



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년03월16일
(11) 등록번호 10-2374848
(24) 등록일자 2022년03월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/06 (2006.01) C10G 45/04 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 69/06 (2013.01)
C10G 45/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7025503
(22) 출원일자(국제) 2014년12월10일
심사청구일자 2019년12월02일
(85) 번역문제출일자 2016년09월13일
(65) 공개번호 10-2016-0126000
(43) 공개일자 2016년11월01일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/077242
(87) 국제공개번호 WO 2015/128016
국제공개일자 2015년09월03일
(30) 우선권주장
14156610.9 2014년02월25일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
JP63041592 A*
US20080156696 A1*
WO2010116603 A1*
*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
벨라스코 펠라에즈, 라울
네덜란드 엔엘-6160 귀에이 켈린 피.오. 박스
3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
나라야나스와미, 라비찬더
인도 카나타카 방갈로르 562125 니어 세인트 필로
메나 스쿨 오프. 사르자푸라 애티벨레 스테이트
하이웨이 아네칼: 탈룩 플롯 넘버 81 투 85 빌리
지: 치카둔나산드라 사빅 리서치 앤드 테크놀로지
프라이빗 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 열분해를 이용하여 혼합 탄화수소 급원으로부터 BTX를 생산하는 방법

(57) 요약

본 발명은 열분해, 방향족 개환 및 BTX 회수를 포함하는 BTX 생산 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 열분해 단위, 방향족 개환 단위 및 BTX 회수 단위를 포함하여, 열분해 공급스트림을 BTX로 변환시키는 공정 장치에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류

C10G 2300/1037 (2013.01)

C10G 2300/4006 (2013.01)

C10G 2400/30 (2013.01)

(72) 발명자

라자고팔란, 비자야난드

인도 카나타카 방갈로르 562125 니어 세인트 필로
메나 스쿨 오프. 사르자푸라 애티벨레 스테이트 하
이웨이 아네칼 탈룩 플롯 넘버 81 투 85 빌리지:
치카둔나산드라 사빅 리서치 앤드 테크놀로지 프라
이빗 리미티드

오프린스, 아르노 요하네스 마리아

네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스 3008
사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

워드, 앤드류 마크

영국 윌튼 센터 티에스10 4와이에이 유나이티드 킹
덤 티에스10 4와이에이 피.오.박스 99 사빅 유케이
페트로케미컬스

세어레켄스, 에지디우스 자코바 마리아

네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스 3008
사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

윌리건버그 반, 요리스

네덜란드 엔엘-6160 엠에이 켈린 피.오. 박스 3008

명세서

청구범위

청구항 1

BTX를 생산하는 방법으로서,

- (a) 탄화수소를 포함하는 열분해 공급스트림(feedstream)을 열분해로 처리하여 열분해 가솔린 및 C9+ 탄화수소를 생산하는 단계;
- (b) 상기 C9+ 탄화수소를 방향족 개환으로 처리하여 BTX를 생산하는 단계; 및
- (c) 상기 열분해 가솔린으로부터 BTX를 회수하는 단계

를 포함하고,

상기 열분해가 추가로 LPG를 생산하고 이 열분해에 의해 생산된 LPG가 방향족화로 처리되어 BTX를 생산하는 것인,

BTX를 생산하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 방향족 개환이 추가로 경질 증류물을 생산하고, 이 경질 증류물로부터 BTX를 회수하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 열분해 가솔린 및/또는 상기 경질 증류물을 수소화분해로 처리함으로써 상기 열분해 가솔린 및/또는 상기 경질 증류물로부터 BTX가 회수되는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 4

제3항에 있어서, 상기 방향족 개환 및/또는 상기 수소화분해가 추가로 LPG를 생산하고, 이 LPG가 방향족화로 처리되어 BTX를 생산하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 방향족화로 처리되기 전에 상기 열분해에 의해 생산된 LPG로부터 프로필렌 및/또는 부틸렌이 분리되는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제4항, 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열분해가, 증기의 존재 하에 50 내지 1000 밀리초의 체류시간과 상압 내지 175kPa 게이지의 압력에서 750 내지 900°C의 온도로 상기 열분해 공급스트림을 가열하는 것을 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 8

제3항 또는 제4항에 있어서, 상기 수소화분해가 상기 열분해 가솔린 및/또는 상기 경질 증류물을 수소의 존재 하에 수소화분해 촉매와 수소화분해 조건 하에 접촉시키는 것을 포함하고, 이때 상기 수소화분해 촉매는 총 촉매 중량 대비 0.1 내지 1wt% 수소화 금속 및 소공(pore) 크기가 5 내지 8Å인 제올라이트 및 5 내지 200 몰비의 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃)을 포함하고, 상기 수소화분해 조건이 400 내지 580°C의 온도, 300 내지 5000 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 20 h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV, Weight Hourly Space Velocity)를 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제4항, 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족 개환이 C9+ 탄화수소를 수소의 존재 하에 방향족 개환 촉매와 방향족 개환 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하고, 이때 상기 방향족 개환 촉매는 전이금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 포함하고, 상기 방향족 개환 조건은 100 내지 600℃의 온도와 1 내지 12 MPa의 압력을 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 방향족 개환 촉매가 내화성 지지체 위에 Ni, W 및 Mo로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 방향족 수소화 촉매를 포함하고; 고리 절단 촉매는 전이금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 포함하며, 상기 방향족 수소화를 위한 조건은 100 내지 500℃의 온도, 2 내지 10 MPa의 압력 및 1 내지 30wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)의 존재를 포함하고, 상기 고리 절단은 200 내지 600℃의 온도, 1 내지 12MPa의 압력 및 1 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)의 존재를 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 11

제1항 내지 제4항, 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족화가 LPG를 방향족화 촉매와 방향족화 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하고, 이때 상기 방향족화 촉매는 ZSM-5 및 제올라이트 L로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 제올라이트를 포함하고, 경우에 따라 추가로 Ga, Zn, Ge 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하며, 상기 방향족화 조건은 400 내지 600℃의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 20h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 12

제4항에 있어서, 상기 수소화분해 및 상기 방향족 개환에 의해 생산된 LPG가 파라핀계 탄화수소의 방향족화쪽으로 최적화된 제1 방향족화로 처리되고, 이때 제1 방향족화는 400 내지 600℃의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 7 h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함하는 방향족화 조건을 포함하고; 및/또는

상기 열분해에 의해 생산된 LPG는 올레핀계 탄화수소의 방향족화쪽으로 최적화된 제2 방향족화로 처리되고, 이때 제2 방향족화는 400 내지 600℃의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지의 압력 및 1 내지 20 h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함하는 방향족화 조건을 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 13

제3항 또는 제4항에 있어서, 열분해, 수소화분해 및 방향족 개환으로 이루어진 그룹 중 하나 이상, 및 경우에 따라 방향족화가, 추가로 메탄을 생산하고, 이 메탄이 공정 열을 제공하는 연료 가스로서 사용되는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제4항, 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 열분해 공급스트림이 나프타를 포함하는 것인, BTX를 생산하는 방법.

청구항 15

제3항 또는 제4항에 있어서, 열분해 및/또는 방향족화가 추가로 수소를 생산하고, 이 수소가 수소화분해 및/또는 방향족 개환에 사용되는 것인, BTX를 생산하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

본 발명은 열분해, 방향족 개환 및 BTX 회수를 포함하여 BTX를 생산하는 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 열분해 단위, 방향족 개환 단위 및 BTX 회수 단위를 포함하는, 열분해 공급스트림(feedstream)을 BTX로 변환시

[0001]

