



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월15일
(11) 등록번호 10-2325584
(24) 등록일자 2021년11월08일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 65/10 (2006.01) *C10G 65/00* (2006.01)
C10G 65/18 (2006.01) *C10G 67/04* (2006.01)
C10G 69/06 (2006.01) *C10G 69/14* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
C10G 65/10 (2013.01)
C10G 65/00 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2015-7036206
 (22) 출원일자(국제) 2014년06월30일
 심사청구일자 2019년06월26일
 (85) 번역문제출일자 2015년12월22일
 (65) 공개번호 10-2016-0025512
 (43) 공개일자 2016년03월08일
 (86) 국제출원번호 PCT/EP2014/063849
 (87) 국제공개번호 WO 2015/000841
 국제공개일자 2015년01월08일
 (30) 우선권주장
 13174770.1 2013년07월02일
 유럽특허청(EPO)(EP)
 (56) 선행기술조사문헌
 US04137147 A*
 *는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 사우디 베이식 인더스트리즈 코퍼레이션
 사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
 사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.
 네덜란드 베켄 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
 1
 (72) 발명자
 하우스만스, 토마스 후베르투스 마리아
 네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스
 3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
 오프린스, 아르노 요하네스 마리아
 네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스
 3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
 (74) 대리인
 특허법인차

전체 청구항 수 : 총 37 항

심사관 : 류동연

(54) 발명의 명칭 정제소 중질 잔사유를 석유화학물질로 업그레이드하는 방법

(57) 요약

본 발명은 정제소 중질 잔사유를 석유화학물질로 업그레이드하는 방법으로서, (a) 증류 단위에서 탄화수소 공급 원료를 오버헤드(overhead) 스트림 및 바닥(bottom) 스트림으로 분리하는 단계, (b) 상기 바닥 스트림을 수소화 분해 반응 영역으로 공급하는 단계, (c) 상기 단계 (b)의 반응 영역으로부터 생성된 반응 산물을 단일방향족물질이 풍부한 스트림 및 다환방향족물질(poly-aromatics)이 풍부한 스트림으로 분리하는 단계, (d) 상기 단일방향족 물질이 풍부한 스트림을 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계, (e) 상기 다환방향족물질이 풍부한 스트림을 개환 반응 영역으로 공급하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C10G 65/18 (2013.01)

C10G 67/0445 (2013.01)

C10G 69/06 (2013.01)

C10G 69/14 (2013.01)

C10G 2400/20 (2013.01)

C10G 2400/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정제소 중질 잔사유를 석유화학물질로 업그레이드하는 방법으로서,

- (a) 증류 단위에서 탄화수소 공급원료를 오버헤드(overhead) 스트림 및 바닥(bottom) 스트림으로 분리하는 단계,
- (b) 상기 바닥 스트림을 수소화분해 반응 영역으로 공급하는 단계,
- (c) 상기 단계 (b)의 반응 영역으로부터 생성된 반응 산물을 단일방향족물질이 풍부한 스트림 및 다환방향족물질(poly-aromatics)이 풍부한 스트림으로 분리하는 단계,
- (d) 상기 단일방향족물질이 풍부한 스트림을 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계,
- (e) 상기 다환방향족물질이 풍부한 스트림을 개환 반응 영역으로 공급하는 단계

를 포함하고,

상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위가 상기 개환 반응 영역보다 높은 온도에서 작동하고, 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위가 상기 개환 반응 영역보다 낮은 압력에서 작동하는 것인, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로 상기 단계 (d)의 상기 가솔린 수소화분해기(GHC)의 반응 산물을 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 함유하는 오버헤드 기체 스트림 및 방향족 탄화수소 화합물과 비-방향족 탄화수소 화합물을 함유하는 바닥 스트림으로 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위 유래의 오버헤드 기체 스트림을 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 추가로 상기 단계 (c)의 다환방향족물질이 풍부한 스트림을 방향족물질 추출 단위에서 전처리하는 단계를 포함하고, 이 방향족물질 추출 단위로부터의 바닥 스트림을 상기 개환 반응 영역으로 공급하고 오버헤드 스트림을 상기 증기 분해기 단위로 공급하는 것인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 상기 개환 반응 영역에서 형성된 반응 산물의 중질 유분을 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 6

제3항 또는 제4항에 있어서, 추가로 상기 개환 반응 영역에서 형성된 반응 산물의 경질 유분을 상기 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 상기 방향족물질 추출 단위가 증류 단위 타입인 것인 방법.

청구항 8

제4항에 있어서, 상기 방향족물질 추출 단위가 용매 추출 단위 타입이고, 상기 용매 추출 단위에서 오버헤드 스트림은 용매의 제거를 위해 세척되고, 여기서 회수된 용매는 상기 용매 추출 단위로 회귀되고, 상기 세척된 오버헤드 스트림은 상기 증기 분해기 단위로 공급되는 것인, 방법.

청구항 9

제4항에 있어서, 상기 방향족물질 추출 단위가 분자체 타입인 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 상기 단계 (a)의 증류 단위 유래의 바닥 스트림을 진공 증류 단위에서 전처리하고, 이 진공 증류 단위에서 상기 바닥 스트림을 오버헤드 스트림과 바닥 스트림으로 분리하는 단계, 및 상기 진공 증류 단위 유래의 상기 바닥 스트림을 상기 단계 (b)의 수소화분해 영역으로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 추가로 상기 진공 증류 단위 유래의 상기 오버헤드 스트림을 상기 방향족물질 추출 단위 또는 상기 개환 반응 영역, 또는 이의 조합에 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 12

제3항 또는 제4항에 있어서, 추가로 상기 단계 (a)의 증류 단위의 오버헤드 스트림을 분리 구역으로 공급하고, 이 분리 구역에서 상기 오버헤드 스트림은 방향족물질이 풍부한 스트림과 파라핀이 풍부한 스트림으로 분리되는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 추가로 상기 파라핀이 풍부한 스트림을 상기 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제12항에 있어서, 추가로 상기 방향족물질이 풍부한 스트림을 상기 단계 (d)의 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 15

제3항 또는 제4항에 있어서, 추가로 상기 방향족물질 추출 단위 유래의 오버헤드 스트림을 이성체화 단위로 공급하고 이에 따라 이성체화된 스트림을 상기 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 16

제12항에 있어서, 추가로 상기 분리 구역으로부터 유입되는 파라핀이 풍부한 스트림을 이성체화 단위로 공급하고 이에 따라 이성체화된 스트림을 상기 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17

제3항 또는 제4항에 있어서,
 상기 증기 분해기 단위로 공급된 오버헤드 기체 스트림으로부터 C2-C4 파라핀을 분리하는 단계, 및
 이에 따라 상기 오버헤드 기체 스트림으로부터 분리된 상기 C2-C4 파라핀을 증기 분해기 단위의 노(furnace) 구역으로 공급하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 18

제17항에 있어서, C2-C4 파라핀을, 각각의 스트림이 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 각각 함유하는 개별 스트림으로 분리하는 단계, 및 상기 각각의 개별 스트림을 상기 증기 분해기 단위의 특정한 노 구역으로 공급하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 19

제3항 또는 제4항에 있어서, 추가로 상기 증기 분해기 단위로 공급된 오버헤드 기체 스트림을 부분적으로 탈수소화 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 20

제3항 또는 제4항에 있어서, 추가로 상기 증기 분해기 단위 유래의 반응 산물을, C2 - C6 알칸을 함유하는 오버헤드 스트림, C2=, C3= 및 C4=를 함유하는 중간 스트림, 및 방향족 탄화수소 화합물, 비-방향족 탄화수소 화합물 및 C9+를 함유하는 바닥 스트림으로 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 21

제20항에 있어서, 추가로 상기 오버헤드 스트림을 상기 증기 분해기 단위로 회귀시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제20항에 있어서, 추가로 상기 C9+, 카본블랙 오일(CBO) 및 분해된 증류물(CD)을 함유하는 바닥 스트림을 상기 개환 반응 영역으로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 23

제20항에 있어서, 추가로 상기 C9+, 카본블랙 오일(CBO) 및 분해된 증류물을 함유하는 바닥 스트림을 상기 수소화분해 반응 영역으로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 24

제20항에 있어서, 추가로 방향족 탄화수소 화합물 및 비-방향족 탄화수소 화합물을 함유하는 상기 바닥 스트림을 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 25

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위의 반응 산물 유래의 상기 바닥 스트림을 BTX 풍부 유분(BTX rich fractions) 및 중질 유분으로 분리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 26

제3항 또는 제4항에 있어서, 추가로 상기 증기 분해기 단위의 반응 산물로부터 수소를 회수하고, 이에 따라 회수된 수소를 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위, 상기 수소화분해 반응 영역 및/또는 상기 개환 반응 영역으로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 27

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 (e)의 개환 반응 영역은 상기 다환방향족물질이 풍부한 스트림의 방향족 고리 포화 반응 및 개환 반응을 포함하며, 상기 개환 반응 영역에서 유리한 반응 조건이, 상기 방향족 고리 포화 반응의 경우 방향족 수소화 촉매 상에서 상기 다환방향족물질이 풍부한 스트림 1000kg 당 수소 50 내지 300kg과 함께 온도 100℃ 내지 500℃ 및 압력 2 내지 10MPa이고, 상기 방향족 고리 포화의 결과 수득되는 스트림의 개환 반응의 경우 개환 단위로 개환 촉매 상에서 상기 스트림 1000kg당 수소 50 내지 200kg과 함께 온도 200℃ 내지 600℃ 및 압력 1 내지 12MPa인, 방법.

청구항 28

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 개환 반응 영역 유래의 고함량의 다환방향족물질 스트림을 상기 수소화분해 영역으로 회귀시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 29

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 추가로 상기 개환 반응 영역 유래의 고함량 단일방향족물질 스트림을 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 30

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위에서 유리한 공정 조건이 반응 온도 300 내지 580℃, 압력 0.3 내지 5MPa 계이지, 중량시공간속도(WHSV, Weight Hourly Space Velocity) 0.1 내지 10 h⁻¹인 방법.

청구항 31

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 증기 분해기 단위에서 유리한 공정 조건이 반응 온도 750 내지 900℃, 체류 시간 50 내지 1000밀리초, 및 상압 내지 175kPa 계이지 중에서 선택되는 압력인 방법.

청구항 32

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 단계 (b)의 수소화분해 영역에서 유리한 공정 조건이 온도 300 내지 580℃, 압력 300 내지 5000 kPa 계이지 및 중량시공간속도 0.1 내지 10 h⁻¹인 방법.

청구항 33

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (a)의 탄화수소 공급원료가 원유, 등유, 디젤, 상압 가스유(AGO, atmospheric gas oil), 가스 응축물(gas condensates), 왁스, 미가공 오염된 나프타, 진공 가스유(VGO), 진공 잔사유, 상압 잔사유, 나프타 및 전처리된 나프타, 또는 이의 배합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인, 방법.

청구항 34

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 증류 단위 유래의 오버헤드 스트림이 상기 증기 분해기 단위로 이송되는 방법.

청구항 35

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 증류 단위 유래의 오버헤드 스트림이 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 이송되는 방법.

청구항 36

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 증류 단위 유래의 중간 스트림이 상기 개환 반응 영역으로 이송되는 방법.

청구항 37

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c)에서 분리가, 비등점이 70℃ 내지 217℃ 범위인 단일방향족 물질을 함유하는 상기 단일방향족물질이 풍부한 스트림을 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하고, 비등점이 217℃ 이상인 다환방향족물질을 함유하는 상기 다환방향족물질이 풍부한 상기 스트림을 상기 개환 반응 영역으로 공급하도록 수행되는 것인, 방법.

청구항 38

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정제소 중질 잔사유를 석유화학물질로 업그레이드하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 통상적으로, 원유는 증류를 통해 나프타, 가스유(gas oil) 및 잔사유(residua)와 같은 다수의 분획(cut)으로 가공된다. 이러한 분획들은 각각 가솔린, 디젤 및 등유와 같은 수송 연료 생산 용도 또는 일부 석유화학물질 및 다른 가공 단위에서의 공급물 용도와 같은 다수의 잠재적 용도가 있다.

