(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년05월14일
(11) 등록번호 10-1844111
(24) 등록일자 2018년03월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10B 55/00 (2006.01) *C10B 57/04* (2006.01)
C10G 9/00 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7005557
(22) 출원일자(국제) 2012년06월11일
심사청구일자 2017년06월08일
(85) 번역문제출일자 2014년02월28일
(65) 공개번호 10-2014-0064825
(43) 공개일자 2014년05월28일
(86) 국제출원번호 PCT/US2012/041897
(87) 국제공개번호 WO 2013/019321
국제공개일자 2013년02월07일
(30) 우선권주장
61/513,369 2011년07월29일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP63017988 A*
KR1020000064658 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
코세오글루, 오머, 레파
사우디 아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 8560
(74) 대리인
청운특허법인

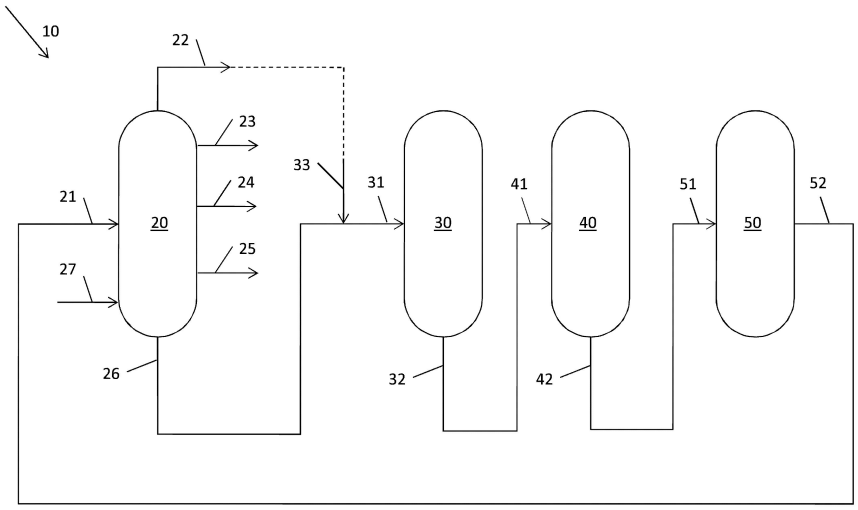
전체 청구항 수 : 총 20 항 심사관 : 문영준

(54) 발명의 명칭 **용매-보조 지연 코킹 공정**

(57) 요 약

종래의 공정과 비교하여 코킹 유도 기간을 감소시키고 코킹 공정을 향상시키는 중질 잔류 탄화수소 공급원료의 지연 코킹을 위한 개선된 공정은 고체 아스팔텐 입자의 실질적인 모두를 응집시키기 위해 말텐의 용액에서 아스팔텐의 평형을 방해하는 중질 공급원료와 화학식 C_nH_{2n+2} (여기서, n = 3 내지 8)를 갖는 충분한 부피의 파라핀계 용매를 혼합시켜 달성되고, 이에 의해 가치있는 액체 생산물의 수율 및 품질을 증가시키고, 고 분자량 중합체 및 코크스의 형성을 결과하는 유해 분해 반응을 최소화한다.

대 표 도



명 세 서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 드럼을 포함하는 지연 코킹 유닛에 사용하기 위한 지연 코킹 공정이며, 상기 코킹 유닛은 지연 코킹 유닛 생산물 스트림 및 상기 드럼에 보유된 코크스 생산물을 생산하고, 상기 코킹 유닛 생산물 스트림은 적어도 버텀 분획, 중간 분획 및 경질 나프타 분획을 생산하기 위해 코킹 생산물 스트림 분획장치로 도입되고, 상기 공정은:

a. 공급원료 내의 아스팔텐을 응집시키기 위해 요구되는 파라핀계 용매-대-아스팔텐 비를 결정하기 위해 상기 지연 코킹 공정에 적용되는 아스팔텐을 포함하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 샘플을 분석하는 단계;

b. 예열하기 위해 상기 코킹 생산물 스트림 분획장치의 하부 부분으로 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 도입시키는 단계;

c. 코킹 유닛 조합 공급스트림으로서 상기 분획장치로부터 예열된 신선한 탄화수소 공급원료를 포함하는 버텀 분획을 방출시키는 단계;

d. 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림 내의 아스팔텐을 용매-응집시키기 위해 충분한 비의 용매-대-공급스트림으로 화학식 C_nH_{2n+2} (여기서, n은 3 내지 8)를 갖는 파라핀계 용매, 또는 조합된 파라핀계 및 올레핀계 용매를 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림에 도입시키는 단계, 상기 올레핀계 용매는 화학식 C_nH_{2n} (여기서, n은 3 내지 8)를 갖고, **상기 용매는** 코킹 생산물 분획장치로부터 코킹 유닛 조합 공급스트림의 방출 이후 및 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을 지연 코킹 드럼에 통과시키기 이전에 도입되며;

e. 미리 결정된 코킹 온도로 가열하기 위해 상기 코킹 유닛 가열로에 아스팔텐을 함유하는 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을 도입시키는 단계; 및

f. 증가된 부분의 액체를 갖는 지연 코킹 생산물 스트림을 생산하기 위해 상기 지연 코킹 드럼에 파라핀계 용매 및 용매-응집된 아스팔텐을 함유하는 가열된 조합 공급스트림을 통과시키는 단계 및 상기 동일한 중질 탄화수소 공급원료에 상기 파라핀계 용매의 첨가의 부재하에서 침착된 코크스의 양과 비교하여, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착시키는 단계를 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 용매-대-공급스트림의 부피비는 0.1:1 내지 10:1인 지연 코킹 공정.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 파라핀계 용매는 80 ℃까지의 초기 비등점을 갖는 지연 코킹 공정.

