



등록특허 10-2202081



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년01월13일
(11) 등록번호 10-2202081
(24) 등록일자 2021년01월06일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 47/00 (2006.01) *C10G 47/22* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 47/00 (2013.01)
C10G 47/22 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7007298
(22) 출원일자(국제) 2013년08월23일
심사청구일자 2018년08월23일
(85) 번역문제출일자 2015년03월23일
(65) 공개번호 10-2015-0046254
(43) 공개일자 2015년04월29일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/056419
(87) 국제공개번호 WO 2014/031970
국제공개일자 2014년02월27일

- (30) 우선권주장
61/692,883 2012년08월24일 미국(US)

- (56) 선행기술조사문헌
W02012058396 A2
(뒷면에 계속)

전체 청구항 수 : 총 17 항

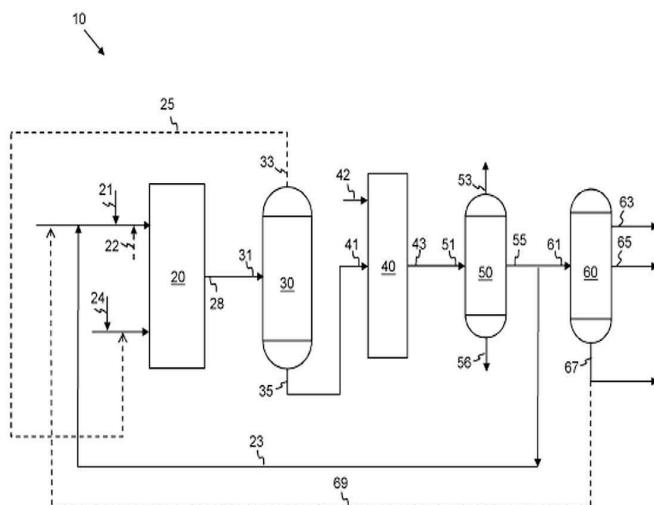
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 용해된 수소를 함유하는 공급원료용 하이드로비스브레이킹 공정

(57) 요약

액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 개선된 하이드로비스브레이킹 공정은 제공된다. 실질적으로 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료는 수소 가스와 공급원료를 혼합하고 과잉의 수소 가스를 플래싱 오프하여 얻어진다. 비교적으로 더 작은 반응기 용기는 가스 재순환 시스템 없이 사용될 수 있어, 따라서 하이드로비스브레이킹 공정의 자본 비용을 감소시킨다. 더욱이 커터 스톡 (cutter stocks)에 대한 필요는 최소화되거나 또는 제거될 수 있다.

대 표 도 - 도1



(56) 선행기술조사문현
WO2012059805 A1
EP0048098 A2
US4504377 A
WO2013019320 A1

명세서

청구범위

청구항 1

- a. 액체 탄화수소 공급원료에서 수소 가스의 일부를 용해하고 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료 및 잔여 과잉의 수소 가스의 2-상 혼합물을 생산하기 위해 혼합 존에서 액체 탄화수소 공급원료 및 과잉의 수소 가스를 혼합시키는 단계;
- b. 용해되지 않은 과잉의 수소 가스를 분리하고 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료에 용해된 수소의 양을 최적화하기 위해 플래싱 존으로 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료의 혼합물을 도입하는 단계, 및 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 회수하는 단계;
- c. 상기 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료 및 물 또는 스텁을 하이드로비스브레이킹 반응 존으로 이송시켜 상기 액체 탄화수소 공급원료에 비해서 상대적으로 더 작은 분자인 전환된 탄화수소 생산물로 상기 공급원료를 분해시키는 단계, 여기서 상기 하이드로비스브레이킹 반응 존은 10 내지 200 bar 범위의 압력, 350°C 내지 600°C 범위의 온도 및 0.1 내지 60분의 체류 시간 하에 코일(coil) 하이드로비스브레이킹 반응기로서 작동함; 및
- d. 상기 하이드로비스브레이킹 반응 존으로부터 전환된 탄화수소 생산물을 회수하는 단계를 포함하며, 상기 전환된 탄화수소 생산물은 액체 탄화수소 공급원료에 비하여 감소된 점도를 갖는, 하이드로비스브레이킹 반응존에서 더 작은 분자량 탄화수소 화합물로 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 2

- a. 액체 탄화수소 공급원료에서 수소 가스의 일부를 용해하고 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료 및 잔여 과잉의 수소 가스의 2-상 혼합물을 생산하기 위해 혼합 존에서 액체 탄화수소 공급원료 및 과잉의 수소 가스를 혼합시키는 단계;
- b. 용해되지 않은 과잉의 수소 가스를 분리하고 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료에 용해된 수소의 양을 최적화하기 위해 플래싱 존으로 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료의 혼합물을 도입하는 단계, 및 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 회수하는 단계;
- c. 상기 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료 및 물 또는 스텁을 하이드로비스브레이킹 반응 존으로 이송시켜 상기 액체 탄화수소 공급원료에 비해서 상대적으로 더 작은 분자인 전환된 탄화수소 생산물로 상기 공급원료를 분해시키는 단계, 여기서 상기 하이드로비스브레이킹 반응 존은 10 내지 200 bar 범위의 압력, 350°C 내지 600°C 범위의 온도 및 1 내지 120분의 체류 시간 하에 흡수(soaker) 하이드로비스브레이킹 반응기로서 작동함; 및
- d. 상기 하이드로비스브레이킹 반응 존으로부터 전환된 탄화수소 생산물을 회수하는 단계를 포함하며, 상기 전환된 탄화수소 생산물은 액체 탄화수소 공급원료에 비하여 감소된 점도를 갖는, 하이드로비스브레이킹 반응존에서 더 작은 분자량 탄화수소 화합물로 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 공정은 상기 혼합 존에 용해성 촉매 또는 미세 분산 고체 물질의 형태로 촉매 및 상기 공급원료를 침가시키는 단계를 더욱 포함하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 촉매는 주기율표의 IVB, VB 및 VIB 족으로부터의 원소로 이루어지는 군으로부터 선택되는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 5