- [0003] 나프타 및 일부 가스유와 같은 경질 원유 분획(light crude oil cuts)은, 탄화수소 공급물 스트림을 증발시키고 증기로 희석한 뒤, 짧은 체류 시간(<1초) 내에 노(furnace)(반응기)의 관에서 초고온(800℃ 내지 860℃)에 노출되는 증기 분해와 같은 공정을 통해 경질 올레핀 및 단일 고리 방향족 화합물을 생산하는데 사용될 수 있다. 이러한 공정에서, 공급물 중의 탄화수소 분자는 공급물 분자에 비해 더 짧은(평균적으로) 분자 및 수소 대 탄소 비가 낮은 분자(예컨대, 올레핀)로 변환된다. 이 공정은 또한 유용한 부산물로서 수소 및 유의적인 양의 저가 공동산물, 예컨대 메탄 및 C9+ 방향족물질(Aromatics) 및 축합된 방향족 중(모서리를 공유하는 2종 이상의 방향족 고리 함유)을 생성한다.
- [0004] 일반적으로, 원유 정제소에서는 원유로부터 더 경질(증류가능한) 산물의 수율을 최대화하기 위해 더 중질(또는 고 비등점)의 방향족 중, 예컨대 잔사유를 추가로 가공처리한다. 이 가공처리는 수소화분해(hydrocracking)와 같은 공정으로 수행할 수 있다(이로 인해, 수소화분해기(hydrocracker) 공급물은 공급물 분자의 일부 분획을 수소의 동시 첨가로 인해 더 짧은 탄화수소 분자로 붕괴시키는 조건 하에서 적당한 촉매에 노출된다). 중질 정제 스트림(heavy refinery stream) 수소화분해는 일반적으로 고압 및 고온에서 수행되며, 이로써 높은 자본비가 든다.
- [0005] 이와 같은 원유 증류와 경질 증류 분획의 증기 분해의 조합의 한 측면은 원유의 분별 증류와 관련 있는 자본 및 기타 비용이다. 중질의 원유 분획(즉, 비등점이 약 350℃ 이상인 것)은 치환된 방향족 중과 특히 치환된 축합 방향족 중(모서리를 공유하는 2개 이상의 방향족 고리 함유)이 비교적 풍부하고, 이러한 물질들은 증기 분해 조건 하에 상당량의 중질 부산물, 예컨대 C9+ 방향족물질 및 축합된 방향족물질을 산출한다. 따라서, 원유 증류와 증기 분해의 통상적인 조합의 결과는 중질 분획 유래의 유가 산물의 분해 수율이 대체 정제 연료 가치에 비해 충분히 높은 것으로 생각되지 않기 때문에 원유의 상당 유분은 증기 분해기를 통해 가공처리되지 않게 된다.
- [0006] 전술한 기술의 다른 측면은 특히 경질 원유 분획(예컨대, 나프타)만이 증기 분해를 통해 가공처리될 때에도, 공급물 스트림의 유의적인 유분(fraction)이 C9+ 방향족물질 및 축합된 방향족물질과 같은 저가 중질 부산물로 변환된다는 것이다. 일반적인 나프타 및 가스유의 경우, 이러한 중질 부산물은 총 산물 수율의 2% 내지 25%를 구성할 수도 있다(표 VI, 295쪽, Pyrolysis: Theory and Industrial Practice by Lyle F. Albright et al, Academic Press, 1983). 이는 통상적인 증기 분해기 규모에서 값비싼 나프타 및/또는 가스유의 저가 물질로의 상당한 재정 악화를 나타내지만, 이러한 중질 부산물의 수율은 일반적으로 이 물질들을 상당한 양의 고가 화학 물질을 생산할 수 있는 스트림으로 업그레이드(예컨대, 수소화분해에 의해)하는데 필요한 자본투자비에 대한 당위성을 주장하지는 못한다. 이것은 부분적으로 수소화분해 플랜트가 자본비가 높기 때문이며, 대부분의 석유화학 공정에서와 같이, 이 단위들의 자본비는 일반적으로 0.6 또는 0.7의 힘(power)으로 상승된 처리량에 비례한다. 결과적으로, 소규모 수소화분해 단위의 자본비용은 증기 분해기 중질 부산물을 처리하기 위한 상기 투자의 당위성을 주장하기에는 너무 높은 것으로 생각된다.
- [0007] 중질 정제 스트림, 예컨대 잔사유의 통상적인 수소화분해의 다른 관점은, 이것이 일반적으로 원하는 전체 변환율을 달성하기 위해 선택한 절충 조건 하에서 수행된다는 것이다. 공급물 스트림은 다양한 분해 용이성을 가진 종의 혼합물을 함유하기 때문에, 비교적 쉽게 수소화분해된 종의 수소화분해에 의해 형성된 증류성 산물의 일부 유분이 추가로 수소화분해가 더 어려운 종을 수소화분해하는데 필요한 조건 하에서 다시 변환하게 된다. 이것은 공정과 관련 있는 수소 소비 및 열 관리의 어려움을 증가시키고, 또한 더 가치있는 중 대신에 메탄과 같은 경질 분자의 수율을 증가시킨다.
- [0008] 이러한 원유 증류 및 경질 증류 분획의 증기 분해의 조합의 결과는, 증기 분해로의 관이 일반적으로 비등점이 약 350℃보다 큰 물질을 상당량 함유하는 분획을 가공처리하는 데에는 부적합한데, 그 이유는 혼합된 탄화수소 및 증기 스트림을 열분해의 촉진에 필요한 고온에 노출시키기 전에 상기 분획의 완전한 증발을 도모하기가 어렵기 때문이다. 액체 탄화수소의 소적이 분해 관의 고온 구역에 존재한다면, 관 표면에 코크스가 빠르게 침착하고, 이는 열전이를 감소시키고, 압력 강하를 증가시켜 궁극적으로 분해 관의 작동을 단축시켜, 탈코크스화를 위해 관의 작업중지를 필요로 하게 된다. 이러한 곤란함으로 인해, 오리지널 원유의 상당 부분은 증기 분해기를 통해 경질 올레핀과 방향족 중으로 가공처리될 수 없다.
- [0009] US2009173665는 다핵 방향족물질을 포함하는 탄화수소 공급원료의 단일방향족물질 함량을 증가시키는 촉매 및 방법에 관한 것이며, 여기서 단일방향족물질의 증가는 가솔린/디젤의 수율 증가와 함께 달성될 수 있고, 불필요한 화합물을 감소시키면서, 유의적인 양의 다핵 방향족물질을 포함하는 탄화수소를 업그레이드하는 경로를 제공한다.
- [0010] 국제출원 W02005/073349는 먼저 증류 연료유(distillate fuel)보다 중질인 왁스성 공급물을 운점(cloud point)

및/또는 빙점(freeze point)이 더 낮은 증류 연료유뿐 아니라 촉매적으로 또는 용매 추출에 의해 예상외로 높은 점도 지수 및 낮은 휘발성을 가진 유동점이 낮은 이소파라핀계 기유(base oil)로 탈랍(dewaxing)하기에 적합한 중질 이소파라핀계 스트림으로 가공처리하는, 가혹도(severity)가 낮은 수소화분해기에 관한 것이다. WO 2005073349에 개시된 방법은 (a) 공급원료를 C5 내지 160℃ 탄화수소를 함유하는 제1 증류물, 및 160℃ 내지 371℃ 탄화수소를 함유하는 제2 증류물, 및 371℃+ 탄화수소를 함유하는 제3 증류물로 분별하는 단계; (b) 상기 제3 증류물을 가혹도가 낮은 수소화분해기에서 수소화분해하여 수소화분해물(hydrocrackate)을 생산하는 단계; (c) 상기 제2 증류물을 제2 분별기로 공급하는 단계; (c) 상기 수소화분해물을 제2 분별기로 공급하는 단계; (d) 이 제2 분별기로부터 제1 증류 연료유 유분, 경질 윤활제 유분 및 왁스성 윤활제 유분을 회수하는 단계; (e) 상기 왁스성 윤활제 유분을 수소화탈랍하여 탈랍된 산물을 형성시키는 단계; (f) 탈랍된 산물을 제3 분별기에서 분별하는 단계를 함유한다.

- [0011] US 3891539는 약 10 내지 50 부피퍼센트는 1000 °F 이상에서 비등하고, 인지가 가능한 양의 황, 질소 및 금속-함유 화합물뿐 아니라 아스팔텐과 기타 코크스 형성 탄화수소를 함유하는 중질 탄화수소 오일을 수소화분해하는 것에 관한 것으로, 여기서 상기 중질 탄화수소 오일은 마이너 중질 잔사 연료유 유분과 메이저 저유황 가솔린 유분으로 변환된다.
- [0012] US 3660270은 석유 증류물로부터 나프타를 생산하는 2단계 방법에 관한 것이다.
- [0013] US 4137147(FR 2 364 879에 대응)은 수소첨가분해(hydrogenolysis) 또는 수소화분해 후 증기분해에 의해 수득되는, 주로 분자 당 각각 탄소 원자 2개 및 3개를 보유하는 것인 경질 올레핀계 탄화수소, 특히 에틸렌 및 프로필렌을 생산하는 선택적 방법에 관한 것이다.
- [0014] US 3842138은 석유 탄화수소 충전물을 수소의 존재 하에 열분해하는 방법으로써, 수소화분해 공정이 반응기 배출구에서 5 내지 70bar의 압력, 0.01 내지 0.5초의 매우 짧은 체류 시간 및 반응기 배출구 온도 625 내지 1000 °C 범위에서 수행되는 방법에 관한 것이다. UOP의 LCO 단일분해(Unicracking) 공정은 고 품질의 가솔린 및 디젤 스톱을 간단한 관류(once-through) 흐름 순서(flow scheme)에서 생산하는 부분 변환 수소화분해를 이용한다. 공급원료는 전처리 촉매 상에서 처리된 후, 동일 단계에서 수소화분해된다. 산물은 이어서 액체 세순환의 필요 없이 분리된다. LCO 단일분해 공정은 저압 작동 조건으로 디자인될 수 있고, 즉 압력 요건이 가혹도가 높은 수소화처리보다는 다소 높지만 통상적인 부분 변환 및 완전 변환 수소화분해 단위 디자인보다는 훨씬 낮을 것이다. 업그레이드된 중간 증류 산물은 적당한 초저 유황 디젤(ULSD) 블렌딩 성분을 만든다. LCO의 저압 수소화분해 유래의 나프타 산물은 초저 유황 및 높은 옥탄을 보유하고 초저 유황 가솔린(ULSG) 풀(pool)에 직접 블렌딩될 수 있다.
- [0015] US 7,513,988은 2개 이상의 융합된 방향족 고리를 함유하는 화합물을 적어도 하나의 고리를 포화시키기 위해 처리한 다음, 그 결과 포화된 고리를 화합물의 방향족 부위로부터 절단하여 C2-4 알칸 스트림과 방향족 스트림을 생산하는 방법에 관한 것이다. 이러한 방법은 탄화수소(예, 에틸렌)(증기) 분해기와 통합될 수 있어서, 분해기 유래의 수소는 2개 이상의 방향족 고리를 함유하는 화합물을 포화 및 절단하는데 사용될 수 있고, C2-4 알칸 스트림은 탄화수소 분해기로 공급될 수 있으며, 또는 탄화수소 분해기(예, 증기 분해기) 및 에틸벤젠 단위와 통합되어, 즉 가공 오일 샌드, 타르 샌드, 세일 오일 또는 융합된 고리 방향족 화합물의 함량이 높은 임의의 오일로부터 석유화학물질 생산에 적합한 스트림을 생산하기 위해 중질 잔사유를 처리하는데 사용될 수 있다.
- [0016] US 2005/0101814는 C5 내지 C9 노르말 파라핀을 비롯한 C5 내지 C9 탄화수소를 함유하는 공급류를 개환 반응기로 통과시키고, 이때 개환 반응기가 방향족 탄화수소를 나프텐으로 변환시키는 조건에서 작동되는 촉매 및 나프텐을 파라핀으로 변환시키는 조건에서 작동되는 촉매를 함유하는 단계, 및 제2 공급류를 생산하는 단계; 및 이 제2 공급류의 적어도 일부를 증기 분해 단위로 이동시키는 단계를 함유하여, 증기 분해 단위로 향하는 공급원료의 파라핀 함량을 증가시키는 방법에 관한 것이다.
- [0017] US 7,067,448은 환형 알칸, 알켄, 환형 알켄 및/또는 방향족 화합물을 함유하는 열적 또는 촉매적 변환 플랜트 유래의 유분 및 광유 유분으로부터 n-알칸을 제조하는 방법에 관한 것이다. 더 상세하게는, 이 공보는 방향족 화합물의 수소화 후 수득되는 환형 알칸을 사슬 길이가 가능한 한 충전된 탄소 수보다 적은 n-알칸으로 변환시키는, 방향족 화합물이 풍부한 광유 유분을 가공처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0018] US 2009/173665는 다핵 방향족물질을 포함하는 탄화수소 공급원료의 단일방향족물질 함량을 증가시키는 촉매 및 방법에 관한 것으로, 상기 단일방향족물질의 증가가 가솔린/디젤 수율의 증가에 의해 달성될 수 있고, 한편 불필요한 화합물을 감소시켜서, 다핵 방향족물질을 유의적인 양으로 포함하는 탄화수소를 업그레이드하는 경로를

제공한다.

- [0019] 앞서 논의된 LCO 방법은 LCO를 나프타로 완전 변환 수소화분해하는 것에 관한 것으로, 여기서 LCO는 단일방향족 물질 및 이방향족물질(di-aromatics) 함유 스트림이다. 완전 변환 수소화분해의 결과는 산물 블렌딩을 위해 필요한 옥탄을 생산하기 위해 개선되어야 하는 고 나프텐계 저 옥탄 나프타가 수득된다는 것이다.
- [0020] WO 2006/122275는 중질 탄화수소 원유 공급원료를 덜 치밀하거나 더 경질이고 오리지널 중질 탄화수소 원유 공급원료보다 낮은 유황 함량을 함유하는 오일로 업그레이드하면서, 올레핀 및 방향족물질과 같은 부가가치가 있는 물질을 제조하는 방법으로써, 특히 중질 탄화수소 원유의 일부를 오일 용해성 촉매와 배합하여 반응 혼합물을 형성시키는 단계, 전처리된 공급원료를 비교적 낮은 수소 압력 하에서 반응시켜 산물 스트림을 형성시키되, 이 산물 스트림의 제1 부는 경질 오일을 포함하고 산물 스트림의 제2 부는 중질 원유 잔사유를 포함하며, 산물 스트림의 제3 부는 경질 탄화수소 기체를 포함하는 단계, 및 경질 탄화수소 기체 스트림의 일부를 분해 단위로 주입하여 수소 및 적어도 하나의 올레핀을 함유하는 스트림을 생산하는 단계를 함유하는 방법에 관한 것이다.
- [0021] WO 2011/005476은 원유, 진공 잔사유, 타르 샌드, 비투멘 및 진공 가스유를 포함하는 중질 오일을 촉매적 수소화처리식 전처리 방법을 사용하여, 특히 후속 코크 정제소의 효율을 향상시키기 위해 수소화탈금속화(HDM) 및 수소화탈황(HDS) 촉매를 연속해서 사용하여 처리하는 방법에 관한 것이다.
- [0022] US 2008/194900은 방향족물질-함유 나프타 스트림을 증기 분해하는 올레핀 방법으로, 증기 분해로 유출물로부터 올레핀 및 열분해 가솔린 스트림을 회수하는 단계, 이 열분해 가솔린 스트림을 수소화하고 이로부터 C6-C8 스트림을 회수하는 단계, 방향족물질-함유 나프타 스트림을 수소화처리하여 나프타 공급물을 수득하는 단계, 공동 방향족물질 추출 단위에서 이 나프타 공급물 스트림과 C6-C8 스트림을 탈방향족화하여 라피네이트 스트림을 수득하는 단계; 이 라피네이트 스트림을 증기 분해로에 공급하는 단계를 함유하는 방법에 관한 것이다.
- [0023] WO2008092232는 석유, 천연가스 응축물 또는 석유화학물질 공급원료, 전범위 나프타 공급원료와 같은 공급원료로부터 화학적 성분을 추출하는 방법으로써, 전범위 나프타 공급원료를 탈황 공정으로 처리하는 단계, 탈황된 전범위 나프타 공급원료로부터 C6 내지 C11 탄화수소 유분을 분리하는 단계, C6 내지 C11 탄화수소 유분으로부터 방향족물질 유분, 방향족물질 전구체 유분 및 라피네이트 유분을 방향족물질 추출 단위에서 회수하는 단계, 이 방향족물질 전구체 유분에서 방향족물질 전구체를 방향족물질로 변환시키는 단계, 및 방향족물질 추출 단위의 단계로부터 방향족물질을 회수하는 단계를 함유하는 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0024] 본 발명의 목적은 나프타, 가스 응축물(gas condensate) 및 중질 테일 공급물(heavy tail feeds)을 방향족물질 및 LPG 분해기 공급물로 업그레이드하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0025] 본 발명의 다른 목적은 에틸렌과 프로필렌이 높은 수율로 수득될 수 있는, 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀 및 방향족물질을 생산하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0026] 본 발명의 다른 목적은 광범위한 탄화수소 공급원료가 가공처리될 수 있는, 즉 공급물 유연성(flexibility)이 높은 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀 및 방향족물질을 생산하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0027] 본 발명의 다른 목적은 높은 수율의 방향족물질이 달성될 수 있는, 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀 및 방향족물질을 생산하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0028] 본 발명의 다른 목적은 원유 공급원료를 석유화학물질, 더 구체적으로 경질 올레핀 및 BTX/단일방향족물질로 업그레이드하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명의 다른 목적은 원유 공급원료를 높은 탄소 효율과 수소 통합을 가진 석유화학물질로 업그레이드하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0030] 본 발명은 정제소 중질 잔사유를 석유화학물질로 업그레이드하는 방법으로서,
- [0031] (a) 증류 단위에서 탄화수소 공급원료를 오버헤드(overhead) 스트림 및 바닥(bottom) 스트림으로 분리하는 단계,

