



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2019년03월05일

(11) 등록번호 10-1954472

(24) 등록일자 2019년02월26일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 11/18 (2006.01) *B01J 8/00* (2018.01)
B01J 8/18 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2014-7005074
- (22) 출원일자(국제) 2012년07월27일
 심사청구일자 2017년05월31일
- (85) 번역문제출일자 2014년02월26일
- (65) 공개번호 10-2014-0049033
- (43) 공개일자 2014년04월24일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2012/048612
- (87) 국제공개번호 WO 2013/016660
 국제공개일자 2013년01월31일
- (30) 우선권주장
 61/512,167 2011년07월27일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 KR1020090043514 A*
- (뒷면에 계속)

- (73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
 사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
 5000
- (72) 발명자
딘 크리스토퍼 에프.
 미국 텍사스주 77006 휴스턴 로벳 블러바드 408
폭스 알란 벅렛
 사우디아라비아 31311 드하란 사우디 아람코 피.
 오.박스 5442
롱스타프 다니엘 씨.
 사우디아라비아 31311 드하란 사우디 아람코 피.
 오.박스 12080
- (74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항

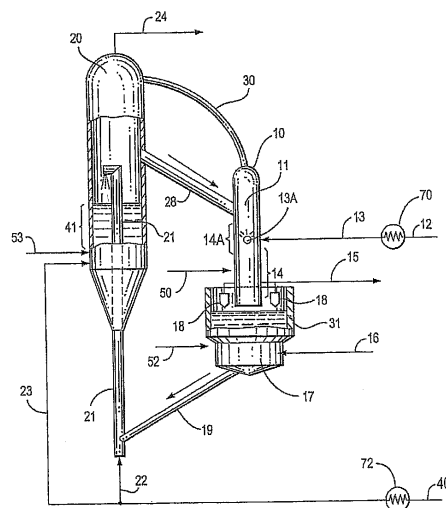
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 하향류 반응기에서 파라핀계 나프타의 유동접촉분해 방법

(57) 요약

저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌, 및 가솔린으로 주로 구성된 생성물 스트림을 제조하는 방법이 제공된다. 이 방법은 하향류 반응기에서 파라핀계 나프타 공급 스트림과 재생된 촉매의 혼합물을 분해하는 단계를 포함한다. 반응 생성물 스트림은 폐촉매로부터 분리되고 이후 개별 생성물 스트림으로 분류되지만, 폐촉매는 재생되어 재순환된다.

대표도 - 도1



(56) 선행기술조사문헌

US05167795 A*

US7220351 A

US20040110629 A1

US4066531 A

EP2022838 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

이하의 단계를 포함하는, 파라핀계 나프타 공급 스트림의 상당 부분의, 저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 가솔린을 고 비율로 포함하는 경질 탄화수소 반응 생성물로의 전환을 향상시키는 방법:

- a. 30℃(86°F) 내지 200℃(392°F) 범위에서 비등하는 파라핀계 나프타를 최소 40 중량% 함유하는 공급 스트림, 또는 복합 파라핀계 나프타 및 나프텐계 화합물을 최소 60 중량% 함유하는 공급 스트림을 제1 하향류 반응기의 상부에 도입하고 이를 촉매와 혼합하는 단계;
- b. 제1 반응 구역에서 공급 스트림과 촉매의 혼합물의 0.1초 내지 5초의 체류 시간으로 480℃(896°F) 내지 700℃(1292°F) 범위의 작동 온도에서 그리고 촉매 대 공급 스트림의 중량비 25:1 내지 80:1 범위로 제1 하향류 반응기를 작동시켜 저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 가솔린을 포함하는 제1 반응 생성물 스트림을 생성하는 단계;
- c. 제1 하향류 반응기에서 생성된 제1 반응 생성물 스트림을 제1 반응 구역 하류의 제1 스트리퍼 구역에서 폐촉매로부터 분리하는 단계;
- d. 제1 스트리퍼 구역으로부터 제1 반응 생성물 스트림을 회수하는 단계;
- e. 제1 반응 생성물 스트림에 함유된 가솔린의 적어도 일부를 제2 하향류 반응기 중으로 유도하는 단계;
- f. 제2 반응 구역에서 공급 스트림과 촉매의 혼합물의 0.1초 내지 5초의 체류 시간으로 480℃(896°F) 내지 700℃(1292°F) 범위의 작동 온도에서 그리고 촉매 대 공급 스트림의 중량비 25:1 내지 80:1 범위로 제2 하향류 반응기를 작동시켜 저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 가솔린을 포함하는 제2 반응 생성물 스트림을 생

