



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월11일  
(11) 등록번호 10-2385518  
(24) 등록일자 2022년04월07일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 69/06 (2006.01) C10G 9/00 (2006.01)  
C10G 9/02 (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
C10G 69/06 (2013.01)  
C10G 9/002 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2020-7002476
- (22) 출원일자(국제) 2018년07월18일  
심사청구일자 2020년01월23일
- (85) 번역문제출일자 2020년01월23일
- (65) 공개번호 10-2020-0014439
- (43) 공개일자 2020년02월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2018/042748
- (87) 국제공개번호 WO 2019/018563  
국제공개일자 2019년01월24일
- (30) 우선권주장  
62/534,101 2017년07월18일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌  
US02418255 A1\*  
US20160097002 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자  
루머스 테크놀로지 엘엘씨  
미국 뉴저지 07003 블루필드 브로드 스트리트  
1515
- (72) 발명자  
선더램, 칸다사미, 미낙시  
미국, 뉴저지 08857, 올드 브릿지, 스톡모턴 레인  
101  
베너, 로널드, 엠.  
미국, 뉴저지 07417, 프랭클린 레이크스, 이턴 래  
치 로드 862
- (74) 대리인  
특허법인 티앤아이

전체 청구항 수 : 총 17 항

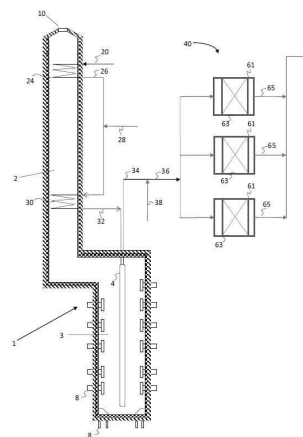
심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 **올레핀 제조를 위한 통합된 열분해 및 탈수소화 반응 공정**

(57) 요약

본 명세서에서 개시된 구현예는 올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 공정 및 시스템에 관한 것이다. 올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 공정 및 시스템은 C1-C4 탄화수소 함유 공급물을 열분해하는 단계를 포함할 수 있다. 추가의 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 공정 및 시스템은 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하는 단계도 포함할 수 있다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

**C10G 9/02** (2013.01)

C10G 2400/20 (2013.01)

C10G 2400/22 (2013.01)

---

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 공정으로서,

올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, C1-C4 탄화수소 함유 공급물을 열분해하는 단계, 여기서 상기 탄화수소 함유 공급물 내 탄화수소의 전환율은 10mol% 내지 70mol% 범위 내이고;

추가적 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하는 단계; 및

40mol% 내지 60mol% 범위 내의 전환율로 상기 열분해하는 단계를 제어하는 단계;를 포함하고,

상기 공급물은 n-부탄을 포함하는, 공정.

**청구항 2**

올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 공정으로서,

올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, C1-C4 탄화수소 함유 공급물을 열분해하는 단계, 여기서 상기 탄화수소 함유 공급물 내 탄화수소의 전환율은 10mol% 내지 70mol% 범위 내이고;

추가적 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하는 단계; 및

25mol% 내지 40mol% 범위 내의 전환율로 상기 열분해하는 단계를 제어하는 단계;를 포함하고,

상기 공급물은 프로판을 포함하는, 공정.

**청구항 3**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 분해된 탄화수소 유출액은 상기 탈수소화하는 단계에 앞서 분리되지 않는 것인, 공정.

**청구항 4**

청구항 1 또는 2에 있어서,

하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급물을 수반한 직접 또는 간접 열 교환을 통하여 상기 분해된 탄화수소 유출액을 냉각하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 5**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 열분해하는 단계는 열분해 반응기 또는 열교환기 중 하나에서 수행되고, 상기 열분해 반응기 또는 열교환기에서 회수된 상기 분해된 탄화수소 유출액은 550℃ 내지 725℃ 범위 내의 온도인 것인, 공정.

**청구항 6**

청구항 5에 있어서,

상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하는 단계에 앞서, 상기 분해된 탄화수소 유출액을 500℃ 내지 650℃ 범위 내의 온도로 냉각하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 7**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 탈수소화된 유출액을 수소 분획, 메탄 분획, C2 분획, 에틸렌 분획, 에탄 분획, C3 분획, 프로필렌 분획, 프로판 분획, C4 분획, 부타디엔 분획, 부텐 분획, 부탄 분획, 및 C5+ 함유 분획으로부터 선택된 하나 이상의 분획으로 분리하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 8**

청구항 1 또는 2에 있어서,

희석된 혼합 공급물(diluted feed mixture)을 형성하기 위하여, 증기, 이산화탄소, 및/또는 질소와 C1-C4 탄화수소 함유 공급물을 혼합하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 9**

청구항 8에 있어서,

상기 희석된 혼합 공급물은 0.04 내지 0.2 범위 내의 탄화수소에 대한 희석제의 중량비를 가지는 것인, 공정.

