은 수소화처리 유닛 (RDS) 에서 정화된 슬러리 (C") 와 혼합물로서 처리될 수도 있다.

[0028] FCC 또는 RFCC 유닛으로부터 획득된 슬러리 공급물 (도면부호 C 로 나타냄) 은, 슬러리 유분에 함유된 20 미크론 미만의 크기를 가지는 입자들 대부분을 제거하기 위해서 정화 유닛 (FILT) 으로 도입된다. 결과적으로 생성된 정화된 슬러리 공급물은 300 ppm 미만의 미세 입자 함유량, 바람직하게 100 ppm 미만의 미세 입자를 갖는다.

[0029] 정화된 공급물은 하기 공급물들 (도면부호 C" 로 나타냄) 중 하나와 혼합될 수도 있다:

- [0030] • 감압 증류탑으로부터 획득되고, 바람직하게 수소화처리 유닛 (HYC) 에서 수소화처리된 감압 잔사유,
- [0031] • 상압 증류탑으로부터 획득되고, 바람직하게 필요하다면 수소화처리되는 상압 잔사유,
- [0032] • 감압 증류탑으로부터 획득되고, 바람직하게 필요하다면 수소화처리되는 감압 증류액.

[0033] 혼합 후 그렇게 하여 생성된 공급물은 수소화처리 전 130 초과, 바람직하게 135 초과의 BMCI 를 갖는다.

[0034] 혼합으로 유발된 공급물 (C 와 C', 즉 C" 로 나타냄) 은 하기 조건 하에 작동하는 수소화처리 유닛 (RDS) 으로 도입된다:

- [0035] • 50 ~ 200 바 범위, 바람직하게 80 ~ 120 바 범위의 압력;
- [0036] • 300 °C ~ 420 °C 범위, 바람직하게 340 °C ~ 390 °C 범위의 온도;
- [0037] • 0.1 ~ 2.5 h<sup>-1</sup> 범위, 바람직하게 0.4 ~ 1.0 h<sup>-1</sup> 범위의 HSV;
- [0038] • 일련의 적어도 2 종의 별개의 수소화처리 촉매들로 사용되는 촉매로서, 상기 수소화처리 단계는 110 초과의 BMCI 값을 가지는 유출액을 생성한다.

[0039] 수소화처리 유닛 (RDS) 으로부터 유출액은 하기 물질을 분리하는데 사용될 수 있는 증류탑 (DIST) 으로 도입된다:

- [0040] • FCC 또는 RFCC 유닛으로부터 획득된 분해 가솔린 (도면부호 B 로 나타냄) 에 의해 또한 구성되는 연료 풀 (fuel pool) 에서 유분으로서 사용되는 "경질" 부분 (도면부호 F 로 나타냄);

- [0041] • 0.3 % 미만, 바람직하게 0.1 % 미만의 황 함유량을 가지고, 80 초과, 바람직하게 100 초과의 BMCI, 및 0.97 g.cm<sup>-3</sup>, 바람직하게 1.0 g.cm<sup>-3</sup> 의 밀도를 가지는 증류 잔사유 (도면부호 G 로 나타냄).

[0042] 증류 잔사유 (G) 는 카본 블랙 유닛 (CBU) 으로 도입되고 이 유닛으로부터 ASTM 규격 (등급 110 ~ 990) 을 준수하는 사양을 가지는 최종 생성물, 즉, 카본 블랙이 추출된다.

**도면의 간단한 설명**

[0043] 도 1 은 본 발명의 방법 레이아웃을 보여주고 여기에서 FCC 또는 RFCC 는 공급물 (A) 을 공급받고 슬러리 유분 (C) 을 생성하는 촉매 크래킹 유닛을 나타내고; FILT 는 슬러리 유분 (C) 을 여과하여, 정화된 슬러리 유분을 생성하기 위한 유닛을 나타내고; RDS 는 정화된 슬러리 유분 또는 상기 "정화된 슬러리" 유분과 수소화처리된 감압 잔사유 유분 (C') 의 혼합물 중 어느 하나를 프로세싱하는 수소화처리 유닛을 나타내고; DIST 는 수소화처리 유닛 (RDS) 의 하류에 배치된 증류 유닛을 나타내고; CBU 는 상기 카본 블랙 (H) 을 생성하는 카본 블랙의 생성을 위한 유닛을 나타낸다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0044] 본 발명은 적어도 하나의 FCC 슬러리 공급물로부터 시작해 카본 블랙을 생성하기 위한 방법을 기술하고, 약어 "FCC" 는 종래의 촉매 크래킹 유닛 뿐만 아니라 잔사유 촉매 크래킹 유닛을 모두 나타낸다.