청구항 4

청구항 1에 있어서,

상기 코킹 생산물 분획장치로부터 회수된 방향족 화합물이 없고, 80℃ 미만의 비등점을 갖는 경질 나프타 분획의 적어도 일부는 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림으로 도입되는 지연 코킹 공정.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 분획장치로부터 회수되고 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림으로 도입되는 상기 경질 나프타 스트림은 알칸 및 알켄의 혼합물을 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 6

청구항 4에 있어서,

경질 가스 오일이 상기 경질 나프타 스트림과 함께 별도의 스트림으로서 상기 분획장치로부터 회수되는 지연 코킹 공정.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 파라핀계 또는 조합된 파라핀계 올레핀계 용매는 상기 코킹 생산물 분획장치 및 상기 코킹 유닛 가열로를 매개하는 용매 혼합 존에서 코킹 유닛 조합 공급스트림에 도입되는 지연 코킹 공정.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 파라핀계 또는 조합된 파라핀계 올레핀계 용매는 상기 코킹 유닛 가열로 및 상기 코킹 드럼을 매개하는 용매 혼합 존에서 코킹 유닛 조합 공급스트림에 도입되는 지연 코킹 공정.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 파라핀계 또는 조합된 파라핀계 올레핀계 용매는 상기 코킹 드럼 전에 상기 코킹 유닛 조합 공급원료에 주입되는 지연 코킹 공정.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

단계 (d)는 1 내지 20 bars의 압력 범위에서 480℃ 내지 530℃의 온도 범위로 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을 가열하는 단계를 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 11

청구항 10에 있어서,

상기 압력은 1 내지 10 bars의 범위인 지연 코킹 공정.

청구항 12

청구항 10에 있어서,

상기 압력은 1 내지 7 bars의 범위인 지연 코킹 공정.

청구항 13

청구항 1에 있어서,

상기 중질 탄화수소 공급원료는 원유, 비투멘, 타르 샌드, 셰일 오일, 석탄 액화 액체, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 정제되지 않은 탄화수소 소스인 지연 코킹 공정.

청구항 14

청구항 1에 있어서,

상기 중질 탄화수소 공급원료는 상압 잔사유, 감압 잔사유, 비스브레이커 생산물, 유체 촉매 분해 생산물 또는 부-산물, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 정제된 탄화수소 소스로부터 유래된 지연 코킹 공정.

청구항 15

청구항 1에 있어서,

상기 중질 탄화수소 공급원료는 36℃ 내지 2000℃의 비등점을 갖는 혼합물인 지연 코킹 공정.

청구항 16

청구항 1에 있어서,

상기 코킹 유닛은 두 개의 드럼을 포함하고, 상기 공정은 스윙 모드에서 작동되는 지연 코킹 공정.

청구항 17

청구항 1에 있어서,

코킹 순환은 적어도 30%까지 감소되는 지연 코킹 공정.

청구항 18

적어도 하나의 드럼을 포함하는 지연 코킹 유닛에 사용하기 위한 지연 코킹 공정이며, 상기 코킹 유닛은 지연 코킹 생산물 스트림 및 상기 드럼에 보유된 코크스 생산물을 생산하고, 상기 코킹 생산물 스트림은 적어도 버텀 분획, 중간 분획 및 경질 나프타 분획을 생산하기 위해 코킹 생산물 스트림 분획장치로 도입되고, 상기 공정은:

a. 아스팔텐을 응집시키기 위해 요구되는 파라핀계 용매-대-아스팔텐 비를 결정하기 위해 상기 지연 코킹 공정에 적용되는 아스팔텐을 포함하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 샘플을 분석하는 단계;

b. 예열하기 위해 상기 코킹 생산물 스트림 분획장치의 하부 부분으로 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 도입시키는 단계;

c. 코킹 유닛 조합 공급스트림으로서 상기 분획장치로부터 예열된 신선한 탄화수소 공급원료를 포함하는 버텀 분획을 방출시키는 단계;

d. 미리 결정된 코킹 온도로 가열하기 위해 상기 코킹 유닛 가열로에 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을 도입시키는 단계;

e. 상기 가열로-가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림에서 용매-응집된 아스팔텐을 형성하기 위해 0.1:1 내지 10:1의 용매-대-공급스트림의 부피비로 상기 가열로-가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림과, 화학식 C_nH_{2n+2} (여기서, n = 3 내지 8)를 갖는 파라핀계 용매를 혼합시키는 단계;

f. 증가된 부분의 액체를 갖는 상기 지연 코킹 유닛 생산물 스트림을 생산하기 위해 상기 지연 코킹 드럼에 파라핀계 용매 및 상기 용매-응집된 아스팔텐을 함유하는 상기 가열로-가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림을 통과시키는 단계 및 상기 동일한 중질 탄화수소 공급원료에 상기 파라핀계 용매의 첨가의 부재하에서 침착된 코크스의 양과 비교하여, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착시키는 단계를 포함하는 지연 코킹 공정.

청구항 19

청구항 18에 있어서,

상기 가열로-가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림 및 파라핀계 용매의 혼합은 혼합 존에서 일어나는 지연 코킹 공정.

청구항 20

청구항 18에 있어서,

상기 파라핀계 용매는 상기 가열로-가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림으로 직접 주입되는 지연 코킹 공정.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 출원은 2011년 7월 29일자에 출원된 미국 가 특허출원 제61/513,369호의 우선권을 주장하며, 상기 출원의 전체적인 내용은 참조로서 본 발명에 모두 포함된다.

[0002] 본 발명은 코킹 유도 기간을 감소시키고, 이에 의해 상기 코킹 공정을 향상시키는 중질 잔류 탄화수소의 지연 코킹을 위한 개선된 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0003] 코킹 유닛은 감압 증류 컬럼 또는 상압 증류 컬럼으로부터의 낮은 가치의 잔류 오일, 또는 잔류물을 저 분자량 탄화수소 가스, 나프타, 경질 및 중질 가스 오일, 및 석유 코크스로 전환시키는 오일 정제 공정 유닛이다. 상기 공정은 상기 잔류 오일 피드 (feed)에서의 장쇄 탄화수소 분자를 더 짧은 사슬 분자로 열적으로 분해시킨다. 코킹은 금속이 결국 코크스 부-산물이 되고, 이러한 고체 형태에서 더욱 쉽고 경제적으로 처분되기 때문에, 높은 수준의 금속을 함유하는 감압 잔사유 (vacuum residues)를 처리하기 위한 바람직한 선택이다. 상기 액체 코커 생성물은 금속이 거의 없다. 높은 금속 및 황 함량을 갖는 중질 원유의 처리는 많은 정제시설에서 증가하고 있고, 그 결과 상기 코킹 작동은 정제업자 (refiner)에게 중요성이 증가하고 있다. 공기 오염을 최소화하기 위한 증가하는 관심은, 코커 (coker)가 상기 생성물 스트림으로부터 상대적으로 쉽게 제거될 수 있는 형태로 황을 갖는 가스 및 액체를 생산하기 때문에, 상기 코커에서 감압 잔사유를 처리하기 위한 또 다른 동기이다.

