



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0034622
(43) 공개일자 2018년04월04일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 9/00 (2006.01) *C10B 55/00* (2006.01)
C10B 57/02 (2006.01) *C10B 57/08* (2006.01)
C10G 25/12 (2006.01) *C10G 29/20* (2006.01)
C10G 53/08 (2006.01) *C10G 55/04* (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10G 9/005 (2013.01)
C10B 55/00 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2018-7005862

(22) 출원일자(국제) 2016년07월27일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2018년02월27일

(86) 국제출원번호 PCT/US2016/044221

(87) 국제공개번호 WO 2017/019750

국제공개일자 2017년02월02일

(30) 우선권주장

62/197,342 2015년07월27일 미국(US)

(71) 출원인

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

(72) 발명자

코세오플루, 오머, 레파
사우디 아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코,
피.오. 박스 8560

(74) 대리인

청운특허법인

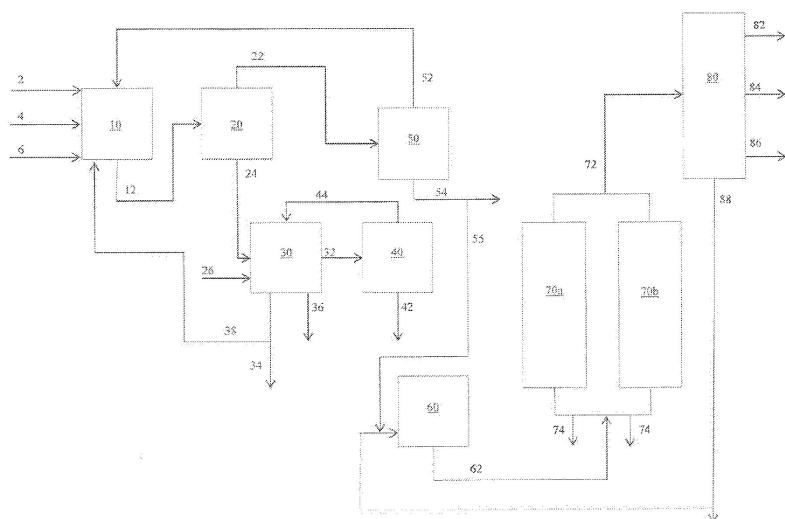
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 석유 그린 코크스를 생산하기 위한 통합 강화된 용제 탈아스팔트화 및 코킹 공정

(57) 요 약

탈아스팔트 오일, 고품질의 석유 그린 코크스 및 액체 코거 생성물을 생산하기 위한 통합 공정이 제공된다. 향상된 용제 탈아스팔트화 공정은, 아스팔텐, N, S 및 금속 오염물의 수준을 감소시키고 및 감소된 오염물을 갖는 탈아스팔트 오일을 생산하기 위해 공급원료를 처리하는데 사용된다. 코킹 공정은 통합되어, 액체 및 가스 코킹 유닛 생성물, 및 석유 그린 코크스를 생산한다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

C10B 57/02 (2013.01)
C10B 57/08 (2013.01)
C10G 25/12 (2013.01)
C10G 29/20 (2013.01)
C10G 53/08 (2013.01)
C10G 55/04 (2013.01)
C10G 2300/202 (2013.01)
C10G 2300/206 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

아스팔텐, 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 함유하는 중질 탄화수소 공급원료의 전환을 위한 정유공장의 배터리 리밋 내에서 작동하는 통합 공정으로서, 상기 공정은:

- a. 고체 아스팔트의 용제-응집을 촉진하기 위해 용제의 임계 압력 및 온도 아래인 온도 및 압력에서, 및 고체 흡착제 물질상에 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 흡착하기에 충분한 시간 동안, 중질 탄화수소 공급원료, 파라핀계 용제 및 유효량의 고체 흡착제 물질을 혼합하는 단계;
- b. 상기 중질 탄화수소 공급원료, 파라핀계 용제 및 고체 흡착제 물질을 제1 분리 용기로 통과시키는 단계;
- c. 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제를 포함하는 액체 상으로부터 아스팔텐 및 고체 흡착제 물질을 포함하는 고체 상을 분리시키는 단계;
- d. 상기 고체 상을 흡착된 오염물을 탈착시키고 및 재생된 고체 흡착제 물질을 회수하기 위해 방향족 및/또는 극성 용제를 갖는 여과 용기로 통과시키는 단계;
- e. 상기 액체 상을 제2 분리 용기로 통과시켜 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제를 분리하는, 통과 단계, 및 선택적으로, 분리된 파라핀계 용제의 적어도 일부를 단계 (a)로 재순환시키는 단계;
- f. 상기 제2 분리 용기 유래의 탈아스팔트 오일을 코킹 유닛으로 통과시키는 단계;
- g. 코킹 유닛에서 탈아스팔트 오일을 열적으로 분해하여 액체 및 가스 코킹 생성물을 생성하는, 열분해 단계; 및
- h. 상기 코킹 유닛으로부터 석유 그린 코크스를 회수하는 단계를 포함하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 2

아스팔텐, 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 함유하는 중질 탄화수소 공급원료의 전환을 위한 정유공장의 배터리 리밋 내에서 작동하는 통합 공정으로서, 상기 공정은:

- a. 고체 아스팔트의 용제-응집을 촉진하기 위해 파라핀계 용제의 임계 압력 및 온도 아래인 온도 및 압력에서, 중질 탄화수소 공급원료 및 파라핀계 용제를 제1 분리 용기 내에서 혼합하는 단계;
- b. 상기 제1 분리 용기로부터 아스팔트 스트림을 방출하는 단계;
- c. 상기 제1 분리 용기 유래의 혼합된 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제 스트림, 및 유효량의 고체 흡착제 물질을, 제2 분리 용기로 통과시키는 단계;
- d. 상기 탈아스팔트 오일에 잔류하는 아스팔텐 및/또는 황-함유 다핵 방향족 분자 및/또는 질소-함유 다핵 방향족 분자의 고체 흡착제 물질에 의한 흡착을 위해 충분한 시간 동안 제2 분리 용기에서 혼합물을 유지시키는 단계;
- e. 상기 탈아스팔트 오일 및 흡착제 물질로부터 파라핀계 용제의 적어도 일부를 분리 및 회수하는 단계;
- f. 상기 제2 분리 용기 유래의 탈아스팔트 오일 및 고체 흡착제 물질을 방향족 및/또는 극성 용제를 갖는 여과 용기로 통과시켜 흡착된 오염물을 탈착시키고 및 재생된 고체 흡착제 물질을 회수하는, 통과 단계;
- g. 상기 탈아스팔트 오일 및 방향족 또는 극성 용제 혼합물을 분별장치로 통과시켜 방향족 및/또는 극성 용제, 및 탈아스팔트 오일을 회수하는, 통과 단계;
- h. 상기 분별장치 유래의 탈아스팔트 오일을 코킹 유닛으로 통과시키는 단계;
- i. 코킹 유닛에서 탈아스팔트 오일을 열적으로 분해하여 액체 및 가스 코킹 생성물을 포함하는 지연 코킹 생성

물 스트림을 생성하는, 열분해 단계; 및

j. 상기 코킹 유닛으로부터 석유 그린 코크스를 회수하는 단계를 포함하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 3

용제 탈아스팔트화 및 지연 코킹을 포함하는 300°C 초과의 비등점을 갖는 탄화수소를 함유하는 공급원료의 전환을 위한 정유공장의 배터리 리밋 내에서 작동하는 통합 공정으로서, 상기 공정은:

- a. 아스팔텐을 함유하는 중질 탄화수소 공급원료를 C₃ 내지 C₇ 파라핀계 용제 및 고체 흡착제 물질을 갖는 혼합 용기에 도입하는 단계;
- b. 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 포함하는 고체 아스팔트 입자를 용제-응집시키기 위해 용제의 임계 압력 및 온도 아래인 온도 및 압력에서, 아스팔트, 파라핀계 용제 및 고체 흡착제 물질을 함유하는 중질 탄화수소 공급원료를 혼합 용기에서 혼합하는 단계;
- c. 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 흡착제 물질상에 흡착하기에 충분한 시간 동안, 중질 탄화수소 공급원료, 용제-응집된 아스팔트, 파라핀계 용제, 및 흡착제 물질을 혼합 용기 내에서 유지시키는 단계;
- d. 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제를 포함하는 액체 상으로부터 아스팔텐 및 흡착제 물질을 포함하는 고체 상을 분리하는 단계;
- e. 아스팔텐 및 흡착제 물질을 포함하는 고체 상을 방향족 또는 극성 용제를 갖는 여과 용기로 통과시켜, 흡착된 황-함유 및 질소-함유 화합물을 탈착시키고 및 고체 아스팔트 상 및 재생된 흡착제 물질을 회수하는, 통과 단계;
- f. 탈착된 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 함유하는 방향족 또는 극성 용제 혼합물을 분별장치를 통과시켜, 방향족 또는 극성 용제를 회수하는, 통과 단계;
- g. 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제를 포함하는 액체 상을 분리 용기로 통과시켜, 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제를 분리하는, 통과 단계 및 상기 용제를 혼합 용기로 재순환시키기 위해 회수하는 단계;
- h. 상기 탈아스팔트 오일을 코킹 유닛 가열로에서 지연 코킹 온도로 가열하는 단계 및 상기 가열된 탈아스팔트 오일을 지연 코킹 드럼으로 통과시키는 단계;
- i. 액체 및 가스 코킹 생성물을 포함하는 지연 코킹 드럼으로부터 지연 코킹 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및
- j. 지연 코킹 드럼으로부터 석유 그린 코크스를 회수하는 단계를 포함하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 4

용제 탈아스팔트화 및 지연 코킹을 포함하는 300°C를 초과하는 비등점을 갖는 탄화수소를 함유하는 공급원료의 전환을 위한 통합 공정으로서, 상기 공정은:

- a. 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 포함하는 고체 아스팔트 입자를 용제-응집시키기 위해 용제의 임계 압력 및 온도 아래인 온도 및 압력에서 C₃ 내지 C₇ 파라핀계 용제를 갖는 제1 분리 존으로 아스팔텐을 함유하는 중질 탄화수소 공급원료를 도입하는 단계;
- b. 상기 제1 분리 존으로부터 아스팔트 스트림을 회수하는 단계;
- c. 상기 제1 분리 존으로부터 회수된 혼합된 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제 스트림으로 고체 흡착제 물질을 도입하는 단계 및 상기 탈아스팔트 오일, 흡착제, 및 파라핀계 용제 혼합물을 제2 분리 존으로 통과시키는 단계;
- d. 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 분자를 흡착제 물질상에 흡착하기에 충분한 시간 동안, 흡착제 물질을 혼합된 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제 스트림과 접촉시켜 상기 혼합된 탈아스팔트 오일 및 파라핀계 용제로부터 잔류 고체 아스팔트 입자를 흡착하는 단계;
- e. 상기 탈아스팔트 오일 및 흡착제 물질로부터 파라핀계 용제를 분리하는 단계 및 상기 용제를 상기 제1 분리 존으로 재순환하기 위해 회수하는 단계;

- f. 상기 제2 분리 존으로부터 탈아스팔트 오일 및 흡착제 혼합물을 방향족 또는 극성 용제를 갖는 여과 용기로 통과시켜, 상기 흡착제 물질로부터 흡착된 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 화합물을 탈착시키고, 및 황-함유 및 질소-함유 다핵 방향족 화합물을 포함하는 폐 흡착제 및 재생된 흡착제 물질을 회수하는, 통과 단계;
- g. 상기 탈아스팔트 오일 및 방향족 또는 극성 용제 혼합물을 분별장치로 통과시켜, 분리된 용제 및 탈아스팔트 오일 스트림들을 회수하는, 통과 단계;
- h. 상기 분별장치 유래의 탈아스팔트 오일을 코킹 유닛 가열로에서 지연 코킹 온도로 가열하는 단계, 및 상기 가열된 탈아스팔트 오일을 지연 코킹 드럼으로 통과시키는 단계;
- i. 상기 지연 코킹 드럼으로부터 액체 및 가스 코킹 생성물을 회수하는 단계; 및
- j. 상기 지연 코킹 드럼으로부터 석유 그린 코크스를 회수하는 단계를 포함하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 5

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코크스는, 720-800kg/m³의 범위에서 벌크 밀도를 갖는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 6

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코크스는, 1 내지 2.5 W%의 범위에서 황을 함유하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 7

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코크스는, 200 ppmw 이하로 니켈을 함유하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 8

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코크스는, 350 ppmw 이하로 바나듐을 함유하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 9

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코크스는 0.5 W% 이하로 휘발성 가연 물질을 함유하는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 10

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 탈아스팔트 오일은, 코킹 유닛의 가열로에서 480°C 내지 530°C 범위의 온도로 가열되는, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 11

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코킹 유닛은, 지연 코킹 유닛인, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 코킹 유닛은 둘 이상의 평행 드럼으로 구성되고 및 스윙 모드로 작동되며, 및 여기서 상기 공정은 연속적인, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

청구항 13

청구항 1-4 중 어느 한 항에 있어서,

상기 코킹 드럼으로부터 회수된 석유 그린 코크스는, 애노드 등급 코크스 (스폰지) 또는 전극 등급 코크스 (침상)로 하소를 위한 효과적인 원료인, 공급원료의 전환을 위한 통합 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2015년 7월 27일자로 출원된 미국 가 특허출원 제62/197,342호의 우선권을 주장하며, 이의 전체적인 내용은 참조로 여기에 흔입된다.

[0002] 본 발명은 액체 및 가스 코킹 유닛 생성물 (coking unit products), 고품질의 석유 그린 코크스 (petroleum green coke), 및 아스팔트의 제조를 위한 통합 강화된 용제 탈아스팔트화 및 지연 코킹 공정에 관한 것이다.

배경기술

[0003] 원유는, 원유 분획 (fraction)의 정제 공정에 역효과를 미칠 수 있는 양으로 황, 질소, 니켈, 바나듐 및 기타 등과 같은 헤テ로원자 구성분을 갖는, 다방향족 분자를 포함하는, 헤テ로원자 분자를 함유한다. 경질 원유 또는 응축물 (condensate)은 0.01 중량% (W%) 만큼 낮은 황 농도를 갖는다. 대조적으로, 중질 원유 및 중질 석유 분획은, 5-6 W%로 높은 황 농도를 가진다. 유사하게, 원유의 질소 함량은, 0.001-1.0 W% 범위일 수 있다. 이들 불순물들은, 최종 생성물 (예를 들어, 가솔린, 디젤, 연료유)에 대해, 또는, 이성질체화 개질 (isomerization reforming)과 같은, 추가 업그레이딩을 위해 처리되는 중간 정제 스트림 (intermediate refining streams)에 대해, 확립된 환경 규제를 충족하도록 정제 동안에 제거되어야 한다. 질소, 황, 및 중금속과 같은 오염물은, 촉매를 비활성화시키거나 또는 오염시키는 것으로 알려져 있다.

[0004] 통상적인 정제에서, 원유는 상압 증류 컬럼에서 먼저 분별되어, 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 황화수소를 포함하는 사워 가스 (sour gas), 나프타 (36-180°C), 등유 (180-240°C), 가스 오일 (240-370°C), 및 370°C 이상에서 비등하는 탄화수소 분획인, 상압 잔사유 (atmospheric residue)로 분리된다. 상압 증류 컬럼의 상압 잔사유는, 정제 장치의 배열 (configuration)에 따라, 연료유로 사용되거나 또는 감압 증류 유닛으로 보내진다. 감압 증류의 주요 생성물은, 370-520°C 범위에서 비등하는 탄화수소를 포함하는 감압 가스 오일 (vacuum gas oil), 및 520°C 이상에서 비등하는 탄화수소를 포함하는 감압 잔사유이다.

[0005] 원유 또는 기타 천연자원, 예컨대, 세일 오일, 역청, 및 타르 샌드로부터 유래한 나프타, 등유, 및 가스 오일 스트림은, 최종 생산물(들)에 대한 사양 설정을 초과하는, 황과 같은, 오염물을 제거하기 위해 처리된다. 이들 개별 분획의 수소처리 (Hydrotreating)는, 이들 오염물을 제거하는데 사용된 가장 일반적인 정제 기술이다. 감압 가스 오일은, 수소화 분해 (hydrocracking) 유닛에서 처리되어 나프타 및 디젤을 생성하거나, 또는 유동 접촉 분해 (FCC) 유닛에서 처리되어 주로 가솔린, 부-산물로서 경질 사이클 오일 (LCO) 및 중질 사이클 오일 (HCO)을 생성하며, 전자는 디젤 풀 (pool) 또는 연료유에서 블렌딩 성분으로 사용되고, 후자는 연료유 풀로 직접 보내진다.

