(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월07일
(11) 등록번호 10-2309267
(24) 등록일자 2021년09월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 51/02 (2006.01) *C10G 65/10* (2006.01)
C10G 67/04 (2006.01) *C10G 69/06* (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 51/023 (2013.01)
C10G 65/10 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-7037149
(22) 출원일자(국제) 2014년06월30일
심사청구일자 2019년06월26일
(85) 번역문제출일자 2015년12월30일
(65) 공개번호 10-2016-0025530
(43) 공개일자 2016년03월08일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/063852
(87) 국제공개번호 WO 2015/000844
국제공개일자 2015년01월08일
(30) 우선권주장
13174784.2 2013년07월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US04137147 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션
사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
워드, 앤드류 마크
영국 윌턴 센터 티에스10 4와이에이 유나이티드 킹덤 티에스10 4와이에이 피.오. 박스 99 사빅 유케이 페트로케미컬스
오프린스, 아르노 요하네스 마리아
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅 인텔렉츄얼 프로퍼티 그룹 내
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 12 항 심사관 : 류동언

(54) 발명의 명칭 **탄화수소 공급원료를 증기 분해기 단위에서 분해하는 방법**

(57) 요 약

본 발명은 증기 분해기 단위에서 탄화수소 공급원료를 분해하는 방법으로서, 탄화수소 공급원료를 제1 수소화분해 단위로 공급하는 단계, 이와 같이 분해된 탄화수소 공급원료를 분리 단위로 공급하여 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림, 중질 방향족물질이 풍부한 스트림 및 단일방향족물질이 풍부한 스트림을 수득하는 단계, 상기 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림을 제2 수소화분해 단위로 공급하고, 이때 제1 수소화분해 단위의 공정 조건이 제2 수소화분해 단위의 공정 조건과 상이한 것인 단계, 이와 같이 제2 수소화분해 단위에서 수소화분해된 스트림을 고함량의 방향족물질 스트림 및 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 포함하는 가스성 스트림으로 분리하는 단계, 가스성 스트림을 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(52) CPC특허분류
C10G 67/04 (2013.01)
C10G 69/06 (2013.01)
C10G 9/36 (2013.01)
C10G 2400/20 (2013.01)
C10G 2400/30 (2013.01)
Y02P 30/40 (2020.08)

(72) 발명자
하우스만스, 토마스 후베르투스 마리아
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅 인텔렉츄얼 프로퍼티 그룹 내
나라야나스와미, 라비찬더
인도 카나타카 방갈로르 562125 니어 세인트 필로메나 스쿨 오프. 사르자퓨라 아티벨레 스테이트 하이웨이 아네칼 탈룩 빌리지 치카둔나산드라 플롯 넘버 81 투 85 사빅 리서치 앤드 테크놀로지 프라이빗 리미티드
라자고팔란, 비자야난드
인도 카나타카 방갈로르 562125 니어 세인트 필로메나 스쿨 오프. 사르자퓨라 아티벨레 스테이트 하이웨이 아네칼 탈룩 빌리지 치카둔나산드라 플롯 넘버 81 투 85 사빅 리서치 앤드 테크놀로지 프라이빗 리미티드
포왈리, 레이크쉬미칸트 서야칸트
미국 뉴욕 12158 셀커크 1 노릴 애버뉴 사빅 이노베이티브 플라스틱스 테크놀로지 디파트먼트

명 세 서

청구범위

청구항 1

증기 분해기 단위에서 탄화수소 공급원료를 분해하는 방법으로서,

탄화수소 공급원료를 제1 수소화분해 단위로 공급하는 단계로서, 상기 제1 수소화분해 단위가 온도 200 내지 600℃ 및 압력 3 내지 35MPa에서 작동되는 것인, 단계,

상기 제1 수소화분해 단위에서 수소화분해된 탄화수소 공급원료를 분리 단위로 공급하여 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림, 중질(heavy) 방향족물질이 풍부한 스트림 및 단일방향족물질(mono-aromatics)이 풍부한 스트림을 수득하는 단계,

상기 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림을 제2 수소화분해 단위로 공급하는 단계로서, 상기 제2 수소화분해 단위가 온도 300 내지 550℃, 압력 300 내지 5000 kPa 게이지 및 중량시공간속도 0.1 내지 10 h^{-1}에서 작동되고, 상기 제1 수소화분해 단위의 온도가 상기 제2 수소화분해 단위의 온도 보다 낮은 것인, 단계,

상기 제2 수소화분해 단위에서 수소화분해된 스트림을, 방향족물질이 풍부한 스트림, 및 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 포함하는 가스성 스트림으로 분리하는 단계,

상기 가스성 스트림을 증기 분해기 단위로 공급하여 상기 증기 분해기 단위에서 상기 가스성 스트림을 분해하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 중질 방향족물질이 풍부한 스트림을 상기 제1 수소화분해 단위로 회귀시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 가스성 스트림으로부터 C2-C4 파라핀을 분리하는 단계, 및

상기 분리된 C2-C4 파라핀을 상기 증기 분해기 단위의 노(furnace) 구역으로 공급하는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

삭제

청구항 5

제3항에 있어서, 상기 가스성 스트림으로부터 C2-C4 파라핀의 분리가 극저온 증류 또는 용매 추출에 의해 수행되는 것인 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제2항에 있어서, 상기 중질 방향족물질이 풍부한 스트림을 제1 수소화분해 단위로 회귀시키기 전에 상기 중질

방향족물질이 풍부한 스트림으로부터 단일방향족물질을 회수하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 분리 단위가 증류 단위 및 추출 단위를 포함하고, 상기 증류 단위 유래의 상단 스트림은 상기 추출 단위의 유입구로 이송되는 것인 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방향족물질이 풍부한 스트림을 상기 분리 단위로 회귀시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 수소화분해 단위의 수소 부분압이 상기 제2 수소화분해 단위의 수소 부분압보다 높은 것인 방법.

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 수소화분해 단위 및 상기 제2 수소화분해 단위의 반응기 타입 디자인이 고정층 타입, 에뷸레이팅 층(ebulating bed) 반응기 타입 및 슬러리 타입으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 14

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 수소화분해 단위로 공급되는 탄화수소 공급원료가 나프타, 등유, 디젤, 상압 가스유(AGO), 왁스, 진공 가스유(VGO), 상압 잔사유, 진공 잔사유 및 가스 응축물, 또는 이의 배합물 타입인 것인 방법.

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제1 수소화분해 단위가 온도 300 내지 400℃ 및 압력 5 내지 20MPa에서 작동되는 것인, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 제2 수소화분해 단위가 온도 300 내지 400℃, 압력 600 내지 3000 kPa 게이지 및 중량시공간속도 0.2 내지 2 h^{-1}에서 작동되는 것인, 방법.

청구항 17

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 증기 분해기 단위에서 탄화수소 공급원료를 분해하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

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

[0003] 나프타 및 일부 가스유와 같은 경질 원유 분획(light crude oil cuts)은, 탄화수소 공급물 스트림을 증발시키고 증기로 희석한 뒤, 짧은 체류 시간(<1초) 내에 노(furnace)(반응기)의 관에서 초고온(800℃ 내지 860℃)에 노출

되는 증기 분해와 같은 공정을 통해 경질 올레핀 및 단일 고리 방향족 화합물을 생산하는데 사용될 수 있다. 이러한 공정에서, 공급물 중의 탄화수소 분자는 공급물 분자에 비해 더 짧은(평균적으로) 분자 및 수소 대 탄소 비가 낮은 분자(예컨대, 올레핀)로 변환된다. 이 공정은 또한 유용한 부산물로써 수소 및 유의적인 양의 저가 공동산물, 예컨대 메탄 및 C9+ 방향족물질(Aromatics) 및 축합된 방향족 종(모서리를 공유하는 2개 이상의 방향족 고리 함유)을 생성한다.

[0004] 일반적으로, 원유 정제소에서는 원유로부터 더 경질(증류가능한) 산물의 수율을 최대화하기 위해 더 중질(또는 고 비등점)의 방향족 함량이 더 높은 스트림, 예컨대 잔사유를 추가로 가공처리한다. 이 가공처리는 수소화분해(hydrocracking)와 같은 공정으로 수행할 수 있다(이로 인해, 수소화분해기(hydrocracker) 공급물은 공급물 분자의 일부 분획이 수소의 동시 첨가로 인해 더 짧은 탄화수소 분자로 파괴되게 하는 조건 하에서 적당한 촉매에 노출된다). 중질 정제 스트림(heavy refinery stream) 수소화분해는 일반적으로 고압 및 고온에서 수행되며, 이로써 높은 자본비가 든다.