[0045] 슬러리 유분은 360 °C 에서 시작하는 증류 범위를 가지는 유분으로 정의되고 360+ 로 나타낸다. 이 유분은 촉매 크래킹 유닛 (FCC 또는 RFCC) 에서 사용되는 촉매의 미세 입자들을 함유한다.

[0046] 어떤 경우에, 이 유분은 여과 유닛에서 미세 고형 입자들을 이탈시켜야 하고 이것은 종래 기술에 포함되므로 본원에서 상세히 설명되지 않을 것이다. 이 여과 유닛의 목적은 300 ppm 미만, 바람직하게 100 ppm 미만의 미립자 함유량을 달성하는 것이다.

[0047] 본 발명과 관련하여, 제 2 공급물을 슬러리 공급물에 추가할 수 있고, 제 2 공급물은 바람직하게 수소화처리된 감압 잔사유 (RSV) 이고, 상기 수소화처리된 감압 잔사유는 수소화처리 유닛 (RDS) 의 상류에서 정화된 슬러리 공급물과 혼합된다.

[0048] 슬러리 공급물 이외에, 본 방법이 제 2 감압 잔사유 (RSV) 을 사용할 때, 상기 감압 잔사유 (RSV) 의 수소화처리를 위한 단계 (HYC) 는 하기 조건 하에 작동하는 에블레이티드 층 (ebullated bed) 수소화처리 유닛 (HYC) 에서 수행된다:

- [0049] • 50 ~ 250 바 범위, 바람직하게 60 ~ 200 바 범위의 압력;
- [0050] • 300 °C ~ 550 °C 범위, 바람직하게 350 °C ~ 500 °C 범위의 온도;
- [0051] • 0.1 ~ 10 h<sup>-1</sup> 범위, 바람직하게 0.15 ~ 5.0 h<sup>-1</sup> 범위의 HSV.

[0052] 감압 잔사유 수소화처리 유닛 (HYC) 으로부터의 촉매는 알루미늄 담지체 및 니켈과 코발트에서 선택되는 VIII 족 으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 촉매들에서 선택되고, 상기 VIII 족의 원소는 몰리브덴과 텅스텐에서 선택되는 VIB 족으로부터의 적어도 하나의 금속과 공동으로 사용된다.

[0053] 정화된 슬러리로 지칭되는, 바람직하게 미세 입자들을 이탈시킨, 슬러리 유분은 도면부호 RDS 로 나타낸 수소화처리 유닛으로 보내지고, 수소화처리 유닛은 일반적으로 하기 조건 하에 작동한다:

- [0054] • 50 ~ 200 바 범위의 압력;
- [0055] • 300 °C ~ 420 °C 범위의 온도;
- [0056] • 0.1 ~ 2.5 h<sup>-1</sup> 범위의 HSV.

[0057] 사용된 촉매는, 본 발명의 수소화처리 유닛 (RDS) 이 수소화처리 촉매의 적어도 2 종의 별개의 층들을 포함한다는 점에서 수소화처리 "촉매 결합물 (catalyst concatenation)" 이다.

[0058] 제 1 층을 위한 촉매는, 예를 들어, AXENS 에 의해 시판되는 HF 858 유형의 수소화탈금속 촉매이다.

[0059] 제 2 층을 위한 촉매는, 예를 들어, AXENS 에 의해 시판되는 HT 438 유형의 수소화탈황 촉매이다.