키는 공정 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 종래에 기술된 바에 따르면, 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀 탄화수소의 생산은 다음과 같은 단계들을 포함하는 공정에 의해 증가할 수 있다: 탄화수소 공급원료를 열분해로(pyrolysis furnace)에 공급하여 열분해 반응을 수행하는 단계; 이 열분해 반응으로부터 생성된 반응 산물을, 수소 및 C4 또는 그 이하의 탄화수소를 포함하는 스트림 및 C5+ 탄화수소를 포함하는 스트림으로 압축 및 분별 공정을 통해 분리하는 단계; 상기 수소 및 C4 또는 그 이하의 탄화수소를 포함하는 스트림으로부터 각각 수소, 및 C2, C3 및 C4 올레핀 및 파라핀 탄화수소를 회수하는 단계; 상기 C5+ 탄화수소를 포함하는 스트림으로부터 수소화 및 분리 공정을 이용하여 열분해 가솔린 및 C9+ 탄화수소 포함 유분을 분리하는 단계; 분리된 열분해 가솔린, 탄화수소 공급원료 및 수소의 혼합물을 적어도 하나의 반응 영역 내로 공급하는 단계; 이 반응 영역에서 상기 혼합물을 촉매의 존재 하에, 탈알킬화/알킬교환반응을 통해 벤젠, 톨루엔 및 자일렌이 풍부한 방향족 탄화수소 화합물로 변환시키고, 수소화분해 반응을 통해 액화 석유 가스가 풍부한 비-방향족 탄화수소 화합물로 변환시키는 단계; 이러한 혼합물 변환 단계의 반응 산물을 기액 분리 공정을 이용하여, 수소, 메탄, 에탄 및 액화 석유 가스를 포함하는 오버헤드 스트림과 방향족 탄화수소 화합물 및 소량의 수소와 비-방향족 탄화수소 화합물을 포함하는 바닥 스트림으로 분리하는 단계; 및 오버헤드 스트림은 압축 및 분별 공정으로 순환시키는 단계; 및 바닥 스트림으로부터 방향족 탄화수소 화합물을 회수하는 단계; 예컨대 US 20060287561 A1 참조. US 20060287561 A1에 기술된 공정에서는 열분해에 의해 생산된 C9+ 탄화수소-포함 유분이 분리되고 정화된다. US 20060287561 A1의 공정의 주요 단점은 방향족물질의 수율이 비교적 낮다는 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0003] 본 발명의 목적은 고가의 석유화학 산물, 예컨대 BTX의 수율을 향상시키는, 혼합 탄화수소 스트림으로부터 BTX를 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0004] 상기 문제를 해결하는 방법은 이하에 설명되고 청구범위에 특징적으로 나타낸 바와 같은 양태들을 제공함으로써 달성된다. 따라서, 본 발명은

[0005] (a) 탄화수소를 포함하는 열분해 공급스트림을 열분해로 처리하여 열분해 가솔린 및 C9+ 탄화수소를 생산하는 단계;

[0006] (b) C9+ 탄화수소를 방향족 개환으로 처리하여 BTX를 생산하는 단계; 및

[0007] (c) 열분해 가솔린으로부터 BTX를 회수하는 단계를 포함하여, BTX를 생산하는 방법을 제공한다.

발명의 효과

[0008] 본 발명의 상황에서, 놀랍게도 본원에 기술된 개량 방법을 사용함으로써 고가의 석유화학 산물, 예컨대 BTX의 수율이 향상될 수 있다는 것이 발견되었다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1 내지 3은 본 발명의 공정을 수행하는 특별한 양태들을 예시한 대표적인 공정 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본 발명의 공정에는 열분해의 공급물로서 적합한 임의의 탄화수소 조성물이 사용될 수 있다.

[0011] 특히 적합한 열분해 공급스트림은 나프타, 가스 응축물, 등유, 가스유 및 (하이드로)왁스로 이루어진 그룹 중에서 선택할 수 있다. 하지만, 본 발명의 공정은 또한 US 2013/0197289 A1 및 US 2004/0004022 A1에 기술된 바와 같은 원유의 열분해를 이용할 수도 있다. 여기에 사용된 "원유"란 용어는 지질 층으로부터 미정제 형태로 추출된 석유를 의미한다. 또한, 원유란 용어는 물-오일 분리 및/또는 가스-오일 분리 및/또는 탈염 및/또는 안정화로 처리된 원유를 포함하는 것으로 이해될 수 있다. 본 발명의 공정에서 열분해 공급스트림으로서 사용되는 특

히 바람직한 원유는 아랍 엑스트라 라이트(Arab Extra Light) 원유, 아랍 슈퍼 라이트(Arab Super Light) 원유 및 셰일(shale) 오일로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 원유가 공급물로서 사용되는 경우에는 열분해 처리 전에 용매 탈아스팔트화를 특별히 수행할 수 있다.

[0012] 바람직하게는, 열분해 공급스트림은 나프타, 바람직하게는 파라핀계 나프타 또는 직류(straight run) 나프타를 포함한다. 바람직하게는, 열분해 공급스트림은 ASTM D5443 기준에 따라 측정된, 20wt% 미만의 방향족 탄화수소 함량을 보유한다. 이와 같이 ASTM D5443 기준에 따라 측정된 방향족 탄화수소 함량이 20wt% 미만인 열분해 공급 스트림이 사용될 때, 본 발명의 공정의 수소 평형은 향상되거나, 또는 특히 평형을 이룬다. 본 발명의 공정이 수소 평형을 이룰 때, 본 발명의 수소 생산 단위 작업들에서는 수소 소비 단위 작업들에서 사용된 총 수소를 충족시키기 위해 충분한 수소가 생산된다.

[0013] 나프타 및 가스유란 용어들은 석유정제공정 분야에서 일반적으로 인식되어 있는 의미로 본원에 사용된다; Alfke et al.(2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry and Speight (2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 참조. 이와 관련하여, 원유에 포함된 탄화수소 화합물들의 복잡한 혼합물 및 원유 증류 공정의 기술적 한계로 인하여 다른 원유 유분 간에 중복될 수도 있음을 유의하기 바란다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "나프타"란 용어는 비등점 범위가 약 20 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 190°C인 원유 증류에 의해 취득되는 석유 유분을 의미한다. 바람직하게는, 경질 나프타는 비등점 범위가 약 20 내지 100°C, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 90°C 범위인 유분이다. 중질 나프타는 바람직하게는 비등점 범위가 약 80 내지 200°C, 더욱 바람직하게는 약 90 내지 190°C인 것이다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "등유"란 용어는 비등점 범위가 약 180 내지 270°C, 더욱 바람직하게는 약 190 내지 260°C인 원유 증류에 의해 취득되는 석유 유분을 의미한다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "가스유"란 용어는 원유 증류에 의해 취득되는 비등점 범위가 약 250 내지 360°C, 더욱 바람직하게는 약 260 내지 350°C인 석유 유분을 의미한다.

[0014] 본 발명의 방법은 열분해 공급스트림에 포함된 포화 탄화수소가 이보다 작은, 종종 불포화된 탄화수소로 파괴되는 열분해를 수반한다. 가장 일반적인 탄화수소 열분해 공정은 "증기 분해"를 수반한다. 본원에 사용된, "증기 분해"란 용어는 에탄과 같은 포화 탄화수소가 에틸렌과 같은 불포화 탄화수소로 변환되는 석유화학 공정을 의미한다. 증기 분해 시, 기화된 열분해 공급스트림은 증기에 의해 희석되고 산소의 존재 없이 노에서 순간 가열된다. 일반적으로, 반응 온도는 750 내지 900°C이고, 반응은 매우 순간적으로만 일어나게 하여, 보통 체류 시간이 50 내지 1000 밀리초이다. 바람직하게는, 비교적 낮은 공정 압력이 상압 내지 175 kPa 게이지 이하 중에서 선택되어야 한다. 증기 대 탄화수소 중량비는 바람직하게는 0.1 내지 1.0, 더욱 바람직하게는 0.3 내지 0.5이다. 분해 온도에 도달한 후에는 기체가 이송관 열교환기에서 또는 급냉 헤더(header) 내에서 급냉 오일에 의해 빠르게 급냉되어 반응을 정지시킨다. 증기 분해는 반응기 벽에 탄소 형태인 코크스를 서서히 침착시킨다. 탈코크스화된 노는 공정으로부터 분리해야만 하고, 그 다음 노의 코일을 통해 증기 또는 증기/공기 혼합물의 흐름을 통과시킨다. 이것은 딱딱한 고체 탄소 층을 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환시킨다. 이 반응이 완료되는 즉시, 노는 다시 가동을 위해 복귀시킨다. 증기 분해에 의해 생성된 산물은 공급물의 조성, 탄화수소 대 증기 비(ratio) 및 분해 온도와 노 체류 시간에 따라 달라진다.

[0015] 바람직하게는, 열분해는 열분해 공급스트림을 증기의 존재 하에 750 내지 900°C의 온도로 50 내지 1000 밀리초의 체류시간과 상압 내지 175kPa 게이지의 압력하에 가열하는 것을 포함한다.

[0016] "알칸" 또는 "알칸들"이란 용어는 이의 확립된 의미로 본원에 사용되고, 따라서 일반식 C_nH_{2n+2} 로 표시되는 비환형 분지형 또는 선형 탄화수소를 나타내며, 즉 수소 원자와 포화 탄소 원자로만 이루어진다; 예컨대 IUPAC, Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.(1997). 참조. 따라서, "알칸"이란 용어는 선형 알칸("노말 파라핀" 또는 "n-파라핀" 또는 "n-알칸") 및 분지형 알칸("이소파라핀" 또는 "이소알칸")을 나타내며, 나프텐(사이클로알칸)은 포함하지 않는다.

[0017] "방향족 탄화수소" 또는 "방향족물질(aromatics)"이란 용어는 당업계에 매우 잘 알려져 있다. 따라서, "방향족 탄화수소"란 용어는 가상의 국제적 구조(예, 케쿨(Kekule) 구조)보다 훨씬 큰 안정성(탈국제화로 인해)을 가진 환형 공액 탄화수소를 의미한다. 주어진 탄화수소의 방향족성을 측정하는데 가장 일반적인 방법은 1H NMR 스펙트럼에서 황굴성(diatropicity)의 관찰, 예컨대 벤젠 고리 양성자의 7.2 내지 7.3ppm 범위에 화학적 이동의 존재이다.