**청구항 10**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 탈수소화하는 단계보다 높은 압력에서 상기 열분해하는 단계를 수행하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 11**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 탈수소화하는 단계의 공급물 입구 온도보다 높은 코일 출구 온도에서 상기 열분해하는 단계를 수행하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 12**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 C1-C4 탄화수소 함유 공급물은 이소부탄을 추가로 포함하고, 상기 공정은 n-부탄을 형성하기 위하여 이소부탄을 위치적으로 이성화하는 단계를 더 포함하는 것인, 공정.

**청구항 13**

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 C1-C4 탄화수소 함유 공급물은 이소부탄을 추가로 포함하고, 상기 공정은 n-부텐을 형성하기 위하여 상기 탈수소화된 탄화수소 유출액 내의 이소부텐을 위치적으로 이성화하는 단계를 더 포함하는 것인, 공정.

**청구항 14**

올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 공정으로서,

올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료를 열분해하는 단계;

추가적 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하기 위한 탈수소화 반응 구역으로 상기 분해된 탄화수소 유출액 전부를 공급하는 단계;

수소 분획, 메탄 분획, C2 분획, 에틸렌 분획, 에탄 분획, C3 분획, 프로필렌 분획, 프로판 분획, C4 분획, 부타디엔 분획, 부텐 분획, 부탄 분획, 및 C5+ 함유 분획으로부터 선택된 하나 이상의 분획을 회수하기 위하여, 상기 탈수소화된 탄화수소 유출액을 분리하는 단계; 및

40mol% 내지 60mol% 범위 내의 전환율로 상기 열분해하는 단계를 제어하는 단계;를 포함하고,

상기 탄화수소 공급원료를 열분해하는 단계는,

가열된 탄화수소 혼합물을 형성하기 위하여, 하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료를 열분해 반응기의 대류 구역에서 가열하는 과정;

0.04 내지 0.2 범위 내의 탄화수소에 대한 증기의 비를 가지는 혼합된 공급원료를 형성하기 위하여, 상기 가열된 탄화수소 혼합물과 증기를 혼합하는 과정;

상기 열분해 반응기의 대류 구역에서 상기 혼합된 공급원료를 가열하는 과정; 및

올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, C1-C4 탄화수소의 일부를 전환하기 위한 열분해 반응기의 복사 구역에서 상기 혼합된 공급원료를 반응시키는 과정을 포함하며,

상기 탄화수소 공급원료는 n-부탄을 포함하는, 공정.

**청구항 15**

올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 공정으로서,

올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료를 열분해하는 단계;

추가적 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하기 위한 탈수소화 반응 구역으로 상기 분해된 탄화수소 유출액 전부를 공급하는 단계;

수소 분획, 메탄 분획, C2 분획, 에틸렌 분획, 에탄 분획, C3 분획, 프로필렌 분획, 프로판 분획, C4 분획, 부타디엔 분획, 부텐 분획, 부탄 분획, 및 C5+ 함유 분획으로부터 선택된 하나 이상의 분획을 회수하기 위하여, 상기 탈수소화된 탄화수소 유출액을 분리하는 단계; 및

25mol% 내지 40mol% 범위 내의 전환율로 상기 열분해하는 단계를 제어하는 단계;를 포함하고,

상기 탄화수소 공급원료를 열분해하는 단계는,

가열된 탄화수소 혼합물을 형성하기 위하여, 하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료를 열분해 반응기의 대류 구역에서 가열하는 과정;

0.04 내지 0.2 범위 내의 탄화수소에 대한 증기의 비를 가지는 혼합된 공급원료를 형성하기 위하여, 상기 가열된 탄화수소 혼합물과 증기를 혼합하는 과정;

상기 열분해 반응기의 대류 구역에서 상기 혼합된 공급원료를 가열하는 과정; 및

올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, C1-C4 탄화수소의 일부를 전환하기 위한 열분해 반응기의 복사 구역에서 상기 혼합된 공급원료를 반응시키는 과정을 포함하며,

상기 탄화수소 공급원료는 프로판을 포함하는, 공정

**청구항 16**

청구항 14 또는 15에 있어서,

상기 열분해 반응기로부터의 분해된 탄화수소 유출액의 코일 출구 온도를 660°C 내지 725°C 범위 내의 온도로 제어하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 17**

청구항 16에 있어서,

하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급물을 수반한 직접 열교환을 통하여 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하는 단계에 앞서, 상기 분해된 탄화수소 유출액을 550°C 내지 650°C 범위 내의 온도로 냉각하는 단계를 더 포함하는, 공정.

**청구항 18**

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

**발명의 설명**

**배경 기술**

[0001] 현재까지, 경질 파라핀(에탄, 프로판 및 부탄)으로부터의 올레핀 제조는 두가지의 주된 경로 중 하나를 따른다: 증기 존재 하에서의 비-접촉 열분해(non-catalytic thermal cracking) 또는 접촉 탈수소화 반응(catalytic dehydrogenation).