성하는 단계;

g. 제2 하향류 반응기에서 생성된 제2 반응 생성물 스트림을 제2 반응 구역 하류의 제2 스트리퍼 구역에서 폐촉매로부터 분리하는 단계;

h. 제1 및 제2 스트리퍼 구역으로부터의 폐촉매를, 재생을 위한 전용 재생 용기 내부의 온도를 증가시키기 위해 보조 열원을 갖는 상기 재생 용기에 통과시키는 단계로서, 재생 용기는 폐촉매를 제1 및 제2 스트리퍼 구역으로부터 수용하며, 폐촉매 상에 형성된 코크스의 양은 재생 용기를 벗어나는 재생된 촉매의 온도를 작동 온도 범위로 상승시키기에 충분하지 않으며,

재생 용기는, 가열된 연소용 공기가 안으로 통과되어 연소를 지지하고 리프트를 제공하는 촉매 리프트 라이저와 농후상 층을 포함하고, 보조 열원은 액체 연료 및/또는 연료 가스를 농후상 층에 도입하여 연료를 태움으로써 재생된 촉매의 온도를 상승시키는 것을 포함하는 단계; 및

i. 고온의 재생된 촉매를 제1 하향류 반응기의 상부 및 제2 하향류 반응기의 상부로 재순환시키는 단계.

청구항 10

제9항에 있어서, 파라핀계 나프타 공급 스트림을, 제1 반응 구역으로의 이의 도입 이전에 65℃(149°F) 내지 160℃(320°F) 범위의 온도로 예열하는 것인 향상 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 파라핀계 나프타 공급 스트림을 열교환기 또는 로에서 예열하는 것인 향상 방법.

청구항 12

제9항에 있어서, 제1 및 제2 반응기에서의 체류 시간이 0.2초 내지 2초 범위인 향상 방법.

청구항 13

제9항에 있어서, 제1 및 제2 하향류 반응기는 연속으로 작동되는 것인 향상 방법.

청구항 14

제9항에 있어서, 제1 및 제2 반응 생성물 스트림을 사이클론 분리 장치에서 폐촉매로부터 분리하는 것인 향상 방법.

청구항 15

제9항에 있어서, 반응 구역 하류의 위치에서 제1 및 제2 반응 생성물과 촉매에 급랭액을 적용하는 단계를 더 포함하는 향상 방법.

청구항 16

제9항에 있어서, 제1 및 제2 반응 구역 하류의 폐촉매를 스팀으로 스트리핑하는 단계를 더 포함하는 향상 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 관련 출원
- [0002] 본 출원은 2011년 7월 27일에 출원된 미국 가특허 출원 제61/512,167호의 이익을 주장하며, 이의 개시내용은 그 전문이 본원에서 참고적으로 인용된다.
- [0003] 발명의 분야
- [0004] 본 발명은 저급 올레핀의 제조, 특히 프로필렌의 제조를 최적화하기 위한 파라핀계 공급 스트림의 접촉분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0005] 역사적으로, 원유 가공 유닛에서 얻어진 경질 납사(light straight run naphtha, LSRN)는 유동접촉분해(fluidized catalytic cracking, FCC) 유닛에서 분해되었다. 중질 나프타가 개질제 원료(reformer feedstock)로서 사용되어 방향족 가솔린을 생성하는데 사용되었고, 이 공정은 여전히 오늘날 실시되고 있다. 무정형 촉매와 농후상 분해(dense phase cracking)가 FCC 작업공정의 일부이었다. LSRN은 가스, 가솔린 및 코크스로 전환되었다. LSRN의 전환율은 작업 조건에 따라 30% 내지 50% 범위 내였다. 현재, 현존하는 모든 FCC 유닛의 99% 이상이 라이저(riser) 분해 공정을 바탕으로 하고 있으며, 전형적으로 파라핀계 나프타 스트림의 분해에는 효과적이지 않다.
- [0006] 올레핀계 나프타의 접촉분해는 익히 알려져 있으며 현재 모든 종류의 FCC 유닛에서 실시되고 있다. FCC 유닛, 비스브레이커(visbreaker) 또는 코커(coker)로부터 재순환되어진 분해된 나프타 및 올레핀계 나프타는 베이스 공급원료를 갖는 FCC 반응기 라이저에서 프로필렌으로 쉽게 전환된다. 이러한 공정에서, 재순환으로부터 얻어진 가솔린은 옥탄 및 방향족 화합물의 비율이 높다.
- [0007] 그러나, 현행 산업용 FCC 공정들 중 어떠한 공정도 LSRN을 효율적이고 효과적으로 분해하여 저급 올레핀과 가솔린을 높은 비율로 생성할 수 없다. 본원에서 사용된, "저급 올레핀"은 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌을 의미한다.
- [0008] 따라서, 파라핀계 나프타 공급 스트림을 분해하여 경질 올레핀 생성물 스트림, 특히 높은 프로필렌 함량을 갖는 경질 올레핀 생성물 스트림을 생성하는 방법을 제공하는 것이 바람직하다. 파라핀계 나프타 공급 스트림은 원유 상압 증류 유닛, 또는 토퍼(topper)로부터 유래할 수 있으며, 이는 천연 가스의 회수로부터 또는 수첨처리기(hydrotreater) 및 수첨분해기(hydrocracker) 유닛에서 나온 부산물 스트림이거나, 또는 추출 공정으로부터 또는 임의의 다른 정유 또는 석유화학 공정으로부터 얻어진 다른 고급 파라핀계 나프타 스트림이다.