[0018] "나프텐계 탄화수소" 또는 "나프텐" 또는 "사이클로알칸"이란 용어는 이의 확립된 의미로 본원에 사용되며, 이

에 따라 포화된 환형 탄화수소를 나타낸다.

- [0019] "올레핀"이란 용어는 이의 잘 확립된 의미로 본원에 사용된다. 따라서, 올레핀은 탄소-탄소 이중 결합을 하나 이상 포함하는 불포화 탄화수소 화합물을 의미한다. 바람직하게는, "올레핀"이란 용어는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌 및 사이클로펜타디엔 중 2종 이상을 포함하는 혼합물을 의미한다.
- [0020] 본원에 사용된 "LPG"란 용어는 "액화석유가스"란 용어의 잘 확립된 두문자를 의미한다. LPG는 일반적으로 C2-C4 탄화수소의 블렌드로 이루어지고, 즉 에탄, 프로판 및 부탄의 혼합물, 및 급원에 따라 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌의 혼합물로 이루어진다.
- [0021] 본원에 사용된 "C# 탄화수소"(여기서, "#"은 양의 정수이다)란 용어는 # 탄소 원자를 가진 모든 탄화수소를 나타내는 것이다. 또한, "C#+ 탄화수소"란 용어는 # 또는 그 이상의 탄소 원자를 가진 모든 탄화수소 분자를 나타내기 위한 것이다. 따라서, "C9+ 탄화수소"란 용어는 9개 이상의 탄소 원자를 가진 탄화수소 혼합물을 나타내는 것이다. 따라서, "C9+ 알칸"이란 용어는 9개 이상의 탄소 원자를 가진 알칸을 의미한다.
- [0022] 경질 증류물, 중간 증류물 및 중질 증류물이란 용어는 석유화학 공정 분야에서 일반적으로 인정받는 의미로서 본원에 사용된다; Speight, J.G.(2005) 상기 인용문 참조. 이와 관련하여, 정제소 또는 석유화학 단위 작업에 의해 생산된 산물 스트림에 포함된 탄화수소 화합물의 복잡한 혼합물 및 다른 유분들을 분리하는데 사용된 증류 공정의 기술적 한계로 인하여 다른 증류 유분들이 서로 중복될 수도 있음을 유의해야 한다. 바람직하게는, "경질 증류물"은 비등점 범위가 약 20 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 190℃인, 정제소 또는 석유화학 공정에서 수득되는 탄화수소 증류물이다. "경질 증류물"은 종종 하나의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 비교적 풍부하다. 바람직하게는, "중간 증류물"은 비등점 범위가 약 180 내지 360℃, 더욱 바람직하게는 약 190 내지 350℃인 정제소 또는 석유화학 공정에서 수득되는 탄화수소 증류물이다. "중간 증류물"은 2개의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 비교적 풍부하다. 바람직하게는, "중질 증류물"은 비등점이 약 340℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 350℃ 초과인 정제소 또는 석유화학 공정에서 수득되는 탄화수소 증류물이다. "중질 증류물"은 방향족 고리가 2개보다 많은 탄화수소가 비교적 풍부하다. 따라서, 정제소 또는 석유화학 공정 유래의 증류물은 원유 유분과는 반대로, 화학적 변환, 그 다음 분별, 예컨대 증류 또는 추출의 결과로서 수득된다. 따라서, 정제소 또는 석유화학 공정 유래의 증류물은 원유 유분과는 반대로, 화학적 변환, 그 다음 분별, 예컨대 증류 또는 추출의 결과로서 수득된다.
- [0023] 본 발명의 공정은 C9+ 탄화수소를 수소의 존재 하에 방향족 개환 촉매와 방향족 개환 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하는 방향족 개환을 수반한다. "방향족 개환 조건"이라고 본원에 기술되기도 한 방향족 개환에 유용한 공정 조건은 당업자라면 쉽게 결정할 수 있다; 예컨대 US 3256176, US 4789457 및 US 7,513,988 참조.
- [0024] "방향족 개환"이란 용어는 이의 일반적으로 인정받고 있는 의미로 본원에 사용되고, 즉 축합된 방향족 고리를 가진 탄화수소, 예컨대 C9+ 탄화수소가 비교적 풍부한 탄화수소 공급물을 변환시켜 BTX(ARO 유래의 가솔린) 및 바람직하게는 LPG가 비교적 풍부한 경질 증류물을 포함하는 산물 스트림을 생산하는 공정으로서 정의될 수 있다. 이러한 방향족 개환 공정(ARO 공정)은 예컨대 US 3256176 및 US 4789457에 기술되어 있다. 이 공정들은 단일 고정층 촉매적 반응기, 또는 이러한 2개의 반응기가 원하는 산물을 미변환 물질로부터 분리하는 하나 이상의 분별 단위와 함께 직렬로 구성될 수 있고, 또한 미변환 물질을 하나의 반응기 또는 두 반응기로 재순환시키는 능력을 편입시킬 수도 있다. 반응기들은 수소화-탈수소화 및 고리 절단 모두에 활성인 이중 기능성 촉매의 존재 하에 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 온도, 3 내지 35MPa, 바람직하게는 5 내지 20MPa의 압력에서 5 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 작동될 수 있고, 이때 상기 수소는 수소화-탈수소화 및 고리 절단 모두에 활성인 이중 기능성 촉매의 존재 하에, 탄화수소 공급원료의 흐름 방향에 대해 향류식 또는 탄화수소 공급원료와 병류식으로 흐를 수 있고, 이때 상기 방향족 고리 포화 및 고리 절단이 수행될 수 있다. 이러한 공정들에 사용되는 촉매는 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카 및 제올라이트와 같은 산성 고체 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 원소들을 포함한다. 이와 관련하여, 본원에 사용된 "위에 담지된"이란 용어는 하나 이상의 원소를 촉매 지지체와 배합시킨 촉매를 제공하는 임의의 통상적인 방식을 포함한다는 것을 유의해야 한다. 촉매 조성, 작업 온도, 작업 공간 속도 및/또는 수소 부분압을 단독으로 또는 조합으로 조정함으로써, 공정을 모든 고리의 완전 포화 및 후속 절단점으로 조정하거나 또는 하나의 방향족 고리를 불포화로 유지하고 이어서 하나의 고리를 제외한 모든 고리를 절단하는 쪽으로 진행하도록 조종할 수 있다. 후자의 경우에, ARO 공정은 하나의 방향족 및/또는 나프텐 고리를 보유하는 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물("ARO 가솔린")을 생산한다. 본 발명의 상황에서는 하나의 방향족 또는 나프텐 고리를 그대로 유지하여 하

나의 방향족 또는 나프텐 고리를 가진 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물을 생산하도록 최적화된 방향족 개환 공정을 사용하는 것이 바람직하다.

[0025] 또 다른 방향족 개환 공정(ARO 공정)은 US 7,513,988에 기술되어 있다. 따라서, ARO 공정은 100 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 500°C, 더욱 바람직하게는 300 내지 500°C의 온도, 2 내지 10MPa의 압력에서 1 내지 30wt%, 바람직하게는 5 내지 30wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 방향족 수소화 촉매의 존재 하에서의 방향족 고리 포화 단계 및 200 내지 600°C, 바람직하게는 300 내지 400°C의 온도, 1 내지 12MPa의 압력에서 1 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 고리 절단 촉매의 존재 하에서의 고리 절단 단계를 포함할 수 있고, 상기 방향족 고리 포화 및 고리 절단은 하나의 반응기에서 또는 2개의 연속 반응기에서 수행될 수 있다. 방향족 수소화 촉매는 내화성 지지체, 일반적으로 알루미늄아 위에 Ni, W 및 Mo의 혼합물을 포함하는 촉매와 같은 통상적인 수소화/수소화처리 촉매일 수 있다. 고리 절단 촉매는 전이 금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 포함한다. 바람직하게는, 이 촉매는 알루미늄아, 실리카, 알루미늄아-실리카 및 제올라이트와 같은 산성 고체 위에 담지된 금속 형태 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 포함한다. 이와 관련하여, 본원에 사용된 "위에 담지된"이란 용어는 촉매 지지체와 하나 이상의 원소를 배합시킨 촉매를 제공하는 임의의 통상적인 방식을 포함한다는 것을 유의해야 한다. 촉매 조성, 작업 온도, 작업 공간 속도 및/또는 수소 부분압을 단독으로 또는 조합으로 조정함으로써, 공정을 모든 고리의 완전 포화 및 후속 절단쪽으로 조정하거나 또는 하나의 방향족 고리를 불포화로 유지하고 이어서 하나의 고리를 제외한 모든 고리를 절단하는 쪽으로 진행하도록 조종할 수 있다. 후자의 경우에, ARO 공정은 하나의 방향족 고리를 보유하는 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물("ARO 가솔린")을 생산한다. 본 발명의 상황에서는 하나의 방향족 고리를 그대로 유지하여 하나의 방향족 고리를 가진 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물을 생산하도록 최적화된 방향족 개환 공정을 사용하는 것이 바람직하다.