[0060] 바람직하게, 본 발명과 관련하여, 수소화처리 유닛 (RDS) 을 위한 작동 조건들은 다음과 같다:

- [0061] • 바람직하게 80 ~ 120 바 범위의 압력;

- [0062] • 바람직하게 340 °C ~ 390 °C 범위의 온도;
  - [0063] • 바람직하게 0.4 ~ 1.0 h<sup>-1</sup> 범위의 HSV.
  - [0064] 본 발명의 카본 블랙 생성 방법의 바람직한 변형예에서, 수소화처리 유닛 (RDS) 에서 사용되는 2 종의 촉매들은 연속하여 (즉, 처리될 공급물의 유동 방향으로),
  - [0065] • 주로 수소화탈금속 (HDM 으로 나타냄) 을 보장하는 촉매 ;
  - [0066] • 주로 수소화탈황 (HDS 로 나타냄) 을 보장하는 촉매가 있고, HDM 촉매 대 HDS 촉매의 체적비는 0.05 ~ 1 의 범위, 바람직하게 0.1 ~ 0.5 의 범위에 있다.
  - [0067] 본 발명의 방법의 다른 변형예에서, 하기에 선택된 공급물은 수소화처리 유닛 (RDS) 의 상류에서 정화된 슬러리 공급물에 추가된다:
  - [0068] • 감압 증류탑으로부터 획득되고, 바람직하게 수소화처리되지 않은 감압 잔사유,
  - [0069] • 상압 증류탑으로부터 획득되고, 바람직하게 수소화처리되지 않은 상압 잔사유,
  - [0070] • 감압 증류탑으로부터 획득되고, 바람직하게 수소화처리되지 않은 감압 증류액.
  - [0071] 혼합 후 이렇게 생성된 공급물은 수소화처리 전 130 초과, 바람직하게 135 초과의 BMCI 를 갖는다.
  - [0072] 어떤 경우에, 스팀 크래킹 유닛으로부터 획득된 잔사유 연료인 "스팀 크래킹 타르" 로 알려진 공급물 또는 석탄의 액화로부터 획득된 임의의 양의 360+ 분획물을 주요 정화된 슬러리 공급물에 추가할 수 있다.
  - [0073] RDS 유닛에서 나온 수소화처리된 유출액은 그 후 증류탑 (DIST) 에서 증류된다. 360+ 유분은 카본 블랙 유닛 (CBU) 으로 보내지고, 360- 유분은 정제 연료 풀에 추가된다. 360+ 유분 포인트는 BMCI > 110 을 획득하기 위해서 선택적으로 다른 온도로 조절될 수도 있다.
  - [0074] BMCI (Bureau of Mines Correlation Index) 는 하기 수확식에 의해 정의되고, 이 수확식에서 약어 VABP 는 랜킨 온도로 표현된 평균 "체적" 온도를 지정하고 약어 "Sp.Gr" 은 밀도를 지정한다:
- $$BMCI = \frac{87552}{VABP(^{\circ}R)} + 473.7 \times Sp.Gr. - 456.8$$
- [0075]
  - [0076] 따라서 공급물은 물로 냉각함으로써 멈추게 되는 열-산화 반응 (CO<sub>2</sub> 로 포화된 가스에서 공급물의 열분해 및 분해) 을 거친다.
  - [0077] 카본 블랙의 입자들은 그 후 냉각수로부터 여과되고 남아있는 테일 가스 (tail gas) 는 유닛으로부터 유출구에서 처리된다.
  - [0078] 카본 블랙 유닛 (CBU) 으로 보내지는 공급물의 방향성이 더 클수록, 카본 블랙의 수율은 더 높을 것이다.
  - [0079] 카본 블랙 유닛 (CBU) 은, 예를 들어, 문헌 IARC Monographs (93 권, 56 ~ 59 쪽) 에서 설명을 찾아볼 수 있으므로, 본원에서 상세히 설명되지 않을 것이다.
  - [0080] 타르 유형의 탄화수소 또는 방향족 오일 유형의 탄화수소 (슬러리 유분은 이것의 일부임) 의 불완전 연소는 "퍼니스 블랙" 이라는 명칭을 가지는 카본 블랙을 생성하는데, 이것은 전체 생성의 95 % 를 나타낸다 (본 단락의 끝에서 표 I 참조).
  - [0081] 제 1 단계는 당업자에게 알려진 임의의 분무화 수단을 사용해 예열된 공급물을 분무화하는 것으로 구성된다.
  - [0082] 제 2 단계는 연소 가스에서 산화제의 부족으로 분무화된 공급물을 연소시키는 것으로 구성되고, 온도는 일반적으로 1400 °C ~ 1800 °C 사이에서 고정된다.
  - [0083] 카본 블랙은 가스 중 고형 입자의 현탁액 형태로 생성되고, 형성된 입자들의 크기는 가능하다면 카본 블랙 유닛에 대한 작동 조건들에 따라 20 ~ 300 미크론이다.