[0004] 가장 일반적으로 사용된 코킹 유닛은 지연 유닛 (delayed unit), 또는 "지연 코커"이다. 기본적인 지연 코킹 공정에 있어서, 신선한 공급원료는 분획장치의 하부 부분으로 도입된다. 중질 재순환 물질 및 신선한 공급원료를 포함하는 분획장치 버텀은 가열로로 통과되고, 코킹 온도에서 가열된다. 상기 뜨거운 피드는 그 다음 코킹 조건에서 유지되는 코크스 드럼으로 이동하는데, 여기서, 상기 피드는, 중질 자유 라디칼 분자가, "코크스"이라 하는, 중질 다핵 방향족 화합물을 형성하는 동안, 경질 생성물을 형성하기 위해 분해된다. 상기 가열로에서 짧은 체류 시간으로, 이것이 코킹 드럼으로 방출될 때까지, 상기 피드의 코킹은 이에 의해 "지연" 된다. 상기 휘발성 성분은 코커 증기로 회수되고, 분획장치로 다시 돌아오며, 코크스는 상기 드럼의 내부에 침착된다 (deposited). 상기 코크스 드럼이 코크스로 가득 찰 경우, 상기 피드는 또 다른 드럼으로 스위치되고, 가득 찬 드럼은 냉각되며, 유압 수단 (hydraulic means) 또는 기계적 수단와 같은, 종래의 방법에 의해 비워진다.

[0005] 통상적인 코킹 유닛 공급원료는 화석연료로부터 유래된 감압 잔사유이다. 다양한 지리학적 지역으로부터의 원유로부터 유래된 감압 잔사유 샘플의 선택된 특성 및 특징은 표 1에 나타낸다. 표 1로부터 알 수 있는 바와 같이, 감압 잔사유는 1 내지 20 정도의 범위로 낮은 미국 석유 연구소 (API) 비중 및 0.2 내지 7.7 W%의 황 함량을 갖는다. 부가적으로, 감압 잔사유는 질소가 풍부하고, 다른 정제 유닛 작동에서 이들의 처리를 어렵게 하는 상대적으로 높은 농도의 니켈 및 바나듐과 같은 금속을 함유할 수 있다.

표 1

[0006]

	Taching	Brent	Kirkuk	Safaniya	Athabasca	Boscan	Rospomare
비중	0.932	0.984	1.021	1.04	1.038	1.0356	1.065
API 비중	20.3	12.3	7.1	4.6	4.8	5.2	1.4
100 °F에서 점도	175	380	870	4000	1300	4000	3500
황	0.2	1.6	5.2	5.4	4.9	5.6	7.67
질소	3800	4700	4000	4300	5700	7800	4200
콘라드슨 잔류탄소 (CCR)	9.4	16.5	18	24.6	16.7	19.3	26.3
C_5-불용성	0.8	3.5	15.7	23.6	17.9	23.2	35.2
C_7-불용성	0.3	1	7.7	13.6	10.2	14.1	23.9
니켈 (Ni) ppmv	10	11	52	44	101	121	71
바나듐(V) ppmv	7	38	125	162	280	1330	278
Ni+V ppmv	17	49	177	206	381	1451	349

[0007] 감압 잔사유는 또한 상기 원유의 소스에 의존하여, 0.3 내지 35w% 범위의 아스팔텐 (asphaltene)을 함유한다.

아스팔텐은 정상-펜탄 (normal-pentane)과 같은 저-비등 파라핀 용매의 첨가에 의해 침전된 입자로서 정의된다. 이것은 일반적으로 아스팔텐이 석유에서 용액으로 존재하는 것으로 인정된다. 아스팔텐은 분산된 상으로 아스팔텐, 및 연속 상으로 말텐 (maltene)을 갖는, 콜로이드로서 일반적으로 모형화된다 (modeled). 석유 잔류물은 더 낮은 극성 용매 상에서 분산된 극성 아스팔텐의 맞춤형 시스템 (ordered system)으로 모형화될 수 있고, 중간 극성의 수지에 의해 함께 모일 수 있다.

[0008] 도 1에 개략적으로 예시된 바와 같이, 아스팔텐이 수지 분자, 또는 말텐에 의해 분산되는 반면, 방향족과 같이 작은 분자는 아스팔텐-수지 분산을 위한 용매로서 작용하고, 탄화수소 포화 (hydrocarbon saturates)는 비-용매로서 작용한다는 것은 종래의 기술에서 알려져 있다. 만약 원유가 분획으로 분리되고, 그 다음 적은 수지 함량으로 함께 혼합된다면, 아스팔텐은 용액에 응집물 (flocculates)로서 오직 존재할 것이다. 상기 말텐 또는 수지의 첨가는 상기 평형이 탄화수소 포화의 첨가에 의해 방해될 때까지 상기 아스팔텐을 용액으로 되돌아가게 하고, 여기서 아스팔텐의 경우에는 응집을 다시 시작할 것이다.

[0009] 코크스 형성이 상기 아스팔텐이 상기 석유에 용액으로 있는 경우 지연된다는 것은 잘 알려져 있고 인정된다. 코크스 형성에서 이러한 지연은 코크스 형성에 바로 앞서는, "유도 기간 (induction period)"이라 한다. 이러한 기간 동안, 공급원료의 코킹에 의해 형성된 2차 생성물 및/또는 가치있는 경질 성분은 유해 고분자량 중합체성 화합물을 형성하기 위해 연속적 열 분해 (thermal cracking) 및 재조합에 적용된다.

[0010] 가스성 생성물의 수율이 상기 코킹 유닛에서 체류 시간으로 증가하고, 액체 수율이 상응하게 감소된다는 것이, 역청 (bitumens)의 열 분해의 독자적 연구로부터 또한 알려져 있다.

[0011] 약 15 W%를 초과하지 않는, 바람직하게는 6 내지 12W% 범위의 휘발성 물질 함량을 갖는 코크스를 생산하는 것이 또한 바람직하다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 따라서, 본 발명의 목적은 상기 코크스 드럼에서 상기 피드의 체류 시간이 단축되도록 코킹 유도 기간을 감소시키는 방법의 문제를 해결하는 데 있다. 이것은 액체의 원하는 수율을 최대화하고 및 상기 코크스 수율을 감소시킬 것이다.

[0013] 본 발명에서 사용된 바와 같이, 용어 "코킹 유닛" 및 "코커"는 동일한 장치를 의미하고, 교환가능하게 사용된다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은 상기 코킹 유도 기간을 감소시키고, 상기 공급원료로, 화학식 C_nH_{2n+2} (n = 3 내지 8)를 갖는 파라핀계 용매를 주입하여 코킹 공정을 향상시키는 중질 잔류 탄화수소의 지연 코킹에 대한 개선된 공정을 포함한다.