[0006] 상압 및 감압 증류 유닛 유래의 중질 분획은, 아스팔텐 (asphaltene)을 함유할 수 있다. 아스팔텐은, 본질적으로 고체이며, 다핵 방향족, 더 작은 방향족, 및 수지 분자를 포함한다. 아스팔텐의 화학 구조는 복잡하고, 및 알킬 사슬에 의해 결합된 최대 분자량이 20,000까지 갖는 다핵 탄화수소를 포함한다. 아스팔텐은 질소, 황, 산소, 및 니켈 및 바나듐과 같은 금속을 또한 포함한다. 이들은 원유 및 중질 분획에 다양한 양으로 존재한다. 아스팔텐은 경질 원유에 소량 존재하거나, 또는 모든 응축물 또는 더 경질 분획에는 전혀 존재하지 않는다. 그러나, 이들은 중질 원유 및 석유 분획에 상대적으로 다량 존재한다. 아스팔텐은, 저-비등점 파라핀 용제, 또는 노말 펜탄과 같은, 파라핀 나프타의 첨가에 의해 침전되고, 및 이황화 탄소 및 벤젠에 가용성인, 중질 원유 분획의 성분으로 정의되어 왔다. 어떤 방법에서, 이들 농도는, Institute of Petroleum Method IP-143에 규정된 바와 같이, 예를 들어, n-파라핀 용제를 공급원료에 첨가하여 침전된 아스팔텐의 양으로 정의된다. 중질 분획이, 석유, 석탄, 또는 오일 세일과 같은, 탄소질의 소스로부터 유래된 경우, 중질 분획은 아스팔텐을 함유할 수 있다. 아스팔텐, 수지, 및 고분자량 다환 탄화수소 사이에는 밀접한 관계가 있다. 아스팔텐은 천연수지의 산화에 의해 형성되는 것으로 가정된다. 수지 및 아스팔텐을 함유하는 아스팔트 화합물의 수소화는, 중질 탄화수소 오일을 생성한다, 즉, 수지 및 아스팔텐은, 다환 방향족 및 하이드로방향족 탄화수소로 수소화된다. 그들은 다양

한 양의 산소 및 황의 존재에 의해 다환 방향족 탄화수소와 다르다.

[0007] 약 300-400°C 이상에서 가열시, 아스팔텐은 일반적으로 용해되지 않고, 분해되어, 탄소 및 휘발성 생성물을 형성한다. 이들은 황산과 반응하여 설폰산을 형성하는데, 이는 이들 성분의 다방향족 구조에 기초하여 예상될 수 있다. 아스팔텐의 플록 (flocs) 및 응집체는, 원유 및 기타 중질 탄화수소 오일 공급원료에, 비-극성 용제, 예를 들어, 파라핀계 용제를 첨가하여 결과될 것이다.

[0008] 따라서, 아스팔텐을 처리하기 위해서 원유 및 중질 분획을 처리하는 동안, 중요한 조치가 취해져야 한다는 것은 분명하다. 그렇게 하지 않으면 후속 정제 작업을 방해하게 된다.

[0009] 수소화 공정 (hydroprocessing), 코킹, 비스브레이킹 (visbreaking), 가스화, 및 용제 탈아스팔트화를 포함하는, 감압 잔사유와 같은, 중질 분획에 대한 몇 가지 가공 옵션이 있다. 용제 탈아스팔트화 공정에서, 예를 들어, 6-8 %의 수소를 갖는, 아스팔트 분획은, 용제의 임계 온도 및 압력에서 또는 그 아래에서 파라핀계 용제 (예를 들어, C₃-C₇)와의 접촉에 의해 감압 잔사유로부터 분리된다. 예를 들어, 9-11 %의 수소를 갖는, 탈아스팔트 오일은, 아스팔텐이 없는 중질 탄화수소 분획을 특징으로 하며, 및 통상적으로 더 경질의, 더 가치있는 분획을 생산하기 위해 수소화분해 유닛 또는 유동 접촉 분해 유닛과 같은 기타 전환 유닛으로 통과된다.

[0010] 탈아스팔트된 오일은, 중질 탄화수소의 특성을 형성하는 코크스의 지표이고 및 미세-탄소 잔사유 (MCR), 콘래드슨 (Conradson) 탄소 잔사유 (CCR), 또는 램스보텀 (Ramsbottom) 탄소 잔사유 (RCR)로 정의된, 황, 질소, 및 탄소 잔사유와 같은, 고 농도의 오염물을 함유한다. MCR, RCR, CCR은, ASTM 방법 D-4530, D-524, 및 D-189에 의해 각각 결정된다. 이들 시험에서, 특정 기간의 증발 및 열분해 후에 남아 있는 잔사유는, 원래 샘플의 백분율로 표현된다. 예를 들어, 아라비안 원유의 감압 잔사유로부터 얻어진 탈아스팔트 오일은, 4.4 %의 황, 2,700 ppmw의 질소, 및 11 %의 MCR을 함유한다. 또 다른 실시 예에서, 극동 지방의 탈아스팔트 오일은, 0.14 %의 황, 2,500 ppmw의 질소, 및 5.5 %의 CCR을 함유한다. 탈아스팔트 오일에서 이들 높은 수준의 오염물, 특히 질소는, 수소화분해 또는 FCC 유닛에서의 전환을 제한한다. FCC 작동에서 질소 및 미세-탄소 잔사유의 역효과는, 질소의 1000 ppmw 당 0.4-0.6 %의 더 높은 코크스 수율, 4-6 %의 더 낮은 가솔린 수율 및 5-8 %의 더 낮은 전환율로 보고되었다 (Sok Yuietal., Oil and Gas journal, Jan. 19, 1998). 유사하게, 코크스 수율은, 공급원료 내에 MCR 각 1 %에 대해 0.33-0.6 % 더 많다. 수소화분해 작동에서, 촉매 비활성화는, 공급원료 질소 및 MCR 함량의 기능이다. 촉매 비활성화는, 1000 ppmw의 질소 당 약 3-5°C이고, 및 MCR 1 % 당 2-4°C이다.

[0011] 유기 질소는 상기에서 확인된 소스로부터 탄화수소 스트림에 존재하는 가장 해로운 촉매 독성이라는 것이 확증되었다. 유기 질소 화합물은, 활성 촉매 부위를 오염시켜 촉매 비활성화를 결과하여, 궁극적으로, 촉매 사이클 공정 길이, 촉매 수명, 생성물 수율, 및 생성물의 품질을 감소시키며, 및 또한 작동 조건의 심각도 및 공장 건설 및 작동과 관련된 비용을 증가시킨다. 촉매를 오염시키는 질소, 황, 금속, 및 기타 오염물의 제거는, 정제 작동을 개선할 것이고, 정제 장치가 더 많은 공급원료 및/또는 더 중질의 공급원료를 처리할 수 있게 하는 이점을 가질 것이다.

[0012] 코킹 공정에서, 중질 피드는, 열적으로 분해되어, 다양한 비등 범위의 코크스, 가스 및 액체 생성물 스트림을 생성한다. 코크스는 낮은 가치의 부-산물로 일반적으로 취급된다. 이것은 유닛으로부터 제거되고 및 품질에 따라 다양한 용도를 위해 회수될 수 있다.

[0013] 초기 피드로서 높은 금속 및 황 함량을 갖는 중질 원유의 사용은, 이의 낮은 시장 가치 때문에 관심의 대상이다. 이들 피드를 사용하는 전통적인 코킹 공정은, 상당한 황 및 금속 함량을 가지는 코크스를 생성한다. 대기 오염을 최소화하는 목표는, 코킹 유닛 내에서 잔사유를 처리하는 것을 더욱 장려하는데, 이는 생성된 가스 및 액체가 상대적으로 쉽게 제거될 수 있는 형태의 황을 함유하기 때문이다.

[0014] 개별적이고 별개의 용제 탈아스팔트화 및 코킹 작동은, 잘 개발되어 있고 이들의 의도된 목적에 적합하지만, 아스팔텐, N, S, 및 금속 오염물을 갖는 중질 피드를 사용하는 개선된 공정에 대한 필요성이 남아 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 통합 시스템 및 공정은, 액체 코커 생성물, 고품질의 석유 그린 코크스, 및 아스팔트를 생산하기 위해 제공된다. 강화된 용제 탈아스팔트화 공정은, 아스팔텐, N, S 및 금속 오염물의 수준을 감소시키고, 및 감소된 오염물을 갖는 탈아스팔트 오일을 생산하도록 공급원료를 처리하는데 사용된다. 코킹 공정은, 감소된 오염물을

갖는 탈아스팔트 오일이 코킹 유닛 공급원료이도록 통합되어, 코커 액체 및 가스 분획의 생산 및 석유 그린 코크스의 회수를 용이하게 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 정제 장치 리밋 (refinery limits) 내에서 수행될 수 있는, 통합 공정의 어떤 구체 예에서, 코킹 유닛으로 피드로서 탈아스팔트 오일 중간 스트림의 사용은, 애노드 등급 코크스 (스폰지) 및/또는 전극 등급 코크스 (침상)를 포함하는 저 유황의, 시장성 있는 등급 (marketable grade)의 코크스를 생산하는 원료로서 사용될 수 있는 고품질의 석유 코크스의 회수를 가능하게 한다.

