



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2020-0080268
(43) 공개일자 2020년07월06일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/08 (2006.01) C10G 11/05 (2006.01)
C10G 21/12 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 69/08 (2013.01)
C10G 11/05 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-7014490
(22) 출원일자(국제) 2018년10월22일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2020년05월20일
(86) 국제출원번호 PCT/CN2018/111179
(87) 국제공개번호 WO 2019/080791
국제공개일자 2019년05월02일
(30) 우선권주장
201711022235.0 2017년10월26일 중국(CN)

(71) 출원인
차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양옌
노쓰 스트리트 22
리서치 인스티튜트 오브 페트로리움 프로세싱, 시
노펙.
중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
안 로드 18
(72) 발명자
쉬, 유하오
중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
안 로드 18
왕, 신
중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
안 로드 18
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인씨엔에스

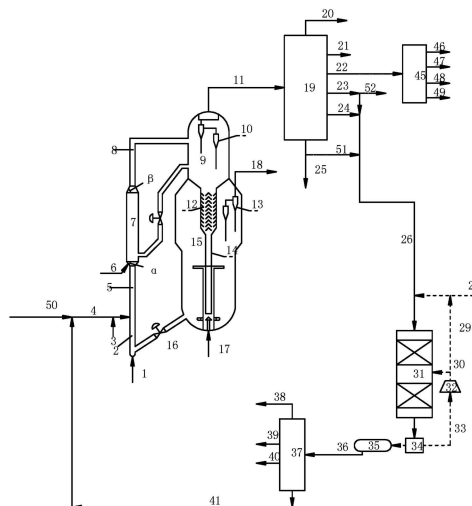
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 발명의 명칭 고수율의 이소부탄 및/또는 경질 방향족 탄화수소를 위한 촉매 크래킹 방법

(57) 요약

다음 단계를 포함하는 고수율의 이소부탄 및/또는 경질 방향족 탄화수소를 위한 촉매 크래킹 방법: a) 촉매 크래킹 공급 원료 오일 중 바이사이클릭 이상인 사이클로알칸의 양이 25 wt% 초과인, 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 제공하는 단계; b) 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응시켜서 촉매 크래킹 반응 생성물을 획득하는 단계; c) 촉매 크래킹 반응 생성물을 분리하여 이소부탄을 함유하는 액화 가스 분획 및 경질 방향족 탄화수소를 함유하는 가솔린 분획을 획득하는 단계; 및 d) 액화 가스 분획으로부터 이소부탄을 및/또는 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 탄화수소를 회수하는 단계.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10G 21/12 (2013.01)
C10G 2300/4006 (2013.01)
C10G 2300/4018 (2013.01)
C10G 2400/28 (2013.01)
C10G 2400/30 (2013.01)

(72) 발명자

장, 위잉

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

리우, 타오

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

바이, 쉬후이

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

다이, 리순

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

장, 쯔강

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

리양, 지아린

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

지양, 난

중국, 베이징 100083, 하이디안 디스트릭트, 웨유
 안 로드 18

명세서

청구범위

청구항 1

- a) 촉매 크래킹 공급 원료 오일의 중량을 기준으로, 약 25 wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과 폴리스아클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 제공하는 단계;
- b) 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 촉매 크래킹 촉매와 촉매 크래킹 반응기에서 접촉시키고, 혼합물을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응시켜서 촉매 크래킹 생성물을 수득하는 단계;
- c) 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 이소부탄을 포함하는 액화 가스 분획 및 경질 방향족 물질을 포함하는 가솔린 분획을 수득하는 단계; 및
- d) 선택적으로, 액화 가스 분획으로부터 이소부탄을 회수하고/하거나 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 물질을 회수하는 단계를 포함하는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

- 단계 c)에서의 상기 분리는 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획, 및 선택적인 슬러리 오일을 생성하고,
- e) 단계 c)에서 수득된 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일의 적어도 일부를 수소 처리하여 수소화 테일 오일을 수득하는 단계; 및
 - f) 결과물인 수소화 테일 오일의 적어도 일부를 촉매 크래킹 반응기로 재순환시키는 단계를 추가로 포함하는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

- 단계 a)가 약 25 wt% 이하의 폴리스아클릭 나프텐 함량을 갖는 초기 공급 원료 오일을 전처리하여 약 25 wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과 폴리스아클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 수득하는 단계를 추가로 포함하며, 바람직하게는, 상기 전처리는 방향족 물질 추출 및/또는 수소 처리를 포함하는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 4

제 2 항 또는 제 3 항에 있어서,

- 단계 e)의 상기 수소 처리 및/또는 상기 전처리로서 수행된 상기 수소 처리는 약 6.0 MPa 내지 약 30.0 MPa, 바람직하게는 약 8 MPa 내지 약 20 MPa의 수소 분압; 약 300°C 내지 약 450°C, 바람직하게는 약 330°C 내지 약 430°C의 반응 온도; 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 10.0 h⁻¹, 바람직하게는 약 0.2 h⁻¹ 내지 약 5 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도; 약 300 Nm³/m³ 내지 약 3000 Nm³/m³, 바람직하게는 약 500 Nm³/m³ 내지 약 2500 Nm³/m³의 수소-대-오일 부피비의 조건 하에서 수행되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 5

제 2 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

- 단계 e)의 상기 수소 처리 및/또는 상기 전처리로서 수행되는 상기 수소 처리는 수소 처리 활성 성분 및 지지체를 포함하는 수소처리 촉매의 존재 하에서 수행되고, 상기 수소 처리 활성 성분은 VIB 족 비-귀금속, VIII 족 비-귀금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되고, 상기 지지체는 알루미나, 실리카, 무정

형 실리카-알루미나, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 바람직하게 선택되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

방향족 물질 추출은 약 50℃ 내지 약 70℃의 온도, 약 0.5 내지 약 2의 용매-대-공급 원료 중량비, 및 푸르푸랄, 디메틸 설펝사이드, 디메틸포름아미드, 모노에탄올아민, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 용매 조건 하에서 수행되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

촉매 크래킹 공급 원료 오일 또는 초기 공급 원료 오일이 딥-수소화 경질 사이클 오일(deep-hydrogenated light cycle oil), 딜레이드 코커(delayed coker)로부터의 코커 가스 오일, 촉매 크래킹 경질 사이클 오일, 촉매 크래킹 중질 사이클 오일, FCC 가스 오일, 슬러리 오일, 수소화 크래킹된 디젤 오일(hydrocracked diesel oil), 잔류 수소화 크래킹된 디젤 오일(residuum hydrocracked diesel oil), 왁스 오일 수소화 크래킹된 디젤 오일, 바이오디젤, 셰일 오일의 디젤 분획, 석탄 액화(coal liquefaction)로부터의 디젤 분획, 대기압 오버헤드 오일(atmospheric overhead oil), 대기압 컬럼에서 추출된 증류 오일, 스트레이트-런 진공 가스 오일(straight-run vacuum gas oil), 수소화 왁스 오일, 코커 가스 오일, 탈아스팔트 오일(deasphalted oil), 추출 오일, 라피네이트 오일, 대기압 잔류물, 진공 잔류물, 수소화에 의해 상기 공급 원료 오일로부터 수득된 수소화 테일 오일, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

제 1 촉매 크래킹 반응은 약 520℃ 내지 약 620℃, 바람직하게는 약 530℃ 내지 600℃의 반응 온도; 약 0.5 초 내지 약 3.0 초, 바람직하게는 약 0.8 초 내지 약 2.0 초의 반응 시간; 약 3 : 1 내지 약 15 : 1, 바람직하게는 약 4 : 1 내지 약 12 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되고;

제 2 촉매 크래킹 반응은 약 480℃ 내지 약 600℃, 바람직하게는 약 500℃ 내지 약 550℃의 반응 온도; 약 2 초 내지 약 30 초, 바람직하게는 약 3 초 내지 약 15 초의 반응 시간; 약 3 : 1 내지 약 18 : 1, 바람직하게는 약 4 : 1 내지 약 15 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매 크래킹 반응기는 통상의 라이저 반응기, 등-선형-속도의 라이저 반응기, 이중 직경 라이저 반응기, 유동층 반응기, 또는 통상의 라이저와 유동층으로 구성된 복합 반응기인, 촉매 크래킹 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매 크래킹 반응기는 이중 직경 라이저 반응기이고, 상기 이중 직경 라이저 반응기는 동축이고 서로 유체 연통되는 것으로, 수직 방향으로 바닥으로부터 정상으로 순차적으로 배치된 예비-리프팅 섹션, 제 1 반응 구역, 제 2 반응 구역 및 출구 구역을 포함하고, 제 1 반응 구역의 내경은 제 2 반응 구역의 내경보다 작고, 제 2 반응 구역의 내경은 출구 구역의 내경보다 크고, 상기 촉매 크래킹 촉매는 예비-리프팅 섹션으로 보내지고, 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 제 1 반응 구역의 하부로 공급되고, 상기 제 1 촉매 크래킹 반응은 상기 제 1 반응 구역에서 수행되고, 상기 제 2 촉매 크래킹 반응은 상기 제 2 반응 구역에서 수행되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 제 1 반응 구역과 상기 제 2 반응 구역 사이의 조인트 영역에 급랭 매체를 주입하기 위한 적어도 하나의 급랭 매체 유입구가 제공되고/제공되거나;

상기 제 2 반응 구역에 냉각기가 제공되며, 상기 냉각기의 높이는 상기 제 2 반응 구역의 높이에 비해 약 50% 내지 약 90%인, 촉매 크래킹 방법.

청구항 12

제 11 항에 있어서,

상기 급랭 매체는 냉각제, 냉각된 재생 촉매, 냉각된 반-재생 촉매, 새로운(fresh) 촉매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 상기 냉각제는 액화 가스, 조질의 가솔린, 안정화 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일, 물, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 촉매 크래킹 촉매는 크래킹 활성 성분 및 지지체를 포함하고; 상기 크래킹 활성 성분은 약 0 wt% 내지 약 100 wt%, 바람직하게는 약 10 wt% 내지 약 90 wt%의 FAU-타입 제올라이트 및 약 0 wt% 내지 약 100 wt%, 바람직하게는 약 10 wt% 내지 약 90 wt%의 펜타실 제올라이트를 포함하며, 상기 FAU-타입 제올라이트와 상기 펜타실 제올라이트의 총량은, 건조 기준으로 상기 크래킹 활성 성분의 중량을 기준으로 100 wt%이며; 상기 FAU-타입 제올라이트는 바람직하게는 Y-타입 제올라이트, HY-타입 제올라이트, 초안정 Y-타입 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 상기 펜타실 제올라이트는 바람직하게는 ZSM-5 제올라이트, 고-실리카 제올라이트, 페리에라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 선택적으로 상기 펜타실 제올라이트는 희토류 및/또는 인을 함유하는, 촉매 크래킹 방법.

청구항 14

제 1 항 내지 제 13 항 중 어느 한 항에 있어서,

단계 d)는 바람직하게는 설포란, 디메틸 설폭사이드, N-포르밀모르폴린, 테트라에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, N-메틸피리디논, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 추출 용매, 약 50℃ 내지 약 110℃의 온도, 및 약 2 내지 약 6의 추출 용매 대 가솔린 분획의 중량비의 조건 하에서, 추출 정제에 의해 상기 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 물질을 회수하는 단계를 추가로 포함하는, 촉매 크래킹 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 출원은 2017 년 10 월 26 일에 발명의 명칭 "이소부탄 및/또는 경질 방향족 물질을 고수율로 제조하는 촉매 크래킹 방법"으로 중국 특허청에 출원된 특허 출원 번호 201711022235.0의 우선권을 주장하며, 이의 내용은 그 전체가 본원에 참고로 포함된다.

[0002] 본 출원은 촉매 크래킹 분야, 특히 이소부탄 및/또는 경질 방향족 물질(light aromatics)을 고수율로 제조하는 촉매 크래킹 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0003] 방향족 물질 중에서도 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 (즉, BTX)은 중요한 화학 원료이며, 벤젠은 스티렌, 페놀, 아nil린 등과 같은 생성물의 합성에 사용될 수 있으며, 톨루엔은 유기 합성에 우수한 용매로 사용될 수 있고, 크레졸 합성에 이상적인 원료이며; 자일렌 중에서, o-자일렌, m-자일렌 및 p-자일렌은 유기 합성의 기본 원료이다. 이소부탄은 알킬레이트 오일을 제조하기 위한 C₃-C₅ 올레핀과의 알킬화 반응에 사용될 수 있는 중요한 화학 원료이고; tert-부틸 알코올 (TBA)과 함께 프로필렌 옥사이드 (PO)를 제조하기 위해 또는 메틸 tert-부틸 에테르 (MTBE)를 제조하기 위해 프로필렌과의 공역-산화 반응(co-oxidation reaction)에 사용되거나; 이소부탄의 제조를 위해 이소부탄의 탈수소화 반응에 사용된다. 화학 산업의 발전에 따라, BTX 및 이소부탄에 대한 시장 수요가 증가하고 있으며, 현재의 화학 기술의 개발 목표 중 하나는 BTX 및 이소부탄의 공급원을 확대하는 것이다.

[0004] 통상의 촉매 크래킹 방법은 주로 가솔린의 제조에 사용되며, 무연 가솔린의 요건을 충족시키고 가솔린의 옥탄가를 향상시키는, 50 wt% 이상의 가솔린 수율이 달성될 수 있는 돌파구가 있다. 그러나, 공정 조건을 조정하거나 신규한 제올라이트 촉매를 사용하는 것과 무관하게, 가솔린 옥탄가의 증가는 가솔린에서 올레핀 함량을 증가시

김으로써 달성된다. 현재, 촉매 크래킹 가솔린에서 올레핀 함량은 35-65 wt%에 도달할 수 있으며, 이는 올레핀 함량에 대한 중국의 국가 표준 요건과는 멀다. 액화 가스 조성물에서 올레핀 함량은 훨씬 높아서, 약 70 wt%일 수 있으며, 부텐 함량은 이소부탄 함량의 몇 배이며, 따라서 알킬화에 원료로 사용하기 어렵다.

[0005] 미국 특허 제 5,154,818A 호는 다수의 원료의 촉매 크래킹에 의해 고옥탄 가솔린을 더 높은 수율로 제조하는 방법을 개시하고 있으며, 여기서, 경질 탄화수소 원료는 통상의 라이저 반응기(riser reactor)의 제 1 반응 구역에서 폐 촉매(spent catalyst)와 접촉하여 방향족화 및 올리고머화 반응이 수행되고, 결과물인 오일 가스는 중질 탄화수소 원료와 함께 제 2 반응 구역으로 보내져 재생된 촉매와 접촉하여 크래킹 반응이 수행되어, 결과물인 오일 가스 및 폐 촉매는 디스인게이저(disengager)에서 분리되고, 오일 가스는 스트립된 후에, 분리를 위해 분리 시스템으로 보내지고, 폐 촉매의 일부는 제 1 반응 구역으로 재순환되고, 폐 촉매의 다른 부분은 코크스(coke)의 연소에 의한 재생을 위해 재생기로 보내지고, 고온 재생 촉매는 재사용을 위해 제 2 반응 구역으로 재순환된다.