[0015] 상기 개선된 지연 코킹 공정은:

[0016] a. 코킹 생성물 분획장치의 하부 부분으로 예열을 위해 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 도입시키는 단계;

[0017] b. 코킹 유닛 조합 공급스트림으로서 상기 분획장치로부터 예열된 신선한 탄화수소 공급원료를 포함하는 버텀 분획을 방출시키는 단계;

[0018] c. 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림에 존재하는 아스팔텐의 모두 또는 실질적인 모두를 용매-응집시키기 위해 0.1:1 내지 10:1의 용매-대-공급스트림의 부피비로 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을 갖는 혼합 존으로 화학식 C_nH_{2n+2} (여기서, n = 3 내지 8)을 갖는 파라핀계 용매를 도입시키는 단계;

[0019] d. 미리 결정된 코킹 온도로 가열하기 위해 코킹 유닛 가열로로 상기 응집된 아스팔텐을 함유하는 코킹 유닛 조합 공급스트림에 도입시키는 단계; 및

[0020] e. 증가된 부분의 액체를 갖는 지연 코킹 생성물 스트림을 생산하기 위해 지연 코킹 드럼에 파라핀계 용매 및

용매-응집된 아스팔텐을 함유하는 가열된 조합 공급스트림을 통과시키는 단계 및 동일한 중질 탄화수소 공급원료에 파라핀계 용매의 첨가의 부재하에서 침착된 코크스의 양과 비교하여, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착시키는 단계를 포함한다.

[0021] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 상기 개선된 지연 코킹 공정은:

[0022] a. 코킹 생성물 분획장치의 하부 부분으로 예열을 위해 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 도입시키는 단계;

[0023] b. 코킹 유닛 조합 공급스트림으로서 상기 분획장치로부터 예열된 신선한 탄화수소 공급원료를 포함하는 버텀 분획을 방출시키는 단계;

[0024] c. 미리 결정된 코킹 온도로 가열하기 위한 코킹 유닛 가열로로 상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을 도입시키는 단계;

[0025] d. 상기 가열된 코킹 유닛 조합 공급 스트림에서 용매-응집된 아스팔텐을 형성하기 위해 0.1:1 내지 10:1의 용매-대-공급스트림의 부피비로 상기 가열로 가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림과, 화학식 C_nH_{2n+2} (여기서, n = 3 내지 8)를 갖는 파라핀계를 혼합시키는 단계;

[0026] e. 증가된 비율의 액체를 갖는 지연 코킹 생성물 스트림을 생산하기 위해 지연 코킹 드럼에 파라핀계 용매 및 용매-응집된 아스팔텐을 함유하는 상기 가열된 코킹 유닛 조합 공급스트림을 통과시키는 단계 및 상기 동일한 중질 탄화수소 공급원료에 파라핀계 용매의 첨가의 부재하에서 침착된 코크스의 양과 비교하여, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착시키는 단계를 포함한다.

[0027] 전술된 구현 예에 관한 단계 (d)의 혼합 단계는 상기 코킹 유닛의 혼합 존 업스트림 또는 상기 코킹 드럼의 내부에서 일어난다. 후자의 경우에 있어서, 파라핀계 용매는 유입 공급스트림과 혼합시키기 위해 상기 코킹 드럼으로 직접 주입된다. 별도의 혼합 존이 상기 가열로의 업스트림에 자리 잡은 경우, 회전 디스크 콘택터(contactor) 장치는 유리하게 사용될 수 있다. 공급원료 및 용매는 상기 유닛의 상부에 도입될 수 있고, 상기 응집된 부분은 상기 버텀으로부터 코킹 유닛으로 보내질 수 있다. 이러한 배열은 상기 혼합 장치의 오염(fouling)을 방지하거나 최소화할 것이다.

발명의 효과

[0028] 전술된 본 발명의 공정 및 시스템은 하기의 이점을 제공한다:

[0029] 1. 상기 공급스트림에 첨가된 파라핀계 용매가 아스팔텐의 고체 입자를 응집시키기 위해 말텐 용액에서 상기 아스팔텐의 평형을 방해한다. 따라서, 상기 코킹 유도 기간은 감소된다.

[0030] 2. 상기 주입된 파라핀계 용매는 상기 코킹 드럼으로부터 반응된 및/또는 미반응된 경질 액체 화합물의 제거를 촉진하고, 부가적인 자유 라디칼을 형성하는 유해 2차 분해 반응을 방지한다.

[0031] 3. 코킹 반응에 대한 체류 시간은 감소한다. 이것은 상기 진공 가스 오일 범위에서 비등하는 수지 분자의 코킹을 최소화하고, 이에 의해 더 가치있는 액체 생성물의 수율을 증가시킨다.

[0032] 체류 시간이 증가함에 따라, 상기 피드에서 액체는 가스성 생성물을 생산하기 위해 추가 분해 (further cracking)에 적용된다. 상기 코크스 유도 기간이 본 발명에 따른 용매의 첨가에 의해 제거되기 때문에, 상기 코크스 드럼에서 체류시간은 더 짧아지고, 생성된 액체는 추가 분해에 적용되지 않을 것이다. 따라서, 본 발명의 개선된 공정이 용매의 첨가 없이 수행된 동일한 코킹 공정보다 더 많은 액체 및 적은 가스성 생성물을 산출한다.

[0033] 전술된 상기 공정은 이하 파라핀계 용매의 사용을 참조하여 하기에 더욱 상세하게 기술할 것이다. 그러나, 본 발명의 구현 예가 상기 코킹 생성물 스트림 분획장치로부터 회수된 경질 나프타 스트림의 일부를 용매로 사용하는 것으로 이해될 것이다. 이러한 생성물 스트림은 주로 C_5 내지 C_8 화합물인 올레핀을 포함한다. 편의를 위하여, 용어 파라핀계 용매는 이의 소스가 올레핀 화합물을 또한 포함하는 공정에서 생산된 경질 나프타일 수 있는 것으로 이해하는 것으로 본 발명의 청구항 및 상세한 설명에서 사용된다.