도면의 간단한 설명

[0017] 이하, 첨부된 도면을 참조하여 본 발명을 보다 상세하게 설명하고, 동일한 또는 유사한 요소는 동일한 번호로 표시되며, 여기서:

도 1은 통합 강화된 용제 탈아스팔트화 및 코킹 공정의 하나의 구체 예의 공정 흐름도이고; 및
도 2는 통합 강화된 용제 탈아스팔트화 및 코킹 공정의 제2 구체 예의 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 여기에 공정 및 시스템은, 경질 원유 또는 분획과 비교하여 더 낮은 시장 가치를 통상적으로 갖는 아스팔텐, 금속 및 황 함량을 갖는 중질 원유 또는 분획으로부터 코커 액체 및 가스 분획 및 석유 그린 코크스의 생산을 용이하게 한다. 공동 소유된 미국 특허 제7,566,394호에 기재된 바와 같은, 강화된 용제 탈아스팔트화 공정은, 중질 원유 또는 분획을 처리하는데 사용되며, 이의 전체적인 내용은 참조로서 여기에 혼입된다. 탈아스팔트 오일은, 지연 코킹 유닛과 같은, 코킹 유닛에서 열적으로 분해된다. 코크스가 낮은 시장 가치의 부-산물인 통상적인 코킹 작동과는 대조적으로, 감소된 아스팔텐, 금속 및 황 함량을 갖는 초기 피드 중질 원유 또는 분획으로서 사용하는, 여기에서의 통합 공정에서, 코커 유닛 드럼으로부터 회수된 석유 그린 코크스는, 황 및 금속이 적다. 회수된 석유 그린 코크스는, 애노드 등급 코크스 (스폰지) 및/또는 전극 등급 코크스 (침상)를 포함하는 시장성 있는 등급의 코크스의 생산을 위한 원료 및/또는 고품질, 저 유황 및 금속 함량 연료 등급 (쇼트) 코크스로 사용될 수 있다.

[0019] 탈아스팔트 오일은, 지연 코킹 유닛과 같은, 코킹 유닛에서 열적으로 분해된다. 코크스가 시장 가치가 낮은 부산물인 통상적인 코킹 작동과는 대조적으로, 여기에서 통합 공정에서, 코커 유닛 드럼으로부터 회수된 고품질의 석유 그린 코크스는 황 및 금속이 적다. 회수된 고품질의 석유 그린 코크스는, 고품질, 저 유황 및 금속 함량의 연료 등급 (쇼트) 코크스, 및/또는 애노드 등급 코크스 (스폰지) 및/또는 전극 등급 코크스 (침상)를 포함하는 저 유황 및 금속 함량의 시장성 있는 등급의 코크스의 생산을 위한 원료로서 사용될 수 있다. 표 1은 이러한 타입의 코크스의 특성을 나타낸다. 여기에서 공정의 특정 구체 예에 따르면, 코킹 드럼으로부터 회수된 석유 그린 코크스의 하소 (calcination)는, 예를 들어, 알루미늄 및 철강 산업에서 사용하기에 적절한, 스펜지 및/또는 침상 등급 코크스를 생산한다. 하소는 열처리에 의해 발생하여, 습기를 제거하고 및 휘발성의 가연 물질을 감소시킨다.

표 1

특성	단위	연료 코크스	하소된 스펜지 코크스	하소된 침상 코크스
별크 밀도	Kg/m ³	880	720-800	670-720
황	W% (max)	3.5-7.5	1.0-3.5	0.2-0.5
질소	ppmw (max)	6,000	-	50
니켈	ppmw (max)	500	200	7
바나듐	ppmw	150	350	-
휘발성 가연 물질	W% (max)	12	0.5	0.5
애쉬 함량	W% (max)	0.35	0.40	0.1
수분 함량	W% (max)	8-12	0.3	0.1
하드그로브 분쇄 지수 (HGI)	W%	35-70	60-100	-
열팽창계수, E+7	°C	-	-	1-5

[0021] 여기에 사용되는 바와 같은, "고품질의 석유 그린 코크스"는, 하소된 경우, 표 1에서와 같은 특성을 보유하는, 및 어떤 구체 예에서, 표 1에 확인된 하소된 스폰지 코크스 또는 하소된 침상 코크스에 관한 표 1에서의 특성을 보유하는, 코커 유닛으로부터 회수된 석유 그린 코크스를 지칭한다.

[0022] 여기에 사용된 바와 같은, "정제 장치의 배터리 리밋 (battery limits) 내에서" 작동하는 공정은, 이들의 연관된 효용 및 서비스에 따라 유닛 작동의 배터리로 작동하는 공정을 의미하며, 유닛 작동 유래의 유출물이, 분리된 유닛 작동 또는 유닛 작동의 배터리로 수집, 저장, 및/또는 수송되는, 공정과 구별된다.

[0023] 정제 장치의 배터리 리밋 내에서 및 연속적 또는 반-연속적으로 수행될 수 있는, 여기 공정의 하나의 구체 예에서, 중질 탄화수소 공급원료는, 아스팔텐의 용제 보조 제거와 동시에 황-함유 화합물 또는 질소-함유 다핵 방향족 분자를 흡착하기 위한, 유효량의 고체 흡착물질의 존재하에서 강화된 용제 탈아스팔트화에 적용된다. 오염물이 흡착되고 및 용제 및 아스팔트 오일 분획은, 용제가 재순환을 위해 회수되는 분리된 스트림으로 제거된다. 그 위에 흡착된 오염물을 갖는 흡착체 (adsorbent) 및 아스팔트 버팀은, 방향족 및/또는 극성 용제와 혼합되어 오염물을 탈착하고, 및 필요에 따라 세척되어 흡착체를 세정하며, 이는 바람직하게 회수 및 재순환될 수 있다. 용제-아스팔트 혼합물은, 방향족 또는 극성 용제의 회수 및 재순환을 위해 분별장치 (fractionator)로 보내진다. 상기 분별장치 유래의 버팀은, 탈착된 오염물이 적절하게 더욱 가공되는 것을 포함한다. 감소된 오염물을 갖는 탈아스팔트 오일은, 지연 코킹 유닛과 같은, 코킹 유닛에서 열적으로 분해되고, 및 코커 액체 및 가스 생산물은, 고품질의 석유 그린 코크스와 함께, 회수된다.

[0024] 또 다른 구체 예에서, 중질 탄화수소 공급원료는, 용제 탈아스팔트화 공정에서 제1 분리 단계를 거쳐 1차 탈아스팔트 오일 상을 생성하고 및 1차 아스팔트 상을 방출한다. 유효량의 고체 흡착제 물질은, 탈아스팔트 오일 및 파라핀 용제를 함유하는, 1차 탈아스팔트 오일 상과 혼합된다. 탈아스팔트 오일 내에 황-함유 및/또는 질소-함유 다핵 방향족 분자는, 고체 흡착제 물질에 의해 흡착된다. 파라핀 용제는, 탈아스팔트 오일 및 흡착제 물질과 분리되고, 및 상기 용제는 재순환을 위해 회수된다. 그 위에 흡착된 오염물을 갖는 흡착체를 함유하는 슬러리 및 탈아스팔트 오일은, 방향족 및/또는 극성 용제와 혼합되어 오염물을 탈착하고, 및 필요에 따라 세척되어 흡착체를 세정하며, 이는 바람직하게 회수 및 재순환될 수 있다. 탈아스팔트 오일 혼합물은, 방향족 및/또는 극성 용제의 회수 및 재순환을 위해 분별장치에 보내진다. 감소된 오염물을 갖는 탈아스팔트 오일은, 지연 코킹 유닛과 같은, 코킹 유닛에서 열적으로 분해되고, 및 코커 액체 및 가스 생산물은, 고품질의 석유 그린 코크스와 함께, 회수된다.