[0006] 미국 특허 US 5,685,972A는 촉매 크래킹 나프타로부터 BTX를 제조하는 방법을 개시하며, 여기서 사용된 원료는 촉매 크래킹 나프타 및 코킹 나프타이며, 사용되는 촉매는 바람직하게는 ZSM-5 또는 수소화 작용 성분을 갖는 촉매이다.

[0007] 중국 특허 출원 공개 CN104560166A는 촉매 전환 방법을 개시하며, 여기서 촉매 크래킹 경질 사이클 오일이 경질 분획 및 중질 분획으로 분할되고, 중질 분획을 수소 처리하여 수소화 중질 분획을 얻고, 경질 분획 및 수소화 중질 분획은 별도로 촉매 크래킹 장치의 제 2 라이저 반응기로 보내지고, 중질 석유 탄화수소는 촉매 크래킹 장치의 주 라이저 반응기로 보내진다. 이 방법에서, 경질 사이클 오일의 다른 분획의 촉매 크래킹 반응에 필요한 가혹한 조건이 최대로 최적화되고 충족될 수 있으며, 따라서, 고 옥탄가의 촉매 크래킹 가솔린이 최대로 제조될 수 있다.

[0008] 중국 특허 출원 공개 CN1232069A는 이소파라핀이 풍부한 가솔린 및 이소부탄을 제조하는 촉매 전환 방법을 개시하며, 이는 개선된 중질 오일 처리 용량, 건조 가스 및 슬러리 오일의 감소된 수율, 가솔린 중 매우 감소된 올레핀 및 황 함량 및 장치의 더욱 감소된 에너지 소비의 이점을 갖는다.

[0009] 그러나, 당업계에는 이소부탄 및/또는 경질 방향족 물질의 수율을 추가로 증가시킬 수 있는 촉매 크래킹 방법이 여전히 요구된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 출원의 목적은 이소부탄 및/또는 경질 방향족 물질을 고수율로 제조하는데 사용될 수 있는 신규한 촉매 크래킹 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0011] 상기 목적을 달성하기 위해, 본 출원은 다음 단계를 포함하는 촉매 크래킹 방법을 제공한다:

[0012] a) 촉매 크래킹 공급 원료 오일의 중량을 기준으로, 약 25 wt% 초과인 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 제공하는 단계;

[0013] b) 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 촉매 크래킹 촉매(catalytic cracking catalyst)와 촉매 크래킹 반응기에서 접촉시키고, 혼합물을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응시켜서 촉매 크래킹 생성물을 수득하는 단계;

[0014] c) 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 이소부탄을 포함하는 액화 가스 분획 및 경질 방향족 물질을 포함하는 가솔린 분획을 수득하는 단계; 및

[0015] d) 선택적으로, 액화 가스 분획으로부터 이소부탄을 회수하고/하거나 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 물질을 회수하는 단계.

[0016] 바람직한 구현예에서, 단계 c)에서의 상기 분리는 또한 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일을 제조하고, 상기 방법은 다음 단계를 추가로 포함한다:

[0017] e) 단계 c)에서 수득된 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일의 적어도 일부

를 수소 처리하여 수소화 테일 오일을 수득하는 단계; 및

f) 결과물인 수소화 테일 오일의 적어도 일부를 촉매 크래킹 반응기로 재순환시키는 단계.

특정한 바람직한 구현예에서, 상기 단계 a)는 약 25 wt% 이하의 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 초기 공급 원료 오일을 전처리하여 약 25 wt% 초과와 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 수득하는 단계를 추가로 포함한다.

더욱 바람직하게는, 전처리는 방향족 물질 추출 및/또는 수소 처리를 포함한다.

바람직한 구현예에서, 제 1 촉매 크래킹 반응은 하기 조건 하에서 수행된다: 약 520℃ 내지 약 620℃의 반응 온도, 약 0.5 초 내지 약 3.0 초의 반응 시간 및 3 : 1 내지 약 15 : 1의 촉매-대-오일 중량비; 그리고 제 2 촉매 크래킹 반응은 하기 조건 하에서 수행된다: 약 480℃ 내지 약 600℃의 반응 온도, 약 2 초 내지 약 30 초의 반응 시간, 및 약 3 : 1 내지 약 18 : 1의 촉매-대-오일 중량비.

바람직한 구현예에서, 수소 처리는 하기 조건 하에서 수행된다: 약 6.0 MPa 내지 약 30.0 MPa의 수소 분압, 약 300℃ 내지 약 450℃의 반응 온도, 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 10.0 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도(liquid hourly space velocity), 및 약 300 Nm³/m³ 내지 약 3000 Nm³/m³의 수소-대-오일 부피비.

발명의 효과

본 출원에 따른 촉매 크래킹 방법은 다음 장점 중 하나 이상을 제공할 수 있다:

1. 폴리사이클릭 나프텐이 풍부한 공급 원료 오일 또는 전처리를 통해 높은 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖도록 개질될 수 있는 공급 원료 오일을 충분히 활용할 수 있으며, 따라서, 공급 원료 오일의 높은 효율적인 활용이 실현될 수 있고;

2. 액화 가스 생성물 중의 이소부탄 함량이 효과적으로 개선될 수 있고;

3. 40 wt% 초과와 가솔린 수율을 얻을 수 있고, 가솔린 생성물에서 경질 방향족 물질의 함량이 향상될 수 있다.

본 발명의 추가적인 특징 및 이점은 이하의 상세한 설명에서 상세히 설명될 것이다.

도면의 간단한 설명

본 설명의 일부를 형성하는 도면은 본 출원의 이해를 돕기 위해 제공되며, 제한적인 것으로 간주되어서는 안 된다. 본 출원은 이하의 상세한 설명과 함께 도면을 참조하여 해석될 수 있다. 도면에서:

도 1은 본원에 기술된 방법의 바람직한 구현예의 개략적인 플로우 다이어그램을 나타낸다.

도 2는 본원에 기술된 방법의 다른 바람직한 구현예의 개략적인 플로우 다이어그램을 나타낸다.

도 3은 본원에 기술된 방법의 또 다른 바람직한 구현예의 개략적인 플로우 다이어그램을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하, 구체적인 구현예 및 첨부 도면을 참조하여 본 출원을 더욱 상세하게 기술한다. 본 출원의 특정한 구현예는 단지 예시의 목적으로 제공되며, 어떠한 방식으로든 제한하는 것이 아님에 유의해야 한다.

본 출원의 맥락에서 기술된 수치 범위의 종점을 포함하는, 임의의 특정 수치는 이의 정확한 수치로 제한되지 않지만, 상기 정확한 수치에 가까운 모든 수치를 추가로 포함하는 것으로 해석되어야 한다. 또한, 본원에 기술된 임의의 수치 범위와 관련하여, 범위의 종점 사이, 각 종점과 범위 내의 임의의 특정 값 사이, 또는 범위 내의 임의의 2 개의 특정 값 사이에서 임의의 조합을 이루어서 하나 이상의 새로운 수치 범위(들)를 제공할 수 있으며, 상기 새로운 수치 범위(들)도 본 출원에서 구체적으로 기술된 것으로 간주되어야 한다.

달리 언급되지 않는 한, 본원에 사용된 용어는 당업자가 일반적으로 이해하는 것과 동일한 의미를 가지며; 용어가 본원에서 정의되고 그 정의가 당해 분야의 일반적인 이해와 상이하면, 본원에서 제공되는 정의가 우선한다.

본 출원의 맥락에서, 명시적으로 언급된 사항 뿐만 아니라, 임의의 사항, 또는 언급되지 않은 사항은 임의의 변경없이 당해 분야에 공지된 것과 동일한 것으로 간주된다. 더욱이, 본원에 기술된 임의의 구현예는 본원에 기술된 다른 하나 이상의 구현예와 자유롭게 조합될 수 있고, 따라서 수득된 기술적 해결방안 또는 아이디어는 본

출원의 원래의 개시사항 또는 원래의 설명의 일부로 간주되며, 이러한 조합이 명백히 불합리하다는 것이 당업자에게 명백하지 않은 한, 본원에 개시되거나 예상되지 않은 신규 사항으로 간주되어서는 안 된다.

- [0033] 이와 관련하여, 용어 "2 개 이상의 고리를 갖는 나프텐(들)" 및 "폴리사이클릭 나프텐(들)"은 2 개 이상의 카보사이클릭 고리를 갖는 나프텐(들)을 지칭하기 위해 본원에서 상호 교환적으로 사용된다.
- [0034] 이와 관련하여, 용어 "2 개 이상의 고리를 갖는 방향족(들)" 및 "폴리사이클릭 방향족(들)"은 2 개 이상의 방향족 고리를 갖는 방향족 화합물을 지칭하기 위해 본원에서 상호 교환적으로 사용된다.
- [0035] 이와 관련하여, 용어 "물-대-오일 비"는 분무 스팀(atomizing steam) 대 공급 원료 오일의 질량비(mass ratio)를 지칭한다.
- [0036] 교과서 및 저널 논문을 포함하지만 이에 제한되지 않는, 본원에 인용된 모든 특허 및 비특허 문헌은 그 전문이 본원에 참조로 포함된다.
- [0037] 전술한 바와 같이, 본 출원은 다음 단계를 포함하는 촉매 크래킹 방법을 제공한다:
- [0038] a) 촉매 크래킹 공급 원료 오일의 중량을 기준으로, 약 25 wt% 초과 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 제공하는 단계;
- [0039] b) 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 촉매 크래킹 촉매와 촉매 크래킹 반응기에서 접촉시키고, 혼합물을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응시켜서 촉매 크래킹 생성물을 수득하는 단계;
- [0040] c) 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 이소부탄을 포함하는 액화 가스 분획 및 경질 방향족 물질을 포함하는 가솔린 분획을 수득하는 단계; 및
- [0041] d) 선택적으로, 액화 가스 분획으로부터 이소부탄을 회수하고/하거나 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 물질을 회수하는 단계.
- [0042] 특정한 바람직한 구현예에서, 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 약 40 wt% 초과 폴리사이클릭 나프텐 함량을 가지며, 함량이 높을수록 좋다.
- [0043] 특정한 바람직한 구현예에서, 단계 c)에서의 상기 분리는 또한 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일을 제조하고, 상기 방법은 다음 단계를 추가로 포함한다:
- [0044] e) 단계 c)에서 수득된 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일의 적어도 일부를 수소 처리하여 수소화 테일 오일(tail oil)을 수득하는 단계; 및
- [0045] f) 결과물인 수소화 테일 오일의 적어도 일부를 촉매 크래킹 반응기로 재순환시키는 단계.
- [0046] 이러한 바람직한 구현예에서, 단계 e)에서의 상기 수소 처리는 폴리사이클릭 나프텐이 풍부한 수소화 테일 오일(또한 수소화 증류 오일(hydrogenated distillate oil)로도 지칭됨)을 제조하는데 사용된다. 바람직하게는, 수소 처리는 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 약 6.0 MPa 내지 약 30.0 MPa, 바람직하게는 약 8 MPa 내지 약 20 MPa의 수소 분압, 약 300℃ 내지 약 450℃, 바람직하게는 약 330℃ 내지 약 430℃의 반응 온도, 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 10.0 h⁻¹, 바람직하게는 약 0.2 h⁻¹ 내지 약 5 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도(LHSV), 및 약 300 Nm³/m³ 내지 약 3000 Nm³/m³, 바람직하게는 약 500 Nm³/m³ 내지 약 2500 Nm³/m³의 수소-대 오일 부피비. 예를 들어, 수소 처리는 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 약 8 MPa 내지 약 20 MPa의 수소 분압, 약 330℃ 내지 약 430℃의 반응 온도, 약 0.2 h⁻¹ 내지 약 5 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도, 및 약 500 Nm³/m³ 내지 약 2500 Nm³/m³의 수소-대 오일 부피비.
- [0047] 더욱 바람직하게는, 수소 처리는 VIB 족 비-귀금속, VIII 족 비-귀금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 수소 처리 활성 성분, 및 알루미늄, 실리카, 무정형 실리카-알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 지지체를 포함할 수 있는 수소 처리 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, VIII 족 비-귀금속은 산화물로서 그리고 수소 처리 촉매의 중량을 기준으로 계산된, 약 1 wt% 내지 약 99 wt%, 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 60 wt%의 양으로 존재하며/존재하거나 VIB 족 비-귀금속은 약 1 wt% 내지 약 99 wt%, 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 70 wt%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, VIII 족 비-귀금속은 코발트 및/또는 니켈이고, VIB 족 비-귀금속은 몰리브덴(molybdenum) 및/또는 텅스텐이다. 수소 처리 촉매는 방향족

물질의 수소화 포화에서 우수한 성능을 나타내고, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 슬러리 오일에서 방향족 물질을 수소화 포화를 통해 나프텐으로 효과적으로 전환시켜서 본 출원에 따른 촉매 크래킹 방법에 공급 원료를 제공하는데 사용될 수 있다.