[0002] 에틸렌 제조 공장은 에틸렌 또는 프로필렌 중 하나 또는 에틸렌 및 프로필렌의 합이 최대화되도록 설계된다. 열 경로는 표적 생성물(에틸렌, 프로필렌, 부타디엔/부텐)의 혼합물을 제조한다. 상기 혼합물은 선택된 공급물 및 반응 조건에 따라 달라질 것이다. 올레핀 제조 공장에서 제조된 부타디엔의 양은 일반적으로 적다. 열분해기(thermal crackers)는 상대적으로 높은 온도에서 작동하므로, 주된 생성물은 에틸렌이다.

[0003] 한편, Lummus Technology LLC로부터 입수 가능한 CATADIENE 및 CATOFIN 유닛과 같은 탈수소화 반응 유닛은 파라핀을 올레핀으로 탈수소화하고, 올레핀을 다이엔으로 탈수소화한다. 그리고, 이들 유닛은 상대적으로 낮은 온도에서 작동한다. 그러므로, 1차 올레핀(프로판 공급물로부터의 프로필렌, n-부탄 공급물로부터의 노말 부텐, 및 이소부탄 공급물로부터의 이소부텐)이 주된 생성물이다. 공급물 내에 노말 부텐이 존재하는 경우, 부타디엔도 생성된다. 평형 에탄 전환율(equilibrium ethane conversion)이 매우 낮으므로, 에탄으로부터 에틸렌으로의 전환율은 상당한 수준으로 발생하지 않는다. 게다가, 낮은 절대 압력에서 또는 불활성 화합물의 존재 하에서 유닛을 작동시킴으로써, 낮은 분압에서 탈수소화 반응이 수행된다. 탈수소화 반응으로의 공급물은 경제적인 전환율의 달성을 위한 반응을 수행하기 위하여 500 내지 650°C로 가열되어야 한다.

[0004] 역사적으로, 에너지 및 자본 비용 모두에 대한 고려로 인하여, 특정 플랜트에 대한 경로는 허용 가능한 공급물 및 원하는 주요 생성물을 기초로 선택되어왔다. 예를 들어, 공급물로서의 부탄의 경우, 열분해 경로는 주된 생성물로서 약 42%의 에틸렌을 생성할 것이나, 접촉 탈수소화 반응 경로는 60% 가까이의 부타디엔/부텐 생성물을 생성할 것이다. 이들 결과를 바꾸기 위하여 반응 조건이 변경될 수 있으나, 이들은 표적 생성물을 변경시키거나 수율을 실질적으로 변경시키지 않는다.

**발명의 내용**

[0005] 일 양태에 있어서, 본 명세서에서 개시된 구현에는 올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 공정에 관한 것이다. 올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액(cracked hydrocarbon effluent)을 제조하기 위하여, 상기 공정은 C1-C4 탄화수소 함유 공급물(C1-C4 hydrocarbon containing feed)을 열분해하는 단계를 포함할 수 있다. 추가의 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액(dehydrogenated hydrocarbon effluent)을 제조하기 위하여, 상기 공정은 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하는 단계도

포함할 수 있다.

[0006] 다른 양태에 있어서, 본 명세서에서 개시된 구현에는 올레핀 및/또는 다이엔의 제조를 위한 시스템에 관한 것이다. 올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 시스템은 C1-C4 탄화수소 함유 공급물을 열분해하기 위한 반응 구역을 포함할 수 있다. 추가의 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 시스템은 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하기 위한 탈수소화 반응 구역도 포함할 수 있다.

[0007] 또 다른 양태에 있어서, 본 명세서에서 개시된 구현에는 올레핀 및/또는 다이엔을 제조하기 위한 공정에 관한 것이다. 상기 공정은 가열된 탄화수소 혼합물(heated hydrocarbon mixture)을 형성하기 위하여, 하나 이상의 C1-C4 탄화수소를 함유하는 탄화수소 공급원료(hydrocarbon feedstock)를 열분해 반응기(pyrolysis reactor)의 대류 구역에서 가열하는 단계를 포함할 수 있다. 그리고 나서, 0.04 내지 0.2 범위 내의 탄화수소에 대한 증기(불활성)의 비를 가지는 혼합된 공급원료를 형성하기 위하여, 상기 가열된 탄화수소 혼합물은 증기, 또는 다른 불활성 화합물(inert)과 혼합될 수 있다. 그리고 나서, 올레핀 및 파라핀의 혼합물을 함유하는 분해된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, C1-C4 탄화수소의 일부를 전환하기 위한 열분해 반응기의 복사 구역에서 상기 혼합된 공급원료를 반응시키는 단계에 앞서, 상기 혼합된 공급원료는 상기 열분해 반응기의 대류 구역에서 더 가열될 수 있다. 그리고 나서, 추가의 올레핀 및/또는 다이엔을 함유하는 탈수소화된 탄화수소 유출액을 제조하기 위하여, 상기 분해된 탄화수소 유출액 전부는 상기 분해된 탄화수소 유출액을 탈수소화하기 위한 탈수소화 반응 구역으로 공급될 수 있다. 그리고 나서, 수소 분획, 메탄 분획, C2 분획, 에틸렌 분획, 에탄 분획, C3 분획, 프로필렌 분획, 프로판 분획, C4 분획, 부타디엔 분획, 부텐 분획, 부탄 분획, 및 C5+ 함유 분획으로부터 선택된 하나 이상의 분획을 회수하기 위하여, 상기 탈수소화된 탄화수소 유출액은 분리될 수 있다.

