The ROSE Process

(Residuum Oil Supercritical Extraction)

미국 Kellogg Brown & Root사는 1995년 ROSE™ (Residuum Oil Supercritical Extraction) process를 획득하였다. ROSE 공정은 원유정제공 정에서 atmospheric bottoms으로부터 refinery resids, tar sands bitumen, thermally degraded petroleum products, shale oil 그리고 coal liquefaction residues에 이르기 까지의 탄화수소 원료로부터 deasphalted oils을 추출하는 공정이다. 특히 ROSE공정의 부가가치가 있고 유망한 응용은 윤활유 생산 (lube oil blending stock)을 위한 atmospheric bottoms으로 부터 deasphalted oil을 추출하는 것이다.

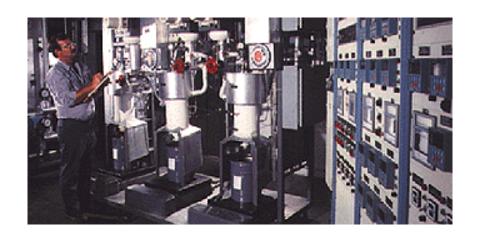


그림 1. ROSE Pilot Plant at KTDC - 160 liters/day

윤활유제조를 위한 기존의 Solvent Deasphalting 공정 (그림 2)은 vacuum residuum을 용매와 접촉시켜 deasphalted oil을 얻어내는 것이다.

이 Solvent Deasphalting 공정에서는 추출탑 (Extracting Tower)의 상부에 밀도가 큰 Vacuum Residuum이 공급되고 유기용매는 추출탑의 하부로 공급된다. 따라서 추출탑 내에서는 무거운 Vacuum Residuum이 아래로 흐르는 동안에 용매는 상부로 올라가면서 서로 향류 (Count-current)로 접촉하여 이il을 추출한다. 용매에 추출된 Oil은 Stripping Tower로 이송되어 용매가 제거 (Stripping)되고 하부로부터 Deasphalted Oil (DAO)을 얻는다. 이il이 제거된 Raffinate는 다른 Stripping Tower에서 잔여 이il을 더 제거한다음 Precipitated Bitumen (60-110℃ Softening Point)을 얻어낸다.

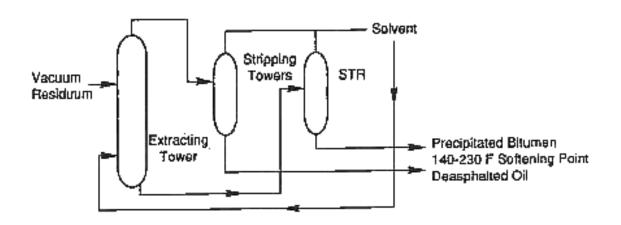


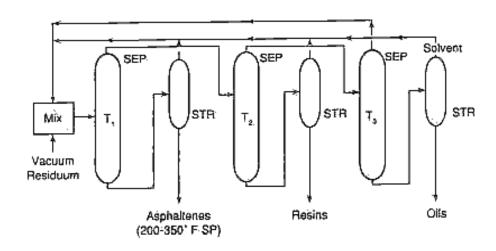
그림 2. A Typical Flow Process Solvent Deasphalting

ROSE공정은 기존의 용매추출 탈아스팔트공정 (deasphalting processes)에 비하여 초기건설비가 50% 이상이 절약되는 것으로 알려졌다. 2002년 현재까지 전세계적으로 32개 이상의 공정이 건설, 운전되어 하루에약 500,000 BPSD (Barrel per Stream Day) of capacity의 다양한 중질유원료를 처리하고 있다.

그림 3에 나타난 ROSE공정에서는 asphaltene concentrate을 얻기 위하여 resid가 저비점 용매인 C₃-C₅ (a normal or iso-paraffin in the Propane, Butanes, Pentanes)과 Mixer에서 혼합된다. 용매의 선정은 원하 는 deasphalted oil의 순도와 수율에 따라서 달라진다. Asphaltenes (first fraction)은 asphaltene stripper에서 용매를 stripping시키면서 회수된다. 추 출액은 다음 분리기로 이송되어 두 번째 추출을 수행하고 raffinate는 Stripping Tower에서 용매를 날려보내면서 Resins (second fraction)을 석출 시킨다. 세 번째 추출탑에서는 용매가 추출되고 Raffinate는 세 번째 deasphalted oil stripper로 보내져서 용매를 날려보내면 Oils (third fraction)이 없어진다. 이 ROSE공정에서 얻어진 high softening point (93-176℃)의 Asphaltenes 또는 resin은 paving grade 아스팔트 세멘트의 특정 물성을 만족시키기 위한 혼합성분으로 사용된다. 사용된 용매는 회수되 어 재순환된다.