- [0032] (b) 상기 바닥 스트림을 수소화분해 반응 구역으로 공급하는 단계,
- [0033] (c) 상기 단계 (b)의 반응 영역으로부터 생성된 반응 산물을 단일방향족물질이 풍부한 스트림 및 다환방향족물질(poly-aromatics)이 풍부한 스트림으로 분리하는 단계,
- [0034] (d) 상기 단일방향족물질이 풍부한 스트림을 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계,
- [0035] (e) 상기 다환방향족물질이 풍부한 스트림을 개환 반응 영역으로 공급하는 단계를 포함하고,
- [0036] 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위가 상기 개환 반응 영역보다 높은 온도에서 작동하고, 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위가 상기 개환 반응 영역보다 낮은 압력에서 작동하는 방법에 관한 것이다.
- [0037] 이러한 단계 (a) 내지 (e)를 기반으로 할 때 하나 이상의 목적들이 달성될 수 있다. 본 발명자들은 석유화학 산물(경질 올레핀 및 BTX)이 가솔린 및 디젤에 비해 적은 수소를 함유하므로, 탈수소화 또는 증기 분해기를 이용한 수소 통합이 정제소에 비해 수소 생산에 훨씬 적은 비용을 초래하며, 이에 따라 조합 공정이 수소 운영 면에서 훨씬 더 경제적이라는 것을 발견했다.
- [0038] 본 발명에 따르면, 잔사유 수소화분해 기술은 상기 언급된 방식으로 가공처리하기가 불가능한 진공 잔사유 타입의 물질을 대략 LPG, 주로 단일방향족 스트림, 주로 이환/삼환 방향족 스트림 및 주로 고급 다환방향족 화합물을 함유하는 스트림에 해당하는 여러 산물 스트림들로 변환시키는데 적용된다. 가장 중요한 목표가 특정 나프타, 가솔린 또는 디젤 유분에 대한 업그레이드 및 하나 이상의 이러한 특정 수율의 최대화된 전형적인 정제소 작업 분야와 달리, 본 발명자들은 코크스/피치 형성 및 메탄 생산을 최소화하기 위해 잔사유 수소화분해 단위를 최적화하고 있다. 최종 유출물은 그 다음 각각의 화합물에 존재하는 분자 고리의 수를 감안하여 추가로 업그레이드되고, 이에 따라서 화합물들이 분리된다(오로지 비등점 범위를 통해 또는 예컨대 탈방향족화 기술을 적용하여(가능하다면, 오로지 n-파라핀 성분만을 분리하여)). 이 스트림들은 그 다음 BTX 생산을 최대화하고 수소 소비를 최소화하기 위한 GHC 단위(단일방향족물질); 가솔린/디젤의 생산이 석유화학물질을 생산하는데 핵심이 아닌 경우, 개환 수소화분해 단위(이환/삼환 방향족물질); 아마도 배출(bleed) 스트림인 삼환/사환 이상의 성분의 잔사유 수소화분해기 자체로의 초중질 산물의 재순환 중 어느 하나에서 "고리 수"에 따라 가장 효과적으로 업그레이드된다. 대안적으로, 잔사유 FCC 단위는 잔사유 수소화분해기(또는 특히 잔사유 수소화분해기 및 VDU) 대신에 유사한 방식으로 적용할 수 있지만, 이것은 잔사유 수소화분해기에 비해 메탄 및 코크스에 더 큰 탄소 손실을 초래할 가능성이 있고, 하지만 대신 투자비는 더 낮다.
- [0039] 개환 공정의 유출물은 단일방향족물질이 많고, 그 다음 GHC 단위로 공급되어 추가로 LPG(증기 분해기 및/또는 PDH/BDH의 고가 스트림) 및 BTX(고 순도)로 업그레이드된다. 여러 수소화분해 단계들 사이에 탈방향족화(또는 이의 유사반응)가 포함되지 않는다면, 이 공정은 연속 수소화분해 캐스캐이드의 반응기(또는 단일/복합 반응기 개념)가 되고, 매번 유출물을 급송하고 다시 재압축해야 하기보다는 각 구역에 필요한 압력을 단지 감소시킴으로써 추가적인 이점을 수득할 수 있다. 이것은 유의적인 에너지 장점을 가질 것이지만, 더 많은 가스 부하로 인하여 후속 처리 단계에 추가적인 부피가 더해진다.
- [0040] 바람직하게는, 여러 단위 조작에서 유래하는 스트림은 공급물 조성이 유사한 단위로 재순환되며, 즉 LCO 유사 물질은 아마도 탈방향족화 또는 이의 유사반응 후 개환 공정을 통해 진행되고; 생산된 고도 방향족 나프타와 같은 단일방향족물질 스트림은 GHC 단위 등으로 진행될 것이다. 특히, 증기 분해기 작업 유래의 중질(저가) 스트림, 예컨대 C9 유분, CD 및 CBO도 고가 화학물질의 수율을 최대화하기 위해, 잔사유 수소화분해기(대부분 카본 블랙 오일, CBO) 및 개환 공정(대부분 C9+유분 및 분해된 증류물, CD)으로 재순환될 것이다.
- [0041] 본 발명자들은 개환을 위해 '표준' 수소화분해를 사용하면 나프텐 종이 BTX 생산 및 수소 소비 증가 대신으로 파라핀으로 변환된다는 것을 발견했다. 증기 분해(아마도 역-이성체화 후)를 통해 최대 에틸렌을 생산하거나 또는 PDH를 통해 프로필렌을 생산하고자 하는 경우, 이것은 바람직할 수 있지만, 그렇지 않아도 나프텐계 풍부 스트림을 GHC 단위를 통해 이송하는 데에는 분명한 장점이 있다. 이 방식에서 나프텐계 물질은 BTX(최대한)로 변환되고, 수소 첨가가 최소화된다.
- [0042] 여기에 기술된 방법에서, 예컨대 LPG, 가솔린 및 디젤 유분 자체를 분리해야 할 필요는 특별히 없다. 단일방향족물질 및 LPG는 예컨대 GHC 단위로 함께 이송될 수 있다. 이것은 이 스트림(의 일부)을 응축 및 분리해야 하는 필요성을 없애주고, LPG는 GHC 성능에 어떠한 악영향도 미치지 않거나, 또는 심지어 공급물의 증발에 도움을 줄 것이다. 개환 공정과 GHC 반응기의 조합은 추가 이점을 초래하고, 전체적으로 중간 분리 단계를 피할 수 있게 해준다(대신 약간 더 큰 GHC 단위가 필요하다). 이러한 통합의 궁극적인 형태는 연속적인 수소화분해 개념 또는

통합된 반응기 개념이다.

- [0043] 추가 최적화는 탈방향족화, 탈-n-파라핀화, 탈과라핀화 등의 적용; 에틸렌 수율의 증가를 위한 역 이성체화의 적용, 전체 탄소 효율의 증가를 위한 PDH 및 BDH의 적용을 포함한다. 특정 양태들에 따르면, VDU의 제거, 증질/VR 업그레이드화에 대한 대안으로서 DCU의 포함, FCC 및 보통의 정제소 최적화와 유사한 이의 조합이 잔사유 수소화분해기를 대신할 수 있다.
- [0044] 가스 분해 및/또는 PDH/BDH만이 가장 바람직하다면, 전체 나프타 및 경질 분획(단일방향족물질 또는 그 이하)은 FHC 단위(또는 탈방향족화 후 GHC로)로 이송될 수 있다. 바람직한 양태에 따르면, 중간 분획은 개환 공정을 통해 통과되어야만 하고, 그 다음 유출물은 FHC 또는 GHC 단위(아마도 실제로는 두 분리 단위)로 향하는 단일방향족물질 공급물에 첨가된다.
- [0045] 본 발명, 즉 잔사유 수소화분해기(또는 완전 변환 수소화분해기), 개환 반응기 및/또는 GHC 공정의 조합을 기반으로 하여, 이제는 아마도 탈방향족화/추출과 같은 다른 분리 기술들이 보조하는, 각 비등 범위에서의 일환, 이환, 삼환 및 그 이상의 고리 구조의 농도에 기초한 적당한 변환 공정을 사용하여 전체 원유 공급물을 오로지 경질 올레핀 및 BTX로 완전히 업그레이드할 수 있다.
- [0046] 상기 기술된 바와 같은 공정은 또한 단계 (c)의 상기 GHC의 반응 산물을, 수소, 메탄, 에탄 및 액화 석유 가스를 함유하는 오버헤드 스트림 및 방향족 탄화수소 화합물과 소량의 수소 및 비방향족 탄화수소 화합물을 함유하는 바닥 스트림으로 분리하는 단계를 포함한다.
- [0047] 다른 양태에 따르면, 또한 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위 유래의 오버헤드 스트림을, 바람직하게는 분리 후, 즉 수소 및 메탄 없이, 증기 분해기 단위로 공급하는 것이 바람직하며, 이 성분들은 보통 노(furnace)로 이송되지 않고 다운스트림으로 이송될 것이다.
- [0048] 바람직한 양태에 따르면, 단계 (c)에서의 분리는 비등점이 70°C 내지 217°C 범위인 단일방향족물질을 함유하는, 단일방향족물질이 풍부한 상기 스트림이 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급되고, 비등점이 217°C 및 그 이상의 범위인 다환방향족물질(poly-aromatics)을 함유하는, 다환방향족물질이 풍부한 상기 스트림은 상기 개환 반응 영역으로 공급되도록 수행된다.
- [0049] 앞에서 논의된 바와 같이, 단계 (b)의 다환방향족물질이 풍부한 상기 스트림은 방향족물질 추출 단위에서 전처리되고, 이 방향족물질 추출 단위로부터 이의 바닥 스트림은 상기 개환 반응 영역으로 공급되며, 오버헤드 스트림은 상기 증기 분해기 단위로 공급된다.
- [0050] 이러한 방향족물질 추출 단위는 증류 단위 타입, 또는 용매 추출 단위 타입 또는 이의 조합인 것이 바람직하다. 다른 양태에 따르면, 방향족물질 추출 단위는 분자체로 작동된다.
- [0051] 용매 추출 단위의 경우, 이의 오버헤드 스트림은 용매 제거를 위해 세척하고, 이와 같이 회수된 용매는 상기 용매 추출 단위로 회귀되고, 이와 같이 세척된 오버헤드 스트림은 상기 증기 분해기 단위로 공급된다.
- [0052] 바람직한 양태에 따르면, 상기 증류 단위 유래의 바닥 스트림은 상기 공급물이 오버헤드 스트림과 바닥 스트림으로 분리되는, 진공 증류 단위(VDU)에서 전처리되고, 상기 바닥 스트림은 상기 단계 (b)의 수소화분해 영역으로 공급되며, 추가로 상기 오버헤드 스트림은 상기 방향족물질 추출 단위로 공급되는 것을 포함한다.
- [0053] 본 발명의 방법은 추가로 단계 (a)의 상기 증류 단위의 상기 오버헤드 스트림을 분리 구역으로 공급하는 단계를 포함하며, 이 분리 구역에서 상기 오버헤드 스트림은 방향족물질이 풍부한 스트림 및 파라핀이 풍부한 스트림으로 분리되고, 바람직하게는 상기 파라핀이 풍부한 스트림은 상기 증기 분해기 단위로 공급되고, 상기 방향족물질이 풍부한 스트림은 상기 가솔린 수소화분해기(GHC)로 공급된다.
- [0054] 바람직한 양태에 따르면, 본 발명은 추가로 상기 증기 분해기 단위의 반응 산물을 C2-C6 알칸을 함유하는 오버헤드 스트림, C2=, C3= 및 C4=를 함유하는 중간 스트림 및 방향족 탄화수소 화합물, 비-방향족 탄화수소 화합물 및 C9+를 함유하는 바닥 스트림으로 분리하는 단계를 포함하고, 특히 추가로 상기 오버헤드 스트림을 상기 증기 분해기 단위로 회귀시키는 단계를 포함하며, 추가로 상기 바닥 스트림을 파이가스, 및 C9+, 카본블랙 오일(CBO) 및 분해된 증류물(CD)을 함유하는 스트림으로 분리하는 단계를 포함한다. 중간 스트림은 본래 고가 산물을 의미한다. 수소 및 메탄은 주로 중간 스트림에 존재하고, 이 성분들은 중간 스트림으로부터 분리될 수 있으며 다른 목적을 위해 본 발명의 방법에 사용될 수 있다.
- [0055] CBO 및 CD 함유 스트림은 개환 반응 영역 및/또는 단계 (b)의 수소화분해 반응 영역으로 이송될 수 있다.