[0026] 바람직하게는, 방향족 개환은 C9+ 탄화수소를 수소의 존재 하에 방향족 개환 촉매와 방향족 개환 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하며, 이때 방향족 개환 촉매는 전이 금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 포함하고, 산성 촉매, 바람직하게는 알루미늄아, 실리카, 알루미늄아-실리카 및 제올라이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 고체 위에 담지된 금속 형태 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 포함하고, 방향족 개환 조건은 100 내지 600°C의 온도, 1 내지 12MPa의 압력을 포함한다. 바람직하게는, 방향족 개환 조건은 추가로 5 내지 30wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)의 존재를 포함한다.

[0027] 바람직하게는, 방향족 개환 촉매는 내화성 지지체, 바람직하게는 알루미늄아 위에 Ni, W 및 Mo로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 방향족 수소화 촉매를 포함하고; 고리 절단 촉매는 전이금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 포함하고, 바람직하게는 산성 고체, 바람직하게는 알루미늄아, 실리카, 알루미늄아-실리카 및 제올라이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 고체 위에 담지된 금속 형태 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 포함하며, 방향족 수소화 조건은 100 내지 500°C, 바람직하게는 200 내지 500°C, 더욱 바람직하게는 300 내지 500°C의 온도, 2 내지 10MPa의 압력 및 1 내지 30wt%, 바람직하게는 5 내지 30wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)의 존재를 포함하고, 고리 절단은 200 내지 600°C, 바람직하게는 300 내지 400°C의 온도, 1 내지 12MPa의 압력 및 1 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)의 존재를 포함한다.

[0028] 본 발명의 공정은 열분해 가솔린과 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 혼합 탄화수소 스트림으로부터 BTX를 회수하는 단계를 수반한다. BTX의 회수에는 혼합 탄화수소 스트림으로부터 BTX를 분리하는 임의의 통상적인 수단을 사용할 수 있다. 이와 같은 BTX 회수에 적당한 1가지 수단은 통상적인 용매 추출을 수반한다. 열분해 가솔린 및 경질 증류물은 용매 추출전에 "가솔린 처리"로 처리될 수 있다. 본원에 사용된 바와 같이, "가솔린 처리" 또는 "가솔린 수소화처리"란 용어는 불포화 및 방향족물질이 풍부한 탄화수소 공급스트림, 예컨대 열분해 가솔린을 선택적으로 수소화처리하여, 이 공급스트림에 포함된 올레핀 및 디올레핀의 탄소-탄소 이중결합이 수소화되도록 하는 공정을 의미한다; US 3,556,983 참조. 통상적으로, 가솔린 처리 단위는 디올레핀 및 알케닐 화합물을 선택적으로 수소화하여 제2 단계에서 추가 가공처리에 적합해지도록 하는 방향족물질이 풍부한 탄화수소 스트림의 안정성을 향상시키는 제1 단계 공정을 포함할 수 있다. 제1 단계 수소화 반응은 일반적으로 고정층 반응기에서 알루미늄아 위에 담지된 조촉매와 함께 또는 조촉매 없이 Ni 및/또는 Pd를 포함하는 수소화 촉매를 사용하여 수행한다. 제1 단계 수소화는 일반적으로 공정 입구 온도가 200°C 이하, 바람직하게는 30 내지 100°C인 액체 상에서 수행한다. 제2 단계에서는 제1 단계 수소화처리된 방향족물질이 풍부한 탄화수소 스트림을, 올레핀을 선택적으

로 수소화하고 수소화탈황을 통해 황을 제거함으로써 방향족물질 회수에 적합한 공급원료로 추가 가공처리할 수 있다. 제2 단계 수소화에서 수소화 촉매는 고정층 반응기에서 알루미늄 위에 담지된 조촉매와 함께 또는 조촉매 없이 Ni, Mo, Co, W 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소를 포함하는 것이 흔히 사용되며, 이때 촉매는 슬퍼이드 형태이다. 공정 조건은 일반적으로 200 내지 400°C, 바람직하게는 250 내지 350°C의 공정 온도 및 1 내지 3.5 MPa, 바람직하게는 2 내지 3.5 MPa 게이지의 압력을 포함한다. GTU에 의해 생산된 방향족물질이 풍부한 산물은 그 다음 통상의 용매 추출을 이용하는 BTX 회수로 처리된다. 가솔린 처리로 처리되어야 하는 방향족 물질이 풍부한 탄화수소 혼합물이 디올레핀과 알케닐 화합물의 함량이 적은 경우에는 방향족물질이 풍부한 탄화수소 스트림을 직접 제2 단계 수소화로 처리하거나, 또는 심지어 직접 방향족물질 추출로 처리할 수도 있다. 바람직하게는, 가솔린 처리 단위는 하나의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 풍부한 공급스트림을 정제된 BTX로 변환시키는데 적합한 후술되는 바와 같은 수소화분해 단위인 것이 좋다.

[0029] 본 발명의 공정에서 생산된 산물은 BTX이다. 본원에 사용된 "BTX"란 용어는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물을 의미한다. 바람직하게는, 본 발명의 공정에서 생산된 산물은 추가로 에틸벤젠과 같은 유용한 방향족 탄화수소를 포함한다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸벤젠("BTXE")의 혼합물을 생산하는 방법을 제공한다. 생산된 산물은 여러 방향족 탄화수소의 물리적 혼합물일 수 있고, 또는 바로 추가 처리, 예컨대 증류로 처리하여 여러 정제된 산물 스트림을 제공할 수 있다. 이와 같이 정제된 산물 스트림은 벤젠 산물 스트림, 톨루엔 산물 스트림, 자일렌 산물 스트림 및/또는 에틸벤젠 산물 스트림을 포함할 수 있다. 본 발명의 방법에 의해 바람직하게 생산되는 또 다른 석유화학 산물은 올레핀, 바람직하게는 C2-C4 올레핀을 포함한다.

[0030] 바람직하게는, 방향족 개환은 추가로 경질 증류물을 생산하고, 이 경질 증류물로부터 BTX가 회수된다. 방향족 개환에 의해 생성된 BTX는 경질 증류물에 포함되어 있는 것이 바람직하다. 이 양태에서, 경질 증류물에 포함된 BTX는 상기 경질 증류물에 포함된 다른 탄화수소들로부터 BTX 회수에 의해 분리된다.

[0031] 바람직하게는, BTX는 상기 열분해 가솔린 및/또는 경질 증류물을 수소화분해로 처리함으로써 열분해 가솔린 및/또는 경질 증류물로부터 회수된다. 본 발명의 방법에 의한 BTX 수율은 BTX 회수를 위해 수소화분해를 선택함으로써 BTX 외에 다른 단일방향족 탄화수소가 수소화분해에 의해 BTX로 변환될 수 있기 때문에 향상될 수 있다.

[0032] 바람직하게는, 열분해 가솔린은 수소화분해로 처리되기 전에 수소화처리되어 모든 올레핀과 디올레핀을 포화시킬 수 있다. 열분해 가솔린에서 올레핀과 디올레핀을 제거하면, 수소화분해 동안의 발열을 더 잘 조절할 수 있고, 이에 따라 작업성을 향상시킬 수 있다. 더욱 바람직하게는, 올레핀과 디올레핀은 US 7,019,188 및 WO 01/59033 A1에 기술된 바와 같은 통상의 방법을 사용하여 열분해 가솔린으로부터 분리한다. 바람직하게는, 열분해 가솔린으로부터 분리된 올레핀과 디올레핀은 방향족화로 처리하여, 본 발명의 공정에 따른 BTX 수율을 향상시킬 수 있다.

[0033] 본 발명의 공정은 수소화분해를 수반할 수 있고, 이 수소화분해는 열분해 가솔린 및 바람직하게는 경질 증류물을 수소의 존재 하에 수소화분해 촉매와 수소화분해 조건 하에서 접촉시키는 단계를 포함한다. 본원에 "수소화분해 조건"이라고도 기술한 수소화분해에 유용한 공정 조건은 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다; Alfke et al.(2007) 상기 인용문 참조. 바람직하게는, 열분해 가솔린은 수소화분해 처리 전에 전술한 바와 같은 가솔린 수소화처리로 처리한다. 바람직하게는, 수소화분해된 산물 스트림에 포함된 C9+ 탄화수소는 방향족 개환으로 재순환되는 것이 좋다.