청구항 3에 있어서,

상기 용해성 촉매는 유기 금속성 복합체 중 하나 이상을 포함하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 6

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 혼합 존은 40 bars 내지 200 bars의 압력 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 7

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 혼합 존은 40°C 내지 300°C의 온도 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 8

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 혼합 존은 300:1 내지 3000:1의 수소의 정규화된 부피 대 공급원료 부피의 비에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 9

청구항 1 또는 2에 있어서,

스팀 또는 액체 물이 상기 공급원료의 0.1 부피% 내지 10.0 부피% 범위의 비율로 상기 하이드로비스브레이킹 반응 존에 첨가되는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 10

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 공정은 초기 탄화수소 공급원료의 50-150 부피% 범위의 비율로 다시 상기 혼합 존에 전환된 탄화수소 생산물의 일부를 재순환시키는 단계를 더욱 포함하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 11

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 공급원료는 원유, 직류 상압 또는 감압 버텀, 코킹 가스 오일, FCC 순환 오일, 탈아스팔트유, 타르 샌드 및/또는 이의 분해된 산물로부터의 비투멘, 및 370°C 이상에서 비등하는 석단 액체 석탄 액화 공정 및 다른 정제 중간물을 포함하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 12

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 플래싱 존은 10 bars 내지 200 bars의 압력 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 13

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 플래싱 존은 10 bars 내지 100 bars의 압력 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 14

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 플래싱 존은 10 bars 내지 50 bars의 압력 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 15

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 플래싱 존은 350°C 내지 600°C의 온도 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 16

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 플래싱 존은 375°C 내지 550°C의 온도 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

청구항 17

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 플래싱 존은 400°C 내지 500°C의 온도 범위에서 작동하는 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 출원은 2012년 8월 24일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/692,883호의 우선권을 주장하고, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다.

[0002]

본 발명은 중질 잔사유의 점도의 감소에서 개선, 특히 개선된 하이드로비스브레이킹 (hydrovisbreaking) 공정 및 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0003]

상압 또는 감압 잔사유와 같은 중질 잔사유는 일반적으로 점도의 감소를 포함하여, 이들의 가치 및 유용성을 증가시키기 위해 다른 전환율을 요구하여, 가솔린, 나프타, 디젤 및 연료유와 같은 경질 유분 제품으로 나중에 정제를 가능하게 한다. 중질 잔사유의 점도를 감소시키는 하나의 접근법은, 허용가능한 점도의 액체 탄화수소 혼합물을 생산하기 위해, 커터 스톡 (cutter stocks)으로 알려진, 중질 잔사유와 라이터 오일 (lighter oil)을 혼합시키는 것이다. 그러나, 이것은 가치있는, 이전에 분획된 액체 탄화수소 혼합물을 소비하는 단점을 갖는다.

[0004]

중질 잔사유를 경질 유분으로 전환 및 점도의 감소를 위한 다른 공정들은 유동 접촉 분해 (fluid catalytic cracking)와 같은 촉매 공정, 수소화분해 (hydrocracking), 및 비스브레이킹 (visbreaking) 또는 코킹 (coking)과 같은 열분해 공정을 포함한다. 이들 공정들은 제품 수율을 증가시킬, 단독 블렌딩 (blending)과 비교하여 가치있는 커터 스톡을 위한 요구조건을 감소시킨다.

[0005]

열분해 공정은 잘 확립되어 있고, 널리 존재한다. 이들 공정에 있어서, 중질 가스 오일 또는 감압 잔사유는 더 작고, 좀더 가치있는 화합물로 큰 탄화수소 분자를 분해하기 위하여 상대적으로 높은 온도 (예를 들어, 약 425 °C 내지 약 540°C) 및 낮은 압력 (예를 들어, 약 0.3 bars 내지 약 15 bars)에서 작동하는 반응기에 열적으로 분해된다.

[0006]

비스브레이킹 공정은 상기 중질 잔사유의 점도를 감소시키고, 접촉 분해 (catalytic cracking)를 위한 가스 오일 피드의 생산에 의해 전체 정제 작동에서 종류 수율을 증가시킨다. 이들 목표를 달성하기 위하여, 비스브레이킹 반응기는 충분한 양의 더 경질 제품을 발생시키기 위해 충분히 가혹한 조건에서 작동되어야만 한다.

[0007]

두 가지 타입의 상업적으로 이용가능한 비스브레이킹 기술이 있다: '코일' 또는 '가열로' 타입 공정 및 '흡수

(soaker)' 공정. 코일 공정에 있어서, 전환은 히터에서 미리 결정된, 상대적으로 짧은 기간 동안 고온 크래킹 (cracking)에 의해 달성된다. 저온/많은 체류 시간 공정인, 흡수 공정에 있어서, 대부분의 전환은 반응 용기 또는 흡수 드럼에서 일어나고, 여기서 2-상 유출물 (two-phase effluent)은 더 긴 기간 동안 상대적으로 더 낮은 온도에서 유지된다.

[0008] 비스브레이킹 공정은 제한된 양의 중유 (heavy oil)를 더 낮은 점도의 경유로 전환한다. 그러나, 중유 피드의 아스팔텐 함량은 코크스와 같은 더 중질 물질로 응축하려는 아스팔텐의 경향에 기인하여, 비스브레이킹 전환율을 극도로 제한하며, 따라서 최종 연료유에 불안정성을 유발시킨다.

[0009] 하이드로비스브레이킹으로 알려진, 중유를 전환시키기 위한 열 공정에 수소 가스를 혼입시키는 어떤 비스브레이킹 공정들은 분자들을 덜한 점성 화합물을 열적으로 분해할 뿐만 아니라 이들을 수소화시키기 위해 제공된다. 수소화의 온도 및 압력은 전환시키기 위한 공급원료의 평균 분자량이 증가함에 따라 증가한다.