[0084] 가스 중 고형 입자들의 현탁액은 물로 급격히 냉각되고 입자들로부터 가스 (Sox, Nox, H<sub>2</sub>O) 를 분리하기 위해서 백 여과기 (bag filters) 를 통과한다. 건조 작동이 수행되고, 그 후 패키징이 뒤따른다.

[0085] 아래 표 I 는 주요 범주의 카본 블랙에 레퍼런스 N110 ~ N990 을 부여한다.

[0086] 본 방법은 아래 표 A 에 따라 ASTM 규격에 대응하는 임의의 원하는 범주의 카본 블랙을 생성하는데 사용될 수 있다.

[0087] [표 A]

완전한 명칭	약어	ASTM 규격	입자 크기 nm	인장 강도 MPa	상대 실험실 마모	상대 로드웨어 마모
슈퍼 마모 퍼니스	SAF	N110	20-25	25.2	1.35	1.25
중급 SAF	ISAF	N220	24-33	23.1	1.25	1.15
고 마모 퍼니스	HAF	N330	28-36	22.4	1.00	1.00
이지 프로세싱 채널	EPC	N300	30-35	21, 7	0.80	0.90
신속 압출 퍼니스	FEF	N550	39-55	18.2	0.64	0.72
고 모듈러스 퍼니스	HMF	N683	49-73	16.1	0.56	0.66
반보강 퍼니스	SRF	N770	70-96	14.7	0.48	0.60
미립 열분해	FT	N880	180-200	12.6	0.22	--
중립 열분해	MT	N990	250-350	9.8	0.18	

[0088]

[0089] NB: 상이한 유형의 카본 블랙에 대한 다양한 표현들은 당업자에게 공지된 명칭으로 간주되므로 붙어로 번역되지 않음.

[0090] **본 발명에 따른 실시예**

[0091] 실시예 1 및 실시예 2 는 본 발명에 따른 것이 아니고, 본 발명에 따른 실시예 3, 실시예 4, 실시예 5 및 실시예 6 과 비교에 의해 본 발명의 장점들을 설명하는데 사용될 수 있다.

[0092] • 실시예 1: 본 발명에 따르지 않고, 수소화처리 유닛 (RDS) 을 가지지 않고, VGO 유형의 공급물을 FCC 로 보냄 (비교예).

[0093] • 실시예 2: 본 발명에 따르지 않고, 불리한 조건 하에서 수소화처리 유닛 (RDS) 을 가지고, VGO 유형의 공급물을 FCC 로 보냄 (비교예).

[0094] • 실시예 3: 수소화처리 유닛 (RDS) 을 가지고, 유리한 작동 조건 하에 있고, VGO 유형의 공급물이 FCC 에 커플링됨.

[0095] • 실시예 4: 수소화처리 유닛 (RDS) 을 가지고, 유리한 작동 조건 하에 있고, 수소화처리된 RSV 유형의 공급물을 RFCC 로 보냄.

[0096] • 실시예 5: 수소화처리 유닛 (RDS) 을 가지고, 유리한 작동 조건 하에 있고, FCC 에 커플링된 VGO 유형의 공급물은 감압 잔사유 (RSV) 와 혼합됨.

[0097] • 실시예 6: 유리한 작동 조건 하에 수소화처리 유닛 (RDS) 을 가지고, RFCC 로 보낸 수소화처리된 VR 유형의 공급물은 감압 잔사유 (RSV) 와 혼합됨.

[0098] 하기 실시예들은 감압 증류 유닛으로부터 유도된 감압 증류액 유형의 탄화수소 공급물 (DSV) A 로 수행되었다. 이 공급물은 우랄 원유 (Oural crude oil) 로부터 비롯되었고 하기 3 가지 실시예들에 사용되었다. 그것



의 주요 특징들은 아래 표 1 에 제공된다.