- [0048] 이러한 바람직한 구현예에서, 촉매 크래킹 반응에 의해 제조된 슬러리 오일은 선택적으로 슬러리 오일 여과 시스템으로 보내지고, 이어서 수소화 포화를 위해 수소화 유닛으로 보내지고, 촉매 크래킹 반응기로 적어도 부분적으로 재순환되거나, 또는 대안적으로 제조된 슬러리 오일은 디바이스로부터 직접적으로 배출될 수 있다.
- [0049] 특정한 바람직한 구현예에서, 상기 단계 a)는 약 25 wt% 이하의 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 초기 공급 원료 오일을 전처리하여 약 25 wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과, 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 수득하는 단계를 추가로 포함한다.
- [0050] 예를 들어, 약 25 wt% 이하의 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 초기 공급 원료 오일은 약 25 wt% 초과, 총 폴리사이클릭 나프텐 및 폴리사이클릭 방향족 물질 함량을 갖는 공급 원료 오일일 수 있다. 이 경우, 초기 공급 원료 오일은 수소 처리되어 수소화 포화를 통해 폴리사이클릭 방향족 물질이 폴리사이클릭 나프텐으로 전환될 수 있으며, 따라서, 약 25 wt% 초과, 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일이 수득될 수 있다.
- [0051] 바람직하게는, 수소 처리는 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 약 6.0 MPa 내지 약 30.0 MPa, 바람직하게는 약 8 MPa 내지 약 20 MPa의 수소 분압, 약 300℃ 내지 약 450℃, 바람직하게는 약 330℃ 내지 약 430℃의 반응 온도, 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 10.0 h⁻¹, 바람직하게는 약 0.2 h⁻¹ 내지 약 5 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도, 및 약 300 Nm³/m³ 내지 약 3000 Nm³/m³, 바람직하게는 약 500 Nm³/m³ 내지 약 2500 Nm³/m³의 수소-대 오일 부피비.
- [0052] 더욱 바람직하게는, 수소 처리는 VIB 족 비-귀금속, VIII 족 비-귀금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 수소 처리 활성 성분 및 알루미늄, 실리카, 무정형 실리카-알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 지지체를 포함할 수 있는 수소 처리 촉매의 존재하에 수행될 수 있다. 바람직하게는, VIII 족 비-귀금속은 산화물로서 그리고 수소 처리 촉매의 중량을 기준으로 계산된, 약 1 wt% 내지 약 99 wt%, 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 60 wt%의 양으로 존재하며/존재하거나 VIB 족 비-귀금속은 약 1 wt% 내지 약 99 wt%, 바람직하게는 약 1 wt% 내지 약 70 wt%의 양으로 존재한다. 바람직하게는, VIII 족 비-귀금속은 코발트 및/또는 니켈이고, VIB 족 비-귀금속은 몰리브덴 및/또는 텅스텐이다.
- [0053] 대안적으로, 약 25 wt% 이하의 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 초기 공급 원료 오일을 방향족 물질 추출하고 이어서 선택적으로 상기 기재된 바와 같은 수소 처리할 수 있다. 예를 들어, 초기 공급 원료 오일은 방향족 물질 추출에 의해 폴리사이클릭 나프텐이 풍부한 라피네이트 오일 및 폴리사이클릭 방향족 물질이 풍부한 추출 오일로 분리될 수 있고; 추출 오일은 그 안에 함유된 폴리사이클릭 방향족 물질을 포화시키도록 선택적으로 추가로 가수소정제(hydrofining)되어 폴리사이클릭 나프텐을 형성할 수 있다.
- [0054] 이러한 구현예에서, 방향족 물질 추출은 당업자에게 잘 알려진 방식으로 수행될 수 있다. 바람직하게는, 방향족 물질 추출은 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 약 50℃ 내지 약 70℃의 온도, 약 0.5 내지 약 2의 용매-대-공급 원료 중량비, 및 푸르푸랄, 디메틸 설펝사이드, 디메틸포름아미드, 모노에탄올아민, 에틸렌 글리콜 및 1,2-프로판디올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 용매.
- [0055] 본원에 기술된 방법에 사용하기에 적합한 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 약 25 wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과, 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 임의의 공급 원료 오일일 수 있고; 본원에 기재된 방법에 사용하기에 적합한 초기 공급 원료 오일은 상기 전처리 후, 약 25 wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과, 폴리사이클릭 나프텐 함량을 가질 수 있는 임의의 공급 원료 오일일 수 있다. 예를 들어, 촉매 크래킹 공급 원료 오일 또는 초기 공급 원료 오일은 딥-수소화 경질 사이클 오일, 딜레이드 코커(delayed coker)로부터의 코커 가스 오일 (coker gas oil, CGO), 촉매 크래킹 경질 사이클 오일 (LCO), 촉매 크래킹 중질 사이클 오일 (HCO), FCC 가스 오일 (FGO), 슬러리 오일, 수소화 크래킹된 디젤 오일, 잔류 수소화 크래킹된 디젤 오일, 왁스 오일 수소화 크래킹된 디젤 오일, 바이오 디젤, 셰일 오일의 디젤 분획, 석탄 액화의 디젤 분획, 대기압 오버헤드 오일, 대기압 컬럼으로부터 추출된 증류 오일, 스트레이트-런 진공 가스 오일(straight-run vacuum gas oil), 수소화 왁스 오일, 코커 가스 오일, 탈아스팔트 오일 (DAO), 추출 오일, 라피네이트 오일, 대기압 잔류물(atmospheric residuum), 진공 잔류물, 수소화에 의해 상기 공급 원료 오일로부터 수득된 수소화 테일 오일 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0056] 본원에 기재된 방법에서, 제 1 및 제 2 촉매 크래킹 반응은 상이한 반응 조건 하에서 당업자에게 잘 알려진 방식으로 수행될 수 있으며, 여기서 제 1 촉매 크래킹 반응은 주로 크래킹 반응을 포함하며, 제 2 촉매 크래킹 반응은 주로 선택적 수소 전달 반응, 이성질화 반응 및 방향족화 반응을 포함한다. 바람직하게는, 제 1 촉매 크래킹 반응은 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 약 520℃ 내지 약 620℃, 바람직하게는 약 530℃ 내지 600℃의 반응 온도; 약 0.5 초 내지 약 3.0 초, 바람직하게는 약 0.8 초 내지 약 2.0 초의 반응 시간; 약 3 : 1 내지 약 15 : 1, 바람직하게는 약 4 : 1 내지 약 12 : 1의 촉매-대-오일 중량비; 약 0.03 : 1 내지 약 0.3 : 1, 바람직하게는 약 0.05 : 1 내지 약 0.3 : 1의 물-대-오일 비; 130 kPa 내지 450 kPa의 압력; 및/또는, 제 2 촉매 크래킹 반응은 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 약 480℃ 내지 약 600℃, 바람직하게는 약 500℃ 내지 약 550℃, 또는 약 420℃ 약 530℃, 바람직하게는 약 460℃ 내지 약 510℃의 반응 온도; 약 2 초 내지 약 30 초, 바람직하게는 약 3 초 내지 약 15 초의 반응 시간; 약 3 : 1 내지 약 18 : 1, 바람직하게는 약 4 : 1 내지 약 15 : 1의 촉매-대-오일 중량비; 약 0.03 : 1 내지 약 0.3 : 1, 바람직하게는 약 0.05 : 1 내지 약 0.3 : 1의 물-대-오일 비; 및 130 kPa 내지 450 kPa의 압력.
- [0057] 본원에 기술된 방법에 사용하기에 적합한 촉매 크래킹 반응기는 제 1 및 제 2 촉매 크래킹 반응이 상이한 반응 조건 하에서 촉매 크래킹 반응기에서 수행될 수 있는 한, 당업자에게 공지된 임의의 촉매 크래킹 반응기일 수 있다. 예를 들어, 촉매 크래킹 반응기는 통상의 라이저 반응기, 등-선형-속도 라이저 반응기(equal-linear-velocity riser reactor), 이중 직경 라이저 반응기, 유동층 반응기, 또는 통상의 라이저와 유동층으로 구성된 복합 반응기, 그리고 바람직하게는 이중 직경 라이저 반응기일 수 있다.
- [0058] 특정한 바람직한 구현예에서, 촉매 크래킹 반응기는 이중 직경 라이저 반응기이며, 이는 동축이며 유체 연통하는 것으로, 수직 방향으로 바닥(bottom)으로부터 정상(top)으로 순차적으로 배치된, 예비-리프팅 섹션, 제 1 반응 구역, 제 2 반응 구역 및 출구 구역을 포함하고, 여기서 디스엔게이저(disengager)에 연결되는 수평 파이프가 출구 구역의 단부에 제공되고, 제 1 반응 구역의 내경은 제 2 반응 구역의 내경보다 작고, 제 2 반응 구역의 내경은 출구 구역의 내경보다 크고, 촉매 크래킹 촉매는 예비-리프팅 섹션으로 공급되고, 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 제 1 반응 구역의 하부로 공급되고, 제 1 촉매 크래킹 반응은 제 1 반응 구역에서 수행되고, 제 2 촉매 크래킹 반응은 제 2 반응 구역에서 수행된다.
- [0059] 특정한 특히 바람직한 구현예에서, 이중 직경 라이저 반응기는 약 10 미터 내지 약 60 미터의 총 높이 (예비-리프팅 섹션, 제 1 반응 구역, 제 2 반응 구역 및 출구 구역을 포함)를 갖는다. 예비-리프팅 섹션은 통상의 라이저 반응기의 직경과 동일한 직경을 가질 수 있으며, 이는 전형적으로 약 0.2 미터 내지 약 5 미터이고, 반응기의 총 높이에 비해 약 5% 내지 약 20%의 높이를 가질 수 있다. 제 1 반응 구역은 통상의 라이저 반응기와 유사한 구성을 가지며, 예비-리프팅 섹션의 직경과 동일하거나 약간 더 큰 직경을 가질 수 있으며, 제 1 반응 구역의 직경 대 예비-리프팅 섹션의 직경의 비는 약 1 : 1 내지 약 2 : 1이고, 제 1 반응 구역의 높이는 반응기의 총 높이에 비해 약 10% 내지 약 30%이다. 공급 원료 오일 및 촉매가 이 구역에서 혼합된 후, 주로 크래킹 반응이 더 짧은 반응 시간 (전형적으로 약 0.5 초 내지 약 3.0 초) 동안 더 높은 반응 온도 및 더 높은 촉매-대-오일 비에서 일어난다. 제 2 반응 구역은 제 1 반응 구역의 직경보다 큰 직경을 가지며, 제 2 반응 구역의 직경 대 제 1 반응 구역의 직경의 비는 약 1.5 : 1 내지 약 5.0 : 1이고, 반응기의 총 높이에 비해 약 10% 내지 약 60%의 높이를 가지며, 오일 가스 및 촉매의 유량(flow rate)을 감소시키고 반응 온도를 감소시키는 역할을 수행하여 이들이 주로 선택적 수소 전달 반응, 이성질화 반응 및 방향족화 반응이 되도록 한다. 반응 구역에서 오일 가스의 반응 시간은 비교적 길 수 있으며, 예를 들어 약 2 초 내지 30 초일 수 있다. 출구 구역의 직경 대 제 1 반응 구역의 직경의 비는 약 0.8 : 1 내지 약 1.5 : 1이고, 출구 구역의 높이는 반응기의 총 높이에 비해 약 0% 내지 약 50%이다. 제 1 반응 구역과 제 2 반응 구역 사이의 조인트 부분은, 이등변 사다리꼴 중 방향 섹션의 정점 각도(vertex angle) (α)가 약 30도 내지 약 80도인, 원뿔대 형상(circular truncated cone shape)을 가지며; 제 2 반응 구역과 출구 구역 사이의 조인트 부분은, 이등변 사다리꼴 중 방향 섹션의 정점 각도 (β)가 약 45도 내지 약 85 도인, 원뿔대 형상을 갖는다. 제 2 반응 구역의 반응 온도를 감소시키는 방법은 이 구역과 제 1 반응 구역 사이의 조인트를 통해 급랭 매체(quench medium)를 주입하는 단계 및/또는 이 구역에 냉각기를 제 공함으로써 열의 일부를 제거하는 단계를 포함할 수 있으며, 이에 의해 이차 크래킹 반응을 억제하고, 이성질화 반응 및 수소 전달 반응을 향상시키는 목적을 달성할 수 있다. 급랭 매체는 냉각제, 냉각된 재생 촉매 및 냉각된 반-재생 촉매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다. 냉각제는 액화 가스, 조질 가솔린, 안정화 가솔린, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획, 물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있고; 냉각된 재생 촉매 및 냉각된 반-재생 촉매는 폐 촉매를 각각 2-단계 재생 및 1-단계 재생에 적용한 후 냉각시킴으로써 수득할 수 있다. 재생된 촉매는 일반적으로 약 0.1 wt% 이하, 바람직하게는 약 0.05

wt% 이하의 탄소 함량을 가지며, 반-재생 촉매는 일반적으로 약 0.1 wt% 내지 약 0.9 wt%, 바람직하게는 약 0.15 wt% 내지 약 0.7 wt%의 탄소 함량을 갖는다. 냉각기가 제공되는 경우, 이는 제 2 반응 구역의 높이에 비해 약 50% 내지 약 90%의 높이를 가질 수 있다.

- [0060] 추가의 바람직한 구현예에서, 제 1 반응 구역과 제 2 반응 구역 사이의 조인트 영역에 급랭 매체를 주입하기 위한 적어도 하나의 급랭 매체 유입구가 제공되고/되거나 제 2 반응 구역에 냉각기가 제공되며, 냉각기의 높이는 제 2 반응 구역의 높이에 비해 약 50% 내지 약 90%이다.
- [0061] 다른 추가의 바람직한 구현예에서, 급랭 매체는 냉각제, 냉각된 재생 촉매, 냉각된 반-재생 촉매, 새로운 촉매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 냉각제는 액화 가스, 조질 가솔린, 안정화 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일, 물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다.
- [0062] 본원에 기술된 방법에 사용하기에 적합한 촉매 크래킹 촉매는 당업자에게 잘 알려진 것일 수 있다. 예를 들어, 촉매 크래킹 촉매는 크래킹 활성 성분 및 지지체를 포함할 수 있고; 크래킹 활성 성분은 약 0-100 wt%, 바람직하게는 약 10-90 wt%, 더욱 바람직하게는 약 20-40 wt%의 FAU-타입 제올라이트 및 약 0-100 wt%, 바람직하게는 약 10-90 wt%, 더욱 바람직하게는 약 60-80 wt%의 펜타실 제올라이트(pentasil zeolite)를 포함할 수 있으며, 여기서 FAU-타입 제올라이트 및 펜타실 제올라이트의 총량은 건조 기준으로 크래킹 활성 성분의 중량을 기준으로, 100 wt%이고; FAU-타입 제올라이트는 바람직하게는 Y-타입 제올라이트, HY-타입 제올라이트, 초안정 Y-타입 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 펜타실 제올라이트는 바람직하게는 ZSM-5 제올라이트, 고-실리카 제올라이트, 페리에라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 펜타실 제올라이트는 선택적으로 희토류 및/또는 인을 함유할 수 있다.
- [0063] 본원에 기술된 방법의 특정한 구현예에서, 반응 후 촉매 크래킹 촉매로부터 발생된 폐 촉매는 코크스 연소를 통한 재생을 위해 재생기로 보내질 수 있고, 재생에 기인한 재생 촉매는 촉매 크래킹 반응기로 촉매 크래킹 촉매로서 재순환될 수 있다. 제 2 반응 구역에서 수소 전달 반응 및 이성질화 반응을 향상시키기 위해, 도 1 내지 도 3에 도시된 바와 같이, 디스인게이저에서 폐 촉매의 일부는 선택적으로 급랭 매체로서 제 2 반응 구역으로 보내져서 이소파라핀 및 경질 방향족 물질의 제조를 촉진할 수 있다.
- [0064] 본원에 기재된 방법의 특정한 바람직한 구현예에서, 경질 방향족 물질 (BTX)이 단계 d)에서의 추출 정제에 의해 가솔린 분획으로부터 회수될 수 있다. 추출 정제는 당업자에게 잘 알려진 방식으로 수행될 수 있다. 예를 들어, 추출 정제는 다음 조건 하에서 수행될 수 있다: 설포란, 디메틸 설폭사이드, N-포르미르모르폴린, 테트라에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, N-메틸피리딘(N-methylpyridinone) 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 추출 용매, 약 50°C 내지 약 110°C의 온도 및 약 2 내지 약 6의 추출 용매 대 가솔린 분획의 중량비.
- [0065] 특히 바람직한 구현예에서, 본원에 기술된 촉매 크래킹 방법은 다음 단계를 포함한다:
- [0066] a) 촉매 크래킹 공급 원료 오일의 중량을 기준으로, 약 25 wt% 초과와 폴리스아이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 제공하는 단계;
- [0067] b) 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 촉매 크래킹 반응기로 보내서 촉매 크래킹 촉매와 접촉시키고, 혼합물을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응에 적용시켜서 촉매 크래킹 생성물 및 폐 촉매를 수득하는 단계;
- [0068] c) 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 건조 가스, 액화 가스 분획, 가솔린 분획, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적으로 슬러리 오일을 수득하는 단계;
- [0069] d) 선택적으로, 단계 c)에서 수득된 가솔린 분획을 추출 정제하여 경질 방향족 물질 (예컨대, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌)을 수득하고/수득하거나 단계 c)에서 수득된 액화 가스 분획을 분리하여 프로필렌 및 이소부탄 생성물을 수득하는 단계;
- [0070] e) 선택적으로, 단계 c)에서 수득된, 바람직하게는 여과 후의, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일을 수소화 유닛으로 보내서 수소 처리 촉매와 접촉시키고 수소 처리를 수행하는 단계; 및
- [0071] f) 선택적으로, 결과물인 수소화 테일 오일을 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 촉매 크래킹 반응기에 공급하는 단계.
- [0072] 본원에 기술된 방법의 일 종류의 바람직한 구현예에서, 예열된 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 반응기의 제 1 반

응 구역의 하부를 통해 이중 직경 라이저 반응기로 공급되어 촉매와 접촉하고 주로 크래킹 반응을 수행하고; 반응 후 발생된 오일 가스 및 촉매의 혼합물은 반응기의 제 2 반응 구역의 하부까지 리프트 업(lifted up)되고, 선택적으로 냉각된 촉매와 접촉되어, 주로 수소 전달 반응 및 이성질화 반응을 수행하고, 반응 유출물은 분리를 위해 디스인게이지(disengager)로 보내져서 반응 오일 가스(즉, 촉매 크래킹 생성물) 및 폐 촉매가 수득된다. 이어서 반응 오일 가스를 분리하여 건조 가스, 액화 가스 분획, 가솔린 분획, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 슬러리 오일을 포함하는 반응 생성물을 수득한다. 선택적으로, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및/또는 슬러리 오일, 및 다른 프로세싱 유닛으로부터의 선택적인 증류 오일은 수소화 유닛으로 보내져 수소 처리 촉매의 존재하에 수소 처리를 수행하고, 결과물인 수소화 테일 오일은 라이저 반응기로 재순환된다. 폐 촉매는 스트리핑 및 재생된 후 라이저 반응기로 재순환된다.