[0010] 종래의 하이드로비스브레이킹 공정에 있어서, 액체-가스 2-상 유닛 작동은 요구되고, 따라서 상대적으로 큰 반응 용기 및 가스 재순환 시스템을 필요하게 한다. 이는 하이드로비스브레이킹 작동에 실질적인 설비 투자 및 공정 비용을 부가하고, 이에 의해 하이드로비스브레이킹의 근본적인 장점을 최소화시킨다, 즉, 점도를 낮추면서 요구된 커터 스톡의 품질을 감소시킨다.

[0011] 그러므로, 중질 잔사유를 전환시키기 위한 개선된 공정에 대한 요구가 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 본 발명은 중질 잔사유의 점도를 감소시키기 위한 공정의 개선, 특히 개선된 하이드로비스브레이킹 공정 및 장치를 폭넓게 이해한다.

과제의 해결 수단

[0013] 아스팔텐 및 오염원의 응축 (condensation)을 피하고 종래의 하이드로비스브레이킹 공정과 비교하여 더 낮은 설비 투자를 요구하는 상대적으로 더 작은 반응 용기에서 실행될 수 있는, 중질 잔사유를 전환시키기 위한 개선된 비스브레이킹 공정은 여기에서 제공되며, 가스 재순환 시스템의 필요 및 종래의 커터 스톡의 사용을 최소화하거나 또는 제거시킨다.

[0014] 하나의 구현 예에 따르면, 하이드로비스브레이킹 반응 존에서 액체 탄화수소 공급원료의 점도를 감소시키기 위한 공정은:

[0015] a. 액체 탄화수소 공급원료에서 수소 가스의 일부를 용해하고 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료 및 잔여 과잉의 수소 가스의 2-상 혼합물을 생산하기 위해 혼합 존에서 액체 탄화수소 공급원료 및 과잉의 수소 가스를 혼합시키는 단계;

[0016] b. 용해되지 않은 과잉의 수소 가스를 분리하고 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료에 용해된 수소의 양을 최적화하기 위해 미리 결정된 조건 하의 플래싱 존 (flashing zone)으로 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료의 혼합물을 도입하는 단계, 및 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 회수하는 단계;

[0017] c. 상기 탄화수소 공급원료에 용해된 수소의 양을 최대화하는 조건 하에서 상기 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 스팀의 존재하의 하이드로비스브레이킹 반응 존으로 이송시켜 상대적으로 더 작은 분자로 상기 공급원료를 분해시키기는 이송단계; 및

[0018] d. 상기 하이드로비스브레이킹 반응 존으로부터 감소된 점도의 전환된 탄화수소 생산물을 회수하는 단계를 포함한다.

[0019] 본 발명의 공정의 다른 관점, 구현 예 및 장점은 이하 상세하게 논의된다. 더군다나, 전술된 정보 및 하기 상세한 설명 모두는 단지 다양한 관점 및 구현 예들의 예시적인 실시 예들이고, 청구된 특색 및 구현 예들의 본질 및 특징을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하려는 의도로 이해되어야 할 것이다. 첨부된 도면은 다양한 관점 및 구현 예들의 또 다른 이해 및 예시를 제공하기 위해 포함된다. 본 명세서의 잔여 부분과 함께, 도면은 기재되고 청구된 관점들 및 구현 예들의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0020]

전술된 발명의 내용뿐만 아니라 하기 상세한 설명은 첨부된 도면을 참조하면 가장 잘 이해될 것이다. 그러나, 본 발명이 정밀한 배열 및 도시된 장치에 제한되는 것은 아닌 것으로 이해되어야 한다. 도면에 있어서, 동일한 또는 유사한 참조 번호는 동일하거나 또는 유사한 요소를 동일시하기 위해 사용된다.

도 1은 여기에 기재된 공정에 따른 하이드로비스브레이킹 작동의 공정 흐름도이다.

도 2a 및 2b는 도 1의 장치와 함께 사용하기 위한 혼합 유닛 (mixing units)의 개략도이다.

도 3은 도 2a 및 2b의 혼합 유닛과 함께 사용하기에 적절한 수소 분배기 (hydrogen distributor)의 개략도이다.

도 4는 도 2a 및 2b의 혼합 유닛과 함께 사용하기에 적절한 수소 분배기의 복수의 형태 및 배열의 개략도이다.

도 5는 원유 분획의 끓는 점 대 수소 용해도의 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0021]

여기에 기재된 공정에 따르면, 가스 상 수소는 실질적으로 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 생산하기 위하여 액체 탄화수소 공급원료에서 수소를 용해시키고 미리결정된 조건의 하이드로비스브레이킹 반응기의 업스트림 하에서 공급원료를 플래싱하여 필수적으로 제거된다. 상기 액체 탄화수소 공급원료에서 용해된 수소는 크래킹 반응 동안 형성된 자유 라디칼을 안정화시켜 종래의 하이드로비스브레이킹 공정을 향상시켜, 감소된 코크스 형성 및 개선된 제품 수율 품질을 결과한다. 부가적으로, 하이드로비스브레이킹의 이점은 가스 재순환 시스템에 대한 요구 및 통상적으로 2-상 액체-가스 시스템을 수용하기 위한 치수 및 형태의 큰 반응기를 최소화하거나 또는 제거하면서 달성될 수 있다.

[0022]

도 1은 하이드로비스브레이킹을 위한 여기에 기재된 공정 및 시스템 중 하나의 구현 예의 공정 흐름도이다. 시스템 (10)은 일반적으로 더 경질이고 덜 점성의 혼합물로 중질 탄화수소 공급원료의 크래킹을 가능하게 하는 일련의 유닛 작동을 포함한다. 특히, 시스템 (10)은 혼합 유닛 (mixing unit) (20), 플래싱 유닛 (flashing unit) (30), 하이드로비스브레이킹 반응기 (40), 분리 유닛 (separation unit) (50) 및 분획 유닛 (fractionating unit) (60)을 포함한다.