[0008] 또 다른 양태 및 이점은 후술하는 설명 및 첨부된 청구 범위로부터 명백해질 것이다.

**도면의 간단한 설명**

[0009] 도 1은 본 명세서의 구현에 따른 탄화수소 혼합물로부터 올레핀을 제조하기 위한 통합된 열분해-탈수소화 반응 시스템이 도시된 단순화된 공정 흐름도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0010] 본 명세서에서 개시된 구현에는, 일반적으로, 올레핀을 제조하기 위하여, 탄화수소 혼합물의 열분해 및 탈수소화 반응을 위한 통합된 공정에 관한 것이다.

[0011] 이들 두 시스템의 효율적인 통합은 표적 생성물 및 가치있는 생성물의 총 생산 모두에 유연성을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 소량의 증기 또는 증기 없이 낮은 전환율로 열분해 반응을 먼저 수행하여, 탈수소화 반응 유닛으로의 최적화된 공급물이 획득될 수 있다. 이 스트림은 불활성 화합물(쉽게 탈수소화되지 않는 메탄 및 다른 성분)을 포함할 수 있으며, 동시에 상기 공급물은 탈수소화 반응을 위하여 충분히 가열된다. 이 스트림이 탈수소화 반응 촉매(catalytic dehydrogenation catalyst)를 통과할 때, 더 무거운 분자량의 파라핀은 먼저 탈수소화된다. 에탄 탈수소화 반응의 활성이 낮기 때문에, 이 온도에서 에틸렌으로부터 에탄(역반응)도 낮다. 결과적으로, 개별 열분해 또는 개별 탈수소화 반응 단독에 비하여, 상기 조합된 열분해 및 접촉 탈수소화 반응 공정은 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 부타디엔 모두를 높은 농도로 제조한다.

[0012] 분해 반응기는 매우 낮은 증기율 및/또는 증기의 부재 하에서 극히 낮은 전환율로 작동하도록 설계될 수 있다. 이는 열 반응기(thermal reactor)의 설계를 더 낮은 비용 설계 및 더 낮은 에너지 소비 설계로 변경한다.

[0013] 상기 열분해 반응기로부터의 생성물은 접촉 탈수소화 반응기 시스템으로 직접 공급될 수 있다. 상기 직접 공급물은 종래의 촉매 탈수소화 반응기 시스템으로부터 예열 단계를 제거한다. 상기 시스템은 상기 공급물 내의 반응성 및 비-반응성(또는 낮은 반응성) 탄화수소의 혼합물로부터 이익을 얻음으로, 개선된 전환율, 선택성 및 가치있는 생성물의 총 수율을 초래한다. 또한, 이는 접촉 반응기 영역(catalytic reactor section)에서 적은 촉매를 요구한다.

[0014] 예를 들어, 부탄 공급물의 경우, 총 가치있는 생성물(에틸렌+프로필렌+부타디엔/부텐)은 종래의 열분해기를 통한 총 약 70% 또는 종래의 접촉 탈수소화 반응을 통한 총 약 65%로부터 상기 통합된 시스템에서 80% 초과로 개선될 것이다.

[0015] 본 명세서에서 개시된 상기 시스템은 나뉘어지는 개별의 가치있는 생성물을 다르게 설계될 수도 있다. 공급물

조성(feed composition), 열분해 온도, 및 탈수소화 조건을 다르게하는 능력은 최종 생성물 혼합물에 매우 큰 유연성을 허용할 수 있다.