[0005] 이와 같은 원유 증류와 경질 증류 분획의 증기 분해의 조합의 한 측면은 원유의 분별 증류와 관련 있는 자본 및 기타 비용이다. 중질의 원유 분획(즉, 비등점이 약 350℃ 이상인 것)은 치환된 방향족 종과 특히 치환된 축합 방향족 종(모서리를 공유하는 2개 이상의 방향족 고리 함유)이 비교적 풍부하고, 이러한 물질들은 증기 분해 조건 하에 상당량의 중질 부산물, 예컨대 C9+ 방향족물질 및 축합된 방향족물질을 산출한다. 따라서, 원유 증류와 증기 분해의 통상적인 조합의 결과는 중질 분획에서 유가 산물의 분해 수율이 충분히 높을 것으로 생각되지 않기 때문에 원유의 상당 분획이 증기 분해기를 통해 가공처리되지 않게 된다.

[0006] 전술한 기술의 다른 측면은 특히 경질 원유 분획(예컨대, 나프타)만이 증기 분해를 통해 가공처리될 때에도, 공급물 스트림의 유의적인 유분(fraction)이 C9+ 방향족물질 및 축합된 방향족물질과 같은 저가 중질 부산물로 변환된다는 것이다. 일반적인 나프타 및 가스유의 경우, 이러한 중질 부산물은 총 산물 수율의 2% 내지 25%를 구성할 수도 있다(표 VI, 295쪽, Pyrolysis: Theory and Industrial Practice by Lyle F. Albright et al, Academic Press, 1983). 이는 통상적인 증기 분해기 규모에서 값비싼 나프타의 저가 물질로의 상당한 재정 악화를 나타내지만, 이러한 중질 부산물의 수율은 일반적으로 이 물질들을 상당한 양의 고가 화학물질을 생산할 수 있는 스트림으로 업그레이드(예컨대, 수소화분해에 의해)하는데 필요한 자본투자비에 대한 당위성을 주장하지는 못한다. 이것은 부분적으로 수소화분해 플랜트가 많은 자본비가 들기 때문이며, 대부분의 석유화학 공정에서와 같이, 이 단위들의 자본비는 일반적으로 0.6 또는 0.7의 힘(power)으로 상승된 처리량에 비례하기 때문이다. 결과적으로, 소규모 수소화분해 단위의 자본비용은 증기 분해기 중질 부산물을 처리하기 위한 상기 투자의 당위성을 주장하기에는 너무 높은 것으로 생각된다.

[0007] 중질 정제 스트림, 예컨대 잔사유의 통상적인 수소화분해의 다른 관점은, 이것이 일반적으로 원하는 전체 변환율을 달성하기 위해 선택한 절충 조건 하에서 수행된다는 것이다. 공급 스트림은 다양한 분해 용이성을 가진 종의 혼합물을 함유하기 때문에, 이는 비교적 쉽게 수소화분해된 종의 수소화분해에 의해 형성된 증류성 산물의 일부 유분이 추가로 수소화분해가 더 어려운 종을 수소화분해하는데 필요한 조건 하에서 다시 변환되게 한다. 이것은 공정과 관련 있는 수소 소비 및 열 관리의 어려움을 증가시키고, 또한 더 가치있는 종 대신에 메탄과 같은 경질 분자의 수율도 증가시킨다.

[0008] 이러한 원유 증류 및 경질 증류 분획의 증기 분해의 조합의 특징은, 증기 분해로의 관이 일반적으로 비등점이 약 350℃보다 큰 물질을 상당량 포함하는 분획을 가공처리하는 데에는 부적합한데, 그 이유는 혼합된 탄화수소 및 증기 스트림을 열분해의 촉진에 필요한 고온에 노출시키기 전에 상기 분획의 완전한 증발을 도모하기가 어렵기 때문이다. 액체 탄화수소의 소적이 분해 관의 고온 구역에 존재한다면, 관 표면에 코크스가 빠르게 침착하고, 이는 열전이를 감소시키고, 압력 강하를 증가시켜 궁극적으로 분해 관의 작동을 단축시켜, 탈코크스화를 위해 관의 작업중지를 필요로 하게 된다. 이러한 곤란함으로 인해, 오리지널 원유의 상당 비율은 증기 분해기를 통해 경질 올레핀과 방향족 종으로 가공처리될 수 없다.

[0009] US2009173665는 다핵 방향족물질을 포함하는 탄화수소 공급원료의 단일방향족물질(mono-aromatics) 함량을 증가시키는 촉매 및 방법에 관한 것이며, 여기서 단일방향족물질의 증가는 가솔린/디젤의 수율 증가와 함께 달성될 수 있고, 불필요한 화합물을 감소시키면서, 유의적인 양의 다핵 방향족물질을 포함하는 탄화수소를 업그레이드하는 경로를 제공한다.

[0010] FR 2 364 879는 수소첨가분해(hydrogenolysis) 또는 수소화분해 후 증기분해에 의해 수득되는, 주로 분자 당 각각 탄소 원자 2개 및 3개를 보유하는 것인 경질 올레핀계 탄화수소, 특히 에틸렌 및 프로필렌을 생산하는 선택적 방법에 관한 것이다.

[0011] GB 1250615는 방향족물질이 방향족-함유 수소화분해물(hydrocrackate)로부터 추출될 수 있는 방향족 추출 방법에 관한 것으로, 방향족물질-함유 수소화분해 공급물을 상위 공급물로써 방향족 추출 시스템 내로 도입시키는 단계, 벤젠 및 이보다 중질의 탄화수소 및 일부 톨루엔으로 구성되는, 경질 개질물로부터 증류에 의해 유래된 산물을 중간 공급물로써 도입시키는 단계 및 톨루엔 및 이보다 중질의 유분으로 구성되고 비등점이 방향족물질-함유 상위 공급물보다 낮은 방향족 추출 시스템에 사용된 용매인 사이클로헥산이 없는 개질물 유분을 바닥 공급물로써 도입시키는 단계, 및 방향족물질이 풍부한 추출물을 방향족물질-용매 분할기(splitter)로 통과시키는 단계를 함유한다.

[0012] US 3842138은 석유 탄화수소 충전물을 수소의 존재 하에 열분해하는 방법으로써, 수소화분해 공정이 반응기 배출구에서의 압력 5 내지 70bar 하에, 0.01 내지 0.5초의 매우 짧은 체류 시간 동안 반응기 배출구 온도 625 내지 1000℃ 범위에서 수행되는 방법에 관한 것이다.

[0013] EP 0584879는 탄화수소 공급물의 적어도 일부가 수소화처리된 합성유 유분인 탄화수소 공급물을 열분해하는 단계를 함유하여, 최소한 저급 올레핀의 비등점 범위 이상에서 비등하는 유분을 보유하는 탄화수소 공급물로부터 저급 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0014] 본 발명의 목적은 나프타를 방향족물질(aromatics) 및 증기 분해기 공급원료(steam cracker feedstock)로 업그레이드하는 방법을 제공하는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 목적은 비교적 중질의 액체 공급물, 예컨대 디젤 및 상압 가스유를 변환시켜, 단일방향족 탄화수소 및 C2-C4 파라핀을 포함하는 수소화분해 산물 스트림을 생산하는 방법을 제공하는 것이다.

[0016] 본 발명의 다른 목적은 중질 C9+ 부산물의 생산을 최소화하면서 중질 액체 공급원료를 가공처리하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0017] 본 발명은 증기 분해기 단위에서 탄화수소 공급원료를 분해하는 방법으로서,

[0018] 탄화수소 공급원료를 제1 수소화분해 단위로 공급하는 단계,

[0019] 이와 같이 분해된 탄화수소 공급원료를 분리 단위로 공급하여 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림, 중질 방향족물질이 풍부한 스트림 및 단일방향족물질이 풍부한 스트림을 수득하는 단계,

[0020] 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림을 제2 수소화분해 단위로 공급하고, 이때 제1 수소화분해 단위의 공정 조건은 제2 수소화분해 단위의 공정 조건과 상이한 것인 단계,

[0021] 이와 같이 제2 수소화분해 단위에서 수소화분해된 스트림을 고함량의 방향족물질 스트림 및 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 포함하는 가스성 스트림으로 분리하는 단계,

[0022] 가스성 스트림을 증기 분해기 단위로 공급하는 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다.