- [0056] 상기 파이가스는 상기 단계 (c)의 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 이송되는 것이 바람직하다.
- [0057] 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위의 반응 산물 유래의 바닥 스트림은 BTX 풍부 유분 및 중질 유분으로 분리되는 것이 바람직하며, 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위 유래의 오버헤드 스트림은 탈수소화 단위로 이송되는 것이 바람직하다. C3-C4 유분만이 탈수소화 단위로 이송되는 것이 바람직하다.
- [0058] 수소 경제학과 관련하여 앞서 논한 바와 같이, 상기 증기 분해기 단위의 반응 산물로부터 수소를 회수하고, 이와 같이 회수한 수소를 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위 및/또는 상기 개환 반응 영역으로, 및/또는 잔사유 수소화분해 단위로 공급하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 탈수소화 단위로부터 수소를 회수하고, 이와 같이 회수한 수소를 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위 및/또는 상기 개환 반응 영역 및/또는 잔사유 수소화분해 단위로 공급하는 것이 바람직하다.
- [0059] 상기 개환 반응 영역에서 유리한 공정 조건은 온도 100℃ 내지 500℃, 압력 2 내지 10MPa, 이와 함께 방향족 수소화 촉매 상에 공급원료 1,000kg 당 수소 50 내지 300kg이고, 그 결과 수득되는 스트림을 개환 단위로 통과시킬 때에는 200℃ 내지 600℃의 온도, 1 내지 12MPa의 압력 및 이와 함께 개환 촉매 상에 상기 최종 스트림 1,000kg 당 수소 50 내지 200kg이다.
- [0060] 바람직한 양태에 따르면, 본 발명의 방법은 추가로 상기 개환 반응 영역 유래의 고함량 다환방향족물질 스트림을 상기 수소화분해 영역으로 회귀시키는 단계, 더불어 상기 개환 반응 영역 유래의 고함량 단일방향족물질 스트림을 단계 (c)의 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위로 공급하는 단계를 포함한다.
- [0061] 상기 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위에서 유리한 공정 조건은 반응 온도 300 내지 580℃, 바람직하게는 450 내지 580℃, 더욱 바람직하게는 470 내지 550℃, 압력 0.3 내지 5 MPa 게이지, 바람직하게는 0.6 내지 3MPa 게이지 압력, 특히 바람직하게는 1000 내지 2000 kPa 게이지 압력, 가장 바람직하게는 1 내지 2 MPa 게이지 압력, 가장 바람직하게는 1.2 내지 16 MPa 게이지 압력, 중량시공간속도(Weight Hourly Space Velocity: WHSV) 0.1 내지 10h⁻¹, 바람직하게는 0.2 내지 6h⁻¹, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 2h⁻¹이다.
- [0062] 상기 증기 분해기 단위에서 유리한 공정 조건은 반응 온도 약 750 내지 900℃, 체류 시간 50 내지 1000 밀리초 및 상압 내지 175 kPa 게이지에서 선택되는 압력이다.
- [0063] 상기 단계 (b)의 수소화분해 영역에서 유리한 공정 조건은 온도 300 내지 580℃, 압력 300 내지 5000 kPa 게이지 및 중량시공간 속도 0.1 내지 10h⁻¹이고, 바람직하게는 온도 300 내지 450℃, 압력 300 내지 5000 kPa 게이지 및 중량시공간 속도 0.1 내지 10 h⁻¹이며, 더욱 바람직하게는 온도 300 내지 400℃, 압력 600 내지 3000 kPa 게이지 및 중량시공간 속도 0.2 내지 2h⁻¹이다.
- [0064] 단계 (a)의 탄화수소 공급원료는 원유, 등유, 디젤, 상압 가스유(AGO), 가스 응축물, 왁스, 미정제 오염된 나프타, 진공 가스유(VGO), 진공 잔사유, 상압 잔사유, 나프타 및 전처리된 나프타, 또는 이의 조합으로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.
- [0065] 또한, 본 발명은 증기 분해기 단위의 공급원료로서 사용되는, 단단계 개환적 수소화분해된 탄화수소 공급원료의 기체성 경질 유분의 용도에 관한 것이다.
- [0066] 본원에 사용된 "원유"란 용어는 지질계통으로부터 추출된 미정제 형태의 석유를 의미한다. 모든 원유가 본 발명의 공정의 급원 물질로 적합하고, 그 예로는 아라비아 헤비(Arabian Heavy), 아라비아 라이트(Arabian Light), 여타 걸프 원유, 브렌트, 북해 원유, 북아프리카 및 서아프리카 원유, 인도네시아, 중국 원유 및 이의 혼합유, 뿐만 아니라 셰일유, 타르샌드 및 생물계 오일도 포함한다. 이 원유는 API 도(gravity)가 ASTM D287 기준에 따라 측정했을 때 20° API 초과인 통상적인 석유인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 사용된 원유는 API도가 30° API 초과인 경질 원유이다. 가장 바람직하게는 원유는 아라비아 라이트 원유를 함유한다. 아라비아 라이트 원유는 일반적으로 API도가 32 내지 36° API 사이이고, 황 함량이 1.5 내지 4.5wt% 사이이다.
- [0067] 본원에 사용된 "석유화학물질" 또는 "석유화학 산물"이란 용어는 연료로서 사용되지 않는, 원유 유래의 화학 산물을 의미한다. 석유화학 산물은 화학물질 및 중합체를 생산하기 위한 기본 공급원료로서 사용되는 올레핀 및 방향족물질을 포함한다. 고가(high-value) 석유화학물질은 올레핀 및 방향족물질을 포함한다. 일반적인 고가 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌, 사이클로펜타디엔 및 스티렌을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 일반적인 고가 방향족물질로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸 벤젠을 포함

하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

- [0068] 본원에 사용된 "연료"란 용어는 에너지 운반체로서 사용되는 원유 유래의 산물을 의미한다. 잘 알려진 화합물의 집합인 석유화학물질과 달리, 연료는 일반적으로 여러 탄화수소 화합물의 복잡한 혼합물이다. 정유에 의해 일반적으로 생산되는 연료는 가솔린, 제트 연료, 디젤 연료, 중질 연료유 및 석유 코크스를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.
- [0069] 본원에 사용된 "원유 증류 단위에 의해 생산된 가스" 또는 "가스 유분"이란 용어는 원유 증류 공정에서 수득되는, 상온에서 기체성인 유분을 의미한다. 따라서, 원유 증류에 의해 유도된 "가스 유분"은 주로 C1-C4 탄화수소를 함유하고, 추가로 황화수소 및 이산화탄소와 같은 불순물을 함유할 수 있다. 본 명세서에서, 원유 증류에 의해 수득되는 기타 석유 유분은 "나프타", "등유", "가스유" 및 "잔사유"라고 지칭된다. 나프타, 등유, 가스유 및 잔사유란 용어들은 석유 정제 공정 분야에서 일반적으로 인정을 받고 있는 의미인 것이다(Alfke et al.(2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight(2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology). 이와 관련하여, 원유에 함유된 탄화수소 화합물의 복합 혼합물 및 원유 증류 공정에 대한 기술적 한계로 인하여, 여러 원유 증류 유분 사이에 중복 부분이 있을 수 있음을 유념해야 한다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "나프타"란 용어는 비등점이 약 20 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 190℃ 범위인 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 경질 나프타는 비등점이 약 20 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 90℃ 범위인 유분이다. 중질 나프타는 바람직하게는 비등점이 약 80 내지 200℃ 범위이고, 더욱 바람직하게는 약 90 내지 190℃ 범위인 것이다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "등유"란 용어는 비등점이 약 180 내지 270℃ 범위, 더욱 바람직하게는 약 190 내지 260℃ 범위인, 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "가스유"란 용어는 비등점이 약 250 내지 360℃ 범위, 더욱 바람직하게는 약 260 내지 350℃ 범위인 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "잔사유"란 용어는 비등점이 약 340℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 350℃ 초과인, 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다.
- [0070] 본원에 사용된, "정제소 단위"란 용어는 원유를 석유화학물질 및 연료로 변환시키기 위한 석유화학 복합 단지의 구역을 가리킨다. 이와 관련하여, 올레핀 합성 단위, 예컨대 증기 분해기도 "정제소 단위"를 나타내는 것으로 생각되어야 한다는 것을 유념해야 한다. 본 명세서에서, 정제소 단위에 의해 생산되거나 정제소 단위 조작에 의해 생산된 여러 탄화수소 스트림들은 정제소 단위-유래 가스, 정제소 단위 유래 경질 증류물, 정제소 단위 유래 중간 증류물 및 정제소 단위 유래 중질 증류물로서 지칭되고 있다. "정제소 단위 유래 가스"란 용어는 정제소 단위에서 생산된, 상온에서 기체성인 산물의 유분을 가리킨다. 따라서, 정제소 단위 유래 가스 스트림은 LPG 및 메탄과 같은 기체성 화합물을 함유할 수 있다. 정제소 단위 유래 가스 스트림에 함유된 기타 성분들은 수소 및 황화수소일 수 있다. 경질 증류물, 중간 증류물 및 중질 증류물이란 용어는 석유 정제 공정 분야에서 일반적으로 인정을 받고 있는 의미로서 본원에 사용되고 있다: 상기 인용된 문헌 Speight, J.G.(2005) 참조. 이와 관련하여, 정제소 단위 조작에 의해 생산된 산물 스트림에 함유된 탄화수소 화합물의 복합 혼합물 및 여러 유분들을 분리하는데 사용된 증류 공정에 대한 기술적 한계로 인하여, 여러 증류 유분 사이에는 중복 부분이 있을 수 있음을 유념해야 한다. 바람직하게는, 정제소 단위 유래 경질 증류물은 정제소 단위 공정에서 수득된, 비등점이 약 20 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 190℃ 범위인 탄화수소 증류물이다. "경질 증류물"은 하나의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 종종 비교적 풍부하다. 바람직하게는, 정제소 단위 유래 중간 증류물은 정제소 단위 공정에서 수득되는, 비등점이 약 180 내지 360℃, 더욱 바람직하게는 약 190 내지 350℃ 범위인 탄화수소 증류물이다. "중간 증류물"은 2개의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 비교적 풍부하다. 정제소 단위 유래 중질 증류물은 정제소 단위 공정에서 수득되는, 비등점이 약 340℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 350℃ 초과인 탄화수소 증류물인 것이 바람직하다. "중질 증류물"은 축합된 방향족 고리를 가진 탄화수소가 비교적 풍부하다.
- [0071] "방향족 탄화수소" 또는 "방향족물질"이란 용어는 당업계에 매우 잘 알려져 있다. 따라서, "방향족 탄화수소"란 용어는 안정성이 가상의 국제화된 구조(예, 케쿨레(Kekule) 구조)보다 훨씬 큰(탈국재화로 인해) 주기적 공역 탄화수소를 의미한다. 주어진 탄화수소의 방향족성을 측정하는 가장 일반적인 방법은 1H NMR 스펙트럼에서 디아트로픽시티(diatropicity)의 관찰, 예컨대 벤젠 고리 양성자들에 대한 7.2 내지 7.3ppm 범위에서의 화학적 이동의 존재이다.
- [0072] "나프텐계 탄화수소" 또는 "나프텐" 또는 "사이클로알칸"이란 용어들은 자체 확립된 의미로 본원에 사용되며, 따라서 분자의 화학 구조 내에 하나 이상의 탄소 원자 고리를 보유하는 알칸 종류를 의미한다.

- [0073] "올레핀"이란 용어는 이미 확립된 의미로서 본원에 사용된다. 따라서, 올레핀은 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 함유하는 불포화 탄화수소 화합물을 의미한다. 바람직하게는, "올레핀"이란 용어는 2개 이상의 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌 및 사이클로펜타디엔을 함유하는 혼합물을 의미한다.
- [0074] 본원에 사용된 "LPG"란 용어는 "액화 석유 가스"라는 용어의 잘 알려진 약어이다. LPG는 일반적으로 C2-C4 탄화수소의 블렌드, 즉 C2, C3 및 C4 탄화수소의 혼합물로 이루어진다.
- [0075] 본원에 사용된 "BTX"란 용어는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물을 의미한다.
- [0076] 본원에 사용된 "C# 탄화수소"(여기서, "#"는 양의 정수이다)는 탄소원자 #개를 가진 모든 탄화수소를 나타내는 것이다. 또한, "C#+ 탄화수소"란 용어는 탄소 원자가 #개 이상인 모든 탄화수소 분자를 나타내는 것이다. 따라서, "C5+ 탄화수소"란 용어는 탄소 원자가 5개 이상인 탄화수소의 혼합물을 나타내는 것이다. 이에 따라 "C5+ 알칸"이란 용어는 탄소 원자가 5개 이상인 알칸을 의미한다.
- [0077] 본원에 사용된, "미가공 증류 단위(crude distillation unit) 또는 원유 증류 단위(crude oil distillation unit)"란 용어는 원유를 분별 증류에 의해 유분으로 분리하는데 사용되는 분별 컬럼을 가리킨다(상기 인용된 Alfke et al.(2007) 참조). 원유는 고비등 성분들(상압 잔사유 또는 "잔사유")로부터 경질 유분과 가스유를 분리하기 위해 상압 증류 단위에서 가공처리된다. 잔사유의 추가 분별을 위해 잔사유를 진공 증류 단위로 통과시킬 필요는 없고, 잔사유를 단일 유분으로서 가공처리하는 것이 가능하다. 하지만, 비교적 중질 원유 공급물인 경우에는 잔사유를 진공 증류 단위로 추가 분별하여 잔사유를 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분으로 추가 분리하는 것이 유익할 수 있다. 진공 증류가 사용되는 경우에, 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분은 별개로 후속 정제소 단위에서 가공처리될 수 있다. 예를 들어, 진공 잔사유 유분은 추가 가공처리 전에 용매 탈아스팔트화로 특수 처리될 수 있다.
- [0078] 본원에 사용된, "수소화분해기 단위" 또는 "수소화분해기"란 용어는 수소화분해 공정, 즉 수소의 상승된 부분압의 존재에 의해 보조되는 촉매적 분해 공정이 수행되는 정제소 단위를 가리킨다(예컨대, Alfke et al.(2007) 상기 인용문 참조). 이 공정의 산물은 포화 탄화수소이고, 온도, 압력 및 공간 속도와 촉매 활성과 같은 반응 조건에 따라 BTX를 포함하는 방향족 탄화수소이다. 수소화분해에 사용되는 공정 조건은 일반적으로 200 내지 600 °C의 공정 온도, 0.2 내지 20 MPa의 승압, 0.1 내지 10 h⁻¹ 사이의 공간 속도를 포함한다.
- [0079] 수소화분해 반응은 분해 및 이성체화를 제공하고 공급물에 포함된 탄화수소 화합물 중의 탄소-탄소 결합을 파괴 및/또는 재배열하는 산 기능, 및 수소화 기능을 필요로 하는 이작용기성 기전을 통해 진행된다. 수소화분해 공정에 사용된 많은 촉매들은 다양한 전이 금속 또는 금속 설파이드를 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 마그네시아 및 제올라이트와 같은 고체 지지체와 합성하여 제조한다.
- [0080] 본원에 사용된, "가솔린 수소화분해 단위" 또는 "GHC"란 용어는 방향족 탄화수소 화합물, 예컨대 정제소 단위 유래 경질 증류물, 예를 들어, 개질기 가솔린, FCC 가솔린 및 열분해 가솔린(파이가스) (이에 국한되지 않는다)이 비교적 풍부한 복합 탄화수소 공급물을 LPG 및 BTX로 변환시키는데 적합한 수소화분해 공정을 수행하는 정제소 단위를 의미하며, 상기 공정은 GHC 공급류에 함유된 방향족물질의 하나의 방향족 고리를 그대로 유지하지만, 상기 방향족 고리로부터 대부분의 촉매를 제거하기에 최적화된 공정이다. 따라서, 가솔린 수소화분해에 의해 생산된 주요 산물은 BTX이고, 이 공정은 화학물질급의 BTX를 제공하도록 최적화될 수 있다. 바람직하게는, 가솔린 수소화분해로 처리되는 탄화수소 공급물은 정제소 단위 유래의 경질 증류물을 함유하는 것이다. 더욱 바람직하게는, 가솔린 수소화분해로 처리되는 탄화수소 공급물은 방향족 고리가 하나보다 많은 탄화수소를 1wt% 넘게 함유하지 않는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 가솔린 수소화분해 조건은 300 내지 580°C, 더욱 바람직하게는 450 내지 580°C, 특히 더 바람직하게는 470 내지 550°C의 온도를 포함한다. 더 낮은 온도는 방향족 고리의 수소화가 유리해지기 때문에 피해야 한다. 하지만, 촉매가 주석, 납 또는 비스무스와 같은 촉매의 수소화 활성을 감소시키는 추가 원소를 함유하는 경우에는 더 낮은 온도를 가솔린 수소화분해를 위해 선택할 수 있다; 예컨대 WO 02/44306 A1 및 WO 2007/055488 참조. 반응 온도가 너무 높은 경우에는 LPG(특히 프로판과 부탄)의 수율이 감소하고 메탄의 수율이 증가한다. 촉매 활성은 촉매의 수명 동안 감소할 수 있으므로, 수소화분해 변환율을 유지하기 위해서는 촉매의 수명 동안 반응기 온도를 서서히 증가시키는 것이 유익하다. 이것은 작동 순환의 개시 시에 최적 온도가 수소화분해 온도 범위 중 하위 온도라는 것을 의미한다. 최적 반응기 온도는 촉매가 불활성화될 때 상승할 것이므로, 순환 말기(촉매가 교체되거나 재생되기 직전)에 온도는 수소화분해 온도 범위의 상위 온도이도록 선택하는 것이 바람직하다.
- [0081] 탄화수소 공급류의 가솔린 수소화분해는 0.3 내지 5 MPa 게이지, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 3 MPa 게이지, 특