[0034] "수소화분해"란 용어는 이의 일반적으로 인식되어 있는 의미로 본원에 사용되고 있고, 이에 따라 상승된 수소 부분압의 존재에 의해 보조되는 촉매적 분해 공정으로서 정의될 수 있다; 예컨대 Alfke et al.(2007) 상기 인용문 참조. 이 공정의 산물은 포화된 탄화수소, 및 온도, 압력, 공간속도 및 촉매 활성과 같은 반응 조건에 따라, 방향족 탄화수소, 예컨대 BTX이다. 수소화분해에 사용되는 공정 조건은 일반적으로 200 내지 600°C, 0.2 내지 20 MPa의 승압, 0.1 내지 20 h⁻¹ 사이의 공간 속도를 포함한다. 수소화분해 반응은 분해 및 이성체화를 제공하고 공급물에 포함된 탄화수소 화합물에 존재하는 탄소-탄소 결합의 파괴 및/또는 재배열을 제공하는 산 기능, 및 수소화 기능을 필요로 하는 이중기능성 기전을 통해 진행한다. 수소화분해 공정에 사용되는 많은 촉매들은 다양한 전이 금속, 또는 금속 슬퍼이드를 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 마그네시아 및 제올라이트와 같은 고체 지지체와 배합함으로써 제조된다.

[0035] 바람직하게는, BTX는 열분해 가솔린 및/또는 경질 증류물을 가솔린 수소화분해로 처리함으로써 상기 열분해 가솔린 및/또는 경질 증류물로부터 회수된다. 본원에 사용된 바와 같이, "가솔린 수소화분해" 또는 "GHC"란 용어는 열분해 가솔린과 같이 방향족 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 복잡한 탄화수소 공급물을 LPG 및 BTX로 변환시키는데 특히 적합한 수소화분해 공정을 의미하며, 이때 이 공정은 GHC 공급스트림에 포함된 방향족물질의

하나의 방향족 고리를 그대로 유지하면서, 상기 방향족 고리의 대부분의 측쇄는 제거하도록 최적화된다. 따라서, 가솔린 수소화분해에 의해 생산된 주요 산물은 BTX이며, 이 공정은 화학약품 등급의 BTX를 제공하도록 최적화될 수 있다. 바람직하게는, 가솔린 수소화분해로 처리되는 탄화수소 공급물은 추가로 경질 증류물을 포함한다. 더욱 바람직하게는, 가솔린 수소화분해로 처리되는 탄화수소 공급물은 하나보다 많은 방향족 고리를 가진 탄화수소를 1wt% 넘게 포함하지 않는 것이 좋다. 가솔린 수소화분해 조건은 바람직하게는 300 내지 580°C, 더욱 바람직하게는 400 내지 580°C, 특히 더 바람직하게는 430 내지 530°C의 온도를 포함한다. 이보다 낮은 온도는 특별히 개조된 수소화분해 촉매가 이용되지 않는 한, 방향족 고리의 수소화가 유리해지기 때문에 피해야 한다. 예컨대, 촉매가 이 촉매의 수소화 활성을 저하시키는 추가 원소, 예컨대 주석, 납 또는 비스무스를 포함하는 경우에는 가솔린 수소화분해를 위해 더 낮은 온도를 선택할 수 있다; 예컨대 WO 02/44306 A1 및 WO 2007/055488 참조. 반응 온도가 너무 높은 경우에는 LPG(특히, 프로판 및 부탄)의 수율이 감소하고 메탄 수율이 상승한다. 촉매 활성은 촉매의 수명동안 감소할 수 있는 바, 촉매의 수명 동안 수소화분해 변환율을 유지하기 위해서 점차적으로 반응기 온도를 증가시키는 것이 유리하다. 이것은 작업 순환 초기의 최적 온도가 수소화분해 온도 범위 중 하한 말단값이라는 것을 의미한다. 순환 마지막(촉매가 교체되거나 재생되기 직전)에는 온도가 바람직하게는 수소화분해 온도 범위 중 상한 말단의 온도로 선택해야 할 정도로 촉매가 실활하기 때문에 최적 반응기 온도는 상승할 것이다.

[0036] 바람직하게는, 탄화수소 공급스트림의 가솔린 수소화분해는 0.3 내지 5 MPa 게이지의 압력, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 3 MPa 게이지의 압력, 특히 바람직하게는 1 내지 2 MPa 게이지의 압력, 가장 바람직하게는 1.2 내지 1.6 MPa 게이지의 압력에서 수행한다. 반응기 압력을 증가시키면, C5+ 비방향족물질의 변환은 증가할 수 있지만, 메탄 수율 및 LPG 중으로 분해될 수 있는 사이클로hexan 중을 만드는 방향족 고리의 수소화도 증가한다. 이와 같이 압력이 증가하면 방향족 수율이 감소하고, 몇몇 사이클로hexan 및 이의 이성질체인 메틸사이클로hexan 이 완전히 수소화분해되지 않기 때문에, 최종 벤젠의 순도에 있어서 최적 압력은 1.2 내지 1.6 MPa이다.

[0037] 바람직하게는, 탄화수소 공급스트림의 가솔린 수소화분해는 0.1 내지 20 h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV), 더욱 바람직하게는 0.2 내지 15 h⁻¹의 중량시공간속도, 가장 바람직하게는 0.4 내지 10 h⁻¹의 중량시공간속도에서 수행한다. 공간 속도가 너무 높으면, 모든 BTX 공비등성 파라핀 성분이 수소화분해되지 않아서, 반응기 산물을 단순 증류함으로써 BTX 사양을 달성하기는 어려울 것이다. 너무 낮은 공간 속도에서는 메탄의 수율이 프로판 및 부탄 대신에 상승한다. 최적의 중량시공간속도를 선택하면, 놀랍게도 벤젠 공비등물질(co-boiler)의 반응이 충분히 완전하게 달성되어 액체 재순환의 필요 없이 특정 사양의 BTX가 생산된다는 것이 발견되었다.

[0038] 바람직하게는, 수소화분해는 열분해 가솔린 및 바람직하게는 경질 증류물을 수소의 존재 하에 수소화분해 촉매와 수소화분해 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하고, 이때 수소화분해 촉매는 총 촉매 중량대비 0.1 내지 1wt%의 수소화 금속을 포함하고, 제올라이트의 소공 크기가 5 내지 8Å이고 실리카(SiO₂) 대 알루미늄(Al₂O₃) 물비는 5 내지 200이며, 수소화분해 조건은 400 내지 580°C의 온도, 300 내지 5000 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 20h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함한다. 수소화 금속은 바람직하게는 원소주기율표의 10족 중에서 선택되는 적어도 하나의 원소이고, 가장 바람직하게는 Pt이다. 제올라이트는 바람직하게는 MFI이다. 바람직하게는, 420 내지 550°C의 온도, 600 내지 3000 kPa 게이지의 압력 및 0.2 내지 15h⁻¹의 중량시공간속도, 더욱 바람직하게는 430 내지 530°C의 온도, 1000 내지 2000 kPa 게이지의 압력 및 0.4 내지 10h⁻¹의 중량시공간 속도를 사용하는 것이 좋다.

[0039] 전술한 바와 같은 특정한 수소화분해 촉매를 선택함으로써 수득되는 장점 중 하나는 수소화분해할 공급물의 탈황이 전혀 필요하지 않은 것이다.

[0040] 따라서, 바람직한 가솔린 수소화분해 조건은 400 내지 580°C의 온도, 0.3 내지 5 MPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 20h⁻¹의 중량시공간속도를 포함한다. 더욱 바람직한 가솔린 수소화분해 조건은 420 내지 550°C의 온도, 0.6 내지 3 MPa 게이지의 압력 및 0.2 내지 15h⁻¹의 중량시공간속도를 포함한다. 특히 바람직한 가솔린 수소화분해 조건은 430 내지 530°C의 온도, 1 내지 2 MPa 게이지의 압력 및 0.4 내지 10h⁻¹의 중량시공간 속도를 포함한다.

[0041] 바람직하게는, 방향족 개환 및 바람직하게는 수소화분해는 추가로 LPG를 생산하고, 이 LPG는 방향족화되어 BTX를 생산한다.

[0042] 본 발명의 방법은 LPG를 방향족화 촉매와 방향족화 조건 하에 접촉시키는 것을 포함하는, 방향족화를 수반할 수

있다. 본원에 "방향족화 조건"으로 기술하기도 한 방향족화에 유용한 공정 조건은 당업자라면 쉽게 결정할 수 있다; Encyclopaedia of Hydrocarbons(2006) Vol II, Chapter 10.6, p. 591-614 참조.