[0023] 이러한 방법을 기반으로 할 때 하나 이상의 본 발명의 목적들이 달성된다.

[0024] 가스 증기 분해기 단위에서 경질 탄화수소를 분해하기 위한 공급원료로서 사용될 수 있는 공급원료를 제조하기 위한 상기 방법에 따르면, 방향족물질이 방향족물질 추출 단위에서 분리되고, 이때 파라핀 및 나프텐은 제2 수소화분해 단위로 이송된다. 여기서, 모든 파라핀은 LPG로 수소화분해되고 나프텐은 방향족물질로 변환되며, 이 방향족물질은 추출 단위로 반송되는 것이 바람직하다. 이 추출 단위에서, 벤젠(B) 및 톨루엔/자일렌(TX) 분획이 생산된다. TX 분획(cut)은 추가로 수소첨가탈알킬화되어 더 많은 벤젠과 연료 가스를 생산할 수 있다. 이 연료 가스(메탄)는 증기 분해기 단위에 사용되어 제1 및 제2 수소화분해 단위에 더 많은 수소가 이용될 수 있게 한다. 증기 분해기 단위에서 생산된 전형적인 연료 가스는 일반적으로 다른 용도들의 부재 하에 증기 분해기의 에너지 요구를 만족시키기 위해 종종 공급된 다량의 수소를 함유한다. 따라서, 이것은 에너지 성능 및 수소 균형을 향상시킬 것이다.

[0025] 바람직한 양태에 따르면, 분리 단위는 증류 단위와 추출 단위를 함유하며, 이때 증류 단위 유래의 상단(top) 스트림은 상기 추출 단위의 유입구로 이송되는 것이 바람직하다. 증류 단위의 바닥 스트림은 중질 방향족물질이

풍부한 스트림을 포함하는 것으로, 제1 수소화분해 단위의 유입구로 회귀되는 것이 바람직하다. 이 추출 단위로부터 파라핀과 나프텐이 풍부한 스트림은 제2 수소화분해 단위로 이송되고, 이에 반해 단일방향족물질이 풍부한 스트림은 필요한 경우 추가 분별될 수 있다. 다른 양태에 따르면, 증류 단위 유래의 상단 스트림은 제2 수소화분해 단위로 직접 이송할 수도 있다.

[0026] 제2 수소화분해 단위 유래의 고함량 방향족물질 스트림은 상기 분리 단위로, 바람직하게는 상기 추출 단위의 유입구로 회귀하는 것이 바람직하다. 이러한 상기 고함량 방향족물질 스트림의 회귀는 총 방향족물질 생산 효율에 유익한 효과를 나타낼 것이다. 이것은 추출 단위용 공급물이 2개의 다른 스트림, 즉 증류 단위 유래의 상단 스트림 및 제2 수소화분해 단위 유래의 고함량 방향족물질 스트림으로 구성될 수 있음을 의미한다.

[0027] 한 양태에 따르면, 중질 방향족물질은 제1 수소화분해 단위로 재순환될 수 있다. 당해의 방법에 따르면, 오직 경질 가스들만이 증기 분해기 단위로 이송되는데, 이것은 원칙적으로 통상적인 가스 분해기가 사용될 수 있다는 것을 의미한다. 이 분해기는 CC4 스트림이 MTBE와 1-부텐을 제조하는데 필요한 충분한 부타디엔, 이소부틸렌을 함유한다면, C4 구역만이 구비되기만 하면 된다. 그렇지 않다면, BD 추출 단위와 그 다음 나머지 CC4의 수소화 및 노(furnace)로의 재순환이 C4 구역 전체를 구성할 것이다.

[0028] 본 발명에 따른 방법은 추가로 중질 방향족물질이 풍부한 상기 스트림을 제1 수소화분해 단위로 회귀시키는 단계를 함유한다. 다른 양태에 따르면, 상기 중질 방향족물질이 풍부한 스트림을 제1 수소화분해 단위로 회귀시키기 전에 상기 중질 방향족물질이 풍부한 스트림으로부터 단일방향족물질을 추가로 회수하는 것이 도움이 될 수 있다.

[0029] 바람직한 양태에 따르면, 당해 방법은 추가로 상기 가스성 스트림으로부터 C2-C4 파라핀을 분리하는 단계, 및 이와 같이 분리된 상기 C2-C4 파라핀을 증기 분해기 단위의 노 구역으로 공급하는 단계를 함유한다. 또한, 상기 가스성 스트림으로부터 먼저 C3-C4 파라핀을 분리하고, 이 C3-C4 파라핀 유분을 탈수소화 단위로 이송하여 수소, C3-올레핀 및 C4-올레핀을 수득하는 것이 바람직하다. 또한, C3-C4 파라핀 유분을 추가로 각 스트림이 각각 주로 C3 파라핀 및 C4 파라핀을 포함하는 개별 스트림으로 분리하고, 각각의 개별 스트림을 수소화 단위로 공급하는 것도 가능하다. 나머지 C2 유분은 증기 분해기 단위로 이송한다. 바람직한 양태에 따르면, C3 + C4 탈수소화 또는 별개의 C3 탈수소화 및 C4 탈수소화 (PDH/BDH)를 수행하는 것도 가능하다. 프로판 및 부탄과 같은 저급 알칸을 탈수소화하는 방법은 저급 알칸 탈수소화 방법이라 기술한다.

[0030] 상기 가스성 스트림으로부터 C2-C4 파라핀의 분리는 극저온 증류 또는 용매 추출로 수행하는 것이 바람직하다. 증기 분해기 단위에서 최적의 산물 수율을 위해서는 C2-C4 파라핀을 각 스트림이 각각 주로 C2 파라핀을 포함하는 스트림, 주로 C3 파라핀을 포함하는 스트림 및 주로 C4 파라핀을 포함하는 스트림으로 분리하고, 각각의 개별 스트림을 상기 증기 분해기 단위의 특정 노 구역으로 공급하는 것이 바람직하다. 당해 방법의 한 양태에 따르면, 주로 수소와 메탄을 포함하는 스트림은 상기 가스성 스트림으로부터 회수하고 제1 및/또는 제2 수소화분해 단위로 재순환한다.

[0031] 증기 분해기 단위에서 탄화수소 공급원료를 분해하기 위한, 2개 이상의 수소화분해 단위가 존재하는 당해 방법에서, 제1 수소화분해 단위의 온도는 제2 수소화분해 단위의 온도보다 낮은 것이 바람직하다. 제2 수소화분해 단위 유래의 산물의 바람직한 화학적 조성은 더 가혹한 파라핀 수소화분해 및 더 가혹한 나프텐 탈수소화 조건이 필요하도록 한다. 또한, 제1 수소화분해 단위에서의 수소 부분압도 제2 수소화분해 단위에서의 수소 부분압보다 높은 것이 바람직하다.

[0032] 제1 및 제2 수소화분해 단위의 반응기 타입 디자인은 고정층 타입, 에뷸레이팅 층(ebulating bed) 반응기 타입 및 슬러리 타입으로 이루어진 그룹 중에서 선택되고, 여기서 고정 층 타입은 제1 및 제2 수소화분해 단위 모두에 바람직한 타입이다.

[0033] 상기 제1 수소화분해 단위에 공급되는 탄화수소 공급원료는 나프타, 등유, 디젤, 상압 가스유(AGO), 왁스, 진공 가스유(VGO), 상압 잔사유, 진공 잔사유 및 가스 응축물, 또는 이의 배합물, 특히 나프타 및 디젤 타입인 것이다.

[0034] 또한, 본 발명은 증기 분해기 단위 및/또는 탈수소화 단위의 공급원료로서 고함량의 LPG 스트림을 제조하기 위하여, 수소화분해 단위에서의 공정 조건이 서로 상이하고, 특히 제2 수소화분해 단위의 공정 조건이 제1 수소화분해 단위에 비하여 파라핀 수소화분해 및 나프텐 탈수소화에 대해 더욱 가혹한, 연속으로 배치된 제1 수소화분해 단위, 분리 단위 및 제2 수소화분해 단위의 용도에 관한 것이다.