[0025] 고체 흡착제 물질은, 점토 (예를 들어, 아타풀거스 점토 (attapulgus clay)), 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 티타니아-실리카, 활성탄, 분자체, 새로운 제올라이트 촉매 물질, 사용된 제올라이트 촉매 물질, 및 전술한 것 중 하나 이상을 포함하는 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 상기 물질은, 과립, 압출물, 정제, 구형, 또는 4 내지 60 메쉬 범위의 크기의 펠릿과 같은, 적절한 치수의 미립자 형태로 제공된다. 여기에서의 구체 예에 사용된 고체 흡착제 물질의 양은, 약 0.1:1 내지 20:1 W/W, 및 바람직하게는 약 1:1 내지 10:1 W/W (피드-대-흡착제)이다.

[0026] 여기에서의 구체 예에서, 코킹 유닛은, 코커 액체 및 가스 생성물을 생성하고 및 출발 중질 탄화수소 공급원료로부터 시장성 있는 코크스의 생산을 위해 적절한 고품질의 석유 그린 코크스를 회수하기 위해 강화된 용제 탈아스팔트화 공정과 통합된다. 유리하게는, 여기에서 통합 공정은, 지연 코킹 유닛으로 피드가 바람직한 품질을 가지므로 이러한 고품질의 석유 그린 코크스의 회수를 용이하게 한다. 특히, 본 공정에서 탈아스팔트 오일 스트림은, 일반적으로 약 3.5 중량% 미만, 어떤 구체 예에서 약 2.5 중량% 미만, 및 다른 특정 구체 예에서 약 1 중량% 미만의 황 함량 및 약 700 ppmw 미만, 어떤 구체 예에서 약 400 ppmw 미만, 및 다른 어떤 구체 예에서 약 100 ppmw 미만의 금속 함량을 특징으로 한다. 이 피드스트림의 사용은, 효율적인 통합 공정에서, 애노드 등급 코크스 (스폰지) 및/또는 전극 등급 코크스 (침상)를 포함하는 저 유황의 시장성 있는 등급의 코크스를 생산하는 원료로 사용될 수 있는 고품질의 석유 코크스 생성물을 결과한다.

[0027] 코킹은, 낮은-가치의 상암 또는 감암 종류 버팀이, 궁극적으로 수소처리될 수 있는 더 경질의 생성물로 전환되어, 가솔린 및 디젤과 같은, 운송 연료를 생산하는, 탄소 거부 공정 (carbon rejection process)이다. 관습적으로, 중질의 고 유황, 또는 사워, 원유 유래의 잔사유의 코킹은, 물질의 일부를 더 가치있는 액체 및 가스 생성물로 전환시켜, 이러한 낮은 가치의 탄화수소 스트림을 활용하는 수단으로서 주로 수행된다. 통상적인 코킹 공정들은 지연 코킹 및 유체 코킹을 포함한다.

[0028] 지연 코킹 공정에서, 공급원료는 코킹 피드 분별장치의 하부 부분으로 통상적으로 도입되고, 여기서 하나 이상의 더 경질의 물질들은, 하나 이상의 상부 분획으로서 회수되고, 및 버팀은 코킹 가열로 (furnace)로 통과된다.

가열로에서, 분별장치 유래의 버텀 및 선택적으로 중질의 재순환 물질은, 혼합되고, 및 코킹 온도, 예를 들어, 480 내지 530°C의 범위 내에 코킹 온도로 코킹 가열로에서 급속히 가열되며, 및 그 다음 코킹 드럼으로 공급된다. 고온의 혼합된 새롭고 및 재순환 피드스트림은, 코킹 조건의 온도 및 압력에서 코크스 드럼에서 유지되고, 여기서 상기 피드는 분해 또는 크래킹되어 코크스 및 휘발성 성분을 형성한다.

[0029] 표 2는 여기에서의 공정에서 특정 등급의 석유 그린 코크스의 생산을 위한 자연 코커 작동 조건을 제공한다:

표 2

변수	단위	연료 코크스	스폰지 코크스	침상 코크스
온도	°C	488-500	496-510	496-510
압력	Kg/cm ²	1	1.2-4.1	3.4-6.2
재순환 비	%	0-5	0-50	60-120
코킹 시간	hours	9-18	24	36

[0031] 휘발성 성분은 증기로서 회수되고, 및 코킹 생성물 분별장치로 이송된다. 코크스 드럼 증기의 하나 이상의 중질 분획은, 예를 들어, 퀸칭 (quenching) 또는 열 교환으로 응축될 수 있다. 접촉의 특정 구체 예에서, 코크스 드럼 증기는, 코킹 유닛 생성물 분별장치에서 중질 가스 오일과 접촉되고, 및 중질 분획은 응축된 코킹 유닛 생성물 증기 및 중질 가스 오일을 갖는 재순환 오일 스트림의 전부 또는 일부를 형성한다. 어떤 구체 예에서, 코킹 피드 분별장치 유래의 중질 가스 오일은, 분별장치의 플래시 영역에 첨가되어, 코킹 유닛 생성물 증기로부터 최고 중질의 성분을 응축시킨다.

[0032] 코킹 유닛은, 2개의 평행 드럼으로 통상적으로 배열되고, 및 스윙 모드 (swing mode)에서 작동된다. 코크스 드럼이 코크스로 가득 채워지는 경우, 피드는 또 다른 드럼으로 전환되고, 및 상기 가득 채워진 드럼은 냉각된다. 코크스 드럼 유래의 액체 및 가스 스트림은, 회수를 위하여 코킹 생성물 분별장치로 통과된다. 코크스 드럼에 남아있는 임의의 탄화수소 증기는, 스텁 분사에 의해 제거된다. 드럼에 남아있는 코크스는 통상적으로 물로 냉각되고, 및 그 다음 종래의 방법, 예를 들어, 회수를 위해 드럼 벽으로부터 그린 코크스를 제거하는 수압 및/또는 기계적 기술을 사용하는 방법에 의해 코크스 드럼으로부터 제거된다.

[0033] 회수된 석유 그린 코크스는, 시장성 있는 코크스, 특히 알루미늄 산업에 사용하기에 효과적인 애노드 (스펀지) 등급 코크스, 또는 철강 산업에서 사용하기에 효과적인 전극 (침상) 등급 코크스의 생산에 적절하다. 고품질의 석유 그린 코크스의 자연 코킹 생산에서, 하소에 적용된 그린 코크스 중간 생성물의 미전환된 피치 및 휘발성 가연 물질 함량은, 약 15 중량% 이하, 및 바람직하게는 6 내지 12 중량%의 범위이어야 한다.

[0034] 어떤 구체 예에서, 하나 이상의 촉매 및 첨가제는, 코킹 유닛 가열로에서 피드스트림을 가열하기 전에 새로운 피드 및/또는 새롭고 및 재순환 오일 혼합물에 첨가될 수 있다. 상기 촉매는 중질 탄화수소 화합물의 분해를 촉진할 수 있고, 및 수소처리 공정 다운스트림에 적용되어 운송 연료를 형성할 수 있는 더 가치있는 액체의 형성을 촉진할 수 있다. 상기 촉매 및 임의의 첨가제(들)는, 만약 이들이 고체라면 코크스와 코킹 유닛 드럼에 남아있거나, 또는 고체 캐리어 상에 존재한다. 상기 촉매(들) 및/또는 첨가제(들)가 오일에 용해된다면, 이들은, 증기와 함께 운반되고 및 액체 생성물 내에 남아있게 된다. 고품질의 석유 그린 코크스의 생산에서, 오일에 용해되는 촉매(들) 및/또는 첨가제(들)가, 코크스의 오염을 최소화하기 위한 어떤 구체 예에서 선호될 수 있는 점이 주목된다.

[0035] 여기에서의 강화된 용제 탈아스팔트화 시스템의 구체 예에 대한 피드는, 예를 들어, 더 적은 양의 이들 구성분을 갖는 유사한 스트림과 비교하여 물질의 시장 가치를 통상적으로 감소시키는, 상압 및 감압 잔사유, 유동 접촉 분해 슬러리 오일, 코커 버텀, 비스브레이킹 버텀 및 석탄 액화 부산물 및 아스팔텐, 황, 질소 및 다핵 방향족 분자를 갖는 이의 혼합물을 포함하는, 원유, 비튜멘, 중질유, 세일 오일 및 정제 스트림과 같은, 중질 탄화수소 스트림일 수 있다.

[0036] 이 단순화된 개략적인 예시 및 설명의 목적을 위해, 정제 작업에 관습적으로 사용되며 및 당업자에게 잘 알려진 다수의 밸브, 펌프, 온도 센서, 전자 제어기 및 이와 유사한 것은, 나타내지 않았다.