히 바람직하게는 1 내지 2 MPa 게이지, 가장 바람직하게는 1.2 내지 1.6 MPa 게이지 압력에서 수행되는 것이 바람직하다. 반응기 압력을 증가시키면, C5+ 비방향족물질의 변환이 증가할 수 있지만, 또한 이것은 메탄의 수율 및 LPG 종류로 분해될 수 있는 사이클로hexan 종류로 방향족 고리의 수소화도 증가시킨다. 이것은 압력이 증가할 때 방향족 수율을 감소시키며, 몇몇 사이클로hexan 및 이의 이성질체 메틸사이클로펜탄은 완전히 수소화분해되지 않기 때문에, 최종 벤젠의 순도에 있어서 최적인 압력은 1.2 내지 1.6MPa이다.

[0082] 바람직하게는, 탄화수소 공급류의 가솔린 수소화분해는 중량시공간속도(WHSV) 0.1 내지 10 h⁻¹, 더욱 바람직하게는 중량시공간속도(WHSV) 0.2 내지 6 h⁻¹, 가장 바람직하게는 중량시공간속도(WHSV) 0.4 내지 2 h⁻¹에서 수행되는 것이 좋다. 공간 속도가 너무 높으면, BTX 공비등성 파라핀 성분들이 모두 수소화분해되지 않는다는 것, 반응기 산물의 단순 증류에 의해 BTX 사양을 달성하는 것이 불가능할 것이다. 공간 속도가 너무 낮은 경우에는 메탄의 수율이 프로판 및 부탄 대신으로 상승한다. 최적의 중량시공간속도를 선택하면, 놀랍게도 액체를 재순환할 필요 없이 벤젠 공비등계(co-boiler)의 충분히 완전한 반응이 달성되어 BTX를 사양(on spec)대로 생산한다는 것을 발견했다.

[0083] 따라서, 바람직한 가솔린 수소화분해 조건은 온도 450 내지 580℃, 압력 0.3 내지 5 MPa 게이지 및 중량시공간속도 0.1 내지 10h⁻¹를 포함한다. 더욱 바람직한 가솔린 수소화분해 조건은 온도 470 내지 550℃, 압력 0.6 내지 3MPa 게이지 및 중량시공간속도(WHSV) 0.2 내지 6 h⁻¹을 포함한다. 특히 바람직한 가솔린 수소화분해 조건은 온도 470 내지 550℃, 압력 1 내지 2MPa 게이지 및 중량시공간속도(WHSV) 0.4 내지 2 h⁻¹을 포함한다.

[0084] "방향족 개환(ring opening) 단위"는 방향족 개환 공정이 수행되는 정제소 단위를 의미한다. 방향족 개환은 비등점이 등유 및 가스유 비등점 범위인 방향족 탄화수소가 비교적 풍부한 공급물을 변환시켜 LPG 및 공정 조건에 따라 경질 증류물(ARO-유래 가솔린)을 생산하기에 특히 적합한 특정한 수소화분해 공정이다. 이러한 방향족 개환 공정(ARO 공정)은 예컨대 US 3,256,176 및 US 4,789,457에 기술되어 있다. 이러한 공정들은 단일 고정층 촉매 반응기 또는 이러한 반응기 2개가 연속되어 미변환된 물질로부터 원하는 산물을 분리하는 하나 이상의 분별 단위와 함께 구성될 수 있고, 또한 미변환된 물질을 하나의 반응기로 또는 두 반응기 모두로 재순환시키는 능력을 포함할 수도 있다. 반응기들은 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 온도에서 3 내지 35 MPa, 바람직하게는 5 내지 20 MPa의 압력 하에, 5 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 작동할 수 있고, 상기 수소는 수소화-탈수소화 및 개환 모두에 활성인 이중 작용기성 촉매의 존재 하에, 탄화수소 공급원료와 병류식으로 흐르거나 또는 탄화수소 공급원료 흐름 방향에 대해 향류식으로 흐를 수 있고, 여기서 상기 방향족 고리 포화 및 개환이 수행될 수 있다. 이러한 공정에 사용되는 촉매는 Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W 및 V로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카 및 제올라이트와 같은 산성 고체 위에 담지된 금속 형태 또는 금속 설파이드 형태로 함유한다. 이러한 관점에서, 유의해야 할 점은 본원에 사용된 "위에 담지된"이란 용어가 촉매적 지지체와 하나 이상의 원소를 조합시킨 촉매를 제공하는 임의의 통상적인 방식을 포함한다는 것이다. 추가 방향족 개환 공정(ARO 공정)은 US 7,513,988에 기술되어 있다. 따라서, ARO 공정은 5 내지 30wt%, 바람직하게는 10 내지 30wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 방향족 수소화 촉매의 존재 하에 100 내지 500℃, 바람직하게는 200 내지 500℃, 더욱 바람직하게는 300 내지 500℃의 온도, 2 내지 10 MPa의 압력에서의 방향족 고리 포화 및 5 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 개환 촉매의 존재 하에 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 온도, 1 내지 12 MPa의 압력에서의 개환을 함유할 수 있고, 여기서 상기 방향족 고리 포화 및 개환은 하나의 반응기에서 또는 2개의 연속 반응기에서 수행될 수 있다. 방향족 수소화 촉매는 통상적인 수소화/수소화처리 촉매, 예컨대 내화성 지지체, 일반적으로 알루미늄 상에 Ni, W 및 Mo의 혼합물을 함유하는 촉매일 수 있다. 개환 촉매는 전이 금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 함유한다. 바람직하게는, 이 촉매는 산성 고체, 예컨대 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카 및 제올라이트 위에 담지된 금속 또는 금속 설파이드 형태의 Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W 및 V로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 함유한다. 촉매 조성물, 작동 온도, 작동 공간 속도 및/또는 수소 부분압을 단독으로 또는 조합적으로 조정함으로써, 공정은 모든 고리의 완전 포화 및 후속 절단 쪽으로 진행하거나 또는 하나의 방향족 고리는 불포화 상태로 유지하면서, 이어서 하나의 고리 외에 모든 고리를 절단(개환)하는 쪽으로 진행할 수 있다. 후자의 경우, ARO 공정은 방향족 고리가 하나인 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물("ARO 가솔린")을 생산한다.

[0085] 본원에 사용된, "잔사유 업그레이드 단위"란 용어는 잔사유 업그레이드 공정, 즉 잔사유 및/또는 정제소 단위

유래 중질 증류물에 함유된 탄화수소를 저비등점 탄화수소로 붕괴시키는 공정에 적합한 정제소 단위를 가리킨다; Alfke et al.(2007) 상기 인용문 참조. 상업적으로 이용가능한 기술로는 딜레이드 코커(delayed coker), 유체 코커(fluid coker), 잔사유 FCC, 플렉시코커(Flexicoker), 비스브레이커(visbreaker) 또는 촉매적 하이드로비스브레이커(catalytic hydrovisbreaker)를 포함한다. 바람직하게는, 잔사유 업그레이드 단위는 코킹 단위 또는 잔사유 수소화분해기일 수 있다. "코킹 단위"는 잔사유를 LPG, 경질 증류물, 중간 증류물, 중질 증류물 및 석유 코커스로 변환시키는 정유 가공처리 단위이다. 이 공정은 잔사유 공급물 중의 장쇄 탄화수소 분자를 더 짧은 사슬 분자로 열분해시킨다.

[0086]

"잔사유 수소화분해기"는 잔사유를 LPG, 경질 증류물, 중간 증류물 및 중질 증류물로 변환시키는 공정인 잔사유 수소화분해 공정에 적합한 정유 가공처리 단위이다. 잔사유 수소화분해 공정은 당업계에 잘 알려져 있다; 예컨대 Alfke et al.(2007) 상기 인용문 참조. 따라서, 고정 층(살수 층) 반응기 타입, 에블레이티드 층 반응기 타입 및 슬러리(탑재식 흐름) 반응기 타입인 3가지 기본 반응기 타입이 상업적 수소화분해에 이용된다. 고정층 잔사유 수소화분해 공정은 잘 확립되어 있고 추가 가공처리되어 올레핀 및 방향족물질을 생산할 수 있는 경질 및 중간 증류물을 생산하기 위해서는, 상압 잔사유 및 진공 잔사유와 같은 오염된 스트림을 가공처리할 수 있다. 고정층 잔사유 수소화분해 공정에 사용된 촉매는 공통적으로 Co, Mo 및 Ni로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 내화성 지지체, 일반적으로 알루미늄나 위에 함유한다. 고도로 오염된 공급물의 경우, 고정층 잔사유 수소화분해 공정 중의 촉매는 또한 특정한 정도(extend)(이동 층)까지 보충될 수도 있다. 이 공정 조건은 일반적으로 350 내지 450°C의 온도와, 2 내지 20MPa 게이지의 압력을 함유한다. 에블레이티드 층 잔사유 수소화분해 공정도 역시 잘 확립되어 있고, 특히 고도로 오염된 공급물을 가공처리할 수 있도록 촉매가 연속해서 교체되는 것을 특징으로 한다. 에블레이티드 층 잔사유 수소화분해 공정에 사용되는 촉매는 일반적으로 내화성 지지체, 일반적으로 알루미늄나 위에 담지된 Co, Mo 및 Ni로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 함유한다. 사용된 촉매의 작은 입자 크기는 촉매 활성을 효과적으로 증가시킨다(고정 층 이용분야에 적합한 형태의 유사 포블레이션들 참조). 이러한 두 요인들은 고정층 수소화분해 단위에 비해, 에블레이티드 수소화분해 공정이 경질 산물의 훨씬 높은 수율 및 수소 첨가의 더 높은 수준을 달성할 수 있도록 한다. 공정 조건은 일반적으로 350 내지 450°C의 온도와 5 내지 25MPa 게이지의 압력을 함유한다. 슬러리 잔사유 수소화분해 공정은 고도로 오염된 잔사유 공급물로부터 증류성 산물의 높은 수율을 달성하기 위한 열분해 및 촉매적 수소화의 조합을 나타낸다. 1차 액체 단계에서, 열분해 반응 및 수소화분해 반응은 온도 400 내지 500°C, 압력 15 내지 25MPa 게이지를 포함하는 공정 조건 하에, 유동층에서 동시에 일어난다. 잔사유, 수소 및 촉매가 반응기 바닥에서 도입되고, 유동층이 형성되며, 그 높이는 유속 및 원하는 변환에 따라 달라진다. 이러한 공정들에서, 촉매는 작동 순환을 통해 일정한 변환 수준을 달성하기 위해 연속해서 교체된다. 촉매는 반응기 내에서 동일계내 생성된 미담지된 금속 슬라이드일 수 있다. 사실상, 에블레이티드 층 반응기 및 슬러리상 반응기와 관련된 추가 비용들은 오로지 진공 가스유와 같이 고도 오염된 중질 스트림의 높은 변환이 필요한 경우에만 정당성을 갖는다. 이러한 상황 하에, 매우 큰 분자의 제한된 변환 및 촉매 불활성화와 관련된 곤란성은 고정층 공정을 상대적으로 어렵게 만든다. 따라서, 에블레이티드 층 및 슬러리 반응기 타입은 고정층 수소화분해에 비해 경질 증류물 및 중간 증류물의 수율을 향상시킴으로 인해 더 바람직하다. 본원에 사용된, "잔사유 업그레이드 액체 유출물"이란 용어는 잔사유 업그레이드에 의해 생성된 중질 증류물 및 메탄 및 LPG와 같은 기체성 산물을 제외한 잔사유 업그레이드에 의해 생성된 산물을 가리킨다. 잔사유 업그레이드에 의해 생성된 중질 증류물은 소멸될 때까지 잔사유 업그레이드 단위로 재순환되는 것이 바람직하다. 하지만, 비교적 소량의 피치(pitch) 스트림을 정화해야 할 필요가 있을 수 있다. 탄소 효율의 관점에서, 잔사유 수소화분해기는 코킹(coking) 단위보다 바람직한데, 그 이유는 이 코킹 단위가 고가의 석유화학 산물로 업그레이드될 수 없는 상당량의 석유 코크스를 생산하기 때문이다. 통합 공정의 수소 평형의 관점에서는 잔사유 수소화분해기보다 코킹 단위를 선택하는 것이 바람직할 수 있는데, 그 이유는 잔사유 수소화분해기가 상당량의 수소를 소비하기 때문이다. 또한, 자본 비용 및/또는 가동비의 관점에서서는 잔사유 수소화분해기보다 코킹 단위를 선택하는 것이 유리할 수 있다.