[0035] 본원에 사용된 "원유"란 용어는 지질계통으로부터 추출된 미정제 형태의 석유를 의미한다. 모든 원유가 본 발명

의 공정의 급원 물질로서 적합하고, 그 예로는 아라비아 헤비(Arabian Heavy), 아라비아 라이트(Arabian Light), 여타 걸프 원유, 브렌트, 북해 원유, 북아프리카 및 서아프리카 원유, 인도네시아, 중국 원유 및 이의 혼합유, 뿐만 아니라 셰일유, 타르샌드 및 생물계 오일도 포함한다. 이 원유는 API 도(gravity)가 ASTM D287 기준에 따라 측정했을 때 20° API 초과인 통상적인 석유인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 사용된 원유는 API 도가 30° API 초과인 경질 원유이다. 가장 바람직하게는 원유는 아라비아 라이트 원유를 함유한다. 아라비아 라이트 원유는 일반적으로 API도가 32 내지 36° API 사이이고, 황 함량이 1.5 내지 4.5wt% 사이이다.

[0036] 본원에 사용된 "석유화학물질" 또는 "석유화학 산물"이란 용어는 연료로서 사용되지 않는, 원유 유래의 화학 산물을 의미한다. 석유화학 산물은 화학물질 및 중합체를 생산하기 위한 기본 공급원료로서 사용되는 올레핀 및 방향족물질을 포함한다. 고가(high-value) 석유화학물질은 올레핀 및 방향족물질을 포함한다. 일반적인 고가 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌, 사이클로펜타디엔 및 스티렌을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 일반적인 고가 방향족물질로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸 벤젠을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0037] 본원에 사용된 "연료"란 용어는 에너지 운반체로서 사용되는 원유 유래의 산물을 의미한다. 잘 알려진 화합물의 집합인 석유화학물질과 달리, 연료는 일반적으로 여러 탄화수소 화합물의 복합 혼합물이다. 정유에 의해 일반적으로 생산되는 연료는 가솔린, 제트 연료, 디젤 연료, 중질 연료유 및 석유 코크스를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0038] "방향족 탄화수소" 또는 "방향족물질"이란 용어는 당업계에 매우 잘 알려져 있다. 따라서, "방향족 탄화수소"란 용어는 안정성이 가상의 국재화된 구조(예, 케쿨레(Kekule) 구조)보다 훨씬 큰(탈국재화로 인해) 주기적 공액 탄화수소를 의미한다. 주어진 탄화수소의 방향족성을 측정하는 가장 일반적인 방법은 1H NMR 스펙트럼에서 디아트로픽시티(diatropicity)의 관찰, 예컨대 벤젠 고리 양성자들에 대한 7.2 내지 7.3ppm 범위에서의 화학적 이동의 존재이다.

[0039] "나프텐계 탄화수소" 또는 "나프텐" 또는 "사이클로알칸"이란 용어들은 이미 확립된 의미로 본원에 사용되며, 따라서 분자의 화학 구조 내에 하나 이상의 탄소 원자 고리를 보유하는 알칸 종류를 의미한다.

[0040] "올레핀"이란 용어는 이미 확립된 의미로서 본원에 사용된다. 따라서, 올레핀은 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물을 의미한다. 바람직하게는, "올레핀"이란 용어는 2개 이상의 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌 및 사이클로펜타디엔을 포함하는 혼합물을 의미한다.

[0041] 본원에 사용된 "LPG"란 용어는 "액화 석유 가스"라는 용어의 잘 알려진 약어이다. LPG는 일반적으로 C2-C4 탄화수소의 블렌드, 즉 C2, C3 및 C4 탄화수소의 혼합물로 이루어진다.

[0042] 본원에 사용된 "BTX"란 용어는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물을 의미한다.

[0043] 본원에 사용된 "C# 탄화수소"(여기서, "#"는 양의 정수이다)는 탄소 원자 #개를 가진 모든 탄화수소를 나타내는 것이다. 또한, "C#+ 탄화수소"란 용어는 탄소 원자가 #개 이상인 모든 탄화수소 분자를 나타내는 것이다. 따라서, "C5+ 탄화수소"란 용어는 탄소 원자가 5개 이상인 탄화수소의 혼합물을 나타내는 것이다. 이에 따라 "C5+ 알칸"이란 용어는 탄소 원자가 5개 이상인 알칸을 의미한다.

[0044] 본원에 사용된, "원유 증류 단위(crude distillation unit 또는 crude oil distillation unit)"란 용어는 원유를 분별 증류에 의해 유분으로 분리하는데 사용되는 분별 컬럼을 가리킨다(상기 인용된 Alfke et al.(2007) 참조). 바람직하게는, 원유는 고비등 성분들(상압 잔사유 또는 "잔사유")로부터 더욱 경질의 유분과 가스유를 분리하기 위해 상압 증류 단위에서 가공처리된다. 잔사유의 추가 분별을 위해 잔사유를 진공 증류 단위로 통과시킬 필요는 없고, 잔사유를 단일 유분으로서 가공처리하는 것이 가능하다. 하지만, 비교적 중질 원유 공급물인 경우에는 잔사유를 진공 증류 단위로 추가 분별하여 잔사유를 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분으로 추가 분리하는 것이 유익할 수 있다. 진공 증류가 사용되는 경우에, 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분은 별개로 후속 정제소 단위에서 가공처리될 수 있다. 예를 들어, 진공 잔사유 유분은 추가 가공처리 전에 용매 탈아스팔트화로 특수 처리될 수 있다.

[0045] 본원에 사용된, "수소화분해기 단위" 또는 "수소화분해기"란 용어는 수소화분해 공정, 즉 수소의 상승된 부분압의 존재에 의해 보조되는 촉매적 분해 공정이 수행되는 정제소 단위를 의미한다(예컨대, Alfke et al.(2007) 상기 인용문 참조). 이 공정의 산물은 포화 탄화수소이고, 온도, 압력 및 공간 속도와 촉매 활성과 같은 반응 조건에 따라 BTX를 포함하는 방향족 탄화수소이다. 수소화분해에 사용되는 공정 조건은 일반적으로 200 내지 600

℃의 공정 온도, 0.2 내지 20 MPa의 승압, 0.1 내지 10 h^{-1} 사이의 공간 속도를 포함한다.

[0046] 수소화분해 반응은 분해 및 이성체화를 제공하고 공급물에 포함된 탄화수소 화합물 중의 탄소-탄소 결합을 붕괴 및/또는 재배열하는 산 기능, 및 수소화 기능을 필요로 하는 이작용기성 기전을 통해 진행된다. 수소화분해 공정에 사용된 많은 촉매들은 다양한 전이 금속 또는 금속 설파이드를 알루미나, 실리카, 알루미나-실리카, 마그네시아 및 제올라이트와 같은 고체 지지체와 합성하여 제조한다.

[0047] 본원에 사용된, "수소화분해 단위" 또는 "FHC(공급물 수소화분해)"란 용어는 나프텐 및 파라핀계 탄화수소 화합물, 예컨대 직류 분획, 예를 들어, 나프타(이에 국한되지 않는다)가 비교적 풍부한 복합 탄화수소 공급물을 LPG 및 알칸으로 변환시키는데 적합한 수소화분해 공정을 수행하는 정제소 단위를 의미한다. 공급물 수소화분해로 처리되는 탄화수소 공급물은 나프타를 포함하는 것이 바람직하다. 따라서, 공급물 수소화분해에 의해 생산된 주요 산물은 LPG이고, 이는 올레핀으로 변환되어야 한다(즉, 알칸을 올레핀으로 변환시키기 위한 공급물로서 사용되어야 한다). FHC 공정은 FHC 공급류에 함유된 방향족물질의 하나의 방향족 고리를 무손상 상태로 유지하지만, 상기 방향족 고리의 측쇄는 대부분 제거하도록 최적화될 수 있다. 대안적으로, FHC 공정은 FHC 공급류에 함유된 방향족 탄화수소의 방향족 고리를 개방시키도록 최적화될 수 있다. 이것은 촉매의 수소화 활성을 증가시키고, 경우에 따라 이와 함께 더 낮은 공정 온도를 선택하고, 경우에 따라 공간속도를 저하시켜 달성할 수 있다. 이러한 경우에, 제2 수소화분해 단위에 바람직한 공급물 수소화분해 조건은 300 내지 550℃의 온도, 300 내지 5000 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 10 h^{-1}의 중량시공간속도를 포함한다. 더욱 바람직한 공급물 수소화분해조건은 300 내지 450℃의 온도, 300 내지 5000 kPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 10 h^{-1}의 중량시공간속도를 포함한다. 방향족 탄화수소의 개환(ring-opening)에 최적화된 특히 더 바람직한 FHC 조건은 300 내지 400℃의 온도, 600 내지 3000 kPa 게이지의 압력 및 0.2 내지 2 h^{-1}의 중량시공간속도를 포함한다.