[0023]

혼합 유닛 (20)은 도관 (21)을 통해 신선한 공급원료, 도관 (23)을 통해 분리 유닛 (50)으로부터 재순환된 액체 탄화수소 생산물, 및 선택적으로, 도관 (22)을 통해 균질한 촉매, 및 도관 (69)을 통해 분획화 유닛 (60)으로부터 재순환된 중질 버텀 생산물의 일부를 수신하기 위한 피드 주입구를 포함한다. 혼합 유닛 (20)은 도관 (24)을 통해 메이크-업 수소 가스 및/또는 도관 (25)을 통해 플래싱 유닛 (30)으로부터 재순환된 수소 가스를 수신하기 위한 가스 주입구를 포함한다. 기술분야의 당업자에게 명백한 바와 같이, 더 적거나 많은 주입구는, 유입 스트림이 공통 또는 개별 주입구를 통해 혼합 유닛으로 도입될 수 있도록, 혼합 용기 (20)에 제공될 수 있다. 상기 피드 주입구는 도 2a에서 나타낸 주입구 (102a)로서 혼합 유닛의 버텀에, 또는 도 2b에서 나타낸 주입구 (102b)로서 혼합 유닛의 상부에 위치될 수 있다.

[0024]

도 2a 및 2b에서 나타낸 혼합 유닛과 같은, 어떤 구현 예에 있어서, 수소 가스는 혼합 유닛의 전체 높이에 따라, 복수의 수소 주입 주입구 (111, 121, 및 131) 및 복수의 수소 분배기 (110, 120, 및 130)를 통해 도입되고, 이의 적어도 하나는 혼합 유닛의 버텀 근처에 위치된다. 수소 가스는 용해된 수소 함량을 최대화하기 위해, 바람직하게는 포화를 효율적으로 달성하기 위해 공급원료와 친밀한 혼합을 위하여, 도 3에서 나타낸 바와 같이, 혼합 유닛으로 수소 분배기를 통해 주입된다.

[0025]

다양한 타입의 수소 분배 장치는 사용될 수 있다. 도 4는 노즐 및/또는 젯을 장착한 매니폴드 (manifold) 또는 관형 주입기 (tubular injector)를 포함할 수 있는 가스 분배기에 대한 복수의 디자인을 나타낸다. 이들 장치들은 공급원료에서 수소 가스를 효율적으로 용해시키기 위하여 혼합 유닛 (20)에서 유동 탄화수소 공급원료로 수소 가스를 균일하게 분배시키도록 치수화되고 구성된다.

[0026]

어떤 구현예에 있어서, 상기 피드 주입구는 액체가 아래로 흐르고, 가스가 상류로 이동, 즉, 역류 (counter-current flow)하는 경우 최적의 혼합을 위해 가스 주입구 위에 위치된다. 혼합 유닛 (20)은 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료의 2-상 혼합물을 방출하기 위한 배출구 (28)를 더욱 포함한다.

[0027]

플래싱 유닛 (30)은 과잉의 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 함유하는 2-상 혼합물을 수신하기 위한 혼합 유닛 (20)의 배출구 (28)와 유체 연통하는 주입구 (31), 재순환 수소 가스를 위한 선택적 도관

(25)과 유체 연통하는 배출구 (33), 및 실질적으로 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 방출하기 위한 배출구 (35)를 포함한다.

[0028] 하이드로비스브레이킹 반응기 (40)는 실질적으로 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 수신하기 위한 배출구 (35)와 유체 연통하는 주입구 (41), 물 또는 스텀을 수신하기 위한 주입구 (42), 및 분해된 중간 생산물을 방출하기 위한 배출구 (43)를 포함한다.

[0029] 분리 유닛 (50)은 분해된 중간 생산물을 수신하기 위한 배출구 (43)과 유체 연통하는 주입구 (51), 경질 가스를 방출하기 위한 배출구 (53), 감소된 점도의 액체 탄화수소 생산물을 방출하기 위한 배출구 (55), 및 물을 방출하기 위한 배출구 (56)를 포함한다. 분리 유닛 (50)은 고압 뜨거운 세퍼레이터 (separator) 및/또는 공기 냉각기 및/또는 저압 2 및/또는 3-상 세퍼레이터를 포함할 수 있다. 상기 액체 탄화수소 생산물 스트림의 일부는 액체 공급원료에서 수소의 용해도를 개선시키기 위해 도관 (23)을 통해 혼합 유닛 (20)으로 다시 재순환된다. 이러한 통합 시스템은 종래의 공정에서 요구된 바와 같은 커터 스톱의 외부 공급원에 대한 필요를 실질적으로 감소 또는 제거시킨다. 경질 탄화수소의 외부 공급원은 수소 용해도를 개선시키기 위해 시스템의 시작시에 상기 혼합 유닛 (20)에 선택적으로 제공될 수 있다.

[0030] 분획화 유닛 (60)은 액체 탄화수소 생산물의 적어도 일부를 수신하기 위한 배출구 (55)와 유체 연통하는 주입구 (61), 경질 생산물을 방출하기 위한 배출구 (63), 중간 생산물을 방출하기 위한 배출구 (65) 및 중질 베텀 생산물을 방출하기 위한 배출구 (67)를 포함한다. 상기 중질 베텀 생산물의 일부는 또 다른 처리를 위해 상기 혼합 유닛 (20)으로 재순환될 수 있다.

[0031] 시스템 (10)의 작동에 있어서, 중질 탄화수소 공급원료는 도관 (24)을 통해 도입된 신선한 수소 가스의 미리결정된 양, 및 선택적으로, 도관 (22)을 통해 도입된 균질한 촉매의 미리결정된 양과 함께, 도관 (21)을 통해 혼합 유닛 (20)으로 도입된다. 내용물은 미리결정된 시간 동안, 및 적절한 작동 조건 하에서 혼합 유닛(20)에 보유되어, 액체 탄화수소 공급원료에서 용해될 원하는 양의 수소를 허용한다. 도 5에 나타낸 바와 같이, 수소는 비교적 더 경질, 즉, 더 낮은 비등 온도, 분획에서 좀더 용해가능하다. 용해된 수소의 양은 공급원료 조성물, 전환 속도 및 작동 조건에 의존하고, 적절하게 조정될 수 있다.