발명의 내용

- [0009] 발명의 요약
- [0010] 따라서, 본 발명의 목적은 파라핀계 나프타 공급 스트림을 분해하여 저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌

과, 가솔린을 고 비율로 생성하는 공정을 제공하는 데 있다.

- [0011] 본원에 기재된 공정은 넓게는, 전용 촉매 재생기로부터 얻어진 촉매 또는 촉매 시스템을 사용하는 독립형(stand-alone) 하향류 반응 구역에서 유동화 촉매를 사용하여 명시된 특성을 갖는 파라핀계 나프타를 촉매:오일 중량비 25:1 내지 80:1에서 경질 올레핀, 즉 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌, 및 방향족 가솔린으로 전환하는 유동 접촉분해 공정을 포함한다.
- [0012] 하향류 반응기에서 저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 가솔린으로 주로 구성된 생성물 스트림을 생성하기 위한 본원에 기재된 공정에서, 공급 스트림은 적어도 약 40%의 파라핀계 나프타를 함유하는 공급 스트림 또는 최소 60 중량%의 복합(combined) 파라핀계 및 나프텐계 화합물을 함유하는 공급 스트림으로 한정된다. 본원에 기재된 공정에서 사용되는 공급 스트림은 10% 보다 많지 않은, 바람직하게는 10% 미만의 올레핀 화합물을 함유해야 한다. 공급 스트림 중의 올레핀 함량이 증가할수록, 파라핀 화합물의 전환율이 감소하여, 회수된 반응 생성물 스트림에서 저급 올레핀이 최적 수율 미만으로 얻어진다.
- [0013] 본원에서 사용된 용어 "파라핀계 나프타" 및 "파라핀계 나프타 공급 스트림"은 펜탄(C₅) 탄화수소의 비점 내지 최대 약 232°C(450°F)의 범위에서 비등하고, 약 10 wt% 미만의 올레핀 성분을 갖는 약 40 내지 80 wt%의 포화 파라핀계 성분을 함유하는 탄화수소 공급 스트림을 포함한다. "파라핀계 나프타"는 또한 파라핀계 나프타 및 나프텐계 화합물을 함유하는 복합 공급물(combined feed)을 포함한다.
- [0014] 본원에 기재된 공정에 유용한 파라핀계 나프타 공급 스트림은, 경질(light), 경중질(medium) 및 중질(heavy) 파라핀계 나프타를 포함할 수 있는 고 함량의 파라핀계 화합물을 특징으로 한다. 이들은 원유의 증류에서 유래하거나, 천연 가스의 회수로부터 얻은 부산물이거나, 수첨처리, 수첨분해 및 나프타 개질 공정으로부터 유래하거나, 기타 정유 또는 석유화학 설비에서 얻어진 기타 비등 범위 나프타로부터 유래할 수 있다. 이들은 또한 합성 연료에서 얻어진 나프타, 예컨대 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 전환에서 얻어진 나프타, 또는 석탄, 오일샌드, 셰일유(shale oil) 또는 열분해에서 나온 비전형적인 오일에서 유래한 나프타를 포함할 수 있다.
- [0015] 본원에서 사용된 "풀레인지(full range) 나프타"는 30°C(86°F) 내지 200°C(392°F)에서 비등하는 석유 중의 탄화수소의 분획(fraction)을 지칭한다. 경질 나프타는 30°C(86°F) 내지 90°C(194°F)에서 비등하는 분획이며 5-6개 탄소 원자를 갖는 분자로 구성된다. 중질 나프타는 6-12개의 탄소 원자를 갖는 분자로 구성되며 90°C(194°F) 내지 200°C(392°F)에서 비등한다. 파라핀계 나프타 공급 스트림은 주로 포화 파라핀 화합물로 구성되고 나머지 성분은 조성의 감소 순으로 나프텐, 방향족 화합물 및 올레핀일 수 있으며, 바람직하게는 올레핀은 총 스트림의 10 중량% 미만을 구성한다.