- [0016] 도 1은 본 명세서의 구현예에 따른 통합된 열분해 및 탈수소화 반응 시스템이 도시된 단순화된 공정 흐름도를 도시한다. 소성 관로(fired tubular furnace)와 같은 열분해 히터(1)는 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔 및 다른 올레핀 화합물 또는 다이엔 화합물로의 탄화수소의 열분해를 위해 이용될 수 있다. 열분해 히터(1)는 대류 구역(convection section or zone)(2) 및 분해 구역(cracking section) 또는 복사 가열 구역(radiant heating zone)(3)을 가진다. 열분해 히터(1)는 이를 관통하는 하나 이상의 공정 튜브(4)(복사 코일)를 포함하고, 탄화수소 공급 배관(hydrocarbon feed line)(20)을 통하여 공급되는 탄화수소의 일부는 열 적용 시 열분해되어 생성물 가스(product gases)를 생성한다. 복사 및 대류 열은, 노저 버너(hearth burner), 바닥 버너(floor burner), 또는 벽 버너(wall burner)와 같은 열매 유입구(heating medium inlet)(8)를 통하여 열분해 히터(1)의 분해 구역(3)으로 도입되는 열매(heating medium)의 연소에 의하여 공급되고, 배기구(10)를 통하여 배출된다.
- [0017] C1-C4 또는 C2-C6 탄화수소와 같은 단일 탄화수소 또는 탄화수소의 혼합물일 수 있는 탄화수소 공급원료(20)는 열분해 히터(1)의 대류 구역(2)에 배치된 가열 코일(24)로 도입될 수 있다. 가열 코일(24)에 있어서, 상기 탄화수소 공급원료는 상기 배기와와 대류 열 교환을 통하여 가열 및/또는 기화될 수 있다.
- [0018] 그리고 나서, 원하는 경우, 가열된 탄화수소 공급원료(26)는 증기와 혼합되거나, 질소, 이산화탄소 또는 임의의 다른 무기 가스와 같은 불활성 화합물과 혼합될 수 있다. 회석 증기 또는 불활성 화합물은 유동 배관(flow line)(28)을 통하여 상기 공정에 공급될 수 있다. 공장 내의 상기 공정 또는 추가의 공정의 다양한 부분은 낮은 온도 또는 포화 증기를 이용할 수 있는 반면, 다른 부분은 고온의 과열된 증기를 이용할 수 있다. 상기 공정 내에서 사용되거나 공장 내의 다른 곳에서 사용되는 증기는 열분해 히터(1)의 대류 구역(2)에 배치된 가열 코일(미도시)을 통하여 가열되거나 과열될 수 있다.
- [0019] 그리고 나서, 스트림(29) 내 가열된 탄화수소 혼합물은 가열 코일(30)로 공급될 수 있다. 가열 코일(30)은 상기 열분해 히터 내에서 가열 코일(24)에 비하여 더 낮은 높이에 배치되므로 더 높은 온도에 있을 수 있다. 그리고 나서, 초래된 과열된 혼합물은 유동 배관(32)를 통하여, 열분해 히터(1)의 복사 구역(3) 내 배치되고, 열분해를 통하여 상기 탄화수소 혼합물의 부분 전환을 위한 온도에서 작동되는, 하나 이상의 공정 튜브(4) 내 하나 이상의 코일(미도시)로 공급될 수 있다. 그리고 나서, 상기 분해된 탄화수소 생성물은 유동 배관(34)을 통하여 회수될 수 있다.
- [0020] 그리고 나서, 상기 분해된 탄화수소 생성물은 유동 배관(34, 36)을 통하여 탈수소화 반응 구역(40)으로 공급될 수 있다. 선택적으로, 탈수소화 반응 구역(40)에서의 전환율을 위하여, 추가의 탄화수소(38)는 분해된 탄화수소 생성물(34)와 조합될 수 있다. 상기 추가의 탄화수소는, 예를 들어 탄화수소 공급원료(20)의 부분을 포함하는 추가의 C2-C4 또는 C5 탄화수소를 포함할 수 있다. 하나 이상의 공정 튜브(4) 내의 하나 이상의 코일의 출구 온도(outlet temperature)에 따라, 상기 분해된 유출액을 원하는 탈수소화 반응 구역 입구 온도로 급냉(quench)이 아닌 냉각(cool)하기 위하여 상기 추가의 탄화수소가 이용될 수 있다.
- [0021] 그리고 나서, 유동 배관(36) 내 탄화수소는, 도시된 바와 같이 직렬 또는 병렬로 작동하는 하나 이상의 탈수소화 반응기(61)를 포함할 수 있는, 탈수소화 반응 구역(40)으로 이송될 수 있다. 상기 탈수소화 반응기는 각각 탈수소화 반응 촉매를 함유하는 하나 이상의 층(63)을 포함할 수 있다. 그리고 나서, 탈수소화된 유출액은 유동 배관(65)을 통하여 반응기(61)로부터 회수될 수 있고, 유동 배관(67)을 통하여 생성물 회수 및 분리 구역(미도시)으로 이송될 수 있다.
- [0022] 열분해 히터와 관련하여 상기에 도시되고 설명되었지만, 공급원료의 열분해는 다른 유형의 히터에서 수행될 수도 있다.
- [0023] 전술한 바와 같이, 본 명세서의 구현예는 열분해를 탈수소화 반응과 통합한다. 소량의 증기 또는 증기 없이 낮은 전환율로 열분해 반응을 먼저 수행하여, 탈수소화 반응 유닛으로의 최적화된 공급물을 수득한다. 이 스트림은 불활성 화합물(예를 들어, 쉽게 탈수소화되지 않는 메탄 및 다른 성분)을 포함할 수 있으며, 동시에 상기 공급물은 탈수소화 반응을 위하여 충분하게 가열된다.
- [0024] 이 스트림이 탈수소화 촉매를 통과할 때, 더 무거운 분자량의 파라핀은 먼저 탈수소화된다. 에탄 탈수소화 반응의 활성이 낮기 때문에, 이 온도에서 에틸렌으로부터 에탄(역반응)도 낮다. 결과적으로, 개별 열분해 또는 개별 탈수소화 반응 단독에 비하여, 상기 조합된 열분해 및 접촉 탈수소화 반응 공정은 에틸렌, 프로필렌, 부텐 및 부타디엔 모두를 더 높은 농도로 생성한다.