[0087]

본원에 사용된 바와 같이, "탈방향족화 단위"란 용어는 혼합된 탄화수소 공급물로부터 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 분리하기 위한 정제소 단위를 가리킨다. 이러한 탈방향족화 공정은 문헌[Folkins(2000) Benzene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]에 기술되어 있다. 따라서, 혼합된 탄화수소 스트림을 방향족물질이 농축된 제1 스트림과 파라핀 및 나프텐이 농축된 제2 스트림으로 분리하는 공정들이 존재한다. 방향족 및 지방족 탄화수소의 혼합물로부터 방향족 탄화수소를 분리하는데 바람직한 방법은 용매 추출이다(예컨대, WO 2012135111 A2 참조). 방향족 용매 추출에 사용된 바람직한 용매는 상업적 방향족물질 추출 공정에 통용되는 용매인 설펴란, 테트라에틸렌 글리콜 및 N-메틸피롤리돈이다. 이 종들은 종종 다른 용매 또는 다른 화학물질(때로, 공용매라 불림), 예컨대 물 및/또는 알코올과 함께 사용된다. 비-질소 함유 용매, 예컨대 설펴

란이 특히 바람직하다. 상업적으로 적용되는 탈방향족화 공정은 비등점 범위가 250℃, 바람직하게는 200℃를 초과하는 탄화수소 혼합물의 탈방향족화에는 덜 바람직한데, 그 이유는 이러한 용매 추출에 사용된 용매의 비등점이 추출되어야 하는 방향족 화합물의 비등점보다 낮아야 하기 때문이다. 중질 방향족물질의 용매 추출은 당업계에 기술되어 있다(예컨대, US 5,880,325 참조). 대안적으로, 용매 추출 외에 기타 공지된 방법, 예컨대 분자체 분리 또는 비등점을 기반으로 한 분리가 탈방향족화 공정에서 중질 방향족물질을 분리하는데 적용될 수 있다.

[0088] 혼합 탄화수소 스트림을 주로 파라핀을 함유하는 스트림과 주로 방향족물질 및 나프텐을 함유하는 제2 스트림으로 분리하는 공정은 용매 추출 컬럼, 스트리퍼(stripper) 컬럼 및 추출물 컬럼인 3개의 주요 탄화수소 가공처리 컬럼을 함유하는 용매 추출 단위에서 상기 혼합 탄화수소 스트림을 가공처리하는 단계를 포함한다. 방향족물질의 추출에 선택적인 통상적인 용매들은 경질 나프텐 중을 용해시키고 이보다 적은 정도로 경질 파라핀 중을 용해시키는데 선택적이어서, 용매 추출 컬럼의 기저(base)에서 배출되는 스트림은 용해된 방향족, 나프텐 및 경질 파라핀 중과 함께 용매를 함유한다. 용매 추출 컬럼의 상단(top)에서 배출되는 스트림(종종 라피네이트 스트림이라 지칭됨)은 비교적 불용성(선택한 용매 대비)인 파라핀 중을 함유한다. 용매 추출 컬럼의 기저에서 배출되는 스트림은 그 다음 증류 컬럼에서 증발적 스트리핑(evaporative stripping)으로 처리되고, 여기서 중들은 용매의 존재 하에 상대적 휘발성에 기초하여 분리된다. 용매의 존재 하에, 경질 파라핀 중은 나프텐 중 및 특히 동일한 탄소 원자 수의 방향족 중보다 상대적 휘발성이 더 높고, 이에 따라 경질 파라핀 중의 대부분은 증발적 스트리핑 컬럼 유래의 오버헤드 스트림에 농축될 수 있다. 이 스트림은 용매 추출 컬럼 유래의 라피네이트 스트림과 조합되거나 또는 별도의 경질 탄화수소 스트림으로서 수집될 수 있다. 비교적 낮은 휘발성으로 인해, 나프텐 중 및 특히 방향족 중들의 대부분은 이 컬럼의 기저에서 배출되는 혼합된 용매 및 용해된 탄화수소 스트림에 유지된다. 추출 단위의 최종 탄화수소 가공처리 컬럼에서 용매는 용해된 탄화수소 중으로부터 증류에 의해 분리된다. 이 단계에서, 비등점이 비교적 높은 용매는 컬럼으로부터 기저 스트림으로서 회수되지만, 주로 방향족 및 나프텐 중을 함유하는 용해된 탄화수소는 컬럼 상단에서 배출되는 증기 스트림으로서 회수된다. 이 후자의 스트림은 종종 추출물이라 지칭된다.

[0089] 본원에 사용된, "역 이성체화 단위"란 용어는 나프타 및/또는 정제소 단위 유래의 경질 증류물에 함유된 이소파라핀을 노르말 파라핀으로 변환시키기 위해 작동되는 정제소 단위를 가리킨다. 이러한 역 이성체화 공정은 가솔린 연료의 옥탄 등급을 증가시키기 위한 더욱 통상적인 이성체화 공정과 밀접한 관련이 있고, 특히 EP 2 243 814 A1에 기술되어 있다. 역 이성체화 단위로 흐르는 공급류는 탈방향족화에 의해 방향족물질 및 나프텐을 제거함으로써(또는) 방향족물질 및 나프텐을 개환 공정을 사용하여 파라핀으로 변환시킴으로써, 파라핀, 바람직하게는 이소파라핀이 비교적 풍부하다. 역 이성체화 단위에서 고도 파라핀계 나프타를 처리하는 효과는, 이소파라핀을 노르말 파라핀으로 변환시킴에 의해 증기 분해 공정 중의 에틸렌의 수율은 증가하는 한편 메탄, C4 탄화수소 및 열분해 가솔린의 수율은 감소한다. 역 이성체화의 공정조건은 바람직하게는 온도 50 내지 350℃, 바람직하게는 150 내지 250℃, 압력 0.1 내지 10 MPa 게이지, 바람직하게는 0.5 내지 4 MPa 게이지 및 액체 시공간속도 0.2 내지 15부피의 역 이성체화성 탄화수소 공급물/시간/촉매 부피, 바람직하게는 0.5 내지 5 hr⁻¹를 포함한다. 파라핀-풍부 탄화수소 스트림의 이성체화에 적합한 것으로 당업계에 알려진 임의의 촉매는 역 이성체화 촉매로서 사용될 수 있다. 역 이성체화 촉매는 제올라이트 및/또는 내화성 지지체, 예컨대 알루미늄아 위에 담지된 10족 원소를 함유하는 것이 바람직하다.

[0090] 본 발명의 공정은 하류 정제소 공정들, 예컨대 촉매적 개질 또는 유체 촉매적 분해에서 촉매 불활성화를 방지하기 위해 특정 원유 유분으로부터 황의 제거를 필요로 할 수 있다. 이러한 수소화탈황 공정은 "HDS 단위" 또는 "수소화처리"에서 수행된다(예컨대, Alfke(2007), 상기 인용문 참조). 일반적으로, 수소화탈황 반응은 고정층 반응기에서 200 내지 425℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 승온과 1 내지 20 MPa 게이지, 바람직하게는 1 내지 13 MPa 게이지의 승압에서, 알루미늄아 위에 담지된 조촉매와 함께 또는 조촉매 없이 Ni, Mo, Co, W 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소를 함유하는 촉매의 존재 하에 이루어지며, 이때 촉매는 설파이드 형태이다.

[0091] 추가 양태에 따르면, 본 방법은 추가로 벤젠 및 연료 가스를 함유하는 수소첨가탈알킬화(hydrodealkylation) 산물 스트림을 생산하기에 적합한 조건 하에 BTX(또는 생성된 이 BTX의 톨루엔 및 자일렌 유분만)를 수소와 접촉시키는 수소첨가탈알킬화 단계를 포함한다.

[0092] BTX로부터 벤젠을 생산하는 공정 단계는 수소화분해 산물 스트림에 함유된 벤젠을 수소첨가탈알킬화 전에 톨루엔 및 자일렌으로부터 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 이 분리 단계의 장점은 수소첨가탈알킬화 반응기의 용량이 증가한다는 점이다. 벤젠은 통상적인 증류에 의해 BTX 스트림으로부터 분리될 수 있다.

- [0093] C6-C9 방향족 탄화수소를 함유하는 탄화수소 혼합물의 수소첨가탈알킬화 공정은 당업계에 잘 알려져 있고, 가열식 수소첨가탈알킬화 및 촉매적 수소첨가탈알킬화를 포함한다(예컨대, WO 2010/102712 A2 참조). 촉매적 수소첨가탈알킬화가 바람직한데, 그 이유는 이 수소첨가탈알킬화 공정이 일반적으로 가열식 수소첨가탈알킬화보다 벤젠에 대한 선택성이 더 높기 때문이다. 촉매적 수소첨가탈알킬화가 이용되는 것이 바람직하며, 이때 수소첨가탈알킬화 촉매는 담지된 산화크롬 촉매, 담지된 산화몰리브덴 촉매, 실리카 또는 알루미늄이나 상의 백금 및 실리카 또는 알루미늄이나 상의 산화백금으로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.
- [0094] 본원에서 "수소첨가탈알킬화 조건"이라고 기술되기도 하는, 수소첨가탈알킬화에 유용한 공정 조건은 당업자라면 쉽게 결정할 수 있다. 가열식 수소첨가탈알킬화에 사용되는 공정 조건은 예컨대 DE 1668719 A1에 기술되어 있고, 600 내지 800°C의 온도, 3 내지 10 MPa 게이지의 압력 및 15 내지 45초의 반응 시간을 포함한다. 바람직한 촉매적 수소첨가탈알킬화에 사용되는 공정 조건은 WO 2010/102712 A2에 기술되어 있고, 500 내지 650°C의 온도, 3.5 내지 8 MPa 게이지, 바람직하게는 3.5 내지 7 MPa 게이지의 압력 및 0.5 내지 2 h⁻¹의 중량공간속도를 포함한다. 수소첨가탈알킬화 산물 스트림은 일반적으로 냉각 및 증류의 조합에 의해 액체 스트림(벤젠 및 기타 방향족 중 함유) 및 기체 스트림(수소, H₂S, 메탄 및 기타 저비등점 탄화수소 함유)으로 분리된다. 액체 스트림은 다시 증류에 의해 벤젠 스트림, C7 내지 C9 방향족 스트림 및 경우에 따라 방향족이 비교적 풍부한 중간-중류물 스트림으로 분리될 수 있다. C7 내지 C9 방향족 스트림은 총 변환율 및 벤젠 수율을 증가시키기 위해 재순환물로서 반응기 구역으로 재공급될 수 있다. 다환방향족(polyaromatic) 중, 예컨대 비페닐을 함유하는 방향족 스트림은 반응기로 재순환되지 않고 별도의 산물 스트림으로서 배출되어, 중간-중류물("수소첨가탈알킬화에 의해 생산된 중간-중류물")로서 통합 공정으로 재순환되는 것이 바람직하다. 유의적인 양의 수소를 함유하는 기체 스트림은 재순환 기체 압축기를 통해 수소첨가탈알킬화 단위로 재순환하거나 또는 공급물로서 수소를 이용하는 임의의 다른 정제 기구로 이송될 수 있다. 재순환 기체 정화는 반응기 공급물에 존재하는 메탄 및 H₂S의 농도를 조절하기 위해 사용할 수 있다.
- [0095] 본원에 사용된, "기체 분리 단위"란 용어는 원유 증류 단위에 의해 생산된 기체 및/또는 정제 단위 유래의 기체에 함유된 여러 화합물들을 분리하는 정제 단위에 관한 것이다. 기체 분리 단위에서 별개의 스트림으로 분리될 수 있는 화합물은 에탄, 프로판, 부탄, 수소 및 주로 메탄을 함유하는 연료 가스를 함유한다. 이러한 기체들을 분리하는데 적합한 방법은 임의의 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 따라서, 기체들은 다수의 압축 단계들로 처리될 수 있고, 이 압축 단계들 사이에서 CO₂ 및 H₂S와 같은 산(acid) 기체들이 제거될 수 있다. 다음 단계로, 생산된 기체는 대략 기체 상에 수소만이 남아 있도록 다수의 냉각 시스템의 단계들에서 부분 응축될 수 있다. 여러 탄화수소 화합물들은 이어서 증류에 의해 분리될 수 있다.
- [0096] 알칸을 올레핀으로 변환시키는 방법은 "증기 분해(steam cracking)" 또는 "열분해(pyrolysis)"를 수반한다. 본원에 사용된, "증기 분해"란 용어는 포화 탄화수소가 더 작은, 종종 불포화형인 탄화수소, 예컨대 에틸렌 및 프로필렌으로 붕괴되는 석유화학 공정과 관련이 있다. 증기 분해에서, 기체성 탄화수소 공급물, 예컨대 에탄, 프로판 및 부탄, 또는 이의 혼합물(기체 분해) 또는 액체 탄화수소 공급물, 예컨대 나프타 또는 가스유(액체 분해)는 증기에 의해 희석되고 산소의 존재 없이 노에서 순간 가열된다. 일반적으로, 반응 온도는 750 내지 900 °C이지만, 이 반응은 오로지 아주 순간적으로, 보통 50 내지 1000 밀리초의 체류 시간 동안 일어나게 한다. 압력은 대기압 내지 175 kPa 게이지 이하의 압력 중에서 선택되는 비교적 낮은 공정 압력인 것이 바람직하다. 탄화수소 화합물인 에탄, 프로판 및 부탄은 최적 조건에서 분해되도록 하기 위해, 적절한 특수 노에서 별개로 분해되는 것이 바람직하다. 분해 온도에 도달한 후, 기체는 급냉(quench) 오일을 사용하여 급냉시켜, 전달관 열교환기 내 또는 급냉 헤더(header) 내부에서의 반응을 정지시킨다. 증기 분해는 탄소의 한 형태인 코크스가 반응기 벽에 천천히 침착되게 한다. 탈코크스화는 노를 공정에서 분리해야만 하고, 그 다음 노의 코일을 통해 증기 또는 증기/공기 혼합물의 흐름을 통과시켜야 한다. 이것은 딱딱한 고체 탄소 층을 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환시킨다. 이 반응이 끝나면, 노를 다시 가동시킨다. 증기 분해에 의해 생산된 산물은 공급물의 조성, 탄화수소 대 증기 비 및 분해 온도 및 노 체류 시간에 따라 달라진다. 에탄, 프로판, 부탄 또는 경질 나프타와 같은 경질 탄화수소 공급물은 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔을 비롯한 경질 중합체급 올레핀이 풍부한 산물 스트림을 제공한다. 또한, 중질 탄화수소(전범위 및 중질 나프타 및 가스유 분획)는 방향족 탄화수소가 풍부한 산물을 제공한다.
- [0097] 증기 분해에 의해 생산된 여러 탄화수소 화합물을 분리하기 위해서, 분해된 기체는 분별 단위로 처리한다. 이러한 분별 단위는 당업계에 잘 알려져 있고, 소위 가솔린 분별기를 함유할 수 있어, 여기서 중질-중류물("카본블랙 오일") 및 중간-중류물("분해된 중류물")이 경질 중류물과 기체로부터 분리된다. 이어서, 선택적인 급냉 탭