[0034] 본 발명의 공정의 다른 관점, 구현 예, 및 장점은 하기에 상세하게 논의된다. 더구나, 전술된 발명의 내용 및

하기 상세한 설명 모두는 단지 다양한 관점 및 구현 예의 예시적 실시 예이고, 청구된 특징 및 구현 예의 본질 및 특성을 이해하기 위한 개요 또는 틀거리를 제공하는 데 의도가 있다는 것으로 이해될 것이다. 첨부된 도면은 다양한 관점 및 구현 예의 또 다른 이해 및 설명을 제공하는 위해 포함된다. 도면과 함께 명세서의 나머지 부분은 기재되고 청구된 관점 및 구현 예의 원리 및 작동을 설명하기 위해 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0035] 하기의 상세한 설명뿐만 아니라, 전술된 발명의 내용은 첨부된 도면을 참조하는 경우, 가장 잘 이해될 것이며, 도면에서 동일하거나 유사한 요소는 동일한 참조번호로 표시된다:

도 1은 석유 혼합물의 콜로이드 분산의 성질을 일반적으로 예시하는 모형을 타나낸 개략도이고;

도 2는 본 발명의 개선된 지연 코킹 시스템 및 공정의 공정 흐름도이며;

도 3은 본 발명에 따른 개선된 지연 코킹 시스템 및 공정의 또 다른 구현 예의 공정 흐름도이고, 그리고

도 4는 본 발명의 개선된 지연 코킹 시스템 및 공정의 또 다른 구현 예의 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0036] 도 2를 참조하면, 개선된 지연 코킹 공정 및 장치 (10)은 개략적으로 예시된다. 장치 (10)은 분획장치 (20), 혼합 존 (30), 가열로 (40) 및 코킹 드럼 (50)을 포함한다. 분획장치 (20)는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 수용하기 위한 주입구 (27), 지연 코킹 생성물 스트림을 수용하기 위한 코킹 드럼 배출구 (52)와 유체 연통하는 주입구 (21)를 포함한다. 분획장치 (20)는 또한 경질 나프타 분획을 방출하기 위한 배출구 (22), 중질 나프타 분획을 방출하기 위한 배출구 (23), 가스 오일 분획을 방출하기 위한 배출구 (24), 중질 가스오일 분획을 방출하기 위한 배출구 (25), 및 상기 버텀 분획 및 예열된 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 혼합물을 방출하기 위한 배출구 (26)를 포함한다. 혼합 존 (30)은 파라핀계 용매를 도입하기 위한 도관 (33) 및 예열된 신선한 탄화수소 공급원료의 조합 스트림 및 분획장치 버텀 분획을 수용하기 위한 분획장치 배출구 (26)와 유체 연통하는 주입구 (31)를 포함한다. 혼합 존 (30)은 또한 용매-응집된 아스팔텐 및 파라핀계 용매를 함유하는 조합된 스트림을 방출하기 위한 배출구 (32)를 포함한다. 가열로 (40)는 혼합 존 배출구 (32)와 유체 연통하는 주입구 (41) 및 가열된 조합 스트림을 방출하기 위한 배출구 (42)를 포함한다. 코킹 드럼 (50)은 가열로 배출구 (42)와 유체 연통하는 주입구 (51) 및 지연 코킹 생성물 스트림을 수용하기 위한 분획장치 주입구 (21)와 유체 연통하는 배출구 (52)를 포함한다.

[0037] 본 발명의 방법의 실시에 있어서, 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료는 주입구 (27)를 통해 분획장치 (20)의 하부 부분으로 도입된다. 상기 예열된 공급원료는 분획장치 버텀 스트림과 조합되고, 주입구 (31)을 통해 혼합 존 (30)으로 통과된다. 파라핀계 용매는 상기 조합 스트림에서 용매-응집된 아스팔텐을 형성하기 위해 용매-대-공급스트림의 0.1:1 내지 10:1 부피비에서 도관 (33)을 통해 혼합 존 (30)으로 도입된다. 용매-응집된 아스팔텐 및 파라핀계 용매를 함유하는 조합된 스트림은 배출구 (32)를 통해 방출되고, 주입구 (41)를 통해 가열로 (40)으로 도입되며, 여기서 상기 480 ℃ 내지 530 ℃ 범위에서 미리 결정된 코킹 온도로 가열된다. 상기 가열된 조합된 스트림은 증가된 부분의 액체를 갖는 지연 코킹 생성물 스트림을 생산하고, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착하기 위해 배출구 (42)를 통해 방출되고, 주입구 (51)을 통해 코킹 드럼 (50)으로 통과된다. 상기 지연 코킹 생성물 스트림은 배출구 (52)를 통해 방출되고, 분획장치 (20)로 통과되며, 상기 분획장치 (20)에서 배출구 (22)를 통해 36℃ 내지 75℃ 범위에서 비등하는 파라핀계 경질 나프타 용매, 배출구 (23)를 통해 75℃ 내지 180℃범위에서 비등하는 중질 나프타 생성물, 배출구 (24)를 통해 180℃ 내지 370℃ 범위에서 비등하는 경질 가스 오일, 배출구 (25)를 통해 370℃ 내지 520℃ 범위에서 비등하는 중질 코커 가스 오일, 및 배출구 (26)를 통해 520℃ 이상의 범위에서 비등하는 버텀 분획을 생산하기 위해 분획된다. 선택적으로, 파라핀계 경질 나프타 용매의 일부는 신선한 파라핀계 용매의 사용을 최소화하기 위해 도관 (33)으로 다시 재순환된다.

[0038] 도 3을 참조하면, 개선된 지연 코킹 공정 및 장치 (100)는 개략적으로 예시된다. 장치 (100)는 분획장치 (120), 혼합 존 (130), 가열로 (140) 및 코킹 드럼 (150)을 포함한다. 분획장치 (120)는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 수용하기 위한 주입구 (127), 지연 코킹 생성물 스트림을 수용하기 위한 코킹 드럼 배출구 (152)와 유체 연통하는 주입구 (121)를 포함한다. 분획장치 (120)는 또한 경질 나프타 분획을 방출하기 위한 배출구

(122), 중질 나프타 분획을 방출하기 위한 배출구 (123), 가스 오일 분획을 방출하기 위한 배출구 (124), 중질 가스 오일 분획을 방출하기 위한 배출구 (125), 및 상기 버텀 분획 및 예열된 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 혼합물을 방출하기 위한 배출구 (126)를 포함한다. 가열로 (140)는 분획장치 배출구 (126)과 유체 연통하는 주입구 (141), 및 버텀 분획 및 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 가열된 조합 스트림을 방출하기 위한 배출구 (142)를 포함한다. 혼합 존 (130)은 파라핀계 용매를 수용하기 위한 도관 (133) 및 가열된 조합 스트림을 수용하기 위한 가열로 배출구 (142)와 유체 연통하는 주입구 (131)을 포함한다. 혼합 존 (130)은 또한 용매-응집된 아스팔텐 및 파라핀계 용매를 함유하는 조합된 스트림을 방출하기 위한 배출구 (132)를 포함한다. 코킹 드럼 (150)은 혼합 존 배출구 (132)와 유체 연통하는 주입구 (151) 및 지연 코킹 생성물 스트림을 수용하기 위한 분획장치 주입구 (121)와 유체 연통하는 배출구 (152)를 포함한다.