- [0025] 예를 들어, 100%의 노말 부탄이 열분해될 때, 대략 20wt%의 CH<sub>4</sub>, 42%의 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 18%의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 5%의 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, 4%의 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 및 1.2%의 H<sub>2</sub>(나머지 다른 생성물)은 높은 심각도에서 수득될 것이다. 100%의 n-부탄이 촉매 반응으로 탈수소화될 때, 1.3%의 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 4.3%의 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 46%의 노말 부텐, 12.5%의 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> 및 0.6 % H<sub>2</sub>(나머지 다른 생성물)이 수득된다. 이들은 단지 예시적인 값이다.
- [0026] 대조적으로, 본 명세서의 구현예는 낮은 전환율(약 50%)에서 n-부탄을 먼저 열분해하고, 접촉 탈수소화 반응이 뒤따를 수 있다. 여기서 에틸렌 및 프로필렌 수율은 둘다 증가한다. 이들 불활성 화합물의 존재 하의 미전환된 부탄은 유효 분압을 낮추며, 이는 부텐에 대한 탈수소화 반응 평형을 유리하게 하므로 부텐 및 부타디엔이 순조롭게 탈수소화된다. 상기 열분해 유출액은 이 반응에서 회석제와 같이 작용하여, 주 반응물의 유효 탄화수소 분압을 낮추고, 또한 코크스 형성을 억제한다. 결과적으로, 계산은 약 16%의 에틸렌, 22%의 프로필렌 및 43%의 부텐+부타디엔이 예상될 수 있음을 나타낸다. 접촉 탈수소화 반응 단독에 비하여, 부텐+부타디엔 수율은 낮을 것이다. 그러나, (소위 고가의 생성물로 불리는) 에틸렌+프로필렌+부텐+부타디엔의 합은 열분해 또는 접촉 탈수소화 반응 단독에 비하여 높을 것이다. 본 명세서의 구현예의 에너지 소비 또한 낮을 것이다. 열분해 반응을 수행하기 위하여, 접촉 탈수소화 반응을 위한 공급물의 예열에 사용되는 에너지가 동일한 히터에서 소량의 추가 에너지로 사용되므로, 에너지 소비는 낮다. 생성물 회수를 위하여, 단일 분리 트레인(train)이 사용될 수 있다. 그러므로, 상기 통합된 방식은 자본 비용을 줄이고 에너지 소비를 줄인다. C4까지의 임의의 경질 탄화수소 공급물(light hydrocarbon feed)이 이 방식에서 사용될 수 있다. 또한, 접촉 탈수소화 반응기로의 공급물을 위하여 순수한 부탄 또는 프로판이 제조될 필요가 없기 때문에, 이 방식은 공급물 준비 비용을 줄인다.
- [0027] 그러므로, 이들 공정의 공정한 조합 및 최적 조건에서의 작동은 최소량의 덜 가치있는 부산물을 수반하며, 최대량의 요구되는 올레핀 및 디올레핀을 생산할 수 있다. 주어진 양의 C3 또는 C4 공급물에 대한 통합된 공정에 비하여, 개별 공정들은 낮은 양의 올레핀을 생산한다. 예시에서 주어진 바와 같이 n-부탄 대신, 프로판 및/또는 프로판+부탄 혼합물을 이용할 수 있다. 이소부텐이 요구되지 않는 경우, n-부탄을 형성하기 위하여 이소부탄은 위치적으로 이성화될 수 있고, 공급물로서 이용될 수 있다. 대안적으로, 이소부텐 생성물은, 예를 들어 Lummus Technology LLC로부터 입수 가능한 CDISIS 기술을 이용함으로써, 노말 부텐으로 위치적으로 이성화될 수 있다.
- [0028] 상기 예시는 공급물로서 이용된 100% n-부탄을 수반하여 기술되었다. 본 명세서의 구현예는 올레핀을 함유하는 공급물을 포함한 어떠한 공급물도 사용할 수 있고, 상기 공급물은 C1 내지 C4 탄화수소를 포함할 수 있다. 다시 말해서, 본 명세서에서의 공급원료는 메탄, 에탄, 프로판, 및/또는 (노말 및/또는 이소) 부탄의 단독 또는 이들의 2 이상의 조합을 포함할 수 있다. 본 명세서의 공급원료는 에틸렌, 프로필렌, 및 부텐과 같은 올레핀을 포함할 수도 있다. C5+ 불순물을 포함하는 공급물 또한 이용될 수 있다. CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 및 증기, 또는 다른 불활성 가스는 회석제로서 사용되어, 상기 열분해 및 접촉 탈수소화 반응기 내의 분압을 낮추고 올레핀 선택도를 높일 수 있다.
- [0029] 일부 구현예에 있어서, 상기 공급물은, 예를 들어 접촉 탈수소화 반응기로의 공급물을 가열하기 위하여 사용되는 예열기에서, 먼저 예열된다. 이 히터는 낮은 심각도의 열분해 반응기와 같이 작동될 수 있다. 대안적으로, 종래의 열분해 히터는 (도 1에 나타나고 설명된 바와 같은) 이 단계를 위하여 사용될 수 있다. 상기 열분해 반응은 원하는 열분해 전환율을 달성하도록, 예를 들어 접촉 탈수소화 반응기로의 전형적인 공급물 예열에 요구되는 온도보다 높은 온도에서 수행될 수 있다. 대안적으로, 원하는 전환율을 달성하도록, 상기 열분해 반응은 접촉 탈수소화 반응기로의 예열을 위한 전형적인 시간보다 더 긴 체류 시간에 걸쳐 일어날 수 있다. 다시 말하면, 본 명세서의 상기 통합된 공정 및 이점은 공급물을 접촉 탈수소화 반응 온도로 워업(warm up)하기 위한 예열기를 단순히 포함하는 종래 기술의 접촉 탈수소화 반응 공정에 의하여 달성될 수 없고, 여기서의 상기 전형적인 예열은 본질적으로 전혀 또는 최소(<1%)의 전환율을 초래한다.
- [0030] 전형적으로, 상기 열분해 반응은 증기의 존재 하에 수행된다. 본 명세서의 구현예에서 목표로 하는 전환율은 상대적으로 낮기 때문에, 소량의 증기(0.04 내지 0.2 w/w, 예를 들어 0.05 내지 0.15 wt/wt)가 사용될 수 있다. 일부 경우에 있어서, 상기 열분해 반응은 증기의 부재 하에서 수행될 수 있다. 메탄(CH<sub>4</sub>)과 같은 불활성 화합물이 상기 공급물에 충분한 양으로 존재하는 경우, 더 낮은 탄화수소에 대한 증기의 비(또한, 오일에 대한 증기, S/O라고도 함)가 사용될 수 있고, 앞서 언급한 바와 같이, 예를 들어 0과 같이 낮을 수 있다.
- [0031] 상기 공급물 조성에 따라, 적합한 낮은 전환율이 상기 열분해 단계에 이용될 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 적합한 전환율은 10% 미만, 10-20%, 20-30%, 30-40%, 40-50%, 50-60%, 60-70% 및 이들의 조합일 수 있고, 이들 사이의 모든 지점을 포함할 수 있다. 일부 구현예에 있어서, 예를 들어 상기 전환율은 약 10% 내지 약 70% 범위