**표 1**

밀도 15/4	0.918
황 (wt %)	1.76
콘라드손 탄소 (%)	0.4
100 °C 에서 점성 (Cst)	9
Ni+V (ppm)	<1
방향족 탄소 (%)	21.8

공급물 A의 특징

[0099]

[0100]

**실시예 1 (본 발명에 따르지 않음): RDS 유닛을 사용하지 않고 카본 블랙 유닛에 공급하기 위한 공급물을 생성하는 FCC 의 사용**

[0101]

실시예 1 은 유동층 촉매 크래킹 유닛 후에 공급물로부터 잔사유를 위한 수소화처리 유닛 (RDS) 을 통과하지 않으면서 이 공급물 (A) 로부터 시작해서 카본 블랙 유닛으로 공급하기 위한 공급물을 생성하는 것에 대응한다 (표 2).

**표 2**

촉매	실리카-알루미나
C/O	6.4
ROT (단위 °C)	540
TRG (단위 °C)	720

FCC 작동 조건

[0102]

[0103]

FCC 로부터 획득되고, 중량 퍼센트로 표현되는 다양한 유분들에 대한 수율은 아래 표 3 에 제공된다.

**표 3**

수율, 건성 가스 (wt %)	수율, LPG (wt %)	수율, 나프타-180 (wt %)	수율, 등유 180-220 (wt %)	수율, LCO 220-360 (wt %)	수율, 코크스 (wt %)	수율, HCO+ 360+ 슬러리 (wt %)
3.2	17.0	45.6	6.5	2.3	5.7	7.2

FCC 유닛으로부터 획득된 유분들의 특징

[0104]

[0105]

아래 표 4 는 FCC 에서 나온 슬러리 유형의 360+ 방향족 잔사유의 성질, 특히 황 함유량 (S, 중량 퍼센트로 표현), 15 °C 에서 밀도 (g/cm<sup>3</sup>) 및 방향족 탄소 함유량 (AC, 중량 퍼센트로 표현) 을 열거한다.

**표 4**

황 (wt %)	3.70
방향족 탄소 (%)	70
D15/4 (g.cm <sup>-3</sup> )	1.117
BMCI	144

FCC로부터 획득된 360+ 유분의 특징

[0106]

[0107]

획득된 360+ 유분은 카본 블랙 유닛을 위한 기본 공급물로서 사용되었다. 이 공급물은 도면부호 C 로 나타낸다.

[0108] 이 공급물 (C) 은 황이 많았고 높은 방향족 탄소 함유량을 가졌다.

[0109] **실시예 2 (본 발명에 따르지 않음): 비최적화 작동 조건과 RDS 유닛의 사용**

[0110] 실시예 2 에서는, 실시예 1 에서와 동일한 공급물 (A) 및 동일한 FCC 유닛이 사용되었다. RDS 유닛은 FCC 유닛의 하류에 추가되었다. 따라서, 이때, 생성된 공급물 (C) 은 RDS 유닛에서 처리되었고 그것의 작동 조건들은 아래 표 5 에 제공된다.

**표 5**

HSV ( $h^{-1}$ )	0.3
압력 (바)	180
온도 ( $^{\circ}C$ )	370
HDM 촉매 / HDS 촉매, 체적비	1/5

[0111] 공급물 C에서 RDS 유닛을 위한 작동 조건

**표 6**

황 (wt %)	0.04
방향족 탄소 (%)	29
Ni+V (ppm)	<1
BMCI	80

[0112] 획득된 유출액으로부터 360+의 특징

[0113] RDS 유닛으로부터 유출구에서 획득된 유출액은 상당히 탈황되었고, 이것은 카본 블랙이 높은 순도를 가지고 있음을 의미하지만, 그것의 방향족 탄소 함유량이 크게 감소되었고, 이것은 논리적으로 카본 블랙 유닛으로부터의 카본 블랙 수율에 영향을 미친다.

[0114] **실시예 3 (본 발명에 따름): 최적화된 작동 조건과 RDS 유닛의 사용**

[0115] 실시예 3 에서는, 실시예 2 에서와 동일한 공급물 (A) 및 동일한 FCC 유닛이 사용되었다. RDS 유닛이 실시예 2 에서처럼 FCC 유닛의 하류에 추가되었다.