[0039] 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료는 주입구 (127)를 통해 분획장치 (120)의 하부 부분으로 도입된다. 상기 예열된 공급원료는 분획장치 버텀 스트림과 조합되고, 480 ℃ 내지 530 ℃의 미리 결정된 코킹 온도로 가열된 주입구 (141)를 통해 가열로 (140)로 통과된다. 상기 가열된 조합된 스트림은 주입구 (131)를 통해 혼합 존 (130)으로 전달된다. 파라핀계 용매는 상기 조합된 스트림에서 용매-응집된 아스팔텐을 형성하기 위해 용매-대-공급스트림의 0.1:1 내지 10:1의 부피비로, 도관 (133)을 통해 혼합 존 (130)으로 도입된다. 상기 용매-응집된 아스팔텐 및 파라핀계 용매를 함유하는 조합된 스트림은 배출구 (132)를 통해 방출되고, 증가된 부분의 액체를 갖는 지연 코킹 생성물 스트림을 생산하고, 종래의 기술 공정과 비교하여, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착시키기 위해 주입구 (151)를 통해 코킹 드럼 (150)에 통과된다. 상기 지연된 코킹 생성물 스트림은 배출구 (152)를 통해 방출되고, 분획장치 (120)로 통과되며, 상기 분획장치 (120)에서 배출구 (122)를 통해 36℃ 내지 75℃ 범위에서 비등하는 파라핀계 용매를 함유하는 경질 나프타, 배출구 (123)를 통해 75℃ 내지 180℃ 범위에서 비등하는 중질 나프타, 배출구 (124)를 통해 180℃ 내지 370℃ 범위에서 비등하는 경질 가스 오일, 배출구 (125)를 통해 370℃ 내지 520℃ 범위에서 비등하는 중질 코커 가스 오일, 및 배출구 (126)를 통해 520℃ 이상의 범위에서 비등하는 버텀 분획을 생산하기 위해 분획된다. 선택적으로, 파라핀계 용매를 함유하는 경질 나프타의 일부는 신선한 파라핀계 용매의 사용을 최소화하기 위해 도관 (133)으로 다시 재순환된다.

[0040] 도 4를 참조하면, 개선된 지연 코킹 공정 및 장치 (200)은 개략적으로 예시된다. 장치 (200)는 분획장치 (220), 가열로 (240) 및 코킹 드럼 (250)을 포함한다. 분획장치 (220)는 신선한 중질 탄화수소 공급원료를 수용하기 위한 주입구 (227), 지연 코킹 생성물 스트림을 수용하기 위한 코킹 드럼 배출구 (252)와 유체 연통하는 주입구 (221)를 포함한다. 분획장치 (220)는 경질 나프타 분획을 방출하기 위한 배출구 (222), 중질 나프타 분획을 방출하기 위한 배출구 (223), 가스 오일 분획을 방출하기 위한 배출구 (224), 중질 오일 분획을 방출하기 위한 배출구 (224), 및 상기 버텀 분획 및 예열된 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 혼합물을 방출하기 위한 배출구 (226)를 포함한다. 가열로 (240)는 파라핀계 용매를 수용하기 위한 도관 (254) 및 분획장치 배출구 (226)과 유체 연통하는 주입구 (241) 및 버텀 분획 및 신선한 중질 탄화수소 공급원료의 가열된 조합 스트림을 방출하기 위한 배출구 (242)를 포함한다. 코킹 드럼 (250)은 파라핀계 용매를 수용하기 위한 도관 (253) 및 가열된 조합 스트림을 수용하기 위한 가열로 배출구 (242)와 유체 연통하는 주입구 (251)를 포함한다. 코킹 드럼 (250)은 또한 지연 코킹 생성물 스트림을 방출하기 위한 배출구 (252)를 포함한다.

[0041] 아스팔텐을 함유하는 신선한 중질 탄화수소 공급원료는 주입구 (227)를 통해 분획장치 (220)의 하부 부분으로 도입된다. 상기 예열된 공급원료는 분획장치 버텀 스트림과 조합되고, 주입구 (241)를 통해 가열로 (240)로 통과되며, 여기서 이것은 480 ℃ 내지 530 ℃의 미리 결정된 코킹 온도 범위로 가열된다. 상기 가열된 조합 스트림은 주입구 (251)를 통해 코킹 드럼 (250)으로 전달된다. 파라핀계 용매는 상기 조합된 스트림에서 용매-응집된 아스팔텐을 형성하기 위해 0.1:1 대 10:1인 용매-대-공급스트림의 부피비로 도관 (253)을 통해 코킹 드럼 (250)으로 도입된다. 상기 용매-응집된 아스팔텐 및 파라핀계 용매를 함유하는 조합은 증가된 부분의 액체를 갖는 지연 코킹 생성물 스트림을 생성하고, 상기 드럼의 내부에 감소된 양의 코크스를 침착시키기 위해 코킹 드럼 (250)에서 처리된다. 상기 지연된 코킹 생성물 스트림은 배출구 (252)를 통해 방출되고, 분획장치 (220)에 통과되며, 상기 분획장치 (220)에서 배출구 (222)를 통해 36℃ 내지 75℃ 범위에서 비등하는 파라핀계 용매를 함유하는 경질 나프타, 배출구 (223)를 통해 75℃ 내지 180℃ 범위에서 비등하는 중질 나프타, 배출구 (224)를 통해 180℃ 내지 370℃ 범위에서 비등하는 경질 가스 오일, 배출구 (225)를 통해 370℃ 내지 520℃범위에서 비등하는 중질 코커 가스 오일, 및 배출구 (226)를 통해 520℃ 이상 범위에서 비등하는 버텀 분획을 생산하기 위해 분획된다. 선택적으로, 파라핀계 용매를 함유하는 경질 나프타의 일부는 신선한 파라핀계 용매의 사용을 최소화하기 위해 도관 (253)으로 다시 재순환된다.