[0032] 유출물은 액체 상의 수소-풍부 탄화수소 및 가스 상의 과잉의 용해되지 않은 수소를 함유하는 2-상 혼합물의 형태로 플래싱 유닛 (30)의 주입구 (31)로 배출구(28)를 통해 방출된다. 플래싱 유닛 (30)에서, 과잉의 가스-상 수소는 혼합 유닛 (20)으로 선택적 재순환을 위해 도관 (25) 및 배출구 (33)을 통해 방출 및 회수된다. 그 내부에 용해된 수소를 갖는 탄화수소를 포함하는 액체 상은 하이드로비스브레이킹 반응기 (40)의 주입구 (14)로 배출구 (35)를 통해 이송된다.

[0033] 일반적으로 스텀 또는 물은 공급 원료의 0.1 부피% (V%) 내지 10.0 V%의 범위, 어떤 구현 예에 있어서, 공급 원료의 약 0.25 V%의 비로 주입구 (42)를 통해 하이드로비스브레이킹 반응기 (40)로 도입될 수 있다. 스텀은 즉시 증발되고, 더 빠른 유체 속도를 생성하며, 이는 코크스의 형성을 감소시킨다.

[0034] 하이드로비스브레이킹 반응기 용출물은 배출구 (43)를 통해 분리 유닛 (50)의 주입구 (51)로 방출되고, 상기 분리 유닛으로부터 수소 및 경질 탄화수소를 함유하는 가스 스트림은 배출구 (53)를 통해 방출되며, 분해된, 미분해된 및 부분적으로 전환된 중질 잔사유를 함유하는 액체 상 스트림은 배출구 (55)를 통해 방출된다. 공정수는 배출구 (56)를 통해 방출된다.

[0035] 상기 액체 탄화수소 스트림의 일부는 액체 혼합물에서 수소가 용해되도록 충분한 탄화수소를 제공하기 위해 도관 (23)을 통해 혼합 용기 (20)으로 다시 재순환된다. 도관 (23)을 통한 탄화수소 스트림의 재순환은 도관 (21)을 통해 도입된 초기 탄화수소 공급원료의 50-150 V%의 범위일 수 있다. 서지 용기 (surge vessel) (도시되지 않음)는 재순환 비가 높은 경우 재순환 스트림을 축척하는데 사용될 수 있다. 분해된, 미분해된 및 부분적으로 전환된 중질 잔사유를 함유하는 액체 상 스트림의 나머지는 상기 비스브레이킹된 탄화수소를, 예를 들어, 배출구 (63)를 통해 나프타, 배출구 (65)를 통해 가스 오일, 및 배출구 (67)를 통해 베텀으로 분리하기 위해 분획화 유닛 (60)으로 이송된다. 어떤 잔여 고체 촉매는 배출구 (67)를 통해 분획장치 (fractionator) 베텀을 통과된다. 상기 중질 베텀 생산물의 일부는 또 다른 처리를 위해 도관 (69)을 통해 혼합 유닛 (20)으로 재순환될 수 있다.

[0036] 혼합 유닛 (20)은 스파저 (sparger) 및/또는 분배기가 장착된 컬럼일 수 있다. 작동 조건은 약 40 bars 내지 약 200 bars의 압력 범위; 약 40°C 내지 약 300°C의 온도 범위; 및 30:1 내지 약 3000:1의 범위, 어떤 구현 예에 있어서, 약 300:1 내지 약 3000:1의 범위인 수소의 정규화된 부피 (즉, 0°C 및 1 bar에서 수소 가스의 부

피) 대 공급원료의 부피의 비를 포함한다.

[0037] 플래싱 유닛 (30)은 단일 평형 단계 증류 용기 (single equilibrium stage distillation vessel)일 수 있다. 작동 조건은 약 10 bars 내지 200 bars, 어떤 구현 예에 있어서, 약 10 bars 내지 100 bars, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 10 bars 내지 50 bar의 압력 범위; 약 350°C 내지 약 600°C, 어떤 구현 예에 있어서, 약 375°C 내지 약 550°C, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 400°C 내지 약 500°C의 온도 범위를 포함한다.

[0038] 상기 하이드로비스브레이킹 반응기는 '코일' 또는 '가열로' 탑입 반응기, 또는 '흡수' 탑입 반응기일 수 있고, 연속식 유동 플러그-유동 (flow plug-flow), 슬러리, 또는 배치식일 수 있다. 하이드로비스브레이킹 반응기 (40)가 코일 공정으로 작동하는 구현 예에 있어서, 전환은 미리결정된, 상대적으로 짧은 시간 동안 고온 크래킹에 의해 달성된다. 일반적으로, 코일 하이드로비스브레이킹 반응기에 대한 작동 조건은 약 0.1 내지 약 60분, 어떤 구현 예에 있어서, 약 0.5 내지 약 10분, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 1 내지 약 5분의 체류 시간; 약 10 bars 내지 200 bars, 어떤 구현 예에 있어서, 약 10 bars 내지 100 bars, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 10 bars 내지 50 bars의 압력; 약 350°C 내지 약 600°C, 어떤 구현 예에 있어서 약 375°C 내지 약 550°C, 및 또 다른 구현 예에 있어서 약 400°C 내지 약 500°C의 온도; 및 약 0.1분 내지 500분, 어떤 구현 예에 있어서, 약 1분 내지 약 10분, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 5분 내지 약 15분의 심각도 지수 (severity index)를 포함한다.

[0039] 하이드로비스브레이킹 반응기 (40)가 흡수 공정으로 작동하는 구현 예에 있어서, 대부분의 전환은 내용물이 수소화분해 작동과 비교하여 더 긴 시간 동안 상대적으로 더 낮은 온도에 유지되는 반응 용기 또는 흡수 드럼에서 일어난다. 일반적으로, 흡수 하이드로비스브레이킹 반응기에 대한 작동 조건은 약 1 내지 약 120분, 어떤 구현 예에 있어서 약 1 내지 약 60분, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 1 내지 약 30분의 체류 시간; 약 10 bars 내지 200 bars, 어떤 구현 예에 있어서, 약 10 bars 내지 100 bars, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 10 bars 내지 약 50 bars의 압력; 약 350°C 내지 약 600°C, 어떤 구현 예에 있어서, 약 375°C 내지 약 550°C, 및 또 다른 구현 예에 있어서, 약 400°C 내지 약 500°C의 온도를 포함한다.