[0073] 본 출원의 이러한 종류의 바람직한 구현에는 도 1을 참조하여 추가로 기술될 것이지만, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

[0074] 도 1은 이중 직경 라이저 반응기를 사용하여 이소부탄 및 방향족 물질이 풍부한 가솔린을 제조하는 예시적인 공정을 개략적으로 도시하며, 여기서 장치 및 파이프라인의 형상, 크기 등은 도면에 의해 제한되지 않지만, 특정 상황의 관점으로 결정되어야 한다.

[0075] 도 1에 도시된 바와 같이, 예비-리프팅 스텝이 파이프라인 (1)을 통해 이중 직경 라이저 반응기의 예비-리프팅 섹션 (2)으로 주입되고, 고온 재생 촉매는 재생 촉매용 경사 파이프 (16)를 통해 예비-리프팅 섹션 (2)으로 보내지고 예비-리프팅 스텝에 의해 리프팅된다. 파이프라인 (50)으로부터의 촉매 크래킹 공급 원료 오일 (예, 다른 프로세싱 장치로부터의 증류 오일)은 파이프라인 (41)으로부터의 수소화 테일 오일과 합하여지고, 파이프라인 (3)으로부터 분무된 스텝과 함께 파이프라인 (4)을 통해 예비-리프팅 섹션 (2)으로 보내지고, 고온 재생 촉매와 혼합되고 제 1 반응 구역 (5)으로 통과하여 여기서 제 1 촉매 크래킹 반응이 수행된다. 반응 스트림은 파이프라인 (6)으로부터의 냉각제 및/또는 냉각된 촉매 (도면에 도시되지 않음)와 혼합되고 제 2 촉매 크래킹 반응을 위해 제 2 반응 구역 (7)으로 통과된다. 반응 유출물은 출구 구역 (8)으로 통과되고, 여기서 스트림의 선행 속도가 증가될 수 있으며, 따라서, 반응 유출물은 분리를 위해 기체-고체 분리 시스템의 디스인게이지 (9) 및 사이클론 분리기 (10)로 빠르게 통과된다. 분리된 폐 촉매는 스트리퍼 (12)로 통과되고, 이어서 스트리핑된 후, 폐 촉매용 스탠드 파이프 (14)로 통과되고, 재생기에서 코크스 연소를 통한 재생을 위해 파이프라인 (17)으로부터 공기(air)의 리프팅(lifting)에 의해 재생기 (15)로 통과된다. 사이클론 분리기 (13)에서의 분리에 기인한 연도 가스(flue gas)는 파이프라인 (18)을 통해 재생기로부터 배출되고, 고온 재생 촉매는 재사용을 위해 재생 촉매 (16)용 경사 파이프를 통해 라이저 반응기의 바닥으로 재순환된다. 선택적으로, 디스인게이지에서 폐 촉매의 일부는 급랭 매체로서 제 2 반응 구역 (7)으로 보내질 수 있다. 분리된 반응 오일 가스는 파이프라인 (11)을 통해 분류 시스템 (19)으로 보내지고, 분류에 의해 수득된 건조 가스는 파이프라인 (20)을 통해 인출되고; 액화 가스 분획은 이소부탄의 분리를 위한 파이프라인 (21)을 통해 후속 프로세싱 유닛 (도면에 도시되지 않음)으로 보내지고; 가솔린 분획은 바람직하게는 파이프라인 (22)을 통해 추출 정제 유닛 (45)으로 보내지고, 결과물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 라피네이트는 각각 파이프라인 (46), 파이프라인 (47), 파이프라인 (48) 및 파이프라인 (49)으로부터 배출되고; 경질 사이클 오일 분획은 파이프라인 (23)을 통해 인출되고 선택적으로 파이프라인 (52)을 통해 촉매 크래킹 디바이스로부터 배출되거나 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내지고; 중질 사이클 오일 분획은 파이프라인 (24)을 통해 인출되고 선택적으로 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내지고; 슬러리 오일은 파이프라인 (25)을 통해 디바이스로부터 선택적으로 배출되거나 또는 파이프라인 (51) 및 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내진다. 파이프라인 (26)으로부터의 스트림 및 파이프라인 (28)으로부터의 수소는 수소화 처리를 위해 수소화 유닛 (31)으로 통과되고, 수소화 생성물은 분리를 위해 고압 분리기 (34) 및 저압 분리기 (35)로 보내지고, 액체 생성물은 파이프라인 (36)을 통해 분리를 위해 수소화 유닛의 분류 컬럼 (37)으로 보내져, 각각 파이프라인 (38), 파이프라인 (39), 파이프라인 (40) 및 파이프라인 (41)으로부터 배출되는 가스, 수소화 가솔린, 수소화 경질 사이클 오일 및 수소화 테일 오일이 수득된다. 수소는 압축을 위해 파이프라인 (33)을 통해 수소 사이클릭 압축기 (32)로 보내지고 이어서 파이프라인 (30), 파이프라인 (29) 및 파이프라인 (28)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 재순환된다. 수소화 테일 오일은 파이프라인 (3)으로부터의 분무 스텝과 함께 파이프라인 (41), 파이프라인 (4)을 통해 예비-리프팅 섹션 (2)으로 보내진다.

[0076] 본원에 기술된 방법의 다른 종류의 바람직한 구현예에서, 초기 공급 원료 오일이 수소화 유닛을 통해 처리되어 수소화 테일 오일을 수득하고, 이어서, 수소화 테일 오일은 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 이중 직경 라이저 반응기에 공급된다. 예열된 수소화 테일 오일은 반응기의 제 1 반응 구역의 하부로 보내져 촉매와 접촉하고 주

로 크래킹 반응을 수행하며, 반응 후 발생된 오일 가스와 촉매의 혼합물은 선택적으로 냉각된 촉매와 접촉하여, 반응기의 제 2 반응 구역의 하부로 리프트 업(lifted up)되어 주로 수소 전달 반응 및 이성질화 반응이 수행되고, 반응 유출물은 분리를 위해 디스인게이지로 보내져서 반응 오일 가스 및 폐 촉매를 수득한다. 이어서 반응 오일 가스를 분리하여 건조 가스, 액화 가스 분획, 가솔린 분획, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 슬러리 오일을 포함하는 반응 생성물을 수득한다. 선택적으로, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및/또는 슬러리 오일, 및 선택적으로 다른 프로세싱 유닛으로부터의 증류 오일은 수소 처리 촉매의 존재하에 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 보내지고, 결과물인 수소화 테일 오일은 라이저 반응기로 재순환된다. 폐 촉매는 스트리핑 및 재생된 후 라이저 반응기로 재순환된다.

[0077] 본 출원의 이러한 종류의 바람직한 구현에는 도 2를 참조하여 추가로 기술될 것이지만, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

[0078] 도 2는 이중 직경 라이저 반응기를 사용하여 이소부탄 및 방향족 물질이 풍부한 가솔린을 제조하는 다른 예시적인 방법을 개략적으로 도시하며, 여기서 장치 및 파이프라인의 형상, 크기 등은 도면에 의해 제한되지 않지만, 특정 상황에 따라 결정되어야 한다.

[0079] 도 2에 도시된 바와 같이, 예비-리프팅 스텝은 파이프라인 (1)을 통해 이중 직경 라이저 반응기의 예비-리프팅 섹션 (2)으로 주입되고, 고온 재생 촉매는 재생 촉매용 경사 파이프 (16)를 통해 예비-리프팅 섹션 (2)으로 보내지고 예비-리프팅 스텝에 의해 리프팅된다. 파이프라인 (27)으로부터의 초기 공급 원료 오일 (예, 다른 프로세싱 유닛으로부터의 증류 오일)은 파이프라인 (28)으로부터의 수소 및 선택적으로 파이프라인 (26)으로부터의 스트림과 함께 수소 처리를 위해 수소화 유닛 (31)으로 통과되고, 수소화 생성물은 분리를 위해 고압 분리기 (34) 및 저압 분리기 (35)로 보내지고, 액체 생성물은 파이프라인 (36)을 통해 분리를 위한 수소화 유닛의 분류 컬럼 (37)으로 보내져, 각각 파이프라인 (38), 파이프라인 (39), 파이프라인 (40) 및 파이프라인 (41)으로부터 배출되는 가스, 수소화 가솔린, 수소화 경질 사이클 오일, 및 수소화 테일 오일을 수득한다. 수소는 압축을 위해 파이프라인 (33)을 통해 수소 사이클릭 압축기(hydrogen cyclic compressor) (32)로 보내지고, 이어서 파이프라인 (30), 파이프라인 (29) 및 파이프라인 (28)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 재순환된다. 수소화 테일 오일은 파이프라인 (3)으로부터의 분무 스텝과 함께, 파이프라인 (41) 및 파이프라인 (4)을 통해 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 예비-리프팅 섹션 (2)으로 보내지고, 고온 재생 촉매와 혼합되고 이어서 제 1 반응 구역 (5)으로 통과되어 여기서 제 1 촉매 크래킹 반응을 수행한다. 반응 스트림은 파이프라인 (6)으로부터의 냉각제 및/또는 냉각된 촉매 (도면에 도시되지 않음)와 혼합되고 제 2 촉매 크래킹 반응을 위해 제 2 반응 구역 (7)으로 통과된다. 반응 유출물은 출구 구역 (8)으로 통과되고, 여기서 스트림의 선형 속도가 증가될 수 있으며, 따라서, 반응 유출물은 분리를 위해 기체-고체 분리 시스템의 디스인게이지 (9) 및 사이클론 분리기 (10)로 빠르게 통과된다. 분리된 폐 촉매는 스트리퍼 (12)로 통과되고, 이어서 스트리핑된 후, 폐 촉매용 스탠드 파이프 (14)로 통과되고, 재생기에서의 코크스 연소를 통한 재생을 위해 파이프라인 (17)으로부터의 공기의 리프팅(lifting)에 의해 재생기 (15)로 통과된다. 사이클론 분리기 (13)에서의 분리에 기인한 연도 가스는 파이프라인 (18)을 통해 재생기로부터 배출되고, 고온 재생 촉매는 재사용을 위한 재생 촉매용 경사 파이프 (16)를 통해 라이저 반응기의 바닥으로 재순환된다. 선택적으로, 디스인게이지에서 폐 촉매의 일부는 급랭 매체로서 제 2 반응 구역 (7)으로 보내질 수 있다. 분리된 반응 오일 가스는 파이프라인 (11)을 통해 분류 시스템 (19)으로 보내지고, 분류(fractionation)에 의해 수득된 건조 가스는 파이프라인 (20)을 통해 인출되고; 액화 가스 분획은 이소부탄의 분리를 위해 파이프라인 (21)을 통해 후속 프로세싱 유닛 (도면에 도시되지 않음)으로 보내지고; 가솔린 분획은 바람직하게는 파이프라인 (22)을 통해 추출 정제 유닛 (45)으로 보내지고, 결과물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 라피네이트는 각각 파이프라인 (46), 파이프라인 (47), 파이프라인 (48) 및 파이프라인 (49)으로부터 배출되고; 경질 사이클 오일 분획은 파이프라인 (23)을 통해 인출되고 선택적으로 파이프라인 (52)을 통해 촉매 크래킹 디바이스로부터 배출되거나 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내지고; 중질 사이클 오일 분획은 파이프라인 (24)을 통해 인출되고 선택적으로 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내지고; 슬러리 오일은 파이프라인 (25)을 통해 디바이스로부터 선택적으로 배출되거나 파이프라인 (51) 및 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내진다. 파이프라인 (26)으로부터의 스트림은 파이프라인 (27)으로부터의 초기 공급 원료 오일 및 파이프라인 (28)으로부터의 수소와 함께 수소 처리를 위한 수소화 유닛 (31)으로 통과된다.

[0080] 본원에 기술된 방법의 다른 종류의 바람직한 구현예에서, 초기 공급 원료 오일은 방향족 물질 추출 유닛을 통해 처리되어 폴리사이클릭 방향족 물질이 풍부한 추출 오일 및 폴리사이클릭 나프텐이 풍부한 라피네이트 오일이 제조된다. 추출 오일을 수소화 유닛을 통해 처리하여 수소화 테일 오일을 수득하고, 수소화 테일 오일 및 라피네이트 오일을 합하여 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 이중 직경 라이저 반응기에 공급한다. 예열된 촉매 크래

킹 공급 원료 오일은 반응기의 제 1 반응 구역의 하부로 보내져 촉매와 접촉하여 주로 크래킹 반응이 수행되며, 반응 후 발생된 오일 가스와 촉매의 혼합물은 냉각된 촉매와 임의로 접촉되어, 반응기의 제 2 반응 구역의 하부로 리프트 업되어 주로 수소 전달 반응 및 이성질화 반응을 수행하고, 반응 유출물은 분리를 위해 디스인게이저로 보내져서 반응 오일 가스 및 폐 촉매가 수득된다. 이어서 반응 오일 가스를 분리하여 건조 가스, 액화 가스 분획, 가솔린 분획, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 슬러리 오일을 포함하는 반응 생성물을 수득한다. 선택적으로, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및/또는 슬러리 오일, 및 다른 프로세싱 유닛으로부터의 증류 오일은 수소 처리 촉매의 존재 하에서 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 보내지고, 결과물인 수소화 테일 오일은 라이저 반응기로 재순환된다. 폐 촉매는 스트리핑 및 재생된 후 라이저 반응기로 재순환된다.

[0081] 본 출원의 이러한 종류의 바람직한 구현에는 도 3을 참조하여 추가로 설명될 것이지만, 본 발명은 이에 제한되지 않는다.

[0082] 도 3은 이중 직경 라이저 반응기를 사용하여 이소부탄 및 방향족 물질이 풍부한 가솔린을 제조하는 또 다른 예시적인 방법을 개략적으로 도시하며, 여기서 장치 및 파이프라인의 형상, 크기 등은 도면에 의해 제한되지 않지만, 특정한 상황에 의해 결정되어야 한다.