- [0043] 수소화분해에 의해 생산된 LPG의 일부 또는 전부를 방향족화로 처리하면, 통합 공정의 방향족물질 수율이 향상될 수 있다. 이외에도, 수소는 상기 방향족화에 의해 생산되고, 이것이 방향족 개환 및/또는 방향족물질 회수와 같은 수소 소비 공정의 공급물로서 사용될 수 있다.
- [0044] "방향족화"란 용어는 이의 일반적으로 인식되고 있는 의미로 본원에 사용되고 있고, 따라서 지방족 탄화수소를 방향족 탄화수소로 변환시키는 공정으로서 정의될 수 있다. 선행 기술에 설명된 방향족화 기술은 원료로서 C3-C8 지방족 탄화수소를 이용하는 기술이 많다; 예컨대, US 4,056,575; US 4,157,356; US 4,180,689; Micropor. Mesopor. Mater 21, 439; WO 2004/013095 A2 및 WO 2005/08515 A1 참조. 따라서, 방향족화 촉매는 제올라이트, 바람직하게는 ZSM-5 및 제올라이트 L로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 제올라이트를 포함할 수 있고, 추가로 Ga, Zn, Ge 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함할 수 있다. 공급물이 주로 C3-C5 지방족 탄화수소를 포함하는 경우에는 산성 제올라이트가 바람직하다. 본원에 사용된 바와 같이, "산성 제올라이트"란 용어는 이의 디폴트(default) 양성자성 형태의 제올라이트를 의미한다. 공급물이 주로 C6 내지 C8 탄화수소를 포함하는 경우에는 비-산성 제올라이트가 바람직하다. 본원에 사용된 바와 같이, "비-산성 제올라이트"란 용어는 염기 교환된, 바람직하게는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속, 예컨대 세슘, 칼륨, 나트륨, 루비듐, 바륨, 칼슘, 마그네슘 및 이의 혼합물과 염기 교환되어 산도를 감소시킨 제올라이트를 의미한다. 염기 교환은 제올라이트의 합성 동안 반응 혼합물의 한 성분으로서 첨가되는 알칼리 금속 또는 알칼리 토금속에 의해 일어날 수 있고, 또는 귀금속의 침착 전 또는 후에 결정형 제올라이트에 의해 일어날 수 있다. 제올라이트는 알루미늄에 결합된 대부분의 양이온 또는 모든 양이온이 알칼리 금속이거나 알칼리 토금속일 정도로 염기 교환된다. 염기 교환 후 제올라이트에 존재하는 1가 염기:알루미늄 몰비의 한 예는 적어도 약 0.9이다. 바람직하게는, 촉매는 HZSM-5(여기서, HZSM-5는 양성자 형태의 ZSM-5를 나타낸다), Ga/HZSM-5, Zn/HZSM-5 및 Pt/GeHZSM-5로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 방향족화 조건은 400 내지 600°C, 바람직하게는 450 내지 550°C, 바람직하게는 480 내지 520°C의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지, 바람직하게는 200 내지 500 kPa 게이지의 압력, 및 0.1 내지 20 h⁻¹, 바람직하게는 0.4 내지 4 h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함할 수 있다.
- [0045] 바람직하게는, 방향족화는 LPG를 방향족화 촉매와 방향족화 조건 하에서 접촉시키는 것을 포함하고, 이때 방향족화 촉매는 ZSM-5 및 제올라이트 L로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 제올라이트를 포함하고, 경우에 따라 추가로 Ga, Zn, Ge 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하며, 방향족화 조건은 400 내지 600°C, 바람직하게는 450 내지 550°C, 더욱 바람직하게는 480 내지 520°C의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지, 바람직하게는 200 내지 500 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 20 h⁻¹, 바람직하게는 0.4 내지 4h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함한다.
- [0046] 바람직하게는, 열분해는 추가로 LPG를 생산하고, 이 열분해에 의해 생산된 LPG는 방향족화 처리되어 BTX를 생산한다.
- [0047] 바람직하게는, 본 발명의 공정에서 생산된(예컨대, 방향족 개환, 수소화분해 및 열분해로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 공정에 의해 생산된) LPG는 일부만이 방향족화되어 BTX를 생산하는 것이 좋다. 방향족화로 처리되지 않은 LPG 부분은 올레핀 합성 처리, 예컨대 열분해 처리 또는 바람직하게는 탈수소화 처리될 수 있다.
- [0048] 방향족화 처리 전에 열분해에 의해 생산된 LPG로부터는 프로필렌 및/또는 부틸렌이 분리되는 것이 바람직하다.
- [0049] 혼합 C2-C4 탄화수소 스트림으로부터 프로필렌 및/또는 부틸렌을 분리하는 수단 및 방법은 당업계에 잘 알려져 있고, 증류 및/또는 추출을 수반할 수 있다; Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Vol.6, Chapter "Butadiene", 388-390 및 Vol.13, Chapter "Ethylene", p. 512 참조.
- [0050] 바람직하게는, 본 발명의 공정에서 생산된 LPG는 이 LPG를 방향족화로 처리하기 전에 C2 탄화수소 일부 또는 전부가 분리되는 것이 좋다.
- [0051] C2 내지 C4 파라핀의 일부 또는 전부는 열분해 또는 방향족화로 재순환될 수 있다. 열분해 또는 방향족화로 재순환될 수 있는 C2-C4 파라핀의 비율을 변화시키면, 본 발명의 공정에 의한 방향족물질 수율 및 올레핀 수율이 조정될 수 있고, 이는 전체 공정의 총 수소 평형을 향상시킨다.
- [0052] 바람직하게는, 수소화분해 및 방향족 개환에 의해 생산된 LPG는 파라핀계 탄화수소의 방향족화에 대해 최적화된

제1 방향족화로 처리된다. 바람직하게는, 이 제1 방향족화는 바람직하게는 450 내지 550℃, 더욱 바람직하게는 480 내지 520℃의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지, 바람직하게는 200 내지 500 kPa 게이지의 압력, 및 0.1 내지 7 h⁻¹, 바람직하게는 0.4 내지 2h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함하는 방향족화 조건을 포함한다. 바람직하게는, 열분해에 의해 생산된 LPG는 올레핀계 탄화수소의 방향족화에 대해 최적화된 제2 방향족화로 처리된다. 바람직하게는, 상기 제2 방향족화는 바람직하게는 400 내지 600℃, 바람직하게는 450 내지 550℃, 더욱 바람직하게는 480 내지 520℃의 온도, 100 내지 1000 kPa 게이지, 바람직하게는 200 내지 700 kPa 게이지의 압력, 및 1 내지 20h⁻¹, 바람직하게는 2 내지 4h⁻¹의 중량시공간속도(WHSV)를 포함하는 방향족화 조건을 포함한다.

- [0053] 올레핀계 공급물로부터 제조된 방향족 탄화수소 산물은 파라핀계 공급물에서 산출되는 액체 산물보다 더 적은 벤젠과 더 많은 자일렌 및 C9+ 방향족물질을 포함할 수 있는 것으로 발견되었다. 공정 압력이 증가할 때에도 유사한 효과가 관찰될 수 있다. 올레핀계 방향족화 공급물은 파라핀계 탄화수소 공급물을 이용한 방향족화 공정에 비해 더 높은 압력 작업에 적합하고, 결과적으로 더 높은 변환율을 산출하는 것으로 발견되었다. 파라핀계 공급물 및 낮은 압력 공정과 관련하여, 방향족물질 선택성에 미치는 압력의 유해한 효과는 올레핀계 방향족화 공급물의 향상된 방향족 선택성에 의해 상쇄될 수 있다.
- [0054] 바람직하게는, 열분해, 수소화분해 및 방향족 개환, 및 경우에 따라 방향족화로 이루어지는 그룹 중 하나 이상의 공정은 추가로 메탄을 생산하고, 이 메탄은 공정의 열을 제공하는 연료 가스로서 사용된다. 바람직하게는, 상기 연료 가스는 열분해, 수소화분해, 방향족 개환 및/또는 방향족화에 공정 열을 제공하는데 사용될 수 있다.
- [0055] 바람직하게는, 열분해 및/또는 방향족화는 추가로 수소를 생산하고, 이 수소는 수소화분해 및/또는 방향족 개환에 사용된다.
- [0056] 본 발명의 공정을 수행하는 특별한 양태를 예시한 대표적인 공정 흐름도는 도 1 내지 3에 도시한다. 도 1 내지 3은 본 발명의 예시 및/또는 연루된 원리를 나타내는 것으로 이해되어야 한다.
- [0057] 또 다른 관점에서, 본 발명은 본 발명의 공정을 수행하는데 적합한 공정 장치에 관한 것이다. 이 공정 장치 및 이 공정 장치에서 수행되는 공정은 특히 도 1 내지 3에 제시된다(도 1 내지 3).
- [0058] 따라서, 본 발명은 열분해 공급스트림(1)용 입구(inlet) 및 열분해 가솔린(5)용 출구(outlet) 및 C9+ 탄화수소(6)용 출구를 포함하는 열분해 단위(2);
- [0059] C9+ 탄화수소(6)용 입구 및 BTX(12)용 출구를 포함하는 방향족 개환 단위(8); 및
- [0060] 열분해 가솔린(5)용 입구 및 BTX(12)용 출구를 포함하는 BTX 회수 단위(7)를 포함하는 BTX 생산용 공정 장치를 제공한다.
- [0061] 이러한 본 발명의 관점은 도면 1(도 1)에 제시된다.
- [0062] 본원에 사용된, "X용 입구" 또는 "X용 출구"란 용어(여기서, "X"는 주어진 탄화수소 유분 또는 이의 유사물이다)는 상기 탄화수소 유분 또는 이의 유사물을 포함하는 스트림의 입구 또는 출구를 의미한다. X용 출구가 X용 입구를 포함하는 하류(downstream) 정제소 단위에 직접 연결된 경우에는, 이러한 직접 연결에 추가 단위, 예컨대 열교환기, 분리 단위 및/또는 정제 단위를 포함하여 상기 스트림 및 이의 유사물에 포함된 불필요한 화합물을 제거할 수 있다.
- [0063] 본 발명의 상황에서, 하나의 단위에 하나보다 많은 공급 스트림이 공급된다면, 이 공급스트림들은 조합되어 그 단위로 들어갈 수 있는 하나의 단독 입구를 형성하거나, 또는 그 단위로 들어가는 분리된 입구들을 형성할 수 있다.
- [0064] 방향족 개환 단위(8)는 추가로 BTX 회수 단위(7)로 공급되는 경질 증류물(9)용 출구를 보유하는 것이 바람직하다. 방향족 개환 단위(8)에서 생산된 BTX는 경질 증류물로부터 분리되어 BTX(12)용 출구를 형성할 수 있다. 바람직하게는, 방향족 개환 단위(8)에서 생산된 BTX는 경질 증류물(9)에 포함되어 있고, BTX 회수 단위(7)에서 상기 경질 증류물로부터 분리된다.
- [0065] 열분해 단위(2)는 추가로 연료 가스(3)용 출구 및/또는 LPG(4)용 출구를 보유하는 것이 바람직하다. 또한, 열분해 단위(2)는 에틸렌(14)용 출구 및/또는 부타디엔(15)용 출구를 보유한다. 바람직하게는, 열분해 단위(2)는 추가로 방향족 개환으로 공급되는 수소(29)용 출구 및/또는 BTX 회수로 공급되는 수소(18)용 출구를 보유한다. 방향족 개환 단위(8)는 추가로 연료 가스(27)용 출구 및/또는 LPG(13)용 출구를 보유하는 것이 바람직하다. BTX