에서는 증기 분해에 의해 생산된 경질 증류물("열분해 가솔린" 또는 "파이가스(pygas)")의 대부분을 경질 증류물의 응축에 의해 기체와 분리할 수 있다. 이어서, 기체는 여러 압축 단계들로 처리될 수 있고, 여기서 나머지 경질 증류물이 압축 단계 사이에서 기체로부터 분리될 수 있다. 또한, 압축 단계 사이마다 산 기체(CO₂ 및 H₂S)가 제거될 수도 있다. 다음 단계로, 열분해에 의해 생산된 기체는 일련의 냉각 시스템의 단계들 상에서 대략 기체 상에 수소만이 남아 있을 때까지 부분 응축될 수 있다. 여러 탄화수소 화합물들은 이어서 단순 증류에 의해 분리될 수 있고, 여기서 증기 분해에 의해 생산된 가장 중요한 고가의 화학물질은 에틸렌, 프로필렌 및 C4 올레핀이다. 증기 분해에 의해 생산된 메탄은 일반적으로 연료 가스로서 사용되고, 수소는 분리되어 수소를 소비하는 공정, 예컨대 수소화분해 공정으로 재순환될 수 있다. 증기 분해에 의해 생산된 아세틸렌은 에틸렌으로 선택적 수소화되는 것이 바람직하다. 분해된 기체에 함유된 알칸은 올레핀 합성 공정으로 재순환될 수 있다.

[0098] 본원에 사용된 "프로판 탈수소화 단위"란 용어는 프로판 공급류가 프로필렌과 수소를 함유하는 산물로 변환되는 석유화학 공정 단위를 가리킨다. 따라서, "부탄 탈수소화 단위"란 용어는 부탄 공급류를 C4 올레핀으로 변환시키는 공정 단위를 가리킨다. 합쳐서, 프로판 및 부탄과 같은 저급 알칸을 탈수소화하는 공정은 저급 알칸 탈수소화 공정이라 기술한다. 저급 알칸 탈수소화 공정은 당업계에 잘 알려져 있고, 산화적 탈수소화 공정 및 비-산화적 탈수소화 공정을 포함한다. 산화적 탈수소화 공정에서, 공정 열은 공급물 내 저급 알칸(들)의 부분 산화에 의해 제공된다. 본 발명의 상황에서 바람직한 비-산화적 탈수소화 공정에서 흡열성 탈수소화 반응의 공정 열은 연료 가스 또는 증기의 연소에 의해 수득되는 고온의 연도(flue) gas와 같은 외부 열원에 의해 제공된다. 비산화적 탈수소화 공정에서 공정 조건은 일반적으로 540 내지 700°C의 온도와 25 내지 500 kPa의 절대압을 함유한다. 예컨대, UOP Oleflex 공정은 이동 층(moving bed) 반응기에서 알루미늄 위에 담지된 백금 함유 촉매의 존재 하에, 프로판을 탈수소화하여 프로필렌을 형성시키고 (이소)부탄을 탈수소화하여 (이소)부틸렌(또는 이의 혼합물)을 형성시킨다; 예컨대, US 4,827,072 참조. Uhde STAR 공정은 아연-알루미늄 스피넬 위에 담지된 촉진된 백금 촉매의 존재 하에서, 프로판을 탈수소화하여 프로필렌을 형성시키거나, 부탄을 탈수소화하여 부틸렌을 형성시킨다; 예컨대, US 4,926,005 참조. STAR 공정은 최근 옥시탈수소화(oxydehydrogenation)의 원리를 적용하여 개선되었다. 반응기의 2번째 단열 구역에서, 중간 산물 유래의 수소의 일부는 첨가된 산소에 의해 선택적으로 변환되어 물을 형성한다. 이것은 열역학적 평형을 더 높은 변환율로 이동시키고 더 높은 수율에 이르게 한다. 또한, 흡열성 탈수소화 반응에 필요한 외부 열은 부분적으로 발열성 수소 변환에 의해 공급된다. Lummus Catofin 공정은 주기적 기반으로 작동하는 다수의 고정 층 반응기를 이용한다. 촉매는 활성화된 알루미늄에 18 내지 20wt% 크롬이 함침된 것이다; 예컨대 EP 0 192 059 A1 및 GB 2 162 082 A 참조. Catofin 공정은 견고하고 백금 촉매를 피독시킬 수 있는 불순물을 처리할 수 있는 장점이 있다. 부탄 탈수소화 공정에 의해 생산된 산물은 부탄 공급물 및 사용된 부탄 탈수소화 공정의 성질에 따라 달라진다. 또한, Catofin 공정은 부탄을 탈수소화하여 부틸렌의 형성을 가능하게 한다; 예컨대, US 7,622,623 참조.

도면의 간단한 설명

[0099] 유일한 도면은 본 발명의 한 양태의 개략적인 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0100] 본 발명은 이하 실시예에 상세히 설명될 것이지만, 이 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0101] 실시예

[0102] 공정 도식은 유일한 도면에서 찾아볼 수 있다. 탄화수소 공급원료(38)는 증류 단위(2)에서 오버헤드 스트림(15,13), 바닥 스트림(25) 및 사이드 스트림(8)으로 분리된다. 바닥 스트림(25)은 스트림(19)을 통해 수소화분해 반응 영역(9)으로 이송되고, 이의 반응 산물(18)은 분리기(22)에서 단일방향족물질이 풍부한 스트림(29) 및 다환방향족물질이 풍부한 스트림(30)으로 분리된다. 수소화분해 반응 영역(9) 또는 분리기(22)로부터 들어오는 기체 스트림(도시되지 않음)은 증기 분해기 단위(12)로 아마도 스트림(13)을 통해 직접 이송될 수 있다. 비-수소화분해된 부분 또는 불완전 수소화분해된 부분 스트림(7)은 스트림(40)으로서 수소화분해 반응 영역(9)의 유입구로 재순환될 수 있다. 단일방향족물질이 풍부한 스트림(29)은 가솔린 수소화분해(GHC) 단위(10)로 공급되고, 다환방향족물질이 풍부한 스트림(30)은 스트림(43)을 통해 개환 반응 영역(11)으로 공급된다. 다른 양태에 따르면, 스트림(29)은 분리 구역(3)으로 이송된다. 증류 단위(2) 유래의 사이드 스트림(8)은 또한 스트림(51)을 통해 개환 반응 영역(11)으로 이송될 수 있다. 다른 옵션은 증류 단위(2) 유래의 사이드 스트림(8)을 방향족물질 추출 단위(4)로 이송하는 것이다.

- [0103] GHC 단위(10)의 반응 산물은 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 함유하는 오버헤드 기체 스트림(24) 및 방향족 탄화수소 화합물 및 비-방향족 탄화수소 화합물을 함유하는 바닥 스트림(17)으로 분리되고, 여기서 바닥 스트림(17)은 필요한 경우 BTX가 풍부한 스트림으로 추가 업그레이드될 수 있다. 오버헤드 기체 스트림(24)은 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 각각 함유하는 별개의 스트림으로 추가 업그레이드될 수 있다.
- [0104] 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위(10) 유래의 오버헤드 스트림(24)은 증기 분해기 단위(12)로 이송된다. 이 스트림(24)은 수소, 메탄 및 C2/LPG로 추가 분리될 수 있고, 마지막 유분은 별개의 C2, C3 및 C4 스트림으로 분리되거나, 또는 한편으로는 C2 스트림 및 다른 한편으로는 혼합된 C3-C4 스트림으로 분리된다.
- [0105] 다환방향족물질이 풍부한 스트림(30)은 방향족물질 추출 단위(4)에서 추가 처리되는 것이 바람직하고, 이 방향족물질 추출 단위(4)로부터 이의 바닥 스트림(28)은 상기 개환 반응 영역(11)으로 공급되고, 오버헤드 스트림(36)은 상기 증기 분해기 단위(12)로 공급된다. 또한, 오버헤드 스트림(36)은 우선 이성체화/역이성체화 단위(6)로 이송될 수 있다. 개환 반응 영역(11)에서 형성된 반응 산물의 중질 유분(37)은 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위(10)로 이송되는 반면, 개환 반응 영역(11)에서 형성된 반응 산물의 경질 유분(41)은 상기 증기 분해기 단위(12)로 이송된다. 방향족물질 추출 단위(4)의 한 예는 증류 단위 타입, 용매 추출 단위 타입 또는 분자체 타입이다. 용매 추출 단위인 경우, 오버헤드 스트림은 용매를 제거하기 위해 세척하고, 이와 같이 회수된 용매는 상기 용매 추출 단위로 회귀되고, 이와 같이 세척된 오버헤드 스트림은 상기 증기 분해기 단위(12)로 공급된다.
- [0106] 바람직한 양태에 따르면, 상기 증류 단위(2) 유래의 바닥 스트림(25)은 진공 증류 단위(5)에서 추가 분별되며, 이 진공 증류 단위(5)에서 상기 공급물은 오버헤드 스트림(27) 및 바닥 스트림(35)으로 분리되고, 이 바닥 스트림(35)은 상기 수소화분해 영역(9)으로 공급된다. 다른 양태에 따르면, 바닥 스트림(25)은 진공 증류 단위(5)를 우회할 수 있고 수소화분해 영역(9)으로 직접 이송될 수 있다.
- [0107] 오버헤드 스트림(27)은 방향족물질 추출 단위(4) 또는 개환 반응 영역(11)으로 스트림(44)을 통해 이송된다. 도면에 도시된 바와 같이, 진공 증류 단위(5)의 오버헤드 스트림(27)은 방향족물질 추출 단위(4)를 우회할 수 있고, 이에 따라 스트림(27)은 참조부호(44)를 통해 개환 반응 영역(11)과 직접 연결된다. 따라서, 개환 반응 영역(11)으로 공급되는 공급물(28)은 스트림(43) 및 (44) (이 스트림(43)은 분리기(22)를 기원으로 하고, 스트림(44)은 진공 증류 단위(5)를 기원으로 한다), 및 방향족물질 추출 단위(4)의 배출구 스트림을 함유할 수 있다. 이것은 방향족물질 추출 단위(4)가 본 발명의 바람직한 양태에 관한 것이라는 것을 의미한다.
- [0108] 도면으로부터 분명히 알 수 있듯이, 본 발명의 공정은 방향족물질 추출 단위(4)를 완전히 우회하는 옵션을 제공하며, 즉 스트림(8)은 개환 반응 영역(11)으로 직접 이송될 수 있고, 스트림(27) 및 스트림(30)도 역시 스트림(27)을 통해 개환 반응 영역(11)으로 직접 이송될 수 있다. 이것은 유연성 및 산물 수율에 관한 매우 유익한 가능성을 제공한다.
- [0109] 본 발명의 방법의 한 양태에서, 특히 분리기(45)를 사용할 때에는 C2-C4 파라핀을 증기 분해기 단위(12)로 이송하기 전에 C2-C4 파라핀을 기체성 스트림(39) 및 (13)으로부터 분리하는 것이 바람직하다. 이러한 경우에 기체성 스트림으로부터 이와 같이 분리된 C2-C4 파라핀은 증기 분해기 단위(12)의 노 구역으로 이송된다. 이러한 양태에서, C2-C4 파라핀은 각 스트림이 각각 주로 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 함유하는 개별 스트림으로 분리하고, 각 개별 스트림을 상기 증기 분해기 단위(12)의 특정 노 구역으로 공급하는 것이 바람직하다. 분리기(45)에서, 수소 및 메탄은 분할될 것이다. 예컨대, 수소는 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위(10), 또는 수소화분해 영역(9)으로 이송될 것이다. 메탄은 예컨대 증기 분해기 단위(12)의 노 구역에서 연료로서 사용될 수 있다.
- [0110] 분리기(45)와 개략적으로 도시된 바와 같이, 기체성 스트림(39),(13)은 스트림(31) 및 스트림(26)으로 분할될 수 있고, 이 스트림(26)은 탈수소화 단위(60)로 이송된다. 오로지 C3-C4 유분만은 탈수소화 단위(60)로 이송하는 것이 바람직하다. 스트림(31)은 증기 분해기 단위(12)로 이송한다. 이러한 스트림(31)은 개별 스트림, 즉 각 스트림이 각각 주로 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 함유하는 스트림으로 추가로 분리될 수 있고, 각 개별 스트림은 상기 증기 분해기 단위(12)의 특정 노 구역으로 공급된다.
- [0111] 증기 분해기 분리 구역(도시되지는 않음)에서, 상기 증기 분해기 단위(12)의 반응 산물은 주로 C2-C6 알칸을 함유하는 오버헤드 스트림, C2 올레핀, C3 올레핀 및 C4 올레핀을 함유하는 중간 스트림(21), 및 카본 블랙 오일(CBO), 분해된 증류물(CD) 및 C9+ 탄화수소를 함유하는 제1 바닥 스트림(33 및 34), 및 방향족 탄화수소 화합물 및 비-방향족 탄화수소 화합물을 함유하는 제2 바닥 스트림(42)으로 분리된다. 오버헤드 스트림은 증기 분해기 단위(12)로 바람직하게 재순환된다. 스트림(33)은 상기 개환 반응 영역(11)으로 재순환되며, 스트림(34)은 수소

화분해 반응 영역(9)으로 재순환된다. 또한, 파이가스 함유 스트림이라 불리는 제2 바닥 스트림(42)은 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위(10)로 공급하는 것이 바람직하다. 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위(10)의 반응 산물(17)은 BTX 풍부 유분 및 중질 유분으로 분리될 수 있다.