[0048] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 제1 수소화분해 단위는 개환 수소화분해기 단위로 볼 수 있다. "방향족 개환 단위"는 방향족 개환 공정이 수행되는 정제소 단위를 의미한다. 방향족 개환은 비등점이 등유, 및 가스유 및 진공 가스유 비등점 범위 내인 방향족 탄화수소가 비교적 풍부한 공급물을 LPG 및 공정조건에 따라 경질 증류물(ARO 유래 가솔린)로 변환시키기에 특히 적합한 특수 수소화분해 공정이다. 이러한 방향족 개환 공정(ARO 공정)은 예컨대 US 3,256,176 및 US 4,789,457에 기술되어 있다. 이러한 공정들은 단일 고정층 촉매 반응기 또는 연속된 이러한 반응기 2개 및 미변환된 물질로부터 원하는 산물을 분리하는 하나 이상의 분별 단위와 함께 구성될 수 있고, 또한 미변환된 물질을 하나의 반응기로 또는 두 반응기 모두로 재순환시키는 능력을 포함할 수도 있다. 반응기들은 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 온도에서 3 내지 35 MPa, 바람직하게는 5 내지 20 MPa의 압력 하에, 5 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 작동할 수 있고, 상기 수소는 수소화-탈수소화 및 개환 모두에 활성인 이중 작용기성 촉매의 존재 하에, 탄화수소 공급원료와 병류식으로 흐르거나 또는 탄화수소 공급원료 흐름 방향에 대해 향류식으로 흐를 수 있고, 여기서 상기 방향족 고리 포화 및 고리 절단이 수행될 수 있다. 이러한 공정에 사용되는 촉매는 Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W 및 V로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 알루미나, 실리카, 알루미나-실리카 및 제올라이트와 같은 산성 고체 위에 담지된 금속 형태 또는 금속 설파이드 형태로 함유한다. 이러한 관점에서, 유의해야 할 점은 본원에 사용된 "위에 담지된"이란 용어는 촉매적 지지체와 하나 이상의 원소를 조합시킨 촉매를 제공하는 임의의 통상적인 방식을 포함한다는 것이다. 촉매 조성물, 작동 온도, 작동 공간 속도 및/또는 수소 부분압을 단독으로 또는 조합적으로 조정함으로써, 공정은 모든 고리의 완전 포화 및 후속 절단 쪽으로 진행하거나 또는 하나의 방향족 고리는 불포화 상태로 유지하면서, 이어서 하나의 고리 외에 모든 고리를 절단하는 쪽으로 진행할 수 있다. 후자의 경우, ARO 공정은 방향족 고리 및/또는 나프텐계 고리가 하나인 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물("ARO 가솔린")을 생산한다. 본 발명의 상황에서, 방향족 개환 공정은 하나의 방향족 또는 나프텐계 고리는 그대로 유지하여, 하나의 방향족 또는 나프텐계 고리를 가진 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물을 생산하도록 최적화된 방향족 개환 방법을 이용하는 것이 바람직하다.

[0049] 상기 제1 및 제2 수소화분해 단위의 논의는 특히 공급류 및 작동 압력의 성질에 관하여 이들 두 단위가 상당히 상이한 것을 예시한 것이다. 본원에 사용된, "탈방향족화 단위"란 용어는 혼합된 탄화수소 공급물로부터 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 분리하기 위한 정제소 단위를 가리킨다. 이러한 탈방향족화 공정은 문헌[Folkins(2000) Benzene, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry]에 기술되어 있다. 따라서, 혼합된 탄화수소 스트림을 방향족물질이 농축된 제1 스트림과 파라핀 및 나프텐이 농축된 제2 스트림으로 분리하는 공정들이 존재한다. 방향족 및 지방족 탄화수소의 혼합물로부터 방향족 탄화수소를 분리하는데 바람직한 방법은 용매 추출이다(예컨대, WO 2012135111 A2 참조). 방향족 용매 추출에 사용된 바람직한 용매는 상업적 방향족 추출 공정에 통

용되는 용매인 설폴란, 테트라에틸렌 글리콜 및 N-메틸피롤리돈이다. 이 종들은 종종 다른 용매 또는 다른 화학물질(때로, 공용매라 불림), 예컨대 물 및/또는 알코올과 함께 사용된다. 비-질소 함유 용매, 예컨대 설폴란이 특히 바람직하다. 상업적으로 적용되는 탈방향족화 공정은 비등점 범위가 250℃, 바람직하게는 200℃를 초과하는 탄화수소 혼합물의 탈방향족화에는 덜 바람직한데, 그 이유는 이러한 용매 추출에 사용된 용매의 비등점이 추출되어야 하는 방향족 화합물의 비등점보다 낮아야 하기 때문이다. 중질 방향족물질의 용매 추출은 당업계에 기술되어 있다(예컨대, US 5,880,325 참조). 대안적으로, 용매 추출 외에 기타 공지된 방법, 예컨대 분자체 분리 또는 비등점을 기반으로 한 분리가 탈방향족화 공정에서 중질 방향족물질을 분리하는데 적용될 수 있다.

[0050] 혼합 탄화수소 스트림을 주로 파라핀을 포함하는 스트림과 주로 방향족물질 및 나프텐을 포함하는 제2 스트림으로 분리하는 공정은 용매 추출 컬럼, 스트리퍼(stripper) 컬럼 및 추출물 컬럼인 3개의 주요 탄화수소 가공처리 컬럼을 포함하는 용매 추출 단위에서 상기 혼합 탄화수소 스트림을 가공처리하는 단계를 함유한다. 방향족물질의 추출에 선택적인 통상적인 용매들은 경질 나프텐 종을 용해시키고 이보다 적은 정도로 경질 파라핀 종을 용해시키는데 선택적이어서, 용매 추출 컬럼의 기저(base)에서 배출되는 스트림은 용해된 방향족, 나프텐 및 경질 파라핀 종과 함께 용매를 함유한다. 용매 추출 컬럼의 상단(top)에서 배출되는 스트림(종종 라피네이트 스트림이라 지칭됨)은 비교적 불용성(선택한 용매 대비)인 파라핀 종을 함유한다. 용매 추출 컬럼의 기저에서 배출되는 스트림은 그 다음 증류 컬럼에서 증발적 스트리핑(evaporative stipping)으로 처리되고, 여기서 종들은 용매의 존재 하에 상대적 휘발성에 기초하여 분리된다. 용매의 존재 하에, 경질 파라핀 종은 나프텐 종 및 특히 동일한 탄소 원자 수의 방향족 종보다 상대적 휘발성이 더 높고, 이에 따라 경질 파라핀 종의 대부분은 증발적 스트리핑 컬럼 유래의 오버헤드 스트림에 농축될 수 있다. 이 스트림은 용매 추출 컬럼 유래의 라피네이트 스트림과 조합되거나 또는 별도의 경질 탄화수소 스트림으로서 수집될 수 있다. 비교적 낮은 휘발성으로 인해, 나프텐 종 및 특히 방향족 종들의 대부분은 이 컬럼의 기저에서 배출되는 혼합된 용매 및 용해된 탄화수소 스트림에 유지된다. 추출 단위의 최종 탄화수소 가공처리 컬럼에서 용매는 용해된 탄화수소 종으로부터 증류에 의해 분리된다. 이 단계에서, 비등점이 비교적 높은 용매는 컬럼으로부터 기저 스트림으로서 회수되지만, 주로 방향족물질 및 나프텐 종을 포함하는 용해된 탄화수소는 컬럼 상단에서 배출되는 증기 스트림으로서 회수된다. 이 후자의 스트림은 종종 추출물이라 지칭된다.