[0083] 도 3에 도시된 바와 같이, 예비-리프팅 스텝은 파이프라인 (1)을 통해 이중 직경 라이저 반응기의 예비-리프팅 섹션 (2)으로 주입되고, 고온 재생 촉매는 재생 촉매용 경사 파이프 (16)를 통해 예비-리프팅 섹션 (2)으로 보내지고 예비-리프팅 스텝에 의해 리프팅된다. 파이프라인 (43)으로부터의 초기 공급 원료 오일 (예, 다른 프로세싱 유닛으로부터의 증류 오일)은 방향족 물질 추출 유닛 (42)으로 통과되고 추출되어 폴리사이클릭 방향족 물질이 풍부한 추출 오일 및 폴리사이클릭 나프텐이 풍부한 라피네이트 오일을 제조한다. 추출 오일은 파이프라인 (28)으로부터의 수소 및 선택적으로 파이프라인 (26)으로부터의 스트림과 함께 파이프라인 (27)을 통해 수소 처리를 위한 수소화 유닛 (31)으로 통과되고, 수소화 생성물은 분리를 위해 고압 분리기 (34) 및 저압 분리기 (35)로 보내지고, 액체 생성물은 분리를 위해 수소화 유닛의 분류 컬럼 (37)으로 보내져 각각 파이프라인 (38), 파이프라인 (39), 파이프라인 (40) 및 파이프라인 (41)을 통해 배출되는 가스, 수소화 가솔린, 수소화 경질 사이클 오일 및 수소화 테일 오일을 수득한다. 수소는 압축을 위해 파이프라인 (33)을 통해 수소 사이클릭 압축기 (32)로 보내지고 이어서 파이프라인 (30), 파이프라인 (29) 및 파이프라인 (28)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 재순환된다. 파이프라인 (44)으로부터의 라피네이트 오일 및 수소화 테일 오일이 합하여져 파이프라인 (3)으로부터의 분무된 스텝과 함께, 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 파이프라인 (41), 파이프라인 (4)을 통해 예비-리프팅 섹션 (2)으로 공급되고, 고온 재생 촉매와 혼합되고, 이어서 제 1 반응 구역 (5)으로 통과되어, 여기서 제 1 촉매 크래킹 반응이 수행된다. 반응 스트림은 파이프라인 (6)으로부터의 냉각제 및/또는 냉각된 촉매 (도면에 도시되지 않음)와 혼합되고 제 2 촉매 크래킹 반응을 위해 제 2 반응 구역 (7)으로 통과된다. 반응 유출물은 출구 구역 (8)으로 통과되고, 여기서 스트림의 선형 속도(linear velocity)가 증가될 수 있으며, 따라서 반응 유출물은 분리를 위한 기체-고체 분리 시스템의 디스인게이저 (9) 및 사이클론 분리기 (10)로 빠르게 통과된다. 분리된 폐 촉매는 스트리퍼 (12)로 통과되고 이어서, 스트리핑된 후, 폐 촉매용 스탠드 파이프 (14)로 통과되고, 재생기에서 코크스 연소를 통한 재생을 위해 파이프라인 (17)으로부터 공기의 리프팅에 의해 재생기 (15)로 통과된다. 사이클론 분리기 (13)에서의 분리에 기인한 연도 가스(flue gas)는 파이프라인 (18)을 통해 재생기로부터 배출되고, 고온 재생 촉매는 재사용을 위해 재생 촉매용 경사 파이프 (16)를 통해 라이저 반응기의 바닥으로 재순환된다. 선택적으로, 디스인게이저에서 폐 촉매의 일부는 급랭 매체로서 제 2 반응 구역 (7)으로 보내질 수 있다. 분리된 반응 오일 가스는 파이프라인 (11)을 통해 분류 시스템 (19)으로 보내지고, 분류에 의해 수득된 건조 가스는 파이프라인 (20)을 통해 인출되고; 액화 가스 분획은 이소부탄의 분리를 위해 파이프라인 (21)을 통해 후속 프로세싱 유닛 (도면에 도시되지 않음)으로 보내지고; 가솔린 분획은 바람직하게는 파이프라인 (22)을 통해 추출 정제 유닛 (45)으로 보내지고, 결과물인 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 라피네이트는 각각 파이프라인 (46), 파이프라인 (47), 파이프라인 (48) 및 파이프라인 (49)으로부터 배출되고; 경질 사이클 오일 분획은 파이프라인 (23)을 통해 인출되고, 선택적으로 파이프라인 (52)을 통해 촉매 크래킹 디바이스로부터 배출되거나 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내지고; 중질 사이클 오일 분획은 파이프라인 (24)을 통해 인출되고, 선택적으로 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내지고; 슬러리 오일은 선택적으로 파이프라인 (25)을 통해 디바이스로부터 배출되거나 또는 파이프라인 (51) 및 파이프라인 (26)을 통해 수소화 유닛 (31)으로 보내진다. 파이프라인 (26)으로부터의 스트림은 파이프라인 (27)으로부터의 추출 오일 및 파이프라인 (28)으로부터의 수소와 함께 수소 처리를 위해 수소화 유닛 (31)으로 통과된다.

[0084] 바람직한 구현예에서, 본 출원은 다음의 기술적 해결방안을 제공한다:

- [0085] A1. 다음 단계를 포함하는 이소부탄 및 경질 방향족 물질을 고수율로 제조하는 촉매 크래킹 방법:
- [0086] (1) 약 25 wt% 초과와 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 촉매 크래킹 반응기에 공급하여 촉매 크래킹 촉매와 접촉시키고, 혼합물을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응시켜서 촉매 크래킹 생성물을 수득하는 단계;
- [0087] (2) 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일을 수득하는 단계;
- [0088] (3) 선택적으로, 단계 (2)에서 수득된 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 슬러리 오일을 수소화 유닛으로 보내서 수소 처리 촉매와 접촉시키고 선택적 수소 처리를 수행하여 수소화 테일 오일을 수득하는 단계 및 수소화 테일 오일을 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 촉매 크래킹 반응기로 보내는 단계;
- [0089] (4) 선택적으로, 단계 (2)에서 수득된 가솔린을 추출 정제하여 경질 방향족 물질을 수득하는 단계.
- [0090] A2. 촉매 크래킹 공급 원료 오일이 약 40 wt% 초과와 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는, 항목 A1의 방법.
- [0091] A3. 촉매 크래킹 공급 원료 오일이 적어도 하나의 주된(primary) 프로세싱 증류 오일 및/또는 딥-수소화 경질 사이클 오일(deep-hydrogenated light cycle oil), 딜레이드 코커로부터의 코커 가스 오일, 촉매 크래킹 경질 사이클 오일, 촉매 크래킹 중질 사이클 오일, FCC 가스 오일, 슬러리 오일, 수소화 크래킹된 디젤 오일(hydrocracked diesel oil), 잔류 수소화 크래킹된 디젤 오일, 왁스 오일 수소화 크래킹된 디젤 오일, 바이오디젤, 세일 오일의 디젤 분획, 석탄 액화로부터의 디젤 분획, 대기압 오버헤드 오일(atmospheric overhead oil), 대기압 컬럼에서 추출된 증류 오일, 스트레이트-런 진공 가스 오일(straight-run vacuum gas oil), 수소화 왁스 오일, 코커 가스 오일, 탈아스팔트 오일(deasphalted oil), 추출 오일, 라피네이트 오일, 대기압 잔류물 및 진공 잔류물로 구성되는 그룹으로부터 선택된 제 2 프로세싱 공급 원료, 및/또는 적어도 하나의 주된 프로세싱 증류 오일로부터 수득된 수소화 테일 오일 및/또는 수소화에 의한 제 2 공급 원료인, 항목 A1의 방법.
- [0092] A4. 제 2 프로세싱 공급 원료가 약 25 wt% 이하의 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 경우, 상기 방법은 제 2 프로세싱 공급 원료는 방향족 물질 추출 및/또는 상기 선택적 수소 처리를 수행하는 단계 및 이어서 이를 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 사용하는 단계를 추가로 포함하는, 항목 A3의 방법.
- [0093] A5. 제 1 촉매 크래킹 반응은 약 520℃ 내지 약 620℃의 반응 온도, 약 0.5 초 내지 약 3.0 초의 반응 시간, 및 약 3 : 1 내지 약 15 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되고;
- [0094] 제 2 촉매 크래킹 반응은 약 420℃ 내지 약 530℃의 반응 온도, 약 2 초 내지 약 30 초의 반응 시간, 및 약 3 : 1 및 약 18 : 1의 촉매-대-오일의 중량비의 조건 하에서 수행되는, 항목 A1의 방법.
- [0095] A6. 제 1 촉매 크래킹 반응은 약 530℃ 내지 600℃의 반응 온도, 약 0.8 초 내지 약 2.0 초의 반응 시간, 및 약 4 : 1 내지 약 12 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되고;
- [0096] 제 2 촉매 크래킹 반응은 약 460℃ 내지 약 510℃의 반응 온도, 약 3 초 내지 약 15 초의 반응 시간, 및 약 4 : 1 및 약 15 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되는, 항목 A1의 방법.
- [0097] A7. 촉매 크래킹 반응기는 이중 직경 라이저, 유동층 또는 통상의 라이저와 유동층으로 구성된 복합 반응기인, 항목 A1의 방법.
- [0098] A8. 이중 직경 라이저는 동축이며 유체 연통하는 것으로, 수직 방향으로 바닥으로부터 정상으로 순차적으로 예비-리프팅 섹션, 제 1 반응 구역, 제 2 반응 구역 및 출구 구역이 제공되며, 디스엔게이지어(disengager)에 연결되는 수평 파이프가 출구 구역의 단부에 제공되고, 제 1 반응 구역의 내경은 제 2 반응 구역의 내경보다 작고, 제 2 반응 구역의 내경은 출구 구역의 내경보다 크고, 이중 직경 라이저의 총 높이는 약 10-60 m이고, 촉매 크래킹 촉매는 예비-리프팅 섹션으로 공급되고, 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 제 1 반응 구역의 하부로 공급되고, 제 1 촉매 크래킹 반응은 제 1 반응 구역에서 수행되고, 제 2 촉매 크래킹 반응은 제 2 반응 구역에서 수행되는, 항목 A7의 방법.
- [0099] A9. 제 1 및 제 2 반응 구역 사이의 조인트 영역에 급랭 매체를 주입하기 위한 적어도 하나의 급랭 매체 유입구가 제공되고/제공되거나;
- [0100] 제 2 반응 구역에 냉각기가 제공되며, 냉각기의 높이는 제 2 반응 구역의 높이에 비해 약 50% 내지 약 90%인, 항목 A8의 방법.

- [0101] A10. 급랭 매체가 냉각제, 냉각된 재생 촉매, 냉각된 반-재생 촉매 및 새로운 촉매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 냉각제가 액화 가스, 조절된 가솔린, 안정화 가솔린, 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획, 물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 A9의 방법.
- [0102] A11. 촉매 크래킹 촉매가 크래킹 활성 성분 및 지지체를 포함하며; 크래킹 활성 성분은 건조 기준으로, 0-100 wt%, 바람직하게는 10-90 wt%의 양으로 존재하는 FAU-타입 제올라이트, 및 0-100 wt%, 바람직하게는 10-90 wt%의 양으로 존재하는 펜타실 제올라이트를 포함하고; FAU-타입 제올라이트는 Y-타입 제올라이트, HY-타입 제올라이트, 초안정(ultrastable) Y-타입 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 펜타실 제올라이트는 ZSM-5 제올라이트, 고-실리카 제올라이트, 페리올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 펜타실 제올라이트는 희토류 및/또는 인을 포함하거나 포함하지 않을 수 있는, 항목 A1의 방법;
- [0103] A12. 선택적 수소 처리는 하기 조건 하에서 수행되는 항목 A1 또는 A4의 방법: 10.0 MPa 내지 30.0 MPa의 수소 분압, 300℃ 내지 500℃의 반응 온도, 약 0.1 h^{-1} 내지 약 10.0 h^{-1} 의 액체 시간 공간 속도, 및 $100 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 내지 $1500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 의 수소-대-오일 부피비.
- [0104] A13. 수소 처리 촉매는 VIB 족 비-귀금속, VIII 족 비-귀금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 처리 활성 성분, 및 알루미늄, 실리카, 비정질 실리카-알루미늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 지지체를 포함하는, 항목 A1 또는 A4의 방법.
- [0105] A14. 단계 (4)의 추출 정제 단계가 하기 조건 하에서 수행되는 항목 A1의 방법: 설포란, 디메틸 설폭사이드, N-포르밀모르폴린, 테트라에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜 및 N-메틸 피리딘 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 추출 용매, 약 50-110℃의 온도, 및 약 2-6의 추출 용매 대 가솔린의 중량비.
- [0106] A15. 방향족 물질 추출이 하기 조건 하에서 수행되는 항목 A4의 방법: 약 50℃ 내지 약 70℃의 온도, 약 0.5 내지 약 2의 용매-공급 원료 중량비, 푸르푸랄, 디메틸 설폭사이드, 디메틸포름아미드, 모노에탄올아민, 에틸렌 글리콜, 및 1,2-프로판디올, 및 이의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 용매.
- [0107] A16. 선택적 수소 처리가 다음 조건 하에서 수행되는 항목 A1 또는 A4의 방법: 약 6.0 MPa 내지 약 30.0 MPa의 수소 분압, 약 300℃ 내지 약 450℃의 반응 온도, 0.1 h^{-1} 내지 약 10.0 h^{-1} 의 액체 시간 공간 속도, 및 약 $300 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 내지 약 $3000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 의 수소-대-오일 부피비; 바람직하게는, 약 8 MPa 내지 약 20 MPa의 수소 분압, 약 330℃ 내지 약 430℃의 반응 온도, 약 0.2 h^{-1} 내지 약 5 h^{-1} 의 액체 시간 공간 속도, 및 약 $500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 내지 약 $2500 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 의 수소-대-오일 부피비.
- [0108] B1. 다음 단계를 포함하는 촉매 크래킹 방법:
- [0109] a) 촉매 크래킹 공급 원료 오일의 중량을 기준으로, 약 25 wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과, 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 제공하는 단계;
- [0110] b) 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 촉매 크래킹 촉매와 촉매 크래킹 반응기에서 접촉시키고, 혼합물을 상이한 반응 조건 하에서 순차적으로 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응시켜서 촉매 크래킹 생성물을 수득하는 단계;
- [0111] c) 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 이소부탄을 포함하는 액화 가스 분획 및 경질 방향족 물질을 포함하는 가솔린 분획을 수득하는 단계; 및
- [0112] d) 선택적으로, 액화 가스 분획으로부터 이소부탄을 회수하고/하거나 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 물질을 회수하는 단계.
- [0113] B2. 단계 c)에서의 상기 분리는 또한 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일을 제조하고, 상기 방법은 다음 단계를 추가로 포함하는, 항목 B1의 방법:
- [0114] e) 단계 c)에서 수득된 경질 사이클 오일 분획, 중질 사이클 오일 분획 및 선택적인 슬러리 오일의 적어도 일부를 수소 처리하여 수소화 테일 오일을 수득하는 단계; 및
- [0115] f) 결과물인 수소화 테일 오일의 적어도 일부를 촉매 크래킹 반응기로 재순환시키는 단계.
- [0116] B3. 단계 a)가 약 25 wt% 이하의 폴리사이클릭 나프텐 함량을 갖는 초기 공급 원료 오일을 전처리하여 약 25

wt% 초과, 바람직하게는 약 40 wt% 초과, 폴리스아이클릭 나프텐 함량을 갖는 촉매 크래킹 공급 원료 오일을 수득하는 단계를 추가로 포함하는, 항목 B1 또는 B2의 방법.