[0042] 본 발명에 기재된 개선된 지연 코킹 공정에 대한 공급 원료는 원유, 비투멘, 타르샌드, 및 셰일 오일 (shale oils)를 포함하는 천연 자원으로부터, 또는 상압 또는 감압 잔사유, 유체 촉매 분해 작동, 비스브레이커 및 코킹으로부터의 생성물을 포함하는 정제 공정으로부터 유래된 중질 탄화수소이다. 상기 중질 탄화수소 공급원료는 펜탄의 비등점인, 36℃로부터 2000℃ 범위에서 비등점을 갖는다. 비투멘과 같은, 몇몇 중질 탄화수소 공급원료는 거의 경질 탄화수소를 포함하지 않는다. 이들 경우에 있어서, 상기 공급원료는, 예를 들어, 가스 오일의 초기 비등점 (IBP)인, 180℃의 IBP, 또는 예를 들어, 진공 가스 오일의 IBP인, 370℃를 가질 수 있다.

[0043] 상기 파라핀계 용매는 화학식 C_nH_{2n+2}을 가지며, 여기서 n은 3 내지 8일 수 있다. 전술된 바와 같이, 상기 분획장치로부터 경질 나프타 스트림의 일부는 가열로 또는 코킹 드럼으로 공급스트림과 혼합된 용매로서 사용될 수 있다. 종래의 기술 분야에서 사용된 경질 나프타의 정의에 따르면, 펜텐, 헥센, 헵텐, 및 옥텐을 포함하는 옥탄 및 올레핀 화합물은 상기 혼합물에 존재할 수 있다. 상기 혼합물에 C_3 및 C_4 화합물의 존재는 상기 코킹 유닛 및 업스트림에서 지배적인 압력 및 온도 조건에 의존할 것이다. 상기 C_5 내지 C_8 알칸은 약 28℃ 내지 약 114℃의 범위에서 비등점을 갖고, C_5 내지 C_8 올레핀은 약 30℃ 내지 약 121℃의 범위에서 초기 비등점을 갖는다. 상기 용매는 용매 배터리 (solvent battery) 제한 온도 및 1 바 내지 100 바의 압력에서 주입된다.

[0044] 상기 코킹 유닛은 선택적으로 작동하는 두 개의 드럼을 갖는 통상적인 지연 코킹 유닛이다. 일반적으로, 상기 코킹 드럼에 대한 작동 조건은 425℃내지 650℃의 온도; 어떤 구현 예에 있어서, 425℃ 내지 540℃; 또 다른 구현 예에 있어서, 450℃ 내지 510℃; 및 부가적인 구현 예에 있어서, 470℃ 내지 500℃의 온도; 및 1 바 내지 20 바; 어떤 구현 예에 있어서 1 바 내지 10 바; 및 또 다른 구현 예에 있어서, 1 바 내지 7 바의 압력을 포함한다. 상기 코킹 순환 시간은 8 시간 내지 60 시간; 특정한 구현 예에 있어서, 24 시간 내지 48 시간; 및 또 다른 구현 예에 있어서, 8 시간 내지 24 시간일 수 있다.

[0045] 본 발명의 방법은 상기 말텐 용액에서 아스팔텐의 평형을 방해하고, 상기 고체 아스팔텐 입자의 모두 또는 실질적으로 모두를 응집하기 위하여 상기 중질 탄화수소 공급원료와 미리 결정된 양의 파라핀계 용매를 혼합하여 상기 코킹 유도 기간을 감소시켜 종래의 공정에 대한 개선을 나타낸다. 본 발명의 공정에 있어서, 가치있는 액체 생성물의 품질 및 수율은 증가하면서 유해 분해 및 코크스의 형성은 최소화된다.

[0046] 본 발명의 방법 및 시스템은 첨부된 도면 및 상기에서 기재되었지만; 변형은 기술분야의 당업자에게 명백할 것이고, 본 발명에 대한 보호의 범주는 하기 청구항에 의해 결정될 것이다.