회수 단위(7)는 추가로 연료 가스(25)용 출구 및/또는 LPG(10)용 출구를 포함하는 것이 바람직하다.

- [0066] 바람직하게는, 본 발명의 공정 장치는 추가로 LPG(4)용 입구와 방향족화에 의해 생산된 BTX(21)용 출구를 포함하는 방향족화 단위(17)를 포함한다. 이러한 본 발명의 관점은 도면 2(도 2)에 제시되어 있다.
- [0067] 방향족화 단위(17)에 공급된 LPG는 열분해 단위(2)에 의해 생산된 것이 바람직하나, 방향족 개환 단위(8) 및/또는 BTX 회수 단위(7)와 같은 다른 단위들에 의해서도 생산될 수 있다. 방향족화 단위(17)는 추가로 연료 가스(16)용 출구 및/또는 LPG(22)용 출구를 포함하는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 방향족화 단위(17)는 추가로 방향족 개환 단위로 공급되는 수소(20)용 출구 및/또는 BTX 회수 단위로 공급되는 수소(19)용 출구를 포함한다.
- [0068] 바람직하게는, 본 발명의 공정 장치는 제1 방향족화 단위(17)외에, 추가로 제2 방향족화 단위(23)를 포함하며, 이 제2 방향족화 단위(23)는 방향족 개환 단위에 의해 생산된 LPG(13)용 입구 및/또는 BTX 회수 단위에 의해 생산된 LPG(10)용 입구 및 제2 방향족화 단위에 의해 생산된 BTX(26)용 출구를 포함한다. 본 발명의 이러한 관점은 도면 3에 제시된다(도 3).
- [0069] 제2 방향족화 단위(23)는 추가로 제1 방향족화 단위(22)에 의해 생산된 LPG용 입구를 포함하는 것이 바람직하다. 제2 방향족화 단위(23)는 추가로 연료 가스(24)용 출구 및/또는 LPG(33)용 출구를 포함하고, 이 LPG는 상기 제2 방향족화 단위(23)로 재순환되는 것이 바람직하다. 또한, 제2 방향족화 단위(23)는 추가로 수소(28)용 출구를 포함하는 것이 바람직하다. 이 제2 방향족화 단위(23)에 의해 생산된 수소는 라인(31)을 통해 방향족 개환 단위(8)로 공급되고(또는) 라인(32)을 통해 BTX 회수 단위(7)로 공급되는 것이 바람직하다. 제1 방향족화 단위(17) 및/또는 제2 방향족화 단위(23)는 추가로 출구(30)로 예시된 바와 같이 C9+ 탄화수소를 생산할 수 있다. 이러한 C9+ 탄화수소는 방향족 개환 단위(8)로 공급되는 것이 바람직하다.
- [0070] 다음과 같은 참조부호가 도면 1 내지 3에 사용된다:
- [0071] 1 열분해 공급스트림
- [0072] 2 열분해 단위
- [0073] 3 열분해에 의해 생산된 연료 가스
- [0074] 4 열분해에 의해 생산된 LPG
- [0075] 5 열분해 가솔린
- [0076] 6 열분해에 의해 생산된 C9+ 탄화수소
- [0077] 7 BTX 회수 단위
- [0078] 8 방향족 개환 단위
- [0079] 9 방향족 개환에 의해 생산된 경질 증류물
- [0080] 10 BTX 회수에 의해 생산된 LPG
- [0081] 11 BTX 회수에 의해 생산된 BTX
- [0082] 12 방향족 개환에 의해 생산된 BTX
- [0083] 13 방향족 개환에 의해 생산된 LPG
- [0084] 14 열분해에 의해 생산된 에틸렌
- [0085] 15 부타디엔
- [0086] 16 (제1) 방향족화에 의해 생산된 연료 가스
- [0087] 17 (제1) 방향족화 단위
- [0088] 18 BTX 회수로 공급되는 열분해에 의해 생산된 수소
- [0089] 19 BTX 회수로 공급되는 (제1) 방향족화에 의해 생산된 수소
- [0090] 20 방향족 개환으로 공급되는 (제1) 방향족화에 의해 생산된 수소
- [0091] 21 (제1) 방향족화에 의해 생산된 BTX

- [0092] 22 제1 방향족화에 의해 생산된 LPG
- [0093] 23 제2 방향족화 단위
- [0094] 24 제2 방향족화에 의해 생산된 연료 가스
- [0095] 25 BTX 회수에 의해 생산된 연료 가스
- [0096] 26 제2 방향족화에 의해 생산된 BTX
- [0097] 27 방향족 개환에 의해 생산된 연료 가스
- [0098] 28 제2 방향족화에 의해 생산된 수소
- [0099] 29 방향족 개환으로 공급되는 열분해에 의해 생산된 수소
- [0100] 30 (제1) 방향족화에 의해 생산된 C9+ 탄화수소
- [0101] 31 방향족 개환으로 공급되는 제2 방향족화에 의해 생산된 수소
- [0102] 32 BTX 회수로 공급되는 제2 방향족화에 의해 생산된 수소
- [0103] 33 제2 방향족화에 의해 생산된 LPG
- [0104] 특히, 본 발명은 본원에 기술된 특징들, 특히 청구범위에 언급된 특징들의 가능한 모든 조합에 관한 것임을 유의한다.
- [0105] 또한, '포함하는'이란 용어는 다른 구성요소들의 존재를 배제하지 않는다는 것을 유의한다. 또한, 특정 구성성분을 포함하는 산물에 대한 설명은 이 구성성분들로 이루어진 산물도 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 특정 단계들을 포함하는 공정에 대한 설명은 이 단계들로 이루어진 공정도 개시하는 것으로 이해되어야 한다.
- [0106] 이제, 본 발명은 다음과 같은 비제한적 실시예에 의해 더 상세하게 설명될 것이다.
- [0107] **실시예 1(비교예)**
- [0108] 여기에 제공된 실험 데이터는 Aspen Plus에서 공정도 모델링에 의해 취득했다. 증기 분해 속도론은 엄밀하게 계산했다(증기 분해기 산물 슬레이트 계산용 소프트웨어). 다음과 같은 증기 분해기로(steam cracker furnace)의 조건을 적용했다: 에탄 및 프로판로: COT(코일 출구 온도) = 845°C, 증기 대 오일 비 = 0.37, C4로 및 액체로: 코일 출구 온도 = 820°C 및 증기 대 오일 비 = 0.37.
- [0109] 방향족물질 회수 구역에서는 알킬벤젠이 BTX 및 LPG로 변형되고, 나프텐 종이 단일방향족물질로 탈수소화되며, 파라핀계 화합물이 LPG로 변환되는 반응 도식이 사용되었다.
- [0110] 실시예 1에서는 라이트 버진 나프타(Light Virgin naphtha)를 전술한 조건 하에 작동하는 증기 분해기로 수송하고, 이 단위에 의해 생성된 열분해 가솔린을 다시 방향족물질 회수 구역에서 업그레이드한다. 결과는 이하에 제공된 표 1에 제시했다.
- [0111] 생성된 산물들은 석유화학물질(올레핀 및 BTXE(BTX + 에틸벤젠의 두문자)) 및 다른 산물들(수소, 메탄 및 C9 이상의 방향족 화합물을 포함하는 중질 유분)로 분류된다. 증기 분해기(수소 생산 단위)에 의해 생성된 수소는 이어서 수소 소비 단위(파이가스 처리 단위)에서 사용될 수 있다.
- [0112] 실시예 1에서 BTXE 수율은 총 공급물의 12wt%이다.
- [0113] **실시예 2**
- [0114] 실시예 2는 다음을 제외하고는 실시예 1과 동일하다:
- [0115] 증기 분해기에 의해 생성된 C9+ 유분을 하나의 방향족 고리를 유지시키는 공정 조건 하에 작동하는 방향족 개환으로 처리한다. 이 방향족 개환 단위에서 배출되는 유출물은 GHC 단위에서 추가 처리하여 BTX(산물) 및 LPG(보조산물)를 생산한다. 결과는 이하에 제공된 표 1에 제시되어 있다.
- [0116] 실시예 2에서 BTXE 수율은 총 공급물의 13.5wt%이다.
- [0117] **실시예 3**