[0112] 바람직한 양태에 따르면, 수소는 증기 분해기 단위(12)의 반응 산물로부터 회수되고, 가솔린 수소화분해기(GHC) 단위(10) 및/또는 개환 반응 영역(11)으로 공급된다. 또한, 수소는 앞서 논한 바와 같이 탈수소화 단위(60)로부터 회수되어 수소화분해기(GHC) 단위(10) 및/또는 개환 반응 영역(11)으로 공급될 수 있다. 수소화분해 반응 영역(9)은 수소 소비자로 밝혀질 수 있으며, 이에 따라 증기 분해기 단위(12) 및/또는 탈수소화 단위(60)의 반응 산물로부터 회수된 수소가 또한 이들 단위로 이송될 수 있다.

[0113] 반응 도식으로부터 LPG 함유 스트림은 탈수소화 단위(60) 또는 증기 분해기 단위로 이송될 수 있다는 것이 분명해진다. C3-C4 유분만은 탈수소화 단위(60)로 이송하는 것이 바람직하다. C2-C4 유분들은 LPG 함유 스트림으로부터 분리될 수 있고, 이와 같이 수득된 C2-C4 유분은 다시 각 스트림이 각각 주로 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 함유하는 개별 스트림으로 분리될 수 있고, 각 개별 스트림을 상기 증기 분해기 단위의 특정 노 구역으로 공급할 수 있다. 또한, 개별 스트림으로의 분리는 탈수소화 단위(60)에도 적용된다.

[0114] 이제 본 발명은 이하 실시예를 통해 더 상세하게 설명될 것이다.

[0115] **실시예 1**

[0116] 본원에 제공된 실험 데이터는 Aspen Plus의 흐름 시트 모델링을 통해 수득했다. 증기 분해 동역학은 엄밀하게 조사했다(증기 분해기 산물 슬레이트 계산을 위한 소프트웨어). 적용된 증기 분해기 노 조건:

[0117] 에탄 및 프로판 노: COT(코일 배출구 온도 = 845°C, 증기-오일 비 = 0.37, C4 노 및 액체 노: 코일 배출구 온도 = 820°C, 증기-오일 비 = 0.37.

[0118] 공급물 수소화분해를 위해 반응 도식은 실험 데이터를 기반으로 하여 사용했다. 방향족 개환 후 가솔린 수소화분해를 위해, 반응 도식은 모든 멀티 방향족 화합물이 BTX 및 LPG로 변환되고 모든 나프텐계 및 파라핀계 화합물이 LPG로 변환되는 것이 사용되었다. 잔사유 수소화분해기는 문헌의 데이터를 기반으로 하여 모델링했다. 탈방향족화 단위를 위해, 노르말 파라핀 및 이소파라핀이 나프텐계 화합물 및 방향족 화합물로부터 분리되는 분리 도식이 사용되었다.

[0119] 표 1은 아라비아 라이트 원유의 몇몇 이화학적 성질을 제시한 것이고, 표 2는 상압 증류 후 수득되는 상기 대응하는 상압 잔사유의 성질을 요약한 것이다.

표 1

아라비아 라이트 원유의 이화학적 성질

[0120]

성질	단위		값	
API 도	API		33.0	
비중	-		0.8601	
황	wt%		2.01	
질소	ppm		733	
니켈	ppm		8	
바나듐	ppm		16	
TAN	mg KOH/g		0.05	
유동점	°F		-5.8	
비등점 범위	부피 %			API 도
	초기	최종	수율	
IBP/158°F	0.00	7.96	7.96	94.2
158/365°F	7.96	27.19	19.23	58.1
365/509°F	27.19	41.36	14.17	43.5
509/653°F	41.36	55.21	13.85	33.6
653/860°F	55.21	72.89	17.68	24.7
860/1049°F	72.89	83.30	10.41	18.2
1049+ °F	83.30	100.00	16.70	7.1

표 2

아라비아 라이트 상압 잔사유의 이화학적 성질

성질	단위	값
n-파라핀	wt%	22.1
i-파라핀	wt%	16.7
나프텐	wt%	27.6
방향족물질	wt%	33.6
밀도 60°F	kg/L	0.9571
IBP	°C	342.7
BP10	°C	364.9
BP30	°C	405.4
BP50	°C	481.5
BP70	°C	573.5
BP90	°C	646.6
FBP	°C	688.9

[0121] 실시예 1에서, 아라비아 라이트 원유(1)는 상압 증류 단위(2)에서 증류된다. 이 단위에서 수득되는 유분들은 LPG(13), 나프타(15), 가스유(8) 및 잔사유(25) 유분을 함유한다. LPG는 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄으로 분리되고, 에탄, 프로판 및 부탄은 증기 분해기 단위(12)로 상기 언급된 각각의 최적 분해 조건에서 증기 분해기 단위(12)로 공급된다. 나프타는 탈방향족화 단위(3)로 이송되고, 여기서 방향족 및 나프텐계 종이 풍부한 스트림(16)은 파라핀이 풍부한 스트림(14)으로 분리된다. 이 예에서, 방향족물질 및 나프텐계 종이 풍부한 스트림은 가솔린 수소화분해 단위(10)로 이송되고, 파라핀이 풍부한 스트림(14)은 증기 분해기 단위(12)로 이송된다. 가솔린 수소화분해 단위는 2개의 스트림, 즉 BTX가 풍부한 스트림(10) 및 LPG가 풍부한 스트림(24)을 생성하고, 이들은 상압 증류 단위에 의해 생성된 LPG 분획과 같은 방식으로 처리될 것이다. 가스유는 또한 탈방향족화 단위(4)로 이송되고, 이 단위에서 방향족 및 나프텐계 화합물이 풍부한 스트림(28)과 파라핀이 풍부한 스트림(36)이 생성된다. 후자의 스트림은 증기 분해기(12)로 이송되고, 방향족 및 나프텐 종이 풍부한 스트림은 개환 공정(11)으로 이송된다. 이 후자의 단위는 가솔린 수소화분해 단위(10)로 이송될 BTX가 풍부한 스트림(37) 및 흐름도의 다른 부분에서 생성된 다른 LPG 분획과 같이 처리될 LPG 풍부 스트림(41)으로 이송될 것이다. 마지막으로, 잔사유(25)는 진공 증류 단위(5)로 이송되고, 여기서 2개의 다른 분획이 생성된다: 진공 잔사유(35) 및 진공 가스유(27). 후자의 스트림은 탈방향족 단위(4)로 이송되고, 앞서 정의된 가스유 분획과 같이 추가 처리된다. 진공 잔사유는 수소화분해 반응 영역(9)으로 이송되고, 여기서 물질은 소멸할 때까지 재순환되고, 하나의 가스유 분획은 생성되어 탈방향족화 단위(4)로 이송되고 전술한 가스유와 같은 방식으로 처리된다. 증기 분해기 단위의 산물은 분리되고 중질 분획(C9 수치 공급물, 분해된 증류물 및 카본블랙 오일)은 다시 재순환된다. 더 구체적으로, C9 수치 공급물 스트림은 가솔린 수소화분해 단위(10)로 재순환되고, 분해된 증류물은 방향족 개환 공정(11)으로 이송되며, 마지막으로, 카본블랙 오일 스트림은 수소화분해 반응 영역(9)으로 이송된다. 원유의 wt%인 산물 수율에 의거한 결과는 이하 제공된 표 3에 제시했다. 원유에서 유래된 산물은 석유화학물질(올레핀 및 BTXE(BTX와 에틸벤젠의 약어)) 및 다른 산물(수소 및 메탄)로 분할된다. 원유의 산물 슬레이트로부터 탄소 효율은 다음과 같이 측정했다: (석유화학물질 중의 총 탄소 중량)/(원유 중의 총 탄소 중량).

[0123] 실시예 2

[0124] 실시예 2는 다음을 제외하고는 실시예 1과 동일하다:

[0125] 나프타 및 가스유 분획은 탈방향족화하지 않고 직접 공급물 수소화분해 단위(10) 및 방향족 개환 공정(11)으로 각각 이송된다.

[0126] 실시예 3

[0127] 실시예 3은 다음을 제외하고는 실시예 1과 동일하다:

[0128] 흐름도의 여러 단위들에서 생성된 파라핀 및 LPG는 메탄, 에탄, 프로판, 부탄 및 다른 파라핀-풍부 스트림으로 분리된다. 에탄 및 파라핀-풍부 스트림(31)은 각 스트림에 최적의 분해 조건 하에 증기 분해기 단위(12)에서 추가로 처리된다. 또한, 프로판 및 부탄(26)은 프로필렌 및 부텐으로 탈수소화된다(프로판의 프로필렌으로의 최종 선택성 90%, 및 n-부탄의 n-부텐으로의 최종 선택성 90% 및 i-부탄의 i-부텐으로의 최종 선택성 90%로).

[0129] 실시예 4

[0130] 실시예 4는 다음을 제외하고는 실시예 2와 동일하다:

[0131] 흐름도의 여러 단위들에서 생성된 LPG는 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄으로 분리된다. 에탄(31)은 최적의 분해 조건 하에 증기 분해기 단위(12)에서 추가로 처리된다. 또한, 프로판 및 부탄(26)은 프로필렌 및 부텐으로 탈수소화된다(프로판의 프로필렌으로의 최종 선택성 90%, n-부탄의 n-부텐으로의 최종 선택성 90% 및 i-부탄의 i-부텐으로의 최종 선택성 90%로).

[0132] 실시예 5

[0133] 실시예 5는 다음을 제외하고는 실시예 1과 동일하다:

[0134] 탈방향족 단위(14)로부터 수득된 파라핀이 풍부한 스트림은 추가로 역 이성체화 단위(6)에서 처리되고, 여기서 이소파라핀은 n-파라핀으로 변환된다. 후자의 스트림은 다시 증기 분해기 단위(12)에서 처리된다.

[0135] 실시예 6

[0136] 실시예 6은 다음을 제외하고는 실시예 1과 동일하다:

[0137] 아라비아 라이트 원유의 상압 증류 후 수득되는 상압 잔사유(25)만을 시스템에서 추가 처리했다. 이 스트림(이 성질은 표 2에서 찾아볼 수 있다)은 실시예 1에서 언급한 전처리 단계없이 증기 분해기 단위에서 효과적으로 처리될 수 없었다. 표 3은 전체 처리의 대응하는 산물 수율을 제시한 것이다. 이 경우에, 산물 수율은 초기 원유량을 언급한 것이 아니라 이 원유로부터 생성된 상압 잔사유만을 언급하고 있다.

표 3

[0138]

	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
석유화학물질 (공급물의 wt%)						
에틸렌	40%	46%	29%	23%	31%	44%
프로필렌	15%	11%	31%	45%	31%	16%
부타디엔	4%	2%	3%	1%	3%	5%
1-부텐	1%	1%	5%	7%	5%	1%
이소부텐	1%	0%	1%	1%	1%	1%
이소프렌	0%	0%	0%	0%	0%	0%
사이클로펜타디엔	1%	1%	1%	0%	1%	1%
벤젠	7%	5%	6%	4%	6%	7%
톨루엔	8%	8%	8%	7%	8%	5%
자일렌	4%	4%	4%	4%	4%	2%
에틸 벤젠	0%	1%	0%	1%	0%	0%
기타 성분들 (공급물의 wt%)						
수소 [*])	2%	3%	2%	4%	2%	2%
메탄	15%	18%	8%	4%	8%	16%
탄소 효율	86%	83%	93%	96%	93%	86%

[0139] ^{*}) PDH 및 BDH 단위 유래의 수소는 제외함.

[0140] 본 발명자들은 실시예 3과 실시예 1을 비교했을 때, CH₄ 생산에 의한 "탄소 및 수소 상실"을 피하면서 프로필렌 생산이 촉진된다는 것을 발견했다.

[0141] 실시예 3과 5에서, 기체 분해기는 에탄을 처리하는데 사용되지만, BTXE 생산은 액체 증기 분해기를 사용할 때 거의 높게 유지된다. 이 효과는 원유에 이미 존재하는 단일방향족물질 분자를 보존하기 위한 부분 개환 및 FHC의 사용으로 인한 것이다.

[0142] 또한, 본 발명자들은 증기 분해기와 조합된 탈방향족화의 사용(실시예 1 vs. 실시예 2)이 에틸렌 생산을 증가시키지 않는다는 것을 발견했다. 본 발명자들은 가스유-유사 물질이 탈방향족화되지 않을 때에는 부분 ARO로 직접 이송될 것으로 생각한다. 여기서, 많은 에탄과 프로판(또한 메탄)이 생산되고, 이들은 탈방향족화에 의해 수득될 수 있는 파라핀계 액체 공급물보다 훨씬 더 많은 에틸렌을 생산하는 공급물이다. 탈방향족화 및 PDH/BDH 수

올의 조합은 탈방향족화가 고려되지 않을 때 더 많은 에틸렌을 생산한다. 이것은 메탄 생산의 감점이 된다. 본 발명자들은 증기 분해기에 대한 부하량이 탈방향족화를 사용할 때 거의 2배 이상인 것으로 추정한다. 또한, 공급물 수소화분해 단위(FHC)를 사용할 때, 벤젠-톨루엔-자일렌 비는 벤젠-풍부 스트림(FHC 없이 증기 분해기)으로부터 톨루엔-풍부 스트림(FHC와 함께)으로 변한다.

[0143] 또한, 결과들은 역 이성체화(실시예 3 대비 실시예 5)가 에틸렌 생산을 증가시키는 한편 프로필렌을 대략 일정하게 유지시킨다는 것을 보여준다.

[0144] 데이터에서 명확하게 입증되지는 않았지만, 증기 분해기 유래의 중질 물질(C9 수지 공급물, 분해 증류물 및 카본블랙 오일)은 이 구성에 의해 업그레이드될 수 있다.

도면

도면1