[0116] 생성된 공급물 (C) 은 카본 블랙 유닛에 대해 최적화된 작동 조건 하에 RDS 유닛에서 처리되었다.

[0117] RDS 유닛에 대한 작동 조건 및 RDS 유닛으로부터 유출구에서 생성된 유출액의 수율 및 특징이 아래 표 7 에 나타나 있다.

**표 7**

HSV ( $h^{-1}$ )	0.5
압력 (바)	80
	370
HDM 촉매 / HDS 촉매, 체적비	1/5

[0118] 공급물 C에서 RDS 유닛을 위한 작동 조건

[0119] 수소화처리 유닛으로부터 유출액의 특징은 아래 표 8 에 제공된다.

표 8

황 (wt %)	0.09
방향족 탄소 (wt %)	54
Ni+V (ppm)	<1
BMCI	123

획득된 유출액으로부터 360+ 의 특징

[0120]

[0121]

RDS 유닛으로부터 유출구에서 획득된 유출액은 상당히 탈황되었고 (실시에 2 의 황 함유량과 동일함) 그것의 방향족 탄소 함유량은 높게 (50 초과) 유지되었다.

[0122]

따라서 이 유출액은 매우 양호한 수율로 고순도 카본 블랙을 생성하기 위해 카본 블랙 유닛을 위한 우수한 공급물을 구성한다.

[0123]

**실시에 4 (본 발명에 따름): 수소화처리된 감압 잔사유 유형의 공급물을 위한 결합물 RFCC + RDS + BCU 의 사용**

[0124]

이 실시예에서, RFCC 유닛에 대해 상이한 공급물이 사용되었다. 공급물 (A') 로 나타낸, 이 공급물은 RDS 유형의 유닛에서 나온 수소화처리된 잔사유이었다.

[0125]

이 공급물의 특징은 아래 표 9 에 제공된다.

표 9

밀도 15/4	0.923
황 (wt %)	0.30
콘라드슨 탄소 (%)	3.2
100 °C 에서 점성 (Cst)	18
Ni+V (ppm)	6
방향족 탄소 (wt %)	70

공급물 A'의 특징

[0126]

[0127]

공급물 (A') 은 그 후 RFCC 로 보내졌다. 아래 표 10 및 표 11 은 각각 RFCC 에서 나온 유분의 수율 뿐만 아니라 RFCC 를 위한 작동 조건을 제공한다.

표 10

촉매	실리카-알루미나
C/O	6.72
ROT (단위 °C)	525
TRG1 (단위 °C)	614
TRG2 (단위 °C)	727

RFCC를 위한 작동 조건

[0128]

표 11

수율, 건성 가스 (wt %)	수율 LPG (wt %)	수율 나프타-160 (wt %)	수율 등유 180-220 (wt %)	수율 LCO 220-360 (wt %)	수율 코크스 (wt %)	수율 HCO+슬러리 360+ (wt %)
3.6	16.9	39.0	10.1	14.1	7.6	8.6

RFCC 유닛으로부터 획득된 유분들의 수율

[0129]

[0130] 아래 표 12 는 RFCC 로부터 유출구에서 공급물로부터 360+ 유분의 특징을 제공한다. 이 유출액은 그 후 하기 RDS 유닛을 위한 공급물로서 사용되었다.

표 12

황 (wt %)	0.70
방향족 탄소 (wt %)	70
Ni+V (ppm)	5
BMCI	138
D15/4 (g.cm <sup>-3</sup> )	1.107

[0131] **360+ 유분의 특징**

[0132] RFCC 로부터 유출구에서 생성된 360+ 는 RDS 유닛으로 보내졌다. RDS 유닛을 위한 작동 조건 뿐만 아니라 형성된 유출액의 특징은 아래 표 13 및 표 14 에 각각 기록된다.