[0040] 초기 중질 탄화수소 공급원료는 원유, 370°C 이상에서 비등하는 석단 액체 석탄 액화 공정 및 다른 정제 중간물일 수 있고, 직류 (straight run) 상압 또는 감압 베텀, 코킹 가스 오일, FCC 순환 오일, 탈아스팔트유, 타르 샌드 및/또는 이의 분해된 산물로부터의 비투멘을 포함한다.

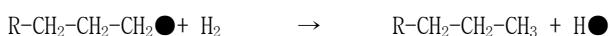
[0041] 촉매는 주기율표의 IVB, VB 및 VIB 죽으로부터 원소를 포함하는 균질한 촉매일 수 있다. 상기 촉매는 지지 물질에, 몰리브덴 나프탈렌과 같은, 용해성 유기금속성 복합체 또는 미세 분산된 고체로 제공될 수 있다.

[0042] 이론에 제한되는 것을 원하지는 않지만, 여기에 기재된 공정은 자유 라디칼 반응 메커니즘을 따르는 것으로 믿어진다. 용해된 수소는 공급원료와 함께 안개 모양으로 만들고, 절단 및 조합 반응을 위해 쉽게 이용가능하다. 예를 들어, 수소의 존재에서, n-파라핀 분자에서 C-C 결합의 절단은 하기 반응식 1에서 나타낸 바와 같이, 두 개의 1차 라디칼 (primary radical)을 생산한다. 이들 1차 라디칼은, 예를 들어, 반응식 2 및 3에서와 같이, 짧은 체류 시간에서 수소 라디칼 및 더 낮은 분자량 탄화수소를 생산하기 위해 수소와 선택적으로 반응한다. 상기 수소 라디칼은 다른 탄화수소 분자로부터 수소를 절단시키고 반응식 4에서와 같이, 2차 라디칼을 생산하여 사슬을 전파시킨다. 즉, 2차 라디칼의 다른 반응, 즉, 분할 (splitting)은 발생하고, 반응식 5에서와 같이, 1차 라디칼 및 1-올레핀을 산출한다. 상기 1차 라디칼은 그 다음 반응식 6에서 나타낸 바와 같은 반응 사슬의 재발생으로 탄화수소를 산출하기 위해 수소에 의해 포화된다. 여기에 기재된 공정은 이들 수소 전달 반응을 가능하게 하고 항상시키기 위해 용해성 균질한 촉매를 사용한다.

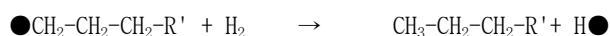
[반응식 1]



[반응식 2]



[반응식 3]



[반응식 4]



[0051] [반응식 5]



[0053] [반응식 6]



[0055] 명백한 장점은 본 장치 및 시스템에 의해 제공된다. 상기 하이드로비스브레이킹 공정을 위해 요구된 수소의 상당한 부분은, 수소가 탄화수소 공급원료와 혼합되고 상기 가스 상의 상당한 부분이 하이드로비스브레이킹 전에 플래쉬 존에 수소-풍부 액체 공급원료로부터 분리되도록, 혼합 존에서 하이드로비스브레이킹 반응기의 액체 공급원료 업스트림에서 용해된다. 상기 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료에 용해된 수소는 하이드로비스브레이킹 반응기에 실질적으로 단일-상 피드를 제공하고, 크래킹 반응 동안 형성된 자유 라디칼을 안정화시켜 종래의 하이드로비스브레이킹 공정을 향상시켜, 개선된 생산 수율을 결과한다. 부가적으로, 요구된 반응기 용기 디자인 부피는 감소되고, 상기 가스 재순환 시스템은, 종래의 2-상 비스브레이커 유닛 작동과 비교하여, 실질적으로 최소화 또는 제거되며, 이에 의해 설비 비용을 감소시킨다.

[0056] 수소화탈황 기능을 갖는 하이드로비스브레이킹 공정을 위해 필요한 수소 소비는 이하 입증된다. 충분한 수소는 효율을 개선시키기 위해 비스브레이커 피드에 용해될 수 있고, 이에 의해 원하는 생산물의 수율을 증가시킨다. 여기에 기재된 공정에 있어서, 상기 하이드로비스브레이킹 공정은 수소첨가 (hydrogenation) 또는 수소화탈황 기능을 최대화하도록 디자인되지 않고; 오히려, 상기 하이드로비스브레이킹 공정은 수송의 수단의 목적을 위해 오일의 점도를 감소시키는 상대적으로 저전환 공정이다.

[0057] 수소화탈황을 위한 물질 균형은 하기 표 1에 나타낸다. 알 수 있는 바와 같이, 2몰의 수소는 1 몰의 황 제거를 위해 요구된다. 1 몲의 수소는 1 몲의 황화수소를 생산하기 위해 황에 첨가되고, 1 몲의 수소는 탄화수소 분자에 첨가되며, 여기서 황은 반응식: $\text{C}_4\text{H}_4\text{S} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{S} + \text{C}_4\text{H}_6$ 에 따라 추출된다.

[0058] 이러한 실시 예에서 감압 잔사유는 4.2 중량% (W%)의 황을 갖고, 이는 13 W% 만큼 탈황된다. 이러한 탈황 수준에서, 상기 분자로부터 제거된 황은 100 g의 오일당 0.546 g이다. 이것은 100 g의 오일당 0.0170 g-mole의 황으로 전이이고, 100 g의 오일당 0.0341 moles 또는 0.0687 g의 수소는 요구된다.

표 1

수소화탈황 반응에 대한 수소 소비 계산

반응		S	H_2	\rightarrow	H_2S
요구된/생산된 몰		1	2		1
공급원료 황 함량	W%	4.2			
몰 중량	g/mol	32.060	2.016		34.076
수소화탈황	W%	13			
나머지 황	g/100 g	0.546			
	g-mol/100 g	0.0170			
요구된 수소	g-mol/100 g		0.0341		
	g/100 g		0.0687		
	g/Kg		0.6866		

[0060] 조합된 수소 소비는 표 2에 표기된다. 총 소비된 수소는 오일의 Kg당 0.1826 moles이다.