[0118] 실시예 3은 다음을 제외하고는 실시예 2와 동일하다:

[0119] 아라비아 라이트 원유 유래의 중간 증류물 스트림을 증기 분해기의 공급원료로서 사용한다. 더 중질 및 그 이상의 방향족 공급원료(라이트 버진 나프타에서 발견되는 5% 대비 26%의 방향족물질)의 사용은 수소를 더 많이 소비하는 대신에 BTXE 생산을 증가시킨다: 실시예 2에서는 수소의 생산과 소비가 평형을 이루고 있지만, 실시예 3에서는 총 공급물의 2.2wt%가 부족하다. 배터리 리밋 산물 수율은 이하에 제공된 표 1에 제시되어 있다.

[0120] 실시예 3에서 BTXE 수율은 총 공급물의 24.4wt%이다.

[0121] **실시예 4**

[0122] 실시예 4는 다음을 제외하고는 실시예 2와 동일하다:

[0123] 방향족화 공정은 증기 분해기, 방향족물질 회수 단위 및 방향족 개환 단위에 의해 생산된 C3 및 C4 탄화수소(부타디엔 제외)를 처리하는 것이다. 공급원료 조성(예, 올레핀 함량)의 변동으로 인한 여러 수율 패턴을 문헌에서 얻어서, 모델에 적용하여 배터리 리밋 산물 슬레이트를 측정했다(표 1). BTXE 수율의 놀라운 증가가 동시에 수소 생산의 증가와 함께 수득된다. 종합해보면, 총 공급물의 1wt%의 수소 과잉이 존재한다.

[0124] 실시예 4에서 BTXE 수율은 총 공급물의 31.3wt%이다.

[0125] **실시예 5**

[0126] 실시예 5는 다음을 제외하고는 실시예 4와 동일하다:

[0127] 아라비아 라이트 원유 유래의 중간 증류물 스트림이 증기 분해기로 공급되는 공급원료로서 사용된다. 이 공급원료는 실시예 3에 사용된 것과 같다. 종합해보면, 총 공급물의 1.4wt%의 수소 부족이 존재한다.

[0128] 실시예 5에서 BTXE 수율은 총 공급물의 39.0wt%이다.

표 1

배터리 리밋 산물 슬레이트

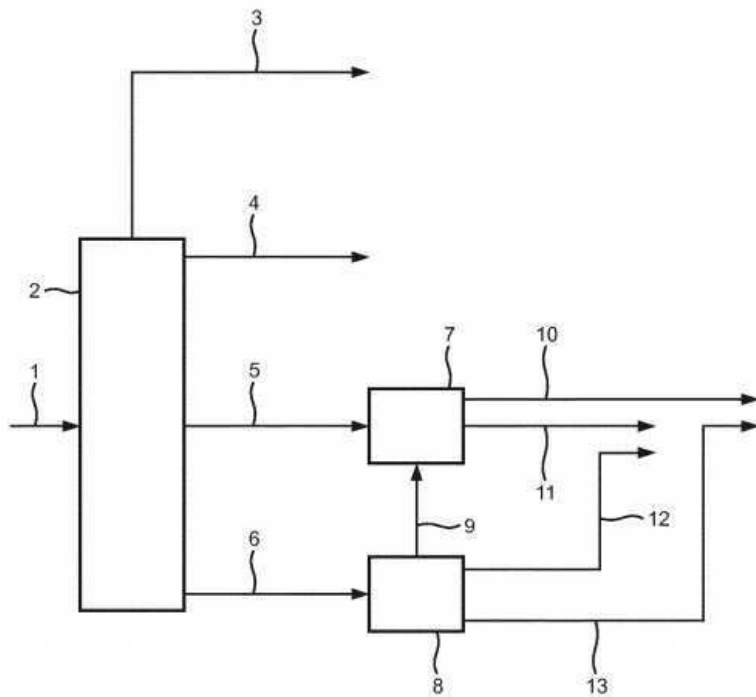
[0129]

산물	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5
	공급물의 wt%	공급물의 wt%	공급물의 wt%	공급물의 wt%	공급물의 wt%
H ₂ *	1.1%	1.1%	0.9%	2.1%	1.8%
CH ₄	15.6%	15.6%	12.2%	19.4%	27.7%
에틸렌	30.3%	30.3%	27.7%	30.3%	0.0%
에탄	3.8%	4.2%	3.9%	8.0%	7.3%
프로필렌	17.9%	17.9%	13.8%	0.1%	0.1%
프로판	5.5%	6.7%	7.5%	1.6%	1.8%
1-부텐	1.7%	1.7%	1.5%	0.0%	0.0%
i-부텐	3.4%	3.4%	1.6%	0.0%	0.0%
부타디엔	4.8%	4.8%	4.7%	4.8%	4.7%
n-부탄	0.3%	0.7%	1.7%	0.0%	0.0%
i-부탄	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%	0.0%
기체	84.5%	86.5%	75.6%	66.4%	59.1%
벤젠	8.7%	9.0%	10.7%	13.4%	14.4%
톨루엔	2.8%	3.4%	7.8%	12.1%	14.9%
자일렌	0.4%	0.9%	4.8%	3.3%	6.6%
EB	0.1%	0.2%	1.2%	2.6%	3.0%
BTXE	12.0%	13.5%	24.4%	31.3%	39.0%
C9 방향족물질	3.5%	0.0%	0.0%	2.3%	1.9%

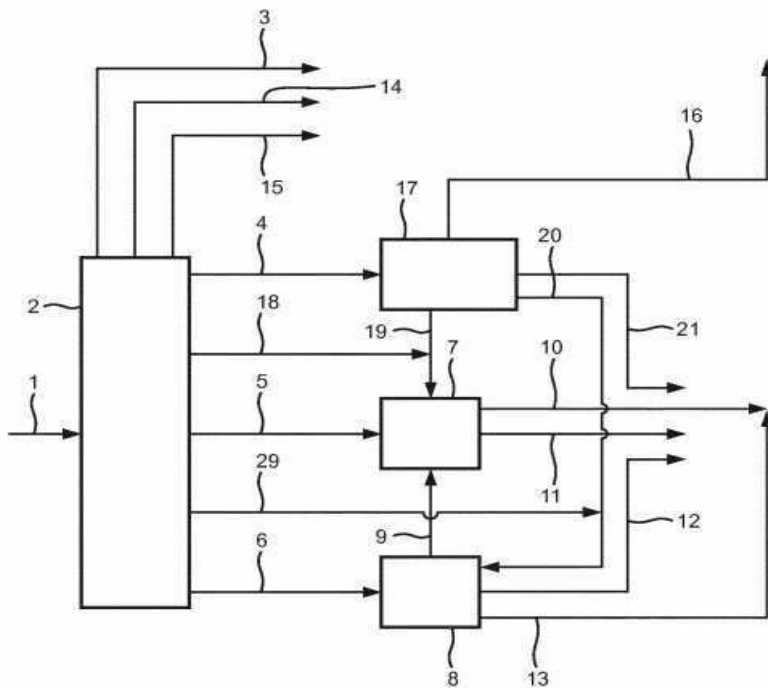
[0130] * 표 1에 제시된 수소 양은 배터리 리밋 산물 슬레이트가 아닌 시스템에서 생산된 수소를 나타낸다. 전체 수소 평형의 결과는 각 실시예에서 찾아볼 수 있다.

도면

도면1



도면2



도면3