표 13

HSV (h <sup>-1</sup> )	0.5
압력 (바)	80
온도 (°C)	380
HDM 촉매 / HDS 촉매, 체적비	1/5

[0133] **RDS 유닛을 위한 작동 조건**

표 14

황 (wt %)	0.10
방향족 탄소 (wt %)	54
Ni+V (ppm)	<1
BMCI	110

[0134] **RDS로부터 유출구에서 유출액의 특징**

[0135] RDS 에서 나온 유출액은 매우 적은 황을 함유하였고 높은 수율로 고순도 카본 블랙을 생성하기 위해서 카본 블랙 유닛을 위한 공급물로서 사용되었다.

[0136] **실시예 5 (본 발명에 따름): 수소화처리 섹션으로 유입구에서 감압 잔사유의 부가와 VGO 유형의 공급물을 위한 결합물 FCC + RDS + BCU 의 사용**

[0137] 실시예 5 에서는, 실시예 2 에서와 동일한 공급물 (A) 및 동일한 FCC 유닛이 사용되었다. RDS 유닛은 실시예 2 에서처럼 FCC 유닛의 하류에 추가되었다.

[0138] 생성된 공급물 (C) 은 공급물 (C") 을 제공하기 위해서 감압 잔사유 (C") 와 혼합되었다. 공급물 (C") 은 그 후 카본 블랙 유닛을 위한 최적화된 작동 조건으로 RDS 유닛에서 처리되었다.

[0139] 이 실시예에서, C' 는 공급물의 10 % 에 대응하였다.

[0140] 아래 표 15 는 충전물들 (C, C', C") 에 대한 특징을 제공한다.

표 15

	C	C'	C''
밀도 (kg.m <sup>-3</sup> )	1.117	1.003	1.104
T50 (단위 °C)	400	600	414
황 (wt %)	3.7	2.56	3.59
[Ni+V](단위 ppm)	<1	259.8	26.0
BMCI	145	74	137

공급물 C, C', C''의 특징

[0141]

[0142] RDS 유닛을 위한 작동 조건 및 RDS 유닛으로부터 유출구에서 생성된 유출액의 수율 및 특징은 아래 표 16 및 표 17 에 나타나 있다.

표 16

HSV (h <sup>-1</sup> )	0.5
압력 (바)	80
온도 (°C)	380
HDM 촉매 / HDS 촉매, 체적비	1/5

공급물 C에서 RDS 유닛을 위한 작동 조건

[0143]

표 17

황 (wt %)	0.13
방향족 탄소 (wt %)	53
Ni+V (ppm)	22
BMCI	127

획득된 유출액으로부터 360+의 특징

[0144]

[0145] RDS 유닛으로부터 유출구에서 획득된 유출액은 상당히 탈황되었고 (실시예 3 의 황 함유량에 가까운 황 함유량) 그것의 방향족 탄소 함유량은 높게 유지되었다 (BMCI > 120). 따라서 생성된 이 유출액은 매우 양호한 수율로 카본 블랙을 생성하기 위해서 카본 블랙 유닛을 위한 우수한 공급물이 되었다.

[0146] **실시예 6 (본 발명에 따름): 수소화처리 섹션으로 유입구에서 감압 잔사유의 부가와 수소화처리된 잔사유 유형의 공급물을 위한 결합물 RFCC + RDS + BCU 의 사용**

[0147] 실시예 6 에서는, 실시예 4 와 동일한 공급물 (A') 및 동일한 RFCC 유닛이 사용되었다. 실시예 2 에서처럼, RDS 유닛이 RFCC 유닛의 하류에 추가되었다.

[0148] 생성된 공급물 (C) 은 공급물 (C'') 을 제공하기 위해서 감압 잔사유 (C') 와 혼합되었다.

[0149] 그 후, 공급물 (C'') 은 카본 블랙 유닛을 위한 최적화된 작동 조건으로 RDS 유닛에서 처리되었다. 이 실시예에서, 공급물 (C') 은 공급물 (C'') 의 10 % 에 대응하였다.

[0150] 아래 표는 공급물들 (C, C', C'') 의 특징을 제공한다.

표 18

	C	C'	C''
밀도 (kg.m <sup>-3</sup> )	1.107	1.003	1.096
T50 (단위 °C)	410	600	423
황 (wt %)	0.7	2.56	0.89
[Ni+V](단위ppm)	5	25,8	25.5
BMCI	138	74	132

공급물 C, C', C''의 특징

[0151]

[0152] RDS 유닛을 위한 작동 조건 및 RDS 유닛으로부터 유출구에서 생성된 유출액의 수율 및 특징은 아래 표 19 및 표 20 에 나타나 있다.