표 2

반응	단위	값
수소화분해	moles/Kg	0.1139
수소화탈황	moles/Kg	0.0687
총	moles/Kg	0.1826

[0062] 표 3은 수소-풍부 감압 잔사유 액체 피드 혼합물에 대한 총 유동률을 요약한다. 플래쉬 오프된 가스상에서 수소는 이 계산으로부터 배제된다.

표 3

총 몰의 비	KG-MOL/HR	15.4
총 질량의 비	KG/HR	9661.9

[0064] 표 4는 감압 잔사유에 대한 개별적인 유동률 및 혼합 준으로 도입된 수소를 요약한다. 시스템에서 용해된 수소의 양은 오일의 kg당 0.267 moles이다. 따라서 충분한 수소는 수소 가스를 재순환하지 않고 시스템에 존재한다.

표 4

[0065] 유동률 (Flow Rates)

	유동률 (Mol/h)	유동률 (Kg/h)	수소/오일 비 몰/Kg
감압 잔사물	12837.1	9656.7	
수소	2576.4	5.2	0.267
총	15413.5	9661.8	

[0066] 실시 예

[0067] 컴퓨터 모의실험은 Invensys Operations Management of London, England (ips.invensys.com)로부터 상업적으로 이용가능한 SimSci-Esscor에 의한 PRO II (버전 8.3) 소프트웨어를 사용하여 여기에 기재된 공정을 입증하기 위해 수행된다. 선택된 열동력학 시스템은 그레이슨-스트리트 (Grayson-Street)이다. 공급원료는 아랍 경질 감압 잔사유이다. 수소 가스 및 공급원료는 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화 수소 공급원료의 2-상 혼합물을 생산하기 위한 충분한 시간 동안 혼합 유닛에서 혼합된다. 상기 수소 가스 및 수소-풍부 액체 탄화 수소 공급원료의 혼합물은 그 다음 용해되지 않는 수소 가스 및 어떤 경질 성분을 분리하고, 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료를 회수하기 위해 플래싱 준으로 도입된다. 상기 모의실험은 1160 표준 리터/오일의 리터 (sLt/Lt)의 일정한 수소-대-오일 비, 500°C의 플래쉬 온도, 및 10-200 Kg/cm²의 범위에서 플래싱 준에 증가된 압력에서 수행된다. 다양한 압력에서 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료에서 수소 함량은 하기 표 5에 나타낸다.

표 5

[0068]

압력	수소, M%	수소, W%
10	0.0300	0.0037
20	0.0590	0.0076
30	0.0880	0.0117
40	0.1160	0.0159
50	0.1430	0.0203
80	0.2210	0.0346
100	0.2700	0.0451
130	0.3390	0.0625
150	0.3820	0.0755
200	0.4820	0.1135

[0069]

상기 단일-상 수소-풍부 액체 탄화수소 공급원료는 그 다음, 상기 공급원료의 50배로 이의 점도를 증가시켜 5의 심각도 지수 (severity index)이고 460°C에서 작동되는, 하이드로비스브레이킹 반응 유닛으로 통과된다. 생산 수율은 하기 표 6에 나타낸다.

표 6

[0070]

분획	결단점, °C	수율
H ₂ S		0.6

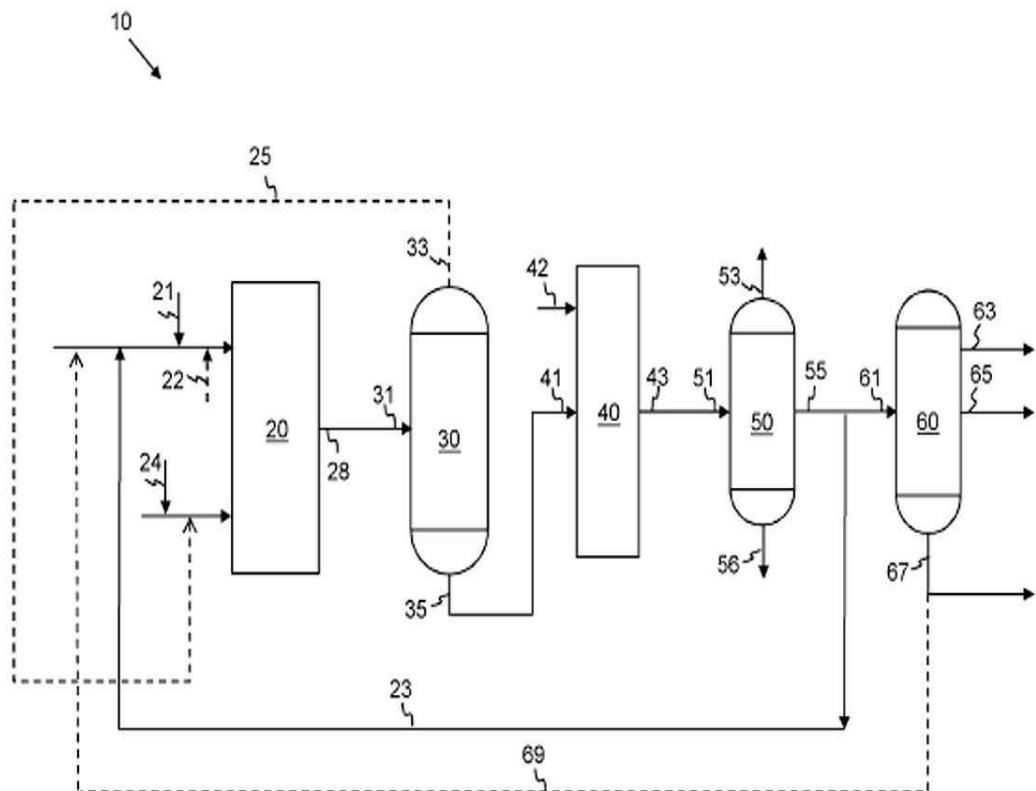
C_1-C_4		1.40
나프타	36-180	8.6
가스 오일	180-370	8.0
VGO	370-520	22.9
잔사유	520+	58.5
총		100.00