내일 수 있다. 예를 들어 n-부탄 공급물의 경우, 목표 전환율은 70% 미만, 예를 들어 60% 미만, 또는 55% 미만, 또는 50% 미만일 것이며, 일부 구현예에 있어서는 50% 내외 또는 40% 내지 60%일 수 있다. 또 다른 예시로서 프로판이 풍부한 공급물의 경우, 상기 열분해 단계의 목표 전환율은 60% 미만, 예를 들어 50% 미만일 수 있고, 일부 구현예에 있어서는 40% 미만, 예를 들어 20% 또는 25% 또는 30%의 하한으로부터 35% 또는 40% 또는 50%의 상한 사이일 수 있다. 본 명세서에서의 전환율은 달리 언급되지 않는 한 물을 기준으로 한다.

[0032] 사용된 공급원료에 따라, 상기 열분해 반응기로부터의 유출액은 H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 및 C<sub>5</sub>+를 포함할 수 있다. 상기 열분해 반응기의 전환율은, 일부 구현예에 있어서 상기 탈수소화 반응기 공급물 내의 C<sub>5</sub>+ 물질의 농도가 예를 들어 0.5wt% 미만, 1wt% 미만, 2 wt% 미만, 또는 5 wt% 미만과 같이 낮도록 제어될 수 있다.

[0033] 상기 열분해 단계를 위한 최대 코일 출구 온도는 상대적으로 낮게 유지되어야 한다. 예를 들어, 복사 코일 출구 온도(coil outlet temperature, COT)는 725℃ 미만일 수 있고, 예를 들어 675℃ 미만이 바람직하다. 일부 구현예에 있어서, 상기 COT는 약 550℃ 내지 약 725℃, 예를 들어 약 600℃ 내지 약 700℃ 범위 내일 수 있다.