- [0117] B4. 전처리가 방향족 물질 추출 및/또는 수소 처리를 포함하는, 항목 B3의 방법.
- [0118] B5. 단계 e)의 수소 처리 및/또는 전처리로서 수행되는 수소 처리가 하기 조건 하에서 수행되는 항목 B2 또는 B4의 방법: 약 6.0 내지 약 30.0 MPa의 수소 분압; 약 300℃ 내지 약 450℃의 반응 온도; 약 0.1 h⁻¹ 내지 약 10.0 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도; 약 300 Nm³/m³ 내지 약 3000 Nm³/m³의 수소-대-오일 부피비.
- [0119] B6. 단계 e)의 수소 처리 및/또는 전처리로서 수행되는 수소 처리가 하기 조건 하에서 수행되는, 항목 B2 또는 B4의 방법: 약 8 MPa 내지 약 20 MPa의 수소 분압; 약 330℃ 내지 약 430℃의 반응 온도; 약 0.2 h⁻¹ 내지 약 5 h⁻¹의 액체 시간 공간 속도; 약 500 Nm³/m³ 내지 약 2500 Nm³/m³의 수소-대-오일 부피비.
- [0120] B7. 단계 e)의 수소 처리 및/또는 전처리로서 수행된 수소 처리가 바람직하게는 VIB 족 비-귀금속, VIII 족 비-귀금속, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 수소 처리 활성 성분, 및 바람직하게는 알루미늄, 실리카, 비정질 실리카-알루미나 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 지지체를 포함하는, 수소 처리 촉매 존재 하에서 수행되는, 항목 B4-B6 중 어느 하나의 방법.
- [0121] B8. 방향족 물질 추출이 하기 조건 하에서 수행되는 항목 B4-B6 중 어느 하나의 방법: 약 50℃ 내지 약 70℃의 온도, 약 0.5-2의 용매-대-공급 원료 중량비 및 푸르푸랄, 디메틸 설펍사이드, 디메틸포름아미드, 모노에탄올아민, 에틸렌 글리콜, 1,2-프로판디올, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 용매.
- [0122] B9. 촉매 크래킹 공급 원료 오일 또는 초기 공급 원료가 딥-수소화 경질 사이클 오일(deep-hydrogenated light cycle oil), 딜레이드 코커로부터의 코커 가스 오일, 촉매 크래킹 경질 사이클 오일, 촉매 크래킹 중질 사이클 오일, FCC 가스 오일, 슬러리 오일, 수소화 크래킹된 디젤 오일(hydrocracked diesel oil), 잔류 수소화 크래킹된 디젤 오일, 왁스 오일 수소화 크래킹된 디젤 오일, 바이오디젤, 셰일 오일의 디젤 분획, 석탄 액화로부터의 디젤 분획, 대기압 오버헤드 오일(atmospheric overhead oil), 대기압 컬럼에서 추출된 증류 오일, 스트레이트-런 진공 가스 오일(straight-run vacuum gas oil), 수소화 왁스 오일, 코커 가스 오일, 탈아스팔트 오일(deasphalted oil), 추출 오일, 라피네이트 오일, 대기압 잔류물, 진공 잔류물, 수소화에 의해 상기 공급 원료 오일로부터 수득된 수소화 테일 오일 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0123] B10. 제 1 촉매 크래킹 반응은 약 520℃ 내지 약 620℃의 반응 온도; 약 0.5 초 내지 약 3.0 초의 반응 시간; 및 약 3 : 1 내지 약 15 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되고;
- [0124] 제 2 촉매 크래킹 반응은 약 480℃ 내지 약 600℃의 반응 온도; 약 2 초 내지 약 30 초의 반응 시간; 약 3 : 1 내지 약 18 : 1의 촉매-대-오일의 중량비의 조건 하에서 수행되는, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0125] B11. 제 1 촉매 크래킹 반응은 약 530℃ 내지 600℃의 반응 온도; 약 0.8 초 내지 약 2.0 초의 반응 시간; 및 약 4 : 1 내지 약 12 : 1의 촉매-대-오일 중량비의 조건 하에서 수행되고;
- [0126] 제 2 촉매 크래킹 반응은 약 500℃ 내지 약 550℃의 반응 온도; 약 3 초 내지 약 15 초의 반응 시간; 및 약 4 : 1 내지 약 15 : 1의 촉매-대-오일의 중량비의 조건 하에서 수행되는, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0127] B12. 촉매 크래킹 반응기는 통상의 라이저 반응기, 등-선형-속도 라이저 반응기, 이중 직경 라이저 반응기, 유동층 반응기 또는 통상의 라이저와 유동층으로 구성된 복합 반응기인, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0128] B13. 촉매 크래킹 반응기는 이중 직경 라이저 반응기이고, 이중 직경 라이저 반응기에는 동축이며 유체 연통하는 것으로, 수직 방향으로 바닥으로부터 정상으로 순차적으로 예비-리프팅 섹션, 제 1 반응 구역, 제 2 반응 구역 및 출구 구역이 제공되며, 제 1 반응 구역의 내경은 제 2 반응 구역의 내경보다 작고, 제 2 반응 구역의 내경은 출구 구역의 내경보다 크고, 촉매 크래킹 촉매는 예비-리프팅 섹션으로 공급되고, 촉매 크래킹 공급 원료 오일은 제 1 반응 구역의 하부로 공급되고, 제 1 촉매 크래킹 반응은 제 1 반응 구역에서 수행되고, 제 2 촉매 크래킹 반응은 제 2 반응 구역에서 수행되는, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0129] B14. 제 1 및 제 2 반응 구역 사이의 조인트 영역에 급랭 매체를 주입하기 위한 적어도 하나의 급랭 매체 유입구가 제공되고/제공되거나;

- [0130] 제 2 반응 구역에 냉각기가 제공되며, 냉각기의 높이는 제 2 반응 구역의 높이에 비해 약 50% 내지 약 90%인, 항목 B13의 방법.
- [0131] B15. 급랭 매체가 냉각제, 냉각된 재생 촉매, 냉각된 반-재생 촉매, 새로운 촉매 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고, 냉각제가 액화 가스, 조절된 가솔린, 안정화 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일, 물 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 항목 B14의 방법.
- [0132] B16. 촉매 크래킹 촉매가 크래킹 활성 성분 및 지지체를 포함하며; 크래킹 활성 성분은 건조 기준으로, 약 0-100 wt%의 FAU-타입 제올라이트, 및 약 0-100 wt%의 펜타실 제올라이트를 포함하고, FAU-타입 제올라이트와 펜타실 제올라이트의 총량은 건조 기준으로 크래킹 활성 성분의 중량을 기준으로, 100 wt%인, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0133] B17. 촉매 크래킹 촉매가 크래킹 활성 성분 및 지지체를 포함하며; 크래킹 활성 성분은 약 10-90 wt%의 FAU-타입 제올라이트, 및 약 10-90 wt%의 펜타실 제올라이트를 포함하고, FAU-타입 제올라이트와 펜타실 제올라이트의 총량은 건조 기준으로 크래킹 활성 성분의 중량을 기준으로, 100 wt%인, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0134] B18. FAU-타입 제올라이트는 Y-타입 제올라이트, HY-타입 제올라이트, 초안정 Y-타입 제올라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되고; 펜타실 제올라이트는 ZSM-5 제올라이트, 고-실리카 제올라이트, 페리에라이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되며, 선택적으로 희토류 및/또는 인을 함유하는, 항목 B16 또는 B17의 방법.
- [0135] B19. 단계 d)는 추출 정제에 의해 가솔린 분획으로부터 경질 방향족 물질을 회수하는 단계를 추가로 포함하는, 선행하는 항목 중 어느 하나의 방법.
- [0136] B20. 추출 정제 단계가 하기 조건 하에서 수행되는 항목 B19의 방법: 설포란, 디메틸 설폭사이드, N-포르밀모르폴린, 테트라에틸렌 글리콜, 트리에틸렌 글리콜, N-메틸피리디논 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 추출 용매, 약 50℃ 내지 약 110℃의 온도 및 약 2 내지 약 6의 추출 용매 대 가솔린 분획의 중량비.
- [0137] **실시예**
- [0138] 본 출원은 하기 실시예에 의해 추가로 설명될 것이지만, 이에 제한되는 것으로 해석되지 않아야 한다.
- [0139] **공급 원료 및 시약**

[0140] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 공급 원료 오일의 특성은 표 1 및 2에 나타난다.

[표 1] 실시예 1-2 및 비교예 1-2에서 사용된 공급 원료 오일의 특성

공급 원료 오일 번호	A	A'	B	C	D
공급 원료 오일의 타입	수소화 증류 오일	수소화 테일 오일	경질 사이 클 오일	수소화 경질 사이클 오일	진공 잔류물
밀도 (20°C), kg/m ³	895.3	930.9	943.2	854.6	890.5
원소 함량, wt%					
질소	<0.1	<0.01	0.64	<0.01	0.29
황	<0.1	<0.01	1.11	<0.01	0.13
탄소	86.89	87.91	88.77	86.72	86.40
수소	13.01	12.08	9.48	13.27	13.18
탄화수소 그룹 조성, wt%					
파라핀	20.32	9.4	10.60	18.60	39.46
나프텐	56.23	55.0	4.10	66.30	25.87
모노사이클릭	8.00	1.8	2.21	9.31	12.51
바이사이클릭	35.68	6.9	1.19	40.89	5.70
트리사이클릭	13.65	24.2	0.70	16.10	3.73
테트라사이클 릭 이상	0.00	22.1	0.00	0.00	3.93
방향족 물질	23.45	35.60	85.30	15.10	24.20
모노사이클릭	11.95	19.6	2.50	14.10	12.85
바이사이클릭	6.50	9.6	74.00	1.00	6.65
트리사이클릭 이상	5.00	6.4	8.80	0.00	4.70
수지	0.00	0	0.00	0.00	10.27
아스팔텐 (Asphaltenes)	0.00	0	0.00	0.00	0.20

참고: “-”는 측정되지 않음을 의미한다.

[0141]

[표 2] 실시예 3-4 및 비교예 3-4에 사용된 공급 원료 오일의 특성

공급 원료 오일 번호	E	F	G	G'
공급 원료 오일의 타입	진공 가스 오일	진공 가스 오일의 라피네이트 오일	진공 가스 오일의 추출 오일	수소화 테일 오일
탄화수소의 타입/wt%				
파라핀	18.4	29.6	4.5	6.0
나프텐	25.9	40.1	6.2	58.0
모노사이클릭	8.5	13.2	2.1	29.0
바이사이클릭	7.2	11.1	1.7	20.5
트리사이클릭 이상	10.2	15.8	2.5	8.5
방향족 물질	55.7	30.3	89.3	36.0
모노사이클릭	27.0	17.3	44.1	19.3
바이사이클릭	18.4	9.2	25.9	12.2
트리사이클릭 이상	10.3	3.8	19.3	4.5
수지	0.0	0.0	0.0	0.0
아스팔텐	0.0	0.0	0.0	0.0
물리적 특성				
밀도 (20°C), (g/cm ³)	0.91	—	—	—
증류 범위, °C				
10 wt%	367	—	—	—
50 wt%	462	—	—	—
90 wt%	555	—	—	—
S/wt%	0.5	—	—	<0.1
N/wt%	0.09	—	—	<0.1

참고: “-”는 측정되지 않음을 의미한다.

[0142]

[표 2 (계속)] 실시예 3-4 및 비교예3-4에 사용된 공급 원료 오일의 특성

공급 원료 오일 번호	H	I	J	J'
공급 원료 오일의 타입	진공 잔류물	진공 잔류물의 라피네이트 오일	진공 잔류물의 추출 오일	수소화 테일 오일
탄화수소의 타입/wt%				
파라핀	5.9	10.5	1.9	10.0
나프텐	30.3	46.3	14.3	45.2
모노사이클릭	9.5	13.51	4.49	15.2
바이사이클릭	8.8	13.45	4.25	20.5
트리사이클릭 이상	12.0	19.34	5.56	9.5
방향족 물질	45.1	31.5	56.2	33.0
모노사이클릭	12.3	7.89	16.33	20.1
바이사이클릭	8.9	6.22	11.11	7.3
트리사이클릭 이상	23.9	17.39	28.76	5.6
수지	17.7	11.6	26.1	11.8
아스팔텐	1.0	0.1	1.5	0.0
물리적 특성				
밀도 (20°C), (g/cm ³)	0.92	—	—	—
증류 범위, °C				
10 wt%	> 535	—	—	—
50 wt%	—	—	—	—
90 wt%	—	—	—	—
S/wt%	0.2	—	—	0.06
N/wt%	0.3	—	—	0.2

참고: “—”는 측정되지 않음을 의미한다.

[0143]

[0144]

하기 실시예 및 비교예에서 사용된 촉매 크래킹 촉매 IBA-1은 크래킹 활성 성분으로서 고-실리카 Y 제올라이트 및 ZRP 제올라이트를 30 wt%의 고-실리카 Y 제올라이트 및 70 wt%의 ZRP 제올라이트의 중량비로 포함한다. 촉매는 다음 절차에 따라 제조되었다:

[0145]

할로이사이트 969g (China Kaolin Clay Co., Ltd.에서 구입가능, 고체 함량 73%)을 탈이온수 4300g에서 슬러리로 하였고, 슈도베마이트(pseudoboehmite) 781g (Shandong Zibo Aluminum Plant에서 구입가능, 고체 함량 64%) 및 염산 144 ml (농도 30% 및 비중 1.56)을 첨가하고 균일하게 교반하였고, 이어서 혼합물을 60°C로 방치하고 1 시간 동안 숙성시키고, pH 값을 2 내지 4 범위로 유지시키고; 혼합물을 표준 온도(normal temperature)로 냉각하고, 이어서 고-실리카 Y 제올라이트 800g (건조 기준)(Sinopec Catalyst Co., Ltd.의 Qilu Catalyst Factory에서 이용가능) 및 화학수(chemical water)를 함유하는 ZRP 제올라이트 2000g (Sinopec Catalyst Co., Ltd.의 Qilu Catalyst Factory에서 이용가능)을 함유하는 예비-제조된 슬러리를 첨가하고 균일하게 교반하고, 결과물을 분무 건조시키고 유리(free) Na⁺를 세척 제거하여 촉매를 수득하였다. 이와 같이 수득된 촉매를 100% 스팀 분위기에서 800°C에서 12 시간 동안 숙성시켜 촉매 IBA-1을 수득하였으며, 이의 물리 화학적 특성은 표 3에 나타낸

다.

[0146] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 명칭 CGP-1, MLC-500 및 DMMC-1로 시판되는 촉매 크래킹 촉매는 모두 Sinopec Catalyst Co., Ltd.의 Qilu Catalyst Factory에서 수득하였으며, 이의 물리화학적 특성은 표 3에 나타난다.