[0051] 본 발명의 공정은 하류 정제소 공정들, 예컨대 촉매적 개질 또는 유체 촉매적 분해에서 촉매 불활성화를 방지하기 위해 특정 원유 유분으로부터 황의 제거를 필요로 할 수 있다. 이러한 수소화탈황 공정은 "HDS 단위" 또는 "수소화처리기"에서 수행된다(예컨대, Alfke(2007), 상기 인용문 참조). 일반적으로, 수소화탈황 반응은 고정층 반응기에서 200 내지 425℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 승온과 1 내지 20 MPa 게이지, 바람직하게는 1 내지 13 MPa 게이지의 승압에서, 알루미나 위에 담지된 조촉매와 함께 또는 조촉매 없이 Ni, Mo, Co, W 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소를 포함하는 촉매의 존재 하에 이루어지며, 이때 촉매는 설파이드 형태이다.

[0052] 추가 양태에 따르면, 본 방법은 추가로 벤젠 및 연료 가스를 포함하는 수소첨가탈알킬화(hydrodealkylation) 산물 스트림을 생산하기에 적합한 조건 하에 BTX(또는 생성된 이 BTX의 톨루엔 및 자일렌 유분만)를 수소와 접촉시키는 수소첨가탈알킬화 단계를 함유한다.

[0053] BTX로부터 벤젠을 생산하는 공정 단계는 수소화분해 산물 스트림에 함유된 벤젠을 수소첨가탈알킬화 전에 톨루엔 및 자일렌으로부터 분리하는 단계를 포함할 수 있다. 이 분리 단계의 장점은 수소첨가탈알킬화 반응기의 역량(capacity)이 증가한다는 점이다. 벤젠은 통상적인 증류에 의해 BTX 스트림으로부터 분리될 수 있다.

[0054] C6-C9 방향족 탄화수소를 포함하는 탄화수소 혼합물의 수소첨가탈알킬화 공정은 당업계에 잘 알려져 있고, 가열식 수소첨가탈알킬화 및 촉매적 수소첨가탈알킬화를 포함한다(예컨대, WO 2010/102712 A2 참조). 촉매적 수소첨가탈알킬화가 바람직한데, 그 이유는 이 수소첨가탈알킬화 공정이 일반적으로 가열식 수소첨가탈알킬화보다 벤젠에 대한 선택성이 더 높기 때문이다. 촉매적 수소첨가탈알킬화가 이용되는 것이 바람직하며, 이때 수소첨가탈알킬화 촉매는 담지된 산화크롬 촉매, 담지된 산화몰리브덴 촉매, 실리카 또는 알루미나 상의 백금 및 실리카 또는 알루미나 상의 산화백금으로 이루어진 그룹 중에서 선택된다.

[0055] 본원에서 "수소첨가탈알킬화 조건"이라고 기술되기도 하는, 수소첨가탈알킬화에 유용한 공정 조건은 당업자라면 쉽게 결정할 수 있다. 가열식 수소첨가탈알킬화에 사용되는 공정 조건은 예컨대 DE 1668719 A1에 기술되어 있고, 600 내지 800℃의 온도, 3 내지 10 MPa 게이지의 압력 및 15 내지 45초의 반응 시간을 포함한다. 바람직한 촉매식 수소첨가탈알킬화에 사용되는 공정 조건은 WO 2010/102712 A2에 기술되어 있고, 500 내지 650℃의 온도, 3.5 내지 8 MPa 게이지, 바람직하게는 3.5 내지 7 MPa 게이지의 압력 및 0.5 내지 2 h^{-1}의 중량시공간속도

를 포함한다. 수소첨가탈알킬화 산물 스트림은 일반적으로 냉각 및 증류의 조합에 의해 액체 스트림(벤젠 및 기타 방향족 종 함유) 및 가스 스트림(수소, H_2S, 메탄 및 기타 저비등점 탄화수소 함유)으로 분리된다. 액체 스트림은 다시 증류에 의해 벤젠 스트림, C7 내지 C9 방향족 스트림 및 경우에 따라 방향족물질이 비교적 풍부한 중간-증류물 스트림으로 분리될 수 있다. C7 내지 C9 방향족 스트림은 총 변환율 및 벤젠 수율을 증가시키기 위해 재순환물로서 반응기 구역으로 재공급될 수 있다. 다환방향족(polyaromatic) 종, 예컨대 비페닐을 포함하는 방향족 스트림은 반응기로 재순환되지 않고 별도의 산물 스트림으로서 배출되어, 중간-증류물("수소첨가탈알킬화에 의해 생산된 중간-증류물")로서 통합 공정으로 재순환되는 것이 바람직하다. 유의적인 양의 수소를 포함하는 가스 스트림은 재순환 가스 압축기를 통해 수소첨가탈알킬화 단위로 재순환하거나 또는 공급물로서 수소를 이용하는 임의의 다른 정제 기구로 이송될 수 있다. 재순환 가스 정화물(purge)은 반응기 공급물에 존재하는 메탄 및 H_2S의 농도를 조절하기 위해 사용할 수 있다.

[0056] 본원에 사용된, "가스 분리 단위"란 용어는 원유 증류 단위에 의해 생산된 가스 및/또는 정제소 단위 유래의 가스에 함유된 여러 화합물들을 분리하는 정제소 단위에 관한 것이다. 가스 분리 단위에서 별개의 스트림으로 분리될 수 있는 화합물은 에탄, 프로판, 부탄, 수소 및 주로 메탄을 포함하는 연료 가스를 함유한다. 이러한 가스들을 분리하는데 적합한 방법은 임의의 통상적인 방법을 이용할 수 있다. 따라서, 가스들은 다수의 압축 단계들로 처리될 수 있고, 이 압축 단계들 사이에서 CO_2 및 H_2S와 같은 산(acid) 가스들이 제거될 수 있다. 다음 단계로, 생산된 가스는 대략 가스 상에 수소만이 남아 있도록 다수의 냉각 시스템의 단계들에서 부분 응축될 수 있다. 다른 탄화수소 화합물들은 이어서 증류에 의해 분리될 수 있다.

[0057] 알칸을 올레핀으로 변환시키는 방법은 "증기 분해(steam cracking)" 또는 "열분해(pyrolysis)"를 수반한다. 본원에 사용된, "증기 분해"란 용어는 포화 탄화수소가 더 작은, 종종 불포화형인 탄화수소, 예컨대 에틸렌 및 프로필렌으로 붕괴되는 석유화학 공정과 관련이 있다. 증기 분해에서, 가스성 탄화수소 공급물, 예컨대 에탄, 프로판 및 부탄, 또는 이의 혼합물(가스 분해) 또는 액체 탄화수소 공급물, 예컨대 나프타 또는 가스유(액체 분해)는 증기에 의해 희석되고 산소의 존재 없이 노에서 순간 가열된다. 일반적으로, 반응 온도는 750 내지 900 ℃이지만, 이 반응은 오로지 아주 순간적으로, 보통 50 내지 1000 밀리초의 체류 시간 동안 일어나게 한다. 압력은 대기압 내지 175 kPa 게이지 이하의 압력 중에서 선택되는 비교적 낮은 공정 압력인 것이 바람직하다. 탄화수소 화합물인 에탄, 프로판 및 부탄은 최적 조건에서 분해되도록 하기 위해, 적절한 특수 노에서 별개로 분해되는 것이 바람직하다. 분해 온도에 도달한 후, 가스는 급냉(quench) 오일을 사용하여 급냉시켜, 전달관 열교환기 내 또는 급냉 헤더(header) 내부에서의 반응을 정지시킨다. 증기 분해는 탄소의 한 형태인 코크스가 반응기 벽에 천천히 침착되게 한다. 탈코크스화는 노를 공정에서 분리해야만 하고, 그 다음 노의 코일을 통해 증기 또는 증기/공기 혼합물의 흐름을 통과시켜야 한다. 이것은 딱딱한 고체 탄소 층을 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환시킨다. 이 반응이 끝나면, 노를 다시 가동시킨다. 증기 분해에 의해 생산된 산물은 공급물의 조성, 탄화수소 대 증기 비 및 분해 온도 및 노 체류 시간에 따라 달라진다. 에탄, 프로판, 부탄 또는 경질 나프타와 같은 경질 탄화수소 공급물은 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔을 비롯한 더 경질의 중합체급 올레핀이 풍부한 산물 스트림을 제공한다. 또한, 더 중질의 탄화수소(전범위 및 중질 나프타 및 가스유 분획)도 방향족 탄화수소가 풍부한 산물을 제공한다.