[0034] 더 높은 코일 출구 온도가 이용되는 경우, 접촉 탈수소화 반응에 앞서 열분해 유출액을 원하는 온도로 냉각하기 위하여, 차가운 공급물이 주입될 수 있다. 매우 높은 온도는 접촉 탈수소화 반응 촉매의 성능에 영향을 줄 수 있다. 사용되는 촉매를 기초로 하여, 접촉 탈수소화 반응 공급물의 온도는 적절히 선택되어야 한다. 이 온도는 접촉 탈수소화 반응을 수행하기에 충분하여야 한다. 전형적으로, 이 온도(접촉 탈수소화 반응기로의 입구)는 약 500℃ 내지 약 650℃ 범위 내, 예를 들어 약 550℃ 내지 약 650℃ 범위 내 또는 약 500℃ 내지 약 600℃ 범위 내이다. 상기 열분해 반응기로부터의 생성물은 (평행 반응기로의 공급을 위한 T형 이음 배관(piping tee)을 통하는 것과 같은 동일한 조성의 2 이상의 부분으로의 분리와 비교하여,) 접촉 탈수소화 반응에 앞서 성분적으로 분리되지 않는다.

[0035] 프로판 및 부탄의 열분해는 부산물로서 메탄을 생성한다. 그러므로, 메탄 및 다른 비활성 종은 접촉 탈수소화 반응을 위한 희석제로서 작용할 수 있다. 상기 탈수소화 반응기(들)에서 목표로 하는 전환율 수준에 따라, 상기 탈수소화 반응은 진공 또는 상압보다 약간 높은 압력에서 수행될 수 있다. 상응하는 열분해 작동 압력은 상기 열분해 반응기(들)로부터 상기 탈수소화 반응기(들)로의 유동을 용이하게 하도록 선택될 수 있다.

[0036] 조합된 열분해 전-반응기(pre-reactor) 및 접촉 탈수소화 반응기는 다양한 접촉 탈수소화 반응기 구성, 예를 들어 순환 반응기(cyclic reactors), 연속 고정층 반응기(continuous fixed bed reactors), 이동층 반응기(moving bed reactors) 또는 유동층 반응기(fluidized bed reactors)로 사용될 수 있다. 예를 들어, 순환 반응기 작동(예를 들어, 7 내지 15 분 사이클을 가지는 순환 반응기)에 있어서, 상기 반응기 사이에서 유동하는 열분해 유출액 유동의 전환을 용이하게 할 뿐 아니라 퍼지 및 재생 유동을 제공하기 위하여, 열분해로부터 상기 탈수소화 반응 구역으로의 충분한 전환 밸브(switching valve)가 제공될 수 있다. 상기 탈수소화 반응기는 사이클에서 7 내지 15분마다 상이한 반응기로 전환함으로써 작동할 것이고, 다시 탈수소화 반응을 위한 배관으로 오기에 앞서 퍼지 및 재생 단계가 뒤따를 것이다. 순환 반응기 시스템 대신에, 다른 고정층, 비등(ebullated), 이동(moving), 또는 유동(fluid) 층 탈수소화 반응기도 사용될 수 있다. 본 명세서의 구현예는 특정 유형의 탈수소화 반응기 또는 반응기 방식에 제한되는 것은 아니고, 병렬(parallel) 및/또는 직렬(series) 구성일 수 있는 복수형의 반응기를 포함할 수 있다.

[0037] 상기 탈수소화 반응기로부터의 유출액은 올레핀과 다이엔을 적절하게 분리하고 회수하기 위하여 처리될 수 있다. 예를 들어, 탈수소화 반응기 유출액을 2 이상의 분획으로 분리시키기 위하여 하나 이상의 증류탑이 사용될 수 있다. 상기 2 이상의 분획은 예를 들어 수소 분획, 메탄 분획, C<sub>2</sub> 분획, 에틸렌 분획, 에탄 분획, C<sub>3</sub> 분획, 프로필렌 분획, 프로판 분획, C<sub>4</sub> 분획, 부타디엔 분획, 부텐 분획, 부탄 분획, 및/또는 C<sub>5</sub>+ 함유 분획이다. 원하는 경우, 추가의 C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> 올레핀을 제조하기 위하여, C<sub>5</sub>+ 함유 분획(들)의 일부 또는 모두는 추가 분해를 위해 재순환될 수 있다.

[0038] 진술한 바와 같이, 본 명세서의 구현예는 통합된 열분해 및 접촉 탈수소화 반응 공정을 통하여 올레핀 및 다이엔을 제조할 수 있다. 본 명세서의 구현예는 열분해 또는 탈수소화 반응 단독에 비하여 많은 양의 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 및 부타디엔 생성물을 제조할 수 있다. 게다가, 접촉 탈수소화 반응을 위한 공급물에 대한 예열에 비하여 적은 추가의 에너지 만이 필요하므로, 에너지 소비는 상대적으로 낮을 것이다. 그러므로, 상기 통합된 방식은 가치있는 올레핀 및 다이엔의 제조를 위한 자본 비용을 낮추고, 에너지 소비를 낮춘다.

[0039] 본 명세서에서의 개시된 내용은 제한된 수의 구현예를 포함하지만, 본 개시 내용의 이점을 가지는 당업자는 본

개시 내용의 범위를 벗어나지 않는 다른 구현예가 고안될 수 있음을 이해할 것이다. 따라서, 상기 범위는 단순히 첨부된 청구 범위에 의하여만 제한되어야 한다.

도면

도면1