[표 3] 실시예 및 비교예에 사용된 촉매 크래킹 촉매의 물리화학적 특성

명칭(R)	IBA-1	CGP-1	MLC-500	DMMC-1
마이크로-활성(Micro-activity)	65	65	65	65
총 비표면적/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	132	88	98	126
총 공극 체적/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.24	0.147	0.148	0.26

[0147]

[0148] 하기 실시예 및 비교예에서 사용된 상품명 RN-32V로 시판되는 수소 처리 촉매 및 상품명 RG-30A, RG-30B, RG-1로 시판되는 보호제는 모두 Sinopec Catalyst Co., Ltd.로부터 수득하였으며, 수소화 유닛에서 수소 처리 촉매 및 보호제의 로딩 비(loading ratio)는 부피로 95:5 였다.

[0149] 측정 방법

[0150] 촉매 크래킹 촉매의 마이크로-활성 (MAT)은 하기 조건 하에서 RIPP 92-90의 표준 방법에 따라 측정되었다 (YANG 등의 지도로 편집된, "Petrochemical Analysis Methods (RIPP Test Methods)" 참조, Science Press, 1990, 9월, 제1판, 페이지 263-268): 촉매 5.0 g; 투입 오일 1.56 g; 70 초의 반응 시간; 460°C의 반응 온도; 3.2의 촉매-대-오일 비; 및 16 h^{-1} 의 공간 속도.

[0151] 촉매 크래킹 촉매의 비표면적 및 총 공극 체적은 다음 절차에 따라 Quantachrome Instruments에 의해 제조된 AS-3, AS-6 정적 질소 흡착기구(Static Nitrogen Adsorption Instrument)를 사용하여 측정되었다: 샘플을 샘플 프로세싱 시스템에 넣고, 300°C에서 1.33×10^{-2} Pa의 압력으로 탈기하고, 4 시간 동안 상기 온도 및 상기 압력에서 유지하여 정제된 샘플을 수득하였으며; 정제된 샘플에서의 질소의 흡착량 및 탈착량을 상이한 비 압력 (specific pressures) P/P_0 의 조건 하에서 -196°C의 액체 질소 온도에서 측정하여, N_2 흡착-탈착 등은 곡선을 얻었으며; 이어서, 총 비표면적, 미세공 비표면적(micropore specific area) 및 메소세공 비표면적(mesopore specific area)을 2-파라미터 BET 방정식을 사용하여 계산하였고, 특정 압력 $P/P_0 = 0.98$ 이하에서의 흡착량을 샘플의 총 공극 체적(pore volume)으로 취하였다.

[0152] 실시예 1-A

[0153] 도 1에 도시된 공정 플로우에 따라, 예열된 촉매 크래킹 공급 원료 오일 A를 촉매 크래킹 디바이스로서 사용된 중형 이중 직경 라이저에서 촉매 IBA-1과 접촉하여 촉매 크래킹 반응을 수행하였다. 예열된 공급 원료 오일 A를 도 1에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 공급하고, 제 1 반응 구역 및 제 2 반응 구역에서 고온 촉매 크래킹 촉매 IBA-1과 접촉시켜 스팀 존재 하에서 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응을 수행하였으며, 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 건조 가스, 이소부탄이 풍부한 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없음)을 수득하였고; 경질 사이클 오일이 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 결과물인 수소화 테일 오일 A'는 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0154] 실시예 1-B

[0155] 본 실시예는 통상의 촉매 크래킹 촉매 CGP-1을 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 예열된 촉매 크래킹 공급 원료 오일 A가 도 1에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 공급되었고, 제 1 반응 구역 및 제 2 반응 구역에서 고온 촉매 크래킹 촉매 CGP-1과 접촉되어 스팀의 존재하에 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응을 수행하였으며, 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 건조 가스, 이소부탄이 풍부한 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없이)을 수득하

였으며; 경질 사이클 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 결과물인 수소화 테일 오일은 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득한 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0156] 실시예 1-C

[0157] 본 실시예는 통상의 촉매 크래킹 촉매 MLC-500을 사용하여, 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 예열된 촉매 크래킹 공급 원료 오일 A가 통상의 라이저 반응기에 공급되었고, 급랭 매체를 통상의 라이저 반응기의 중간 부분에 주입하여 하부에 제 1 반응 구역을 그리고 상부에 제 2 반응 구역을 형성하였다. 공급 원료 오일 A가 고온 촉매 크래킹 촉매 MLC-500과 제 1 반응 구역 및 제 2 반응 구역에서 접촉되어 스팀의 존재 하에 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응이 수행되었고, 결과물인 촉매 크래킹 생성물을 분리하여 건조 가스, 이소부탄이 풍부한 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없음)을 수득하였으며; 경질 사이클 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 결과물인 수소화 테일 오일은 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0158] 실시예 1-D

[0159] 본 실시예는 통상의 촉매 크래킹 촉매 DMMC-1을 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 예열된 촉매 크래킹 공급 원료 오일 A는 라이저 반응기와 유동층으로 구성된 복합 반응기에 공급되었고, 여기서 라이저 반응기가 제 1 반응 구역으로 제공되었고, 유동층은 제 2 반응 구역으로 제공되었다. 공급 원료 오일 A는 고온 촉매 크래킹 촉매 DMMC-1과 제 1 반응 구역 및 제 2 반응 구역에서 접촉되어 스팀의 존재 하에서 제 1 촉매 크래킹 반응 및 제 2 촉매 크래킹 반응을 행하였고, 촉매 크래킹 생성물은 분리되어 건조 가스, 이소부탄을 함유하는 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없음)을 수득하였으며; 경질 사이클 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 결과물인 수소화 테일 오일은 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0160] 비교예 1-A

[0161] 본 비교예는 폴리사이클릭 나프텐 함량이 낮은 공급 원료 오일 D를 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 예열된 공급 원료 오일 D를 도 1에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 공급하고, 스팀의 존재 하에서 고온 촉매 크래킹 촉매 CGP-1과 접촉 및 반응되었고, 촉매 크래킹 생성물은 분리되어 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일 및 슬러리 오일을 수득하였으며; 경질 사이클 오일 및 슬러리 오일이 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 이어서 라이저 반응기로 복귀되었으며, 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0162] 비교예 1-B

[0163] 본 비교예는 통상의 촉매 크래킹 촉매 MLC-500을 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 예열된 공급 원료 오일 A가 통상의 라이저 반응기에 공급되었고, 스팀의 존재 하에서 고온 촉매 크래킹 촉매와 접촉 및 반응되었고, 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일 및 슬러리 오일을 수득하였고; 경질 사이클 오일 및 슬러리 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 이어서 라이저 반응기로 복귀되었고, 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[0164] 비교예 1-C

[0165] 본 비교예는 촉매 크래킹 촉매 IBA-1을 사용하여 실시예 1에 기재된 것과 유사한 방식으로 수행되었다. 예열된 공급 원료 오일 A가 통상의 라이저 반응기에 공급되고, 스팀 존재 하에서 고온 촉매 크래킹 촉매와 접촉 및 반응되었으며, 결과물인 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일 및 슬러리 오일을 수득하였고; 경질 사이클 오일 및 슬러리 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 이어서 라이저 반응기로 복귀되었으며; 폐촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 4에 나타내고, 생성물 분포를 표 5에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 5에 나타낸다.

[표 4] 실시예 1-A 내지 1-D 및 비교예 1-A 내지 1-C에 사용된 작동조건

항목	실시예 1-A	실시예 1-B	실시예 1-C	실시예 1-D
공급 원료 오일 번호	A	A	A	A
촉매 타입	IBA-1	CGP-1	MLC-500	DMMC-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기	통상의 라이저 반응기	라이저 + 유동층
반응 온도, °C				
제 1 반응 구역	550	550	550	570
제 2 반응 구역	530	530	530	550
반응 시간, 초				
제 1 반응 구역	1.3	1.3	1.1	3.1
제 2 반응 구역	4.4	4.4	2.0	12.0
촉매-대-오일 비	5.0	5.0	5.0	6.0
물-대-오일 비	0.1	0.1	0.1	0.25
층(bed) 온도, °C	—	—	—	550
층(bed)의 공간 속도, h ⁻¹	—	—	—	4
수소화 유닛				
반응 온도, °C	370	370	370	370
반응 압력, MPa	17.0	17.0	17.0	17.0
LHSV, h ⁻¹	0.5	0.5	0.5	0.5
수소-대-오일 부피비, Nm ³ /m ³	1000	1000	1000	1000
추출 정제 유닛				
추출 용매	설포란	설포란	설포란	설포란
추출 온도, °C	65	65	65	65
용매-대-오일 중량비	4	4	4	4

참고: “—”는 측정되지 않음을 의미한다.

[0166]

[표 4(계속)] 실시예 1-A 내지 1-D 및 비교예 1-A 내지 1-C에 사용된 작동조건

항목	비교예 1-A	비교예 1-B	비교예 1-C
공급 원료 오일 번호	D	A	A
촉매 타입	CGP-1	MLC-500	IBA-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	통상의 라이저 반응기	통상의 라이저 반응기
반응 온도, °C		530	530
제 1 반응 구역	550	—	—
제 2 반응 구역	530	—	—
반응 시간, 초	5.2	3.1	3.1
제 1 반응 구역	1.2	—	—
제 2 반응 구역	4.0	—	—
촉매-대-오일 비	5.0	5.0	5.0
물-대-오일 비	0.1	0.1	0.1
층 온도, °C	—	—	—
층의 공간 속도, h ⁻¹	—	—	—
수소화 유닛			
반응 온도, °C	370	370	370
반응 압력, MPa	17.0	17.0	17.0
체적 공간 속도, h ⁻¹	0.5	0.5	0.5
수소-대-오일 부피비, Nm ³ /m ³	1000	1000	1000
추출 정제 유닛			
추출 용매	설펜	설펜	설펜
추출 온도, °C	65	65	65
용매-대-오일 중량비	4	4	4

참고: “—”는 측정되지 않음을 의미한다.

[0167]

[표 5] 실시예 1-A 내지 1-D 및 비교예 1-A 내지 1-C의 결과

항목	실시예 1-A	실시예 1-B	실시예 1-C	실시예 1-D
공급 원료 오일 번호	A	A	A	A
촉매 타입	IBA-1	CGP-1	MLC-500	DMMC-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기	통상의 라이저 반응기	라이저 + 유동층
생성물 분포, wt%				
건조 가스	2.30	2.81	2.91	7.79
액화 가스	37.71	28.52	16.31	42.71
프로필렌	13.20	7.17	3.60	19.27
이소부텐	2.49	2.71	2.03	5.35
이소부탄	14.32	13.21	8.37	2.46
가솔린	49.47	51.62	62.16	35.30
벤젠	2.06	1.02	0.59	2.71
톨루엔	9.97	4.59	3.92	9.31
자일렌	13.14	6.58	6.97	12.26
BTX	25.17	12.19	11.48	24.28
경질 사이클 오일	5.85	12.41	13.80	7.01
슬러리 오일	0.0	0.0	0	0.0
코크스	4.67	4.64	4.82	7.19
총계	100.00	100.00	100.00	100.00

[0168]

[표 5 (계속)] 실시예 1-A 내지 1-D 및 비교예 1-A 내지 1-C의 결과

항목	비교예 1-A	비교예 1-B	비교예 1-C
공급 원료 오일 번호	D	A	A
촉매 타입	CGP-1	MLC-500	IBA-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	통상의 라이저 반응기	통상의 라이저 반응기
생성물 분포, wt%			
건조 가스	1.72	1.01	1.81
액화 가스	25.85	17.15	22.03
프로필렌	9.2	5.82	7.18
이소부텐	2.71	2.63	3.13
이소부탄	5.88	2.98	7.94
가솔린	51.06	55.61	46.25
벤젠	0.83	0.51	0.89
톨루엔	5.77	3.41	4.89
자일렌	7.95	5.24	6.94
BTX	14.55	9.16	12.72
경질 사이클 오일	10.02	14.15	17.91
슬러리 오일	5.07	6.19	6.87
코크스	6.28	5.89	5.13
총계	100.00	100.00	100.00

[0169]

[0170]

실시예 2

[0171]

도 2에 도시된 공정 플로우에 따라, 초기 공급 원료 오일 B를 먼저 수소화 포화하여 촉매 크래킹 공급 원료 오일 C를 수득하였다. 예열된 촉매 크래킹 공급 원료 오일 C는 도 2에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 공급되었고, 스팀 존재 하에, 고온 촉매 IBA-1과 접촉되어 반응되었으며, 결과물인 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 이소부탄이 풍부한 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없음)을 수득하였고; 경질 사이클 오일이 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 결과물인 수소화 테일 오일이 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었으며, 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 6에 나타내고, 생성물 분포를 표 7에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 7에 나타낸다.

[0172]

비교예 2

[0173]

도 1에 도시된 공정 플로우에 따라, 공급 원료 오일 B가 수소화되지 않았으며, 예열된 공급 원료 오일 B가 도 1에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 직접 공급되었고, 스팀 존재 하에, 고온 촉매 IBA-1과 접촉되고 반응되었으며, 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일 및 슬러리 오일을 수득하였고; 경질 사이클 오일 및 슬러리 오일이 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일이 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었으며, 이어서 라이저 반응기로 복귀되었고, 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 1에 나타내고, 작동 조건을 표 6에 나타내고, 생성물 분포를 표 7에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 7에 나타낸다.

[표 6] 실시예 2 및 비교예 2에 사용된 작동조건

항목	실시예 2	비교예 2
공급 원료	B	B
오일 번호		
촉매 타입	IBA-1	IBA-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기
반응 온도, °C		
제 1 반응 구역	550	550
제 2 반응 구역	530	530
반응 시간, 초		
제 1 반응 구역	1.3	1.3
제 2 반응 구역	4.4	4.4
촉매-대-오일 비	5.0	5.0
물-대-오일 비	0.1	0.1
수소화 유닛		
반응 온도, °C	370	370
반응 압력, MPa	12.0	12.0
LHSV, h ⁻¹	0.6	0.6
수소-대-오일 부피비, Nm ³ /m ³	900	900
추출 정제 유닛		
추출 용매	설포란	설포란
추출 온도, °C	65	65
용매-대-오일 비, w/w	4	4

[0174]

[표 7] 실시예 2 및 비교예 2의 결과

항목	실시예 2	비교예 2
공급 원료 오일 번호	B	B
촉매 타입	IBA-1	IBA-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기
생성물 분포, wt%		
건조 가스	2.21	3.55
액화 가스	25.41	10.77
프로필렌	4.96	3.98
이소부텐	0.67	0.31
이소부탄	11.19	3.95
가솔린	58.88	30.91
벤젠	2.05	1.72
톨루엔	13.52	8.61
자일렌	20.17	10.50
BTX	35.74	20.83
경질 사이클 오일	11.51	47.52
슬러리 오일	0.00	2.00
코크스	1.99	5.25
총계	100.00	100.00

[0175]

[0176]

실시예 3

[0177]

도 3에 도시된 공정 플로우에 따라, 공급 원료 오일로서 사용된 진공 증류 오일 E를 하기 조건 하에서 방향족 물질 추출 유닛을 통해 처리하여 진공 증류 오일의 추출 오일 G 및 진공 증류 오일의 라피네이트 오일 F를 수득하였다: 60℃의 온도, 1.5의 용매-대-공급 원료 중량비, 및 푸르푸랄 용매. 진공 증류 오일의 추출 오일 G를 수소와 혼합되었고, 이어서 수소화 처리를 위해 수소화 유닛으로 통과시켜, 수소화 유닛으로부터 수소화 테일 오일 G'를 얻었으며, 예열된 수소화 테일 오일은 진공 증류 오일의 라피네이트 오일 F와 혼합되었으며, 이어서 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 도 3에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 공급되었으며, 스팀 존재 하에서 고온 촉매 IBA-1과 접촉되고 반응되었으며, 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 이소부탄이 풍부한 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없음)이 수득되었으며; 경질 사이클 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 진공 증류 오일의 추출 오일 G와 혼합되었으며, 이어서 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 보내졌고, 결과물인 수소화 테일 오일은 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었으며; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 2에 나타내고, 작동 파라미터를 표 8에 나타내고, 생성물 분포를 표 9에 나타내고, 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 9에 나타낸다.