표 19

HSV (h <sup>-1</sup> )	0.5
압력 (바)	80
온도 (°C)	380
HDM 촉매 / HDS 촉매, 체적비	1/5

공급물 C에서 RDS 유닛을 위한 작동 조건

[0153]

표 20

황 (wt %)	0.10
방향족 탄소 (wt %)	55
Ni+V (ppm)	23
BMCI	114

획득된 유출액으로부터 360+의 특징

[0154]

[0155] RDS 유닛으로부터 유출구에서 획득된 유출액은 상당히 탈황되었고 (실시에 3 의 황 함유량에 가까운 황 함유량) 그것의 방향족 탄소 함유량은 높게 유지되었다 (BMCI > 120). 따라서 생성된 유출액은 매우 양호한 수율로 카본 블랙을 생성하기 위해서 카본 블랙 유닛을 위한 우수한 공급물이었다.

[0156] 실시에 7 (본 발명에 따름): 직류 잔사유 유형 (수소화처리되지 않음) 의 공급물을 위한 결합물 RFCC + RDS + BCU 의 사용

[0157] 이 실시예에서, 상이한 공급물이 사용되었다. 공급물 (A'') 로 나타낸 이 공급물은 수소화처리되지 않은 직류 잔사유이었다. 이 특징은 아래 표 21 에 제공된다.

표 21

밀도 15/4	0.998
황 (wt %)	0.5
콘라드슨 탄소 (%)	4.2
100 °C 에서 점성 (Cst)	25
Ni+V (ppm)	12
방향족 탄소 (wt %)	17

공급물 A''의 특징

[0158]

[0159] 아래 표 22 및 표 23 은 각각 RFCC 를 위한 작동 조건 및 RFCC 에서 나온 유분의 수율을 제공한다.

**표 22**

촉매	실리카-알루미나
C/O	6.72
ROT (단위 °C)	525
TRG1 (단위 °C)	614
TRG2 (단위 °C)	727

**RFCC를 위한 작동 조건**

[0160]

**표 23**

수율, 건성 가스 (wt %)	수율 LPG (wt %)	수율 나프타-160 (wt %)	수율 등유 180-220 (wt %)	수율 LCO 220-360 (wt %)	수율 코크스 (wt %)	수율 HCO+슬러리 360+ (wt %)
3.4	16.2	38.0	10.1	15.2	8.1	9.0

**RFCC 유닛으로부터 획득된 유분들의 수율**

[0161]

[0162] 아래 표 24 는 RFCC 로부터 유출구에서 공급물의 360+ 유분의 특징을 제공한다. 따라서, 이 유출액은 하기 VRDS 유닛을 위한 공급물로서 작용할 것이다.

**표 24**

황 (wt %)	0.90
방향족 탄소 (wt %)	65
Ni+V (ppm)	11
BMCI	142
D15/4 (g.cm <sup>-3</sup> )	1.107

**360+ 유분의 특징**

[0163]

[0164] RFCC 로부터 유출구에서 생성된 360+ 유분은 RDS 유닛으로 보내졌다.

[0165] RDS 유닛을 위한 작동 조건 뿐만 아니라 형성된 유출액의 특징은 아래 표 25 및 표 26 에서 각각 요약된다.

**표 25**

HSV (h <sup>-1</sup> )	0.70
압력 (바)	80
온도 (°C)	370
HDM 촉매 / HDS 촉매, 체적비	1/5

**RDS 유닛을 위한 작동 조건**

[0166]

표 26

황 (wt %)	0.20
방향족 탄소 (wt %)	54
Ni+V (ppm)	<1
BMCI	123

RDS로부터 유출구에서 유출액의 특징

[0167]

[0168]

RDS 에서 나온 유출액은 매우 적은 황을 함유하였고 높은 수율로 고순도 카본 블랙을 생성하기 위해서 카본 블랙 유닛을 위한 공급물로서 사용되었다.

도면

도면1