부호의 설명

[0047] 10, 100, 200: 지연 코킹 공정 및 장치

20, 120, 220: 분획장치

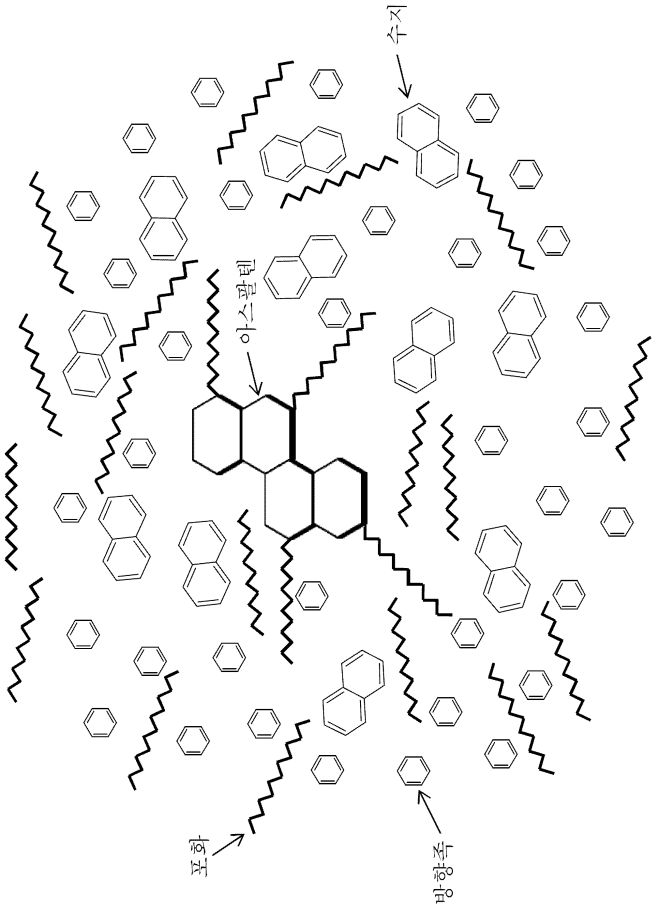
30, 130: 혼합 존

40, 140, 240: 가열로

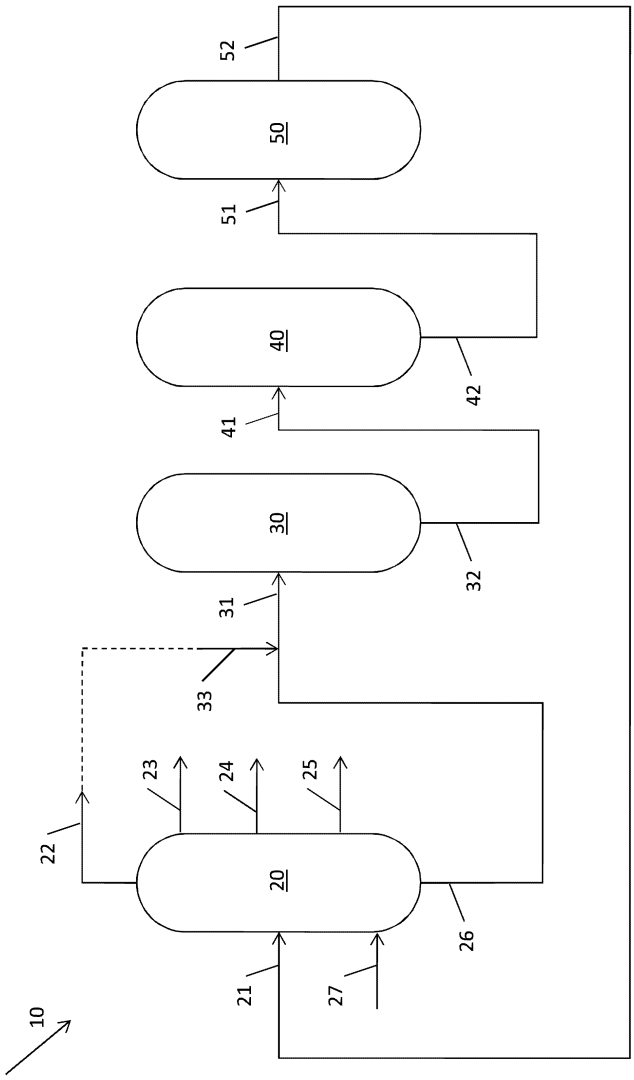
50, 150, 250: 코킹 드럼

도면

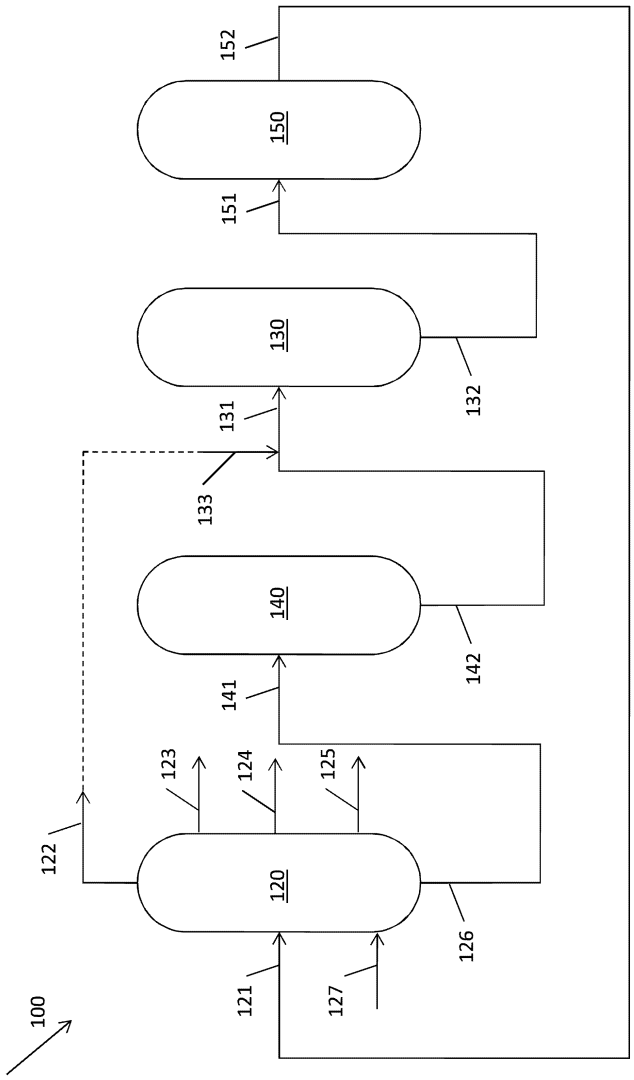
도면1



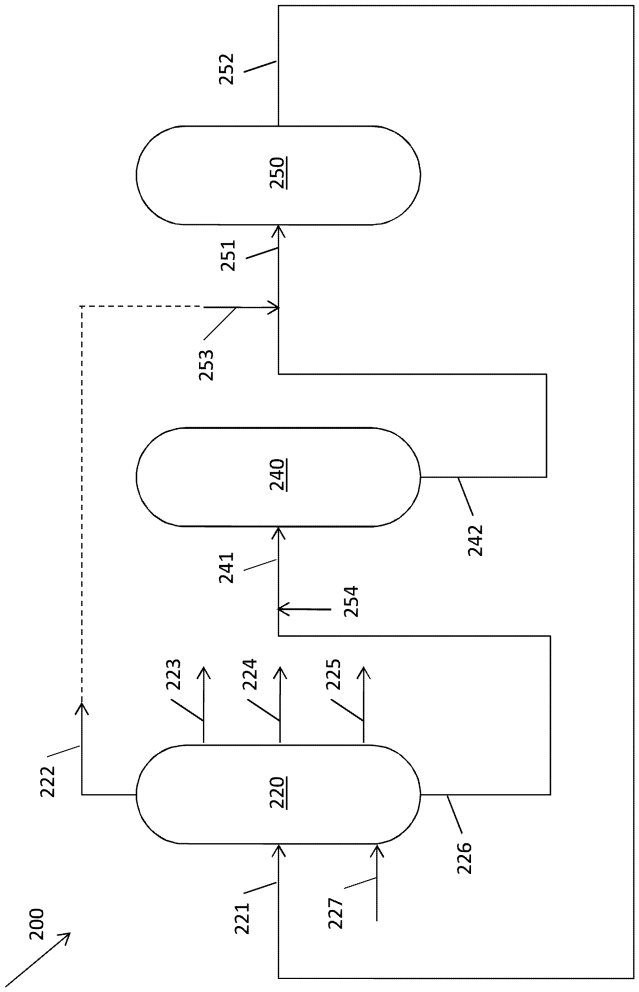
도면2



도면3


100
120
121
122
123
124
125
126
127
140
141
142
130
131
132
133
150
151
152

도면4



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제10항, 3째줄

【변경전】

상기 코킹 조합 유닛 공급스트림을

【변경후】

상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 제1항, 18째줄

【변경전】

상기 조합 코킹 유닛 공급스트림을

【변경후】

상기 코킹 유닛 조합 공급스트림을