[0058] 증기 분해에 의해 생산된 여러 탄화수소 화합물을 분리하기 위해서, 분해된 가스는 분별 단위로 처리한다. 이러한 분별 단위는 당업계에 잘 알려져 있고, 소위 가솔린 분별기를 함유할 수 있어, 여기서 중질-증류물("카본블랙 오일") 및 중간-증류물("분해된 증류물")이 경질 증류물 및 가스로부터 분리된다. 이어서, 선택적인 급냉 탑에서는 증기 분해에 의해 생산된 경질 증류물("열분해 가솔린" 또는 "파이가스(pygas)")의 대부분을 경질 증류물의 응축에 의해 가스와 분리할 수 있다. 이어서, 가스는 여러 압축 단계들로 처리될 수 있고, 여기서 나머지 경질 증류물이 압축 단계 사이에서 가스로부터 분리될 수 있다. 또한, 압축 단계 사이마다 산 가스(CO_2 및 H_2S)가 제거될 수도 있다. 다음 단계로, 열분해에 의해 생산된 가스는 일련의 냉각 시스템의 단계들 상에서 대략 가스 상에 수소만이 남아 있을 때까지 부분 응축될 수 있다. 여러 탄화수소 화합물들은 이어서 단순 증류에 의해 분리될 수 있고, 여기서 증기 분해에 의해 생산된 가장 중요한 고가의 화학물질은 에틸렌, 프로필렌 및 C4 올레핀이다. 증기 분해에 의해 생산된 메탄은 일반적으로 연료 가스로서 사용되고, 수소는 분리되어 수소를 소비하는 공정, 예컨대 수소화분해 공정으로 재순환될 수 있다. 증기 분해에 의해 생산된 아세틸렌은 에틸렌으로 선택적 수소화되는 것이 바람직하다. 분해된 가스에 함유된 알칸은 올레핀 합성 공정으로 재순환될 수 있다.

[0059] 본원에 사용된 "프로판 탈수소화 단위"란 용어는 프로판 공급류가 프로필렌과 수소를 포함하는 산물로 변환되는 석유화학 공정 단위를 가리킨다. 따라서, "부탄 탈수소화 단위"란 용어는 부탄 공급류를 C4 올레핀으로 변환시

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

도면의 간단한 설명

[0060] 유일한 도면은 본 발명의 한 양태의 개략적인 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0061] 본 발명은 이하 실시예에 상세히 설명될 것이지만, 이 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 해석되지 않아야 한다.

[0062] <u>실시예</u>

[0063] 공정 도식은 유일한 도면에서 찾아볼 수 있다.

[0064] 여러 종류의 공급원료, 예컨대 탱크(2,3,4,5)에서 각각 유래하는 나프타(35), 등유(36), 디젤(37), 상압 가스유(AGO)(38)를 포함할 수 있는 공급원료(48)는 제1 수소화분해기 단위(16)로 이송된다. 수소화분해 단위(16)에서 공급원료(48)는 수소의 존재 하에 수소화분해된다. 수소화분해 공정은 반응 산물의 스트림(61)을 형성시키고, 이 스트림(61)은 증류 단위(60)로 이송되어, 경질 성분의 상단 스트림(50), 즉 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림, 및 더 중질인 성분의 바닥 스트림(62), 즉 중질 방향족물질이 풍부한 스트림을 산출한다. 상단 스트림(50)은 또한 경질 파라핀 및 나프텐을 포함하는 스트림으로 나타낼 수도 있다. 스트림(50)은 추출 또는 탈방향족화 단위(21)에서 추가로 처리되며, 추출 단위(21)에서 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림(47) 및 단일방향족물질이 풍부한 스트림(43)이 수득된다. 파라핀 및 나프텐이 풍부한 스트림(47)은 제2 수소화분해 단위(17)로 이송되며, 이 제1 수소화분해 단위(16)의 공정 조건은 제2 수소화분해 단위(17)의 공정 조건과 상이하다. 제1 수소화분해기 단위(16)의 작동 압력은 바람직하게는 3 내지 35 MPa 범위, 더욱 바람직하게는 5 내지 20MPa 범위인 반면, 제2 수소화분해기 단위(17)의 작동 압력 범위는 바람직하게는 300 내지 5000 kPa 범위이다. 제2 수소화분해 단위(17)에서 유입되고 C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄을 포함하는 가스성 스트림(41)은 분리기(12)(예컨대, 극저온 증류 또는 용매 추출)로 이송되고, 여러 스트림, 즉 C2-C4 파라핀을 포함하는 스트림(55), 수소 및 메탄을 포함하는 스트림(52) 및 정화 스트림(33)으로 분리된다. 스트림(52)은 수소화분해 단위(17) 또는 수소화분해 단위(16)로 재순환될 수 있고, 아마도 증기 분해기 분리 구역(6)과/에 통합된 분리/정제 후에 재순환될 수 있다. 중질 방향족물질이 풍부한 스트림(62)은 제1 수소화분해 단위(16)로 회귀되지만, 이 스트림(62)이 제1 수소화분해 단위(16)로 회귀되기 전에 스트림(62)으로부터 단일방향족물질이 풍부한 스트림(도시되지 않음)을 회수하는 것이 바람직하다.

[0065] 본 발명자들은 스트림(61)을 분리하고 더 중질의 물질(62)을 다시 단위(16)로 재이송시켜 이환 및 삼환 방향족물질이 적은 스트림(50)을 생산하는 것이 바람직하다는 것을 발견했다. 이 작용의 이점은 다르게 최적화된 조건, 즉 방향족 고리 개환에 적합화된 제1 수소화분해기 단위(16) 조건(즉, 고압 및 중간 온도에서 낙수 층 작

업) 및 에탄, 프로판 및 부탄과 몇몇 BTX 방향족물질의 생산에 최적화된 제2 수소화분해기 단위(17) 조건(즉, 비교적 낮은 작업 압력 및 고온에서의 증기상 작업) 하에 2개의 수소화분해 단위(16, 17)를 작동시키는 것이다.

[0066] 스트림(55)은 증기 분해기 단위(11)로 직접 이송될 수 있다(도시되지는 않음). 하지만, 스트림(55)을 증기 분해기 단위(11)로 이송하기 전에, 스트림(55)에 대하여 먼저 분리를 수행하는 것이 바람직하다. 분리기(56)에서 C2-C4 파라핀은 개별 스트림(30, 31 및 32)로 분리된다. 이것은 스트림(30)이 주로 C2를 포함하고, 스트림(31)이 주로 C3을 함유하며, 스트림(32)이 주로 C4를 함유한다는 것을 의미한다. 필요하다면, 원치않는 성분들의 추가 분리 또는 온도 조정이 이루어질 수도 있다. 개별 스트림(30, 31 및 32)은 증기 분해기 단위(11)의 특정 노 구역으로 이송될 것이다. 바람직한 양태에 따르면, 스트림(31)은 스트림(54)로 분할되고 스트림(32)는 스트림(63)으로 각각 분할될 것이다. 주로 C3을 포함하는 스트림(54) 및 주로 C4를 포함하는 스트림(63)은 탈수소화 단위(57)로 이송될 것이다. 이것은 주로 C2를 포함하는 스트림(30)만이 증기 분해기 단위(11)로 이송될 것이라는 것을 의미한다.

[0067] 증기 분해기 단위(11)는 하나의 단일 단위로서 도시되지만, 본 발명의 방법에서 바람직한 양태에 따르면 증기 분해기 단위(11)는 각각 특정 화학적 조성물 전용의 다른 노 구역, 즉 C2용 노 구역, C3용 노 구역 및 C4용 노 구역을 포함하고 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0068] 증기 분해기 단위(11)에서 스트림(30, 31 및 32) 및 공급원료(27), 예컨대 단위 (1)에서 유입되는 가스는 가공처리되고, 이의 반응 산물(14)은 분리 구역(6)에서 분리된다. C2-6 알칸을 포함하는 가스 스트림(7)은 증기 분해기 단위(11)로 재순환된다. 수소(15) 및 파이가스(34)는 제2 수소화분해 단위(17)로, 또는 특히 제1 수소화분해 단위(16)로 이송될 수 있다. 후자의 양태는 도시하지 않았다. 바람직한 양태(도시되지 않음)에 따르면, 파이가스(34)는 추출 단위(21)의 유입구로 이송된다.