[0037] 도 1을 참조하면, 나타낸 통합 강화된 용제 탈아스팔트화 및 코킹 공정 및 시스템의 구체 예는, 혼합 용기 (10), 제1 분리 용기 (20), 여과 용기 (30), 분별장치 (40), 제2 분리 용기 (50), 코킹 유닛 가열로 (60), 자연 코킹 드럼 (70a, 70b), 및 코킹 생성물 분별장치 (80)를 포함한다.

[0038] 도 1에 따른 시스템의 고품질의 석유 그린 코크스 및 코커 액체 및 가스 생성물을 생산하는 공정에서, 중질 탄화수소 피드스트림 (2), 파라핀계 용제 (4) 및 유효량의 고체 흡착제 물질을 갖는 고체 흡착제 슬러리 (6)는, 혼합 용기 (10)로 도입된다. 혼합 용기 (10)는, 내용물의 온화하지만 완벽한 혼합을 제공하는, 적절한 혼합 수단, 예를 들어, 회전 교반 블레이드 또는 패들이 장착된다.

[0039] 제공된 용기 및 흡착제, 용제 및 공급원료의 혼합물에 대한 교반 속도는, 만약 있다면, 흡착제 과립 또는 입자의 마손이 최소화되도록 선택된다. 혼합은 30분 내지 150분 동안 계속되며, 지속 시간은 혼합물의 성분과 관련된다.

[0040] 중유 (2), 파라핀계 용제 (4) 및 고체 흡착제 (6)의 혼합물은, 용제의 임계 온도 및 압력 아래인 낮은 온도 및 압력에서 라인 (12)을 통해 제1 분리 용기 (20)로 방출되어, 피드 혼합물을 스트림 (22)으로 제거되는 경질 및 멀극성의 분획을 포함하는 상부 층 및 아스팔텐 및 고체 흡착제 (24)를 포함하는 베텀으로 분리시킨다. 수직 플래시 드럼은 이 분리 단계에 대해 활용될 수 있다.

[0041] 혼합 용기 및 제1 분리 용기 내에 조건은, 용제의 임계 온도 및 압력 아래에서 유지된다. 어떤 구체 예에서, 여기에서의 강화된 용제 탈아스팔트화 공정에서 혼합 용기 및 제1 분리 용기에 사용하기 위해 선택된 용제는, C₃ 내지 C₇의 파라핀계 용제이다. 하기 표 3은 C₃-C₇ 파라핀계 용제에 대한 임계 온도 및 압력 데이터를 제공한다:

표 3

탄소 번호	온도, °C	압력, bar
C ₃	97	42.5
C ₄	152	38.0
C ₅	197	34.0
C ₆	235	30.0
C ₇	267	27.5

[0042] [0043] 아스팔트 및 흡착제 슬러리 (24)는, 흡착제 물질을 분리 및 세정하기 위해 여과 용기 (30)에서 방향족 및/또는 극성 용제 스트림 (26)과 혼합된다. 용제 스트림 (26)은, 벤젠, 툴루엔, 크실렌, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌 클로라이드를 포함할 수 있다. 용제는, 이들의 힐데브란드 용해도 인자 (Hildebrand solubility factors) 또는 2-차원 용해도 인자에 기초하여 선택될 수 있다. 전반적인 힐데브란드 용해도 파라미터는, 잘-알려진 극성의 측정법이며 및 다양한 화합물에 대해 표로 작성된다. (예를 들면, Journal of Paint Technology, Vol.39, No. 505, February 1967, 참조). 용제는, 또한 2-차원 용해도 파라미터, 즉, 착화 용해도 파라미터 및 장력 용해도 파라미터 (field force solubility parameter)로 설명될 수 있다. (예를 들어 I. A. Wiehe, Ind. & Eng. Res., 34 (1995), 661, 참조). 수소 결합 및 전자 도너-액셉터 상호작용을 설명하는 착화 (complexing) 용해도 파라미터 성분은, 한 분자의 원자와 다른 분자의 제2 원자 사이에 특정 배향을 요구하는 상호작용 에너지를 측정한다. 반 데르 발스 및 쌍극자 상호작용을 설명하는 장력 용해도 파라미터는, 분자의 배향에서 변화에 의해 영향을 받지 않는 액체의 상호작용 에너지를 측정한다.

[0044] 어떤 구체 예에서, 여과 용기 (30)에서 사용된, 극성 용제, 또는 하나 이상의 용제가 사용되는 경우, 용제들은, 약 8.5를 초과하는 전체 용해도 파라미터 또는 1을 초과하는 착화 용해도 파라미터 및 8을 초과하는 장력 파라미터 값을 갖는다. 원하는 용해도 파라미터를 충족하는 극성 용제의 예로는, 툴루엔 (8.91), 벤젠 (9.15), 크실렌 (8.85), 및 테트라하이드로퓨란 (9.52)이다. 본 발명의 실행에 사용하기에 바람직한 극성 용제는, 툴루엔 및 테트라하이드로퓨란이다.

[0045] 어떤 구체 예에서, 흡착된 화합물을 용해 및 제거하기 위해, 흡착제 슬러리 및 아스팔트 혼합물 (24)은, 여과 용기 (30)에서 방향족 또는 극성 용제 (26)의 둘 이상의 분취량 (aliquots)으로 세척된다. 세정된 고체 흡착제 스트림 (38)은, 회수되고 및 혼합 용기 (10)로 재순환되며, 아스팔트 스트림 (36)은 회수되고, 및 소비된 흡착제는 방출된다 (34). 용제-아스팔트 혼합물 (32)은, 여과 용기 (30)로부터 인출되어 및 분별장치 (40)로 보내져, 적절한 처분을 위해 스트림 (42)으로서 인출되는 중질 다향 방향족 화합물을 함유하는 아스팔트로부터 용제를 분리시킨다. 깨끗한 방향족 및/또는 극성 용제는, 스트림 (44)으로서 회수되고 및 여과 용기 (30)로 재순환된다.

[0046] 제1 분리 용기로부터 회수된 탈아스팔트 오일 및 용제 스트림 (22)은, 유효 온도 및 압력으로 유지되는 제2 분리 용기 (50) 내로 도입되어, 용제를, 예컨대, 1 내지 3 bars의 압력하에서, 용제의 비등 온도와 임계 온도 사이에서, 탈아스팔트 오일로부터 분리시킨다. 용제 스트림 (52)은 회수되고 및 특정 구체 예에서, 연속 작동으로 혼합 용기 (10)로 되돌아간다. 탈아스팔트 오일 스트림 (54)은 용기 (50)의 베텀으로부터 방출된다.

[0047] 일 실시 예에서, ASTM D5453을 사용하여 황, ASTM D5291을 사용하여 질소, 및 ASTM D3605를 사용하여 금속 (니켈 및 바나듐)에 대한 분석은, 오일이 크게 감소된 수준의 오염물을 갖는 것을 나타낸다, 즉, 이것은, 금속을 함유하지 않으며, 및 원래 피드스트림에 존재하는 약 80%의 질소 및 20-50 %의 황이 제거된다.

[0048] 방출된 탈아스팔트 오일 스트림 (54)의 일부 (55) (예를 들어, 10 내지 100%)는, 코커 가스 및 액체 생성물 및 고품질의 석유 그린 코크스를 생성하기 위해 코킹 작동으로 처리된다. 어떤 구체 예에서, 도 1에서 나타낸 바와 같이, 지연 코킹 작동은 사용된다. 방출된 탈아스팔트 오일 스트림 (55)은, 지연 코킹 가열로 (60)에 충진되고, 여기서 내용물은 약 480°C 내지 530°C의 범위와 같은, 유효 코킹 온도로 빠르게 가열된 다음, 지연 코킹 드럼 (70a 또는 70b)에 주입된다. 어떤 구체 예에서, 둘 이상의 평행한 코킹 드럼 (70a 및 70b)은 제공되고 및 스윙 모드에서 작동하여, 드럼 중 하나가 코크스로 채워지는 경우, 탈아스팔트 오일 스트림은 빈 평행 드럼으로 전달되고, 및 코크스 (74), 어떤 구체 예에서, 애노드 등급 코크스는, 채워진 드럼으로부터 회수된다. 액체 및 가스 지연 코커 생성물 스트림 (72)은, 코커 드럼 (70a 또는 70b)으로부터 회수된다. 코크스 드럼에 남아있는 임의의 탄화수소 증기는, 스텀 주입으로 제거될 수 있다.