[0178]

비교예 3

[0179]

도 1에 도시된 공정 플로우에 따라, 공급 원료 오일 E는 추출 및 수소 처리되지 않았고, 예열된 공급 원료 오일 E는 도 1에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 직접 공급되었고, 스팀의 존재 하에서 고온 촉매 IBA-1과 접촉 및 반응되었으며, 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일 및 슬러리 오일을 수득하였고; 경질 사이클 오일 및 슬러리 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고, 이어서 라이저 반응기로 복귀되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의

특성을 표 2에 나타내고, 작동 파라미터를 표 8에 나타내고, 생성물 분포를 표 9에 나타내고, 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 9에 나타낸다.

[0180] 실시예 4

[0181] 도 3에 도시된 공정 플로우에 따라, 공급 원료 오일로서 사용된 진공 잔류물 H는 하기 조건 하에서 방향족 물질 추출 유닛을 통해 처리되어 진공 잔류물의 추출 오일 J 및 진공 잔류물의 라피네이트 오일 I를 수득하였다: 60 °C 온도, 1.5의 용매-대-공급 원료 중량비 및 푸르푸랄 용매. 진공 잔류물의 추출 오일 J는 수소와 혼합되었고, 이어서 수소화 처리를 위해 수소화 유닛으로 통과되어 수소화 유닛으로부터 수소화 테일 오일 J'가 수득되었고, 예열된 수소화 테일 오일이 진공 잔류물의 라피네이트 오일 I와 혼합되었고, 이어서 촉매 크래킹 공급 원료 오일로서 도 3에 도시된 이중 직경 라이저 반응기로 공급되었고, 스팀의 존재 하에서 고온 촉매 IBA-1과 접촉 및 반응되었고, 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 이소부탄이 풍부한 액화 가스, 방향족 물질이 풍부한 가솔린, 경질 사이클 오일 및 중질 사이클 오일 (슬러리 오일 없음)이 수득되었으며, 경질 사이클 오일이 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일이 진공 잔류물의 추출 오일 J와 혼합되었으며 이어서, 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 통과되었고, 결과물인 수소화 테일 오일은 촉매 크래킹 반응을 위해 라이저 반응기로 재순환되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후 재생기로 보내졌고, 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 2에 나타내고, 작동 파라미터를 표 8에 나타내고, 생성물 분포를 표 9에 나타내고, 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 9에 나타낸다.

[0182] 비교예 4

[0183] 도 1에 도시된 공정 플로우에 따라, 공급 원료 오일로서 사용된 진공 잔류물 H는 추출 및 수소 처리되지 않았고, 예열된 공급 원료 오일 H는 도 1에 도시된 이중 직경 라이저 반응기에 직접 공급되었고, 스팀의 존재 하에 고온 촉매 IBA-1와 접촉되어 반응되었으며, 촉매 크래킹 생성물이 분리되어 건조 가스, 액화 가스, 가솔린, 경질 사이클 오일, 중질 사이클 오일 및 슬러리 오일을 수득하였고; 경질 사이클 오일 및 슬러리 오일은 디바이스로부터 배출되었고, 중질 사이클 오일은 수소 처리를 위해 수소화 유닛으로 재순환되었고 이어서 라이저 반응기로 복귀되었고; 폐 촉매는 스트리핑된 후, 재생기로 통과되었고 이어서 코크스 연소를 통해 재생된 후 재순환되었다. 공급 원료 오일의 특성을 표 2에 나타내고, 작동 파라미터를 표 8에 나타내고, 생성물 분포를 표 9에 나타내고, 그리고 추출 정제에 의해 가솔린으로부터 수득된 생성물의 특성을 표 9에 나타낸다.

[표 8] 실시예 3-4 및 비교예 3-4에 사용된 작동조건

항목	실시예 3	비교예 3	실시예 4	비교예 4
공급 원료 오일 번호	E	E	H	H
촉매 타입	IBA-1	IBA-1	IBA-1	IBA-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기
반응 온도, °C				
제 1 반응 구역	550	550	550	550
제 2 반응 구역	530	530	530	530
반응 시간, 초				
제 1 반응 구역	1.3	1.3	1.3	1.3
제 2 반응 구역	4.4	4.4	4.4	4.4
촉매-대-오일비	5.0	5.0	5.0	5.0
물-대-오일비	0.1	0.1	0.1	0.1
수소화 유닛				
반응 온도, °C	375	375	385	385
반응 압력, MPa	14.0	14.0	16.0	16.0
LHSV, h ⁻¹	0.7	0.7	0.3	0.3
수소-대-오일 부피비, Nm ³ /m ³	1200	1200	900	900
추출 정제 유닛				
추출 용매	설포란	설포란	설포란	설포란
추출 온도, °C	65	65	65	65
용매-대-오일 중량비	4	4	4	4

[0184]

[표 9] 실시예 3-4 및 비교예 3-4의 결과

항목	실시예 3	비교예 3	실시예 4	비교예 4
공급 원료 오일 번호	E	E	H	H
촉매 타입	IBA-1	IBA-1	IBA-1	IBA-1
반응기 타입	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기	이중 직경 라이저 반응기
생성물 분포, wt%				
건조 가스	2.49	1.52	2.79	3.14
액화 가스	36.81	20.71	33.83	16.51
프로필렌	12.52	7.10	11.31	5.82
이소부텐	1.31	3.19	1.12	2.52
이소부탄	13.75	4.15	12.44	2.44
가솔린	49.04	42.77	45.70	36.16
벤젠	1.91	0.87	1.86	0.81
톨루엔	8.87	5.31	8.56	5.83
자일렌	12.84	7.35	12.77	7.95
BTX	23.62	13.53	23.19	14.59
경질 사이클 오일	6.70	24.87	8.18	23.86
슬러리 오일	0.00	6.33	0.00	7.90
코크스	4.96	3.80	9.50	12.43
총계	100.00	100.00	100.00	100.00

[0185]

[0186]

상기 실시예 및 비교예의 결과의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이, 본 출원에 따른 방법은 이소부탄 및/또는 경질 방향족 물질을 더 높은 수율로 제조 가능하게 하며, 특히 이중 직경 라이저 반응기가 사용될 때 그러하다.

[0187]

상기 맥락에서, 본 출원의 발명 개념은 특정한 구현예를 참조하여 설명되었다. 그러나, 첨부된 청구 범위에 정의된 바와 같이 본 발명의 범위를 벗어나지 않고 다양한 변형 및 변경이 이루어질 수 있다는 것이 당업자에 의해 이해될 것이다. 따라서, 명세서 및 도면은 제한적인 것이 아니라 예시적인 것으로 해석되어야 하고, 모든 이러한 변형 및 변경은 본 출원의 범위 내에 포함되는 것으로 의도된다.

[0188]

명확성을 위해, 본원에서 별도의 구현예로 설명된 특정한 특징은 단일 구현예로 조합하여 제공될 수도 있음을 이해해야 한다. 반대로, 간결하게, 단일 구현예에서 기술된 다양한 특징은 또한 개별적으로 또는 임의의 하위 조합으로 제공될 수 있다.

부호의 설명

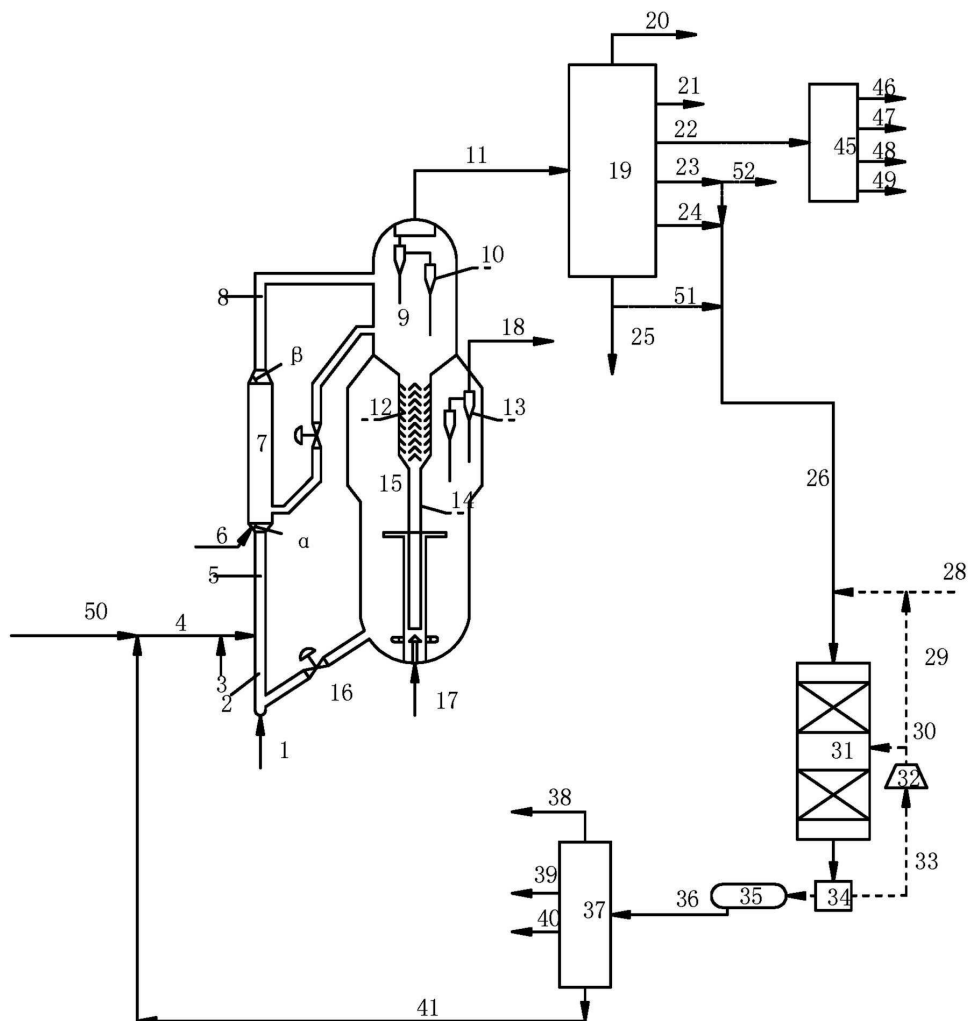
[0189]

- 1 파이프라인 2 예비-리프팅 섹션 3 파이프라인
- 4 파이프라인 5 제 1 반응 구역 6 파이프라인
- 7 제 2 반응 구역 8 출구 구역 9 디스인게이지(Disengager)
- 10 사이클론 분리기 11 파이프라인 12 스트리퍼
- 13 사이클론 분리기 14 폐 촉매용 스탠드 파이프
- 15 재생기 16 재생 촉매용 경사 파이프
- 17 파이프라인 18 파이프라인 19 분류 시스템(Fractionation System)

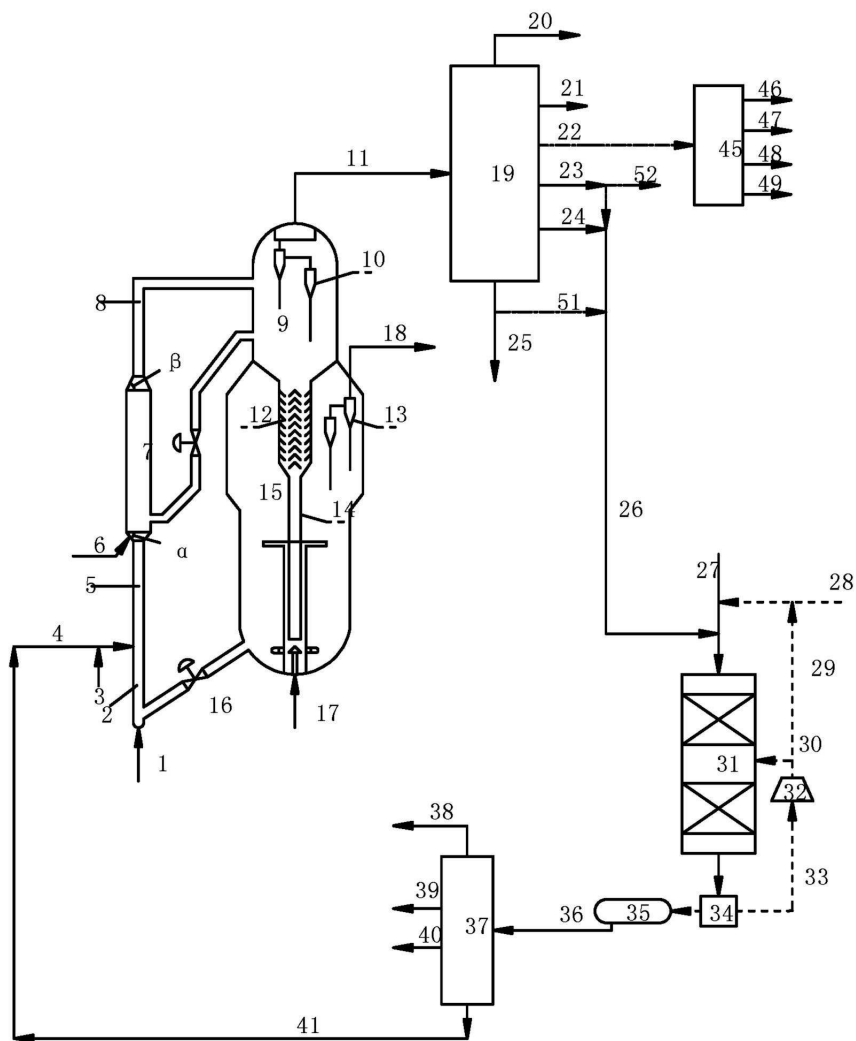
20 파이프라인	21 파이프라인	22 파이프라인
23 파이프라인	24 파이프라인	25 파이프라인
26 파이프라인	27 파이프라인	28 파이프라인
29 파이프라인	30 파이프라인	31 수산화 유닛
32 사이클릭 압축기	33 파이프라인	
34 고압 분리기	35 저압 분리기	
36 파이프라인	37 수산화 유닛의 분류 컬럼	
38 파이프라인	39 파이프라인	40 파이프라인
41 파이프라인	42 방향족 물질 추출 유닛	
43 파이프라인	44 파이프라인	
45 추출 정제 유닛	46 파이프라인	
47 파이프라인	48 파이프라인	49 파이프라인
50 파이프라인	51 파이프라인	52 파이프라인

도면

도면1



도면2



도면3