[0069] 불포화 탄화수소, 예컨대 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔을 포함하는 더 경질의 알켄과 같은 가치있는 산물 스트림(8)은 다시 석유화학 공정으로 이송된다. 중질 탄화수소, 예컨대 카본 블랙 오일(CBO), 분해 증류물(CD) 및 C9+ 탄화수소가 증기 분해기 단위(11)에서 생산되는 경우에, 이 산물들은 분리기(6)에서 회수될 수 있고, 경우에 따라 다시 수소화분해 단위(16)(도시되지 않음) 및/또는 수소화분해 단위(17)로 재순환될 수 있다. 하지만, 이러한 타입의 물질(CBO 및 CD)은 제1 수소화분해 단위(16)로 재순환시키는 것이 바람직한데, 그 이유는 이러한 물질들이 제2 수소화분해기 단위보다 제1 수소화분해기 단위에 더 적합하기 때문이다.

[0070] 이 방법은 추가로 고함량의 방향족물질 스트림(40)을 추출 단위(21)로 회귀시키는 단계를 함유한다. 이것은 공급원료(18)가 증류단위(60)의 상단 스트림으로서 유입되는 스트림(50)과 수소화분해 단위(17)에서 유입되는 스트림(40)의 배합물로 볼 수 있다는 것을 의미한다. 고함량의 단일방향족물질 스트림(43)은 단위(23)에서 추가 가공을 하기 위한 스트림(42)으로 분리될 수 있고, 단위(24)에서 벤젠 풍부 유분(53) 및 메탄 풍부 유분(44)으로 변환될 수 있다.

[0071] 본원에 개시된 실시예는 여러 상황, 즉 공급원료로서 디젤이 먼저 액체 수소화분해 단위를 통해 가공처리되고, 이의 반응 산물이 증기 분해기 단위를 통해 가공처리되는 공정(케이스 1) 및 수소화분해 단위의 공급원료가 다른 수소화분해(제1 단위) 단위 및 추출 단위의 순서로 전처리되고, 이렇게 수득된 방향족물질 유분이 직접 증기 분해기 분리 구역으로 이송되고, 추출 단위의 나머지 유분은 제2 수소화분해 단위의 공급원료로서 이용되는 공정(케이스 2)을 서로 구별짓는다.

[0072] 케이스 1은 비교 실시예이고, 케이스 2는 본 발명에 따른 실시예이다.

[0073] 케이스 1 및 케이스 2의 결과들은 표 1에 제시했다.

표 1

[0074] 배터리 경계 산물 슬레이트(공급물의 wt%)

공급물: 디젤	케이스 1	케이스 2
배터리 경계 산물 슬레이트 (battery limit product slate)	SC	MHC+탈방향족화물+FHC+SC
H2	1%	2%
CO/CO2	1%	0%
CH4	13%	19%
에틸렌	30%	39%
프로필렌	14%	10%

부타디엔	5%	2%
이소-부텐	1%	0%
벤젠	8%	2%
TX 분획	5%	17%
스티렌	1%	0%
기타 C7-C8	0%	1%
C9 수지 공급물	3%	6%
CD	3%	0%
CBO	14%	0%
고가 화학물질 %	65%	72%

[0075] 비교 케이스 1은 고수율의 중질 산물(C9 수지 공급물, CD 및 CBO)을 보여준다. 이에 반해, 본 발명에 따른 디젤의 가공처리를 예시한 케이스 2는 훨씬 낮은 수율의 중질 산물과 거의 없는 CD 및 CBO 생산을 보여준다. 케이스 1의 경우, 산물 슬레이트에서는 더 많은 에틸렌과 더 적은 프로필렌 및 중질 산물을 볼 수 있다. BTX 생산은 높게 유지되는데, 그 이유는 공급물에 이미 존재하는 단일방향족물질 및 중질 물질 일부의 업그레이드(C9 수지 공급물, CD 및 CBO 생산의 저하) 때문이다.

[0076] 본 발명의 방법의 한 관점은 메탄 생산이 액체 증기 분해로부터 가스 증기 분해로의 이동때문에 증가한다는 것이다. PDH/BDH를 적용할 때에는 실제로 이와 관련하여 탈수소화의 더 높은 효율로 인해 메탄 생산이 저하될 것이다. 종합해 보면, 고가 화학물질(표 1에 정의된 바와 같은 에틸렌으로부터 시작해서 "기타 C7-C8"로 끝나는 성분)의 양은 케이스 1에서 케이스 2로 가면서 65%에서 72%로 끊임없이 증가한다.

[0077] 본 발명자들은 또한 수소화분해 단위를 사용할 때 벤젠-톨루엔-자일렌 비가 벤젠-풍부 스트림(임의의 수소화분해 단위가 없는 증기 분해기, 케이스 1)에서 톨루엔-풍부 스트림(수소화분해 단위가 있는 증기 분해기, 케이스 2)으로 변한다는 것을 발견했다.

부호의 설명

[0078] 11: 증기 분해기 단위

6: 증기 분해기 분리 구역

16: 제1 수소화분해 단위

17: 제2 수소화분해 단위

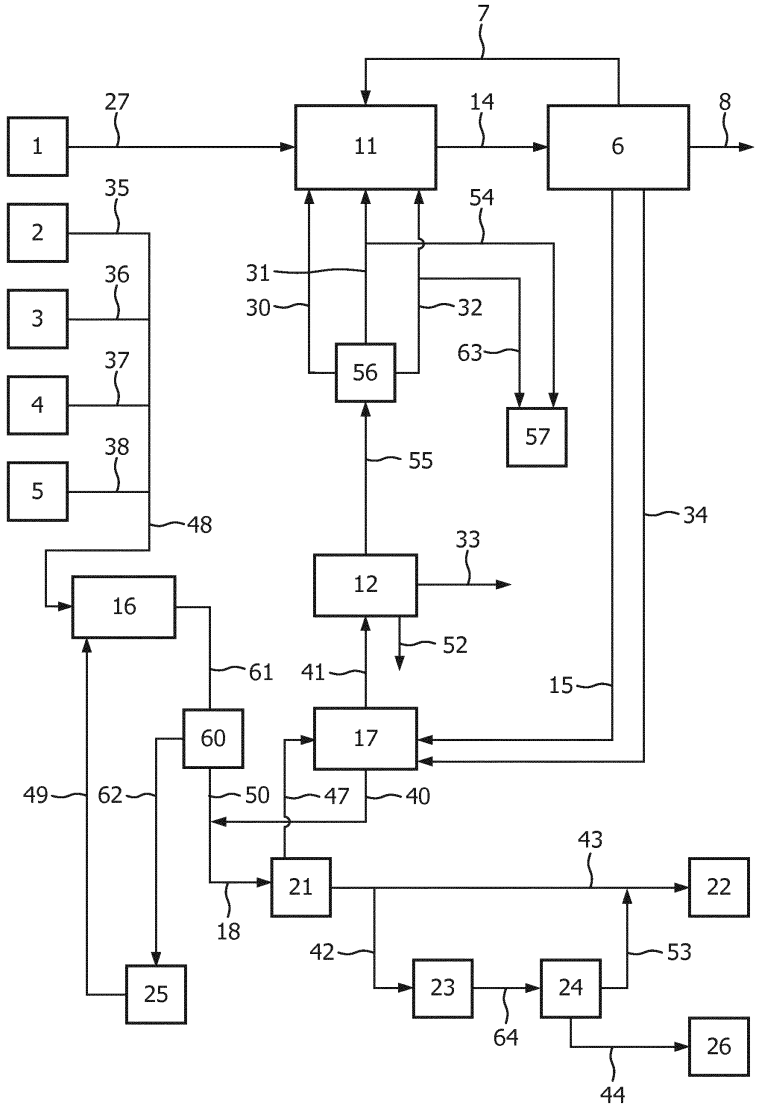
21: 추출 단위

48: 공급원료

60; 증류 단위

도면

도면1


7
27
14
8
1
11
6
35
54
2
31
36
30
32
3
63
56
37
4
57
38
55
5
48
34
33
12
16
52
61
41
15
60
17
49
62
50
47
40
43
21
22
18
42
53
25
23
24
64
26
44