[0071]

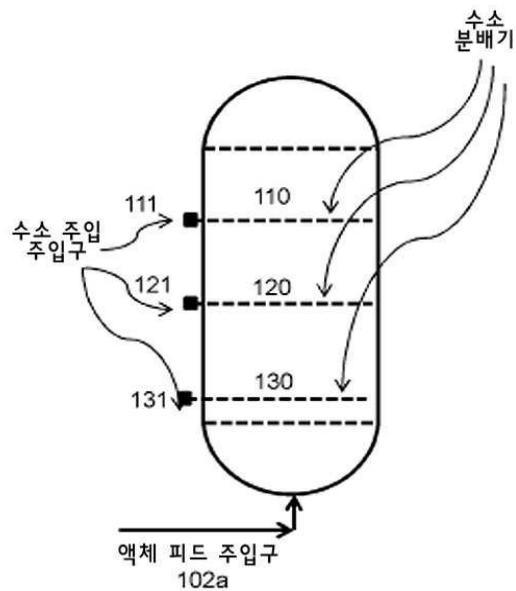
본 발명의 방법 및 시스템은 상기 상세한 설명 및 첨부된 도면에서 기재되었지만; 변형은 기술분야의 당업자에게 명백할 것이고, 본 발명에 대한 보호의 범주는 하기의 청구항에 의해 정의될 것이다.

도면

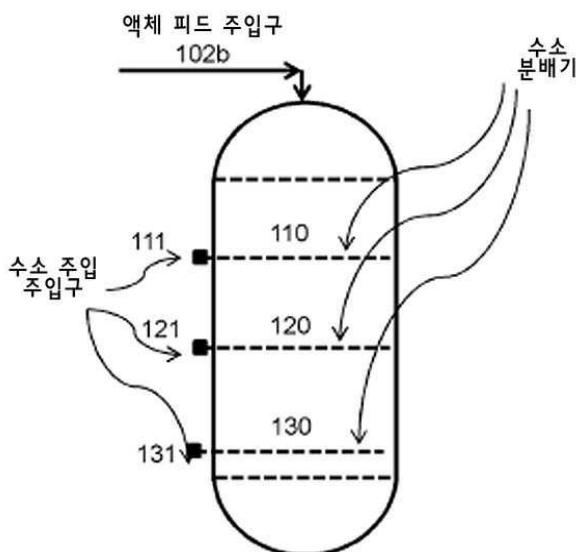
도면1



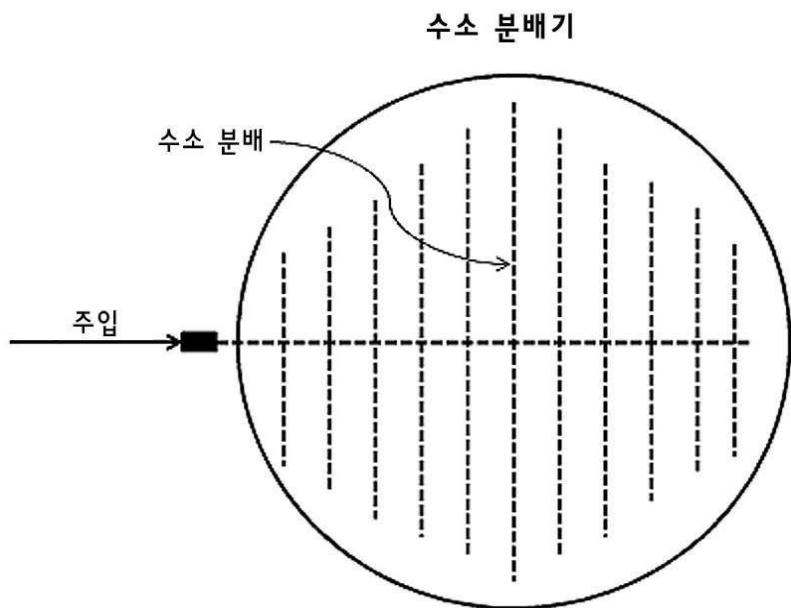
도면2a



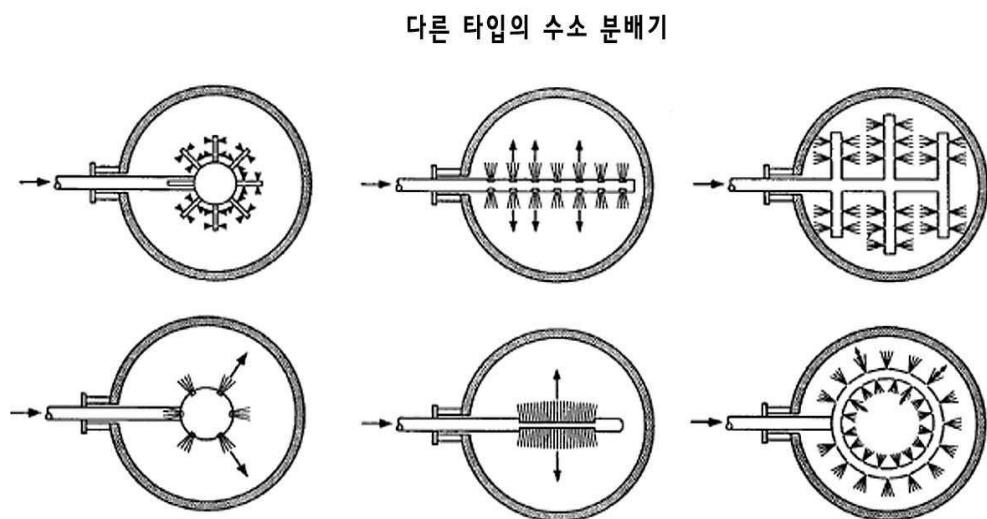
도면2b



도면3



도면4



도면5