ROSE 경제성은 초임계유체로서 추출용매를 사용하는 데 이것을 회수하여 재순환하는 것으로부터 비롯된다. 초임계유체는 열교환기를 거쳐서 대부분이 회수되고 쉽게 재순환되는 데 이것이 기존의 유기용매 사용 공정에 비하여 운전비를 50% 이상 절약할 수 있다. 기존의 용매-추출공정에서는 증발, 압축, 응축 공정이 필요로 한다. 그러나 ROSE 공정에서는 기존 용

매-추출공정에서 주요한 증발공정을 생략할 수 있어서 장치가 작아지고 공정이 간단해진다. 따라서 ROSE 공정은 결국 초기 투지비가 적고 에너지 절약공정이 되고 운전이 비교적 단순하여 인건비가 절감된다.



SEP = Separator STR = Stripping SP - Softening Point

그림 3. ROSETM (Residuum Oil Supercritical Extraction) process

Garyville, Louisiana에 위치한 Marathon Ashland Petroleum 회사의 30,000 BPSD ROSE Unit는 KBR에 의하여 설계되었으며 건설되었는데, 상업적으로 운전되는 ROSE 장치로는 가장 큰 것이다. 이 공장은 나중에 ROSEMAX separator internals로 개선되어 제품의 질과 생산량을 크게 늘렸다.



그림 4. Marathon Ashland Petroleum's 30,000 BPSD ROSE Unit at Garyville, Louisiana



일본의 Chiyoda Corporation은 2002년 Residual Oil Treatment Technology에 대하여 미국의 KBR과 전소계약을 하고 일본에 ROSE 공정의 판매에 들어갔다. 전세계적으로 32개 이상의 license를 판매한 ROSE 공정은 이제 Residual Oil Treatment Technology의 주요 기술이 되었다.

일본에서는 연료로서의 중유의 수요는 감소하고 있는 추세이며 정유회사들은 "residue upgrading project"를 수행하고 있다. 이중에는 coker 또는 gasfication 공정 개발이 포함되어 있다. 특히 이미 설치된 Residue Desulfurization Units와 결합시켜 residual의 품질을 향상시키는 것을 바라고있다. resid desulfurization unit 앞에 ROSE 공정을 설치하게 되면 탈황설비의 촉매 성능과 수명이 크게 증가된다. 더욱이 asphaltene은 합성가스 생산,석유화학의 원료, 발전 등의 연료로서 사용할 수 있으며, asphaltene gasification 공정을 개발할 수 있다.

가장 최근에 건설된 ROSE 공정은 미국 Washington주 Anacortes시의 Tesoro Refinery일 것이다. 2002년 3월 Tesoro Northwest Company의 정유공장은 새로운 21,000 bpd (barrels per day)를 완공하여 시운전을 마치고 생산에 들어갔다. 이 기술로 Tesoro Refinery는 heavy-products 생산은 감소하고 고성능의 제품을 얻어낼 수 있었다.

Tesoro Refinery는 Anvil Corporation과 VECO Pacific, Inc.의 basic engineering 기술의 도움으로 8천만 달러의 비용을 들어서 21,000 bpd ROSE unit를 건설하고 42,000 bpd FCC공장을 upgrade 시켰다. 따라서 이 공장은 세계적인 수준의 FCC와 ROSE 기술이 결합된 공정의 수혜자가 되었다. 즉 ROSE 공정에서 생산된 deasphalted oils은 FCC (fluid catalytic cracking) unit로 보내져서 가솔린을 생산하게 된다. 이를 위하여 기존의 반응기 하나를 새로운 riser cracking reactor로 교체하여 ROSE deasphalted

oil로부터 가솔린의 수율을 극대화시켰다. 새로운 반응기는 Atomax-2™ feed injection과 DynaFlux™ spent catalyst-stripping technology이 결합된 것이다. 더욱이 KBR과 Mobile FCC 연합회사가 개발한 'dense phase catalyst cooler'를 regenrator에 장착하여 촉매의 성능을 향상시켰다.