[0049] 액체 및 가스 지연 코커 생성물 스트림 (72)은, 코킹 생성물 스트림 분별장치로 도입되고, 여기서 이것은 분별되어 경질 가스 스트림 (82), 코커 나프타 스트림 (84), 경질 코커 가스 오일 스트림 (86) 및 중질 코커 가스 오일 스트림 (88)을 포함할 수 있는 분리된 생성물 스트림을 산출한다. 선택적으로, 중질 코커 가스 오일 스트림 (88)의 전부 또는 일부는, 코킹 유닛 가열로 (60)로 재순환된다.

[0050] 코커 드럼 (70a 또는 70b)에 남아 있는 코크스는 냉각되고, 예를 들어, 수 퀸칭되며, 및 회수된 코크스 생성물 (74)로서 코크스 드럼으로부터 제거된다. 코크스는 기계적 또는 유압식 작동에 의해 제거될 수 있다. 예를 들어, 코크스는, 고압 수 노즐을 사용하여 코크스 드럼으로부터 제거될 수 있다. 여기서의 공정에 따르면, 회수된 코크스는 고품질의 석유 그린 코크스이다.

[0051] 유리하게는, 통합 공정은 코킹 작동으로부터 고품질의 석유 그린 코크스의 생산을 용이하는데, 이는 그것의 중간 피드인, 탈아스팔트된/탈황된 오일 스트림이, 바람직한 특성, 즉, 저 함량의 아스팔텐 및 황-함유 및 질소-함유 다햅 방향족을 갖기 때문이다.

[0052] 도 2는, 통합 강화된 용제 탈아스팔트화 및 코킹 공정 및 시스템의 또 다른 구체 예를 도시한다. 시스템은, 제1 분리 용기 (120), 제2 분리 용기 (150), 여과 용기 (130), 분별장치 (140), 코킹 유닛 가열로 (160), 지연 코킹 드럼 (170a 및 170b), 및 코킹 생성물 분별장치 (180)를 포함한다.

[0053] 도 2에 따른 시스템의 고품질의 석유 그린 코크스를 생산하는 공정 및 코커 액체 및 가스 생성물 작동에서, 중질 탄화수소 피드스트림 (102) 및 파라핀 용제 (104)는 제1 분리 존 (120)으로 도입되고, 여기서, 아스팔트는 피드스트림으로부터 분리되고 및 스트림 (124)으로서 제1 분리 존 (120)으로부터 방출된다. 제1 분리 용기에서 조건은, 용제의 임계 온도 및 압력 아래에서 유지된다. 어떤 구체 예에서, 여기서의 강화된 용제 탈아스팔트화 공정에서 제1 분리 용기에서 사용하기 위해 선택된 용제는, C₃ 내지 C₇의 파라핀 용제이다.

[0054] 조합된 탈아스팔트 오일 및 용제 스트림 (122)은, 제1 분리 존 (120)으로부터 방출되고 및 유효량의 고체 흡착제 물질 (106)과 혼합된다.

[0055] 탈아스팔트 오일, 용제, 및 고체 흡착제 혼합물은, 제2 분리 존 (150)으로 통과되며, 여기서, 상기 혼합물은 유효 온도 및 압력으로 유지되어, 탈아스팔트 오일로부터, 예컨대 용제의 비등 온도와 임계 온도 사이에서, 1 내지 3 bars의 압력하에서, 용제를 분리시킨다. 부가적으로, 혼합물은 임의의 잔여 아스팔텐 및/또는 황-함유 다햅 방향족 분자 및/또는 질소-함유 다햅 방향족 분자를 흡착제 물질상에서 흡착하기에 충분한 시간동안 제2 분리 존 (150)에서 유지된다. 용제는 그 다음 탈아스팔트 오일 및 흡착제 물질로부터 분리되고 회수되며, 및 스트림 (152)으로서 제1 분리 존 (120)으로 재순환된다.

[0056] 제2 분리 용기 (150)로부터 탈아스팔트 오일 및 흡착제의 슬러리 (155)는, 흡착제 물질을 분리 및 세정하기 위해 여과 용기 (130)에서 방향족 및/또는 극성 용제 스트림 (126)과 혼합된다. 용제 스트림 (126)은, 벤젠, 틀루엔, 크실렌, 테트라하이드로퓨란, 메틸렌 클로라이드를 포함할 수 있다. 용제는, 전술된 바와 같은, 이들의 힐

데브란드 용해도 인자 또는 2-차원 용해도 인자에 기초하여 선택될 수 있다.

[0057] 어떤 구체 예에서, 탈아스팔트 오일 및 흡착제 혼합물 (155)은, 바람직하게는 흡착된 황-함유 및 질소-함유 화합물을 용해 및 제거하기 위해 여과 용기 (130)에서 방향족 또는 극성 용제 (126)의 둘 이상의 분취량으로 세척된다. 깨끗한 고체 흡착제 스트림 (138)은, 회수되고 및 탈아스팔트 오일 스트림 (122)과 혼합하기 위해 재순환된다. 소비된 흡착제 물질은, 스트림 (134)으로서 여과 용기로부터 방출된다. 탈아스팔트 오일 및 용제 혼합물 (132)은, 여과 용기 (130)로부터 분별장치 (142)로 통과되어, 적절한 처분을 위해 스트림 (142)으로서 인출되는 중질 다행 방향족 화합물을 함유하는 아스팔트로부터 용제를 분리시킨다. 깨끗한 방향족 및/또는 극성 용제는, 스트림 (144)으로서 회수되고 및 여과 용기 (130)로 재순환된다.

[0058] 방출된 탈아스팔트 오일 스트림 (192)의 일부 (193) (예를 들어, 10 내지 100%)은, 코커 가스 및 액체 생성물 및 고품질의 석유 그린 코크스를 생성하기 위해 코크스 작동으로 처리된다. 어떤 구체 예에서, 도 2에 나타낸 바와 같은, 지연 코크스 작동은 사용된다. 방출된 탈아스팔트 오일 스트림 (193)은, 지연 코킹 가열로 (160)로 충전되고, 여기서 내용물은 약 480°C 내지 530°C의 범위와 같은, 유효 코킹 온도로 빠르게 가열된 다음, 지연 코킹 드럼 (170a 또는 170b)으로 주입된다. 어떤 구체 예에서, 둘 이상의 병렬 코킹 드럼 (170a 및 170b)은 제공되고 및 스윙 모드로 작동되어, 드럼 중 하나가 코크스로 채워지는 경우, 탈아스팔트 오일 스트림은 빈 평행 드럼으로 이송되고 및 코크스 (174)는 채워진 드럼으로부터 회수된다. 액체 및 가스 지연 코커 생성물 스트림 (172)은, 코커 드럼 (170a 또는 170b)으로부터 회수된다. 코크스 드럼에 남아있는 임의의 탄화수소 증기는 스텁 주입으로 제거될 수 있다.

[0059] 액체 및 가스 지연 코커 생성물 스트림 (172)은, 코킹 생성물 스트림 분별장치로 도입되고, 여기서 이것은 분별되어, 경질 가스 스트림 (182), 코커 나프타 스트림 (184), 경질 코커 가스 오일 스트림 (186) 및 중질 코커 가스 오일 스트림 (188)을 포함하는 분리된 생성물 스트림을 산출한다. 선택적으로, 중질 코커 가스 오일 스트림 (188)의 전부 또는 일부는, 코킹 유닛 가열로 (160)로 재순환된다.

[0060] 코커 드럼 (170a 또는 170b)에 남아있는 코크스는, 냉각되고, 예를 들어, 수 퀸칭되고, 및 회수된 코크스 생성물 (174)로서 코크스 드럼으로부터 제거된다. 코크스는 기계적 또는 유압식 작동으로 제거할 수 있다. 여기에서의 공정에 따르면, 회수된 코크스는, 고품질의 석유 그린 코크스이다.

[0061] 강화된 용제 탈아스팔트화 공정과 지연 코킹 공정을 통합하여, 코킹 유닛으로 탈아스팔트 오일 피드스트림은, 황-함유 및 질소-함유 다행 방향족 분자를 함유하지 않으며, 이에 의해 고품질의 석유 그린 코크스의 생산을 결과한다. 게다가, 용제 모두뿐만 아니라 고체 흡착제 물질을 재순환하여, 경제적 및 환경적 장점은 달성된다. 어떤 구체 예에서, 탈착 단계 전 또는 후에 활성탄이 용제 탈아스팔트화 유닛에서 흡착제로 사용되는 경우, 이것은, 예를 들어, 연관된 발전소에서 연료로서 사용될 수 있다.

[0062] 컴퓨터 모델은, 공정 변경이 기술적으로 가능하고 경제적으로 정당한지 여부를 평가할 때 유리하게 사용될 수 있다. 컴퓨터 모델링의 사용은, J. F. Schabron 및 J. G. Speight에 의한, 논문 명칭 "An Evaluation of the Delayed-Coking Product Yield of Heavy Feedstocks Using Aspartens Content and Carbon Residue", Oil & Gas Science and Technology--Rev. IFP, Vol. 52 (1997), No. 1, pp. 73-85에 의해 기재된다. 산업계에서 흔히 사용되는 코킹 공정 모델은, 경질 구성분의 존재 및 각각의 절단의 중간-비등 온도에 기초한 상응하는 수율을 반영하여 변경된다. 모델은 또한 피드스트림의 특징에 관한 실험 데이터를 포함한다. 3 타입의 잔사유는, 동일한 조건에서 지연 코킹되어, 생성물 수율 및 코크스 품질에 대한 공급원료 품질의 영향을 알 수 있다. 공급원료의 특성은 표 4에 요약된다. 피드스트림은, 상압에서 및 가열로 배출구로부터 496°C의 온도에서 지연 코킹에 적용된다.

표 4

특성	아랍 중질 감압 잔사유	DOA-SDA	DAO-ESDA
API 비중, °	9	14.16	14.5
SG	1.007	0.971	0.969
황, W%	4.38	3.31	2.9
질소, W%	0.4833	0.0835	0.017
CCR, W%	24.3	7.32	4.1
니켈, ppmw	59	2	0.1
바나듐, ppmw	182	8	0.1

[0064] DAO-SDA: 종래의 용제 탈아스팔트화 기술을 사용한 용제 탈아스팔트 오일

[0065] DAO-ESDA: 강화된 용제 탈아스팔트화 기술 (흡착제 포함)을 사용하는 용제 탈아스팔트 오일

[0066] 아랍 중질 잔사유는, 시험된 오일 중 가장 중질이고 더러우며 및 DAO-ESDA는 시험된 가장 깨끗한 오일이다. 지연 코킹 작동으로부터 생성물 수율은, 표 5에 나타낸다.

표 5

	아랍 중질 감압 잔사유	DOA-SDA	DAO-ESDA
수율, W%			
코크스	38.9	11.7	6.6
가스	11.3	8.9	8.4
나프타	19.6	13.8	12.7
경질 코커 가스 오일	17.3	36.9	37.8
중질 코커 가스 오일	12.9	28.7	34.6
합계	100.0	100.0	100.0

[0068] 아랍 중질 감압 잔사유는, 가장 많은 양의 코크스 (38.9W%)를 산출하고 및 실질적 70W% 하락은, 감압 잔사유가 탈아스팔트된 경우 관찰된다. 감압 잔사유가 흡착제와 함께 용제 탈아스팔트화된 경우, 상기 탈아스팔트화된 코크스 수율은 83W% 내지 6.6 W% 만큼 더욱 감소된다.

[0069] 황 및 금속 수준은 또한 3개의 공급원료에 대해 계산되고, 표 6에 요약된다.

표 6

	아랍 중질 감압 잔사유	DOA-SDA	DAO-ESDA	* 표준
황, W%	7.5	4.5	3.2	1-3.5
금속, ppmw	620	85	3	550

[0071] *애노드 등급 코크스

[0072] 알 수 있듯이, 흡착제를 활용하는 향상된 용제 탈아스팔트화 유닛으로부터 얻어진 탈아스팔트 오일은, 애노드 등급 코크스 표준을 충족시키는 고급 코크스를 생성한다.

[0073] 지연 코킹 유닛으로부터 회수된 석유 그린 코크스는 하소에 적용된다. 특히, 약 3 kg의 석유 그린 코크스 샘플은, 하기의 히트-업 프로그램 (heat-up program)에 따라 하소된다: 200°C/h의 가열 속도로 실온에서 200°C까지; 30°C/h의 가열 속도로 200°C에서 800°C까지; 50°C/h의 가열 속도로 800°C에서 1100°C까지; 1100°C에서 소킹 (soaking) 시간: 20시간.

[0074] 표 7은 석유 그린 코크스 샘플의 특성을 보여주고, 및 표 8은 칼슘 샘플의 특성을 보여준다.

표 7

특성	방법	단위	범위	샘플 1	샘플 2
수분 함량	ISO 11412	%	6.0-15.0	0.0	0.0
휘발성 물질	ISO 9406	%	8.0-12.0	4.8	5.9
하드그로브 분쇄 지수	ISO 5074	-	60-100	41	50

XRF 분석	ISO 12980	%/ppm			
S		0.50~4.00	3.40	3.36	
V		50~350	83	76	
Ni		50~220	80	77	
Si		20~250	71	45	
Fe		50~400	92	154	
Al		50~250	71	45	
Na		20~120	44	27	
Ca		20~120	18	13	
P		1~20	2	1	
K		5~15	0	0	
Mg		10~30	13	11	
Pb		1~5	0	0	
애쉬 함량	ISO 8005	%	0.10~0.30	0.08	0.08

표 8

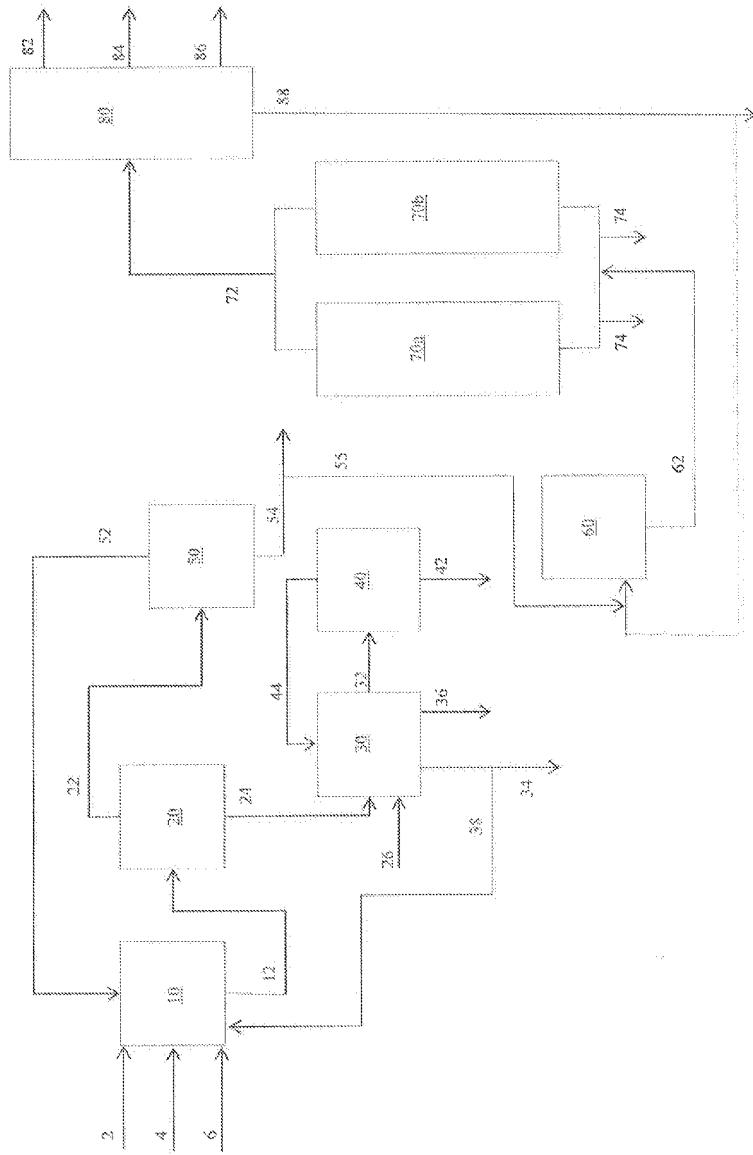
특성	방법	단위	범위	샘플 1	샘플 2
수분 함량	ISO 11412	%	0.0~0.2	0.0	0.0
회발성 물질	ISO 9406	%	0.0~0.5	0.3	0.5
하드그로브 분쇄 지수	ISO 5074	-	-	41	49
애쉬 함량	ISO 8005	%	0.10~0.30	0.04	0.07

[0076]

[0077] 본 발명의 방법 및 시스템은 상기 및 첨부된 도면에서 설명된다; 그러나, 변경은 본 기술분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이며, 본 발명에 대한 보호의 범주는 하기 청구항에 의해 정의된다.

도면

도면1



도면2