- [0016] 본 공정에 사용하기 적합한 파라핀계 나프타 공급 스트림은 원유 또는 다른 상압 분류탑(atmospheric fractionation columns) 및 천연 가스의 추출 공정으로부터 유래할 수 있다. 이는 또한 파라핀 함유 탄화수소를 생성하는 다른 공정으로부터 유래할 수 있다. 예를 들어, 정유 및 석유화학 분야에서 사용되는 수첨처리, 수첨분해 및 추출 공정이 올레핀 및 방향족 타입 공급 스트림으로부터 본 공정에 사용하기 적합한 파라핀계 탄화수소를 생성한다. 천연 가스의 생성에 기인하고 나프타 온도 범위에서 비등하는 파라핀계 나프타 함유 가스 축합물(condensate)이 본 공정에서 사용하기 적합하다.
- [0017] 일반적으로, 보다 저밀도 나프타가 보다 큰 비율의 파라핀계 화합물을 가진다. 약 40 wt%를 초과하는 파라핀계 탄화수소를 함유하지만, 약 315°C(599°F) 보다 높은 비등 범위를 가지고 있고 업계에서 중질유로 간주되지 않는 공급원료가 본 공정에서 공급원료로서 사용하기에 적합하다.
- [0018] 축합물은 천연 가스 생성의 부산물이며 전형적인 원유보다 조성에 있어 보다 경질이다. 천연 가스의 생성에서 나온 축합물 또는 다른 경질 증류물, 예컨대 파라핀계 나프타 비등 범위보다 중질이지만 고 비율의 파라핀계 화합물을 함유한 경질 디젤 또는 케로센이 본 공정에서 공급원료로서 사용하기에 적합하다.
- [0019] 20 중량% 미만의 부생연료유(heavy end)를 갖는 나프타 함유 범위 재료를 40 내지 100 중량% 함유하는 축합물 또는 경질 원유가 본 공정에서 공급원료로서 사용하기에 적합하다.
- [0020] 전형적인 전체 축합물은 약 50% 나프타로 구성될 수 있고, 나머지 50%는 주로 315°C(599°F)에서 비등하는 케로센 및 디젤로 구성된다. 약 370°C(398°F) 보다 높은 비점을 가지고 단지 미량의 몇몇 오염물질, 예컨대 메탈로포르피린 및 아스팔텐을 갖는 공급원료가 또한 사용될 수 있다. 업계의 통상적인 기술을 가진 자가 이해하고 있는 바와 같이, 오염물질은 촉매 독으로 간주되고 또한 원치않은 화학 반응을 일으킬 수 있다.
- [0021] 본원에 기재된 공정은:

- [0022] a. 파라핀계 나프타 공급 스트림(앞서 규정한 바와 같은 복합 파라핀계 나프타 및 나프텐계 공급 스트림 포함)을 하향류 반응기의 상부에 도입하는 단계;
- [0023] b. 재생된 촉매를 하향류 반응기에 도입하고, 이를 파라핀계 나프타 공급 스트림과 촉매:공급 스트림의 중량비 약 25:1 내지 80:1의 범위로 혼합하는 단계;
- [0024] c. 촉매 및 공급 스트림 혼합물을, 약 480℃(896°F) 내지 700℃(292°F) 범위의 온도에서 유지되는 하향류 반응기 내의 반응 구역에 약 0.1 내지 5초의 체류 시간 동안 통과시켜 파라핀계 나프타를 분해하는 단계;
- [0025] d. 저급 올레핀과 가솔린을 함유하는 반응 생성물 스트림을 폐촉매(spent catalyst)로부터 분리하는 단계;
- [0026] e. 반응 생성물 스트림을 회수하는 단계; 및
- [0027] f. 폐촉매를 재생 및 하향류 반응기로의 재순환을 위해 하향류 반응기로부터 전용 재생 용기로 통과시키는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 본 방법은 하기 및 첨부된 도면을 참조하여 더욱 상세히 기재될 것이며, 도면에서 동일하거나 유사한 참조번호는 동일하거나 유사한 요소를 지칭하기 위해 사용된다:

도 1은 파라핀계 나프타 공급 스트림 또는 복합 파라핀계 나프타 및 나프텐계 공급 스트림의 접촉분해를 위한 장치의 일 실시양태에 대한 개략적인 도면이고;

도 2는 파라핀계 나프타 공급 스트림 또는 복합 파라핀계 나프타 및 나프텐계 공급 스트림의 접촉분해에 적합한 장치의 부가적인 실시양태에 대한 개략적인 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본원에 기재된 공정 및 시스템은 (앞서 규정한 바와 같은 복합 파라핀계 나프타 및 나프텐계 공급 스트림을 포함하는) 파라핀계 나프타 공급 스트림의 유동 접촉분해에 효과적이다. 파라핀계 나프타 공급 스트림은 재생된 촉매와 함께 촉매:공급 스트림의 중량비 약 25:1 내지 80:1 범위에서 하향류 반응기의 상부에 도입된다. 촉매와 공급 스트림의 혼합물은 약 480℃(896°F) 내지 700℃(292°F) 범위의 온도에서 유지되는 하향류 반응기 내의 반응 구역에 약 0.1초 내지 5초의 체류 시간 동안 통과하여 공급 스트림을 분해한다. 저급 올레핀과 가솔린을 함유하는 반응 생성물은 폐촉매로부터 분리되어 회수된다. 폐촉매는 재생 및 하향류 반응기로의 재순환을 위해 하향류 반응기로부터 전용 재생 용기로 보내진다.
- [0030] 명확성을 위해, 일반적으로 사용되고 유동접촉분해 분야의 당업자에게 익히 알려진 다수의 밸브, 온도 센서, 전자 프로세스 제어기, 등은 첨부된 개략적인 도면에 포함시키지 않았다. 통상적인 FCC 시스템에서 사용되는 부속 시스템, 예컨대 공기 공급장치, 촉매 호퍼(hoppers) 및 연도 가스 취급 및 열 회수 장치도 또한 도시하지 않았다. 마찬가지로, 재생기에 부가되거나 재생기로부터 제거될 수 있는 제조(make-up) 및 사용된(used)/순환되고 있는(equilibrium) 촉매의 저장을 위해 구비되는 새(fresh)촉매 및 폐촉매 호퍼도 도시되어 있지 않다.
- [0031] 도 1을 참조하면, 하향류 접촉분해 반응기(10) 및 전용 촉매 재생 유닛(20)을 포함하는 시스템이 개략적으로 도시되어 있다. 본원에 기재된 방법의 실시에서, 고온의 재생된 촉매는 이송 라인(28)을 통해 운반되고 반응기(10)의 상부로 도입된다. 공급라인(13)은 예열 용기(70)로부터 고온의 파라핀계 나프타 공급 스트림(12)을 도입하며, 상기 용기는 재생 유닛(20)으로부터 들어오는 재생된 촉매와의 혼합을 위해 상기 파라핀계 나프타 공급 물을 가열한다. 예열 용기(70)는 예를 들어 과열된 스팀, 예컨대 열원을 사용하여 열교환기 중의 공급물의 온도를 약 150℃(302°F) 내지 315℃(599°F)의 온도로 상승시켜 공급물을 모두 또는 상당 부분 증발시키며, 이는 복수 개의 주입 노즐(13A)을 통해 도입된다. 증발된 파라핀계 나프타와 촉매의 혼합물은 약 480℃(896°F) 내지 705℃(1,301°F)의 온도에서 유지되는 반응 구역(14)으로 보내진다. 촉매:나프타의 중량비는 일반적으로 약 25:1 내지 80:1 범위 내이고, 특정 실시양태에서는 약 30:1 내지 50:1 범위 내이다. 상기 반응 구역에서 혼합물의 체류 시간은 약 0.1 내지 5초이고, 특정 실시양태에서는 약 0.2 내지 2 초이다.
- [0032] 저급 올레핀인 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과 가솔린을 함유하는 경질 반응 생성물 스트림은, 분해 반응의 임의의 다른 부산물과 함께 반응 생성물 라인(15)을 통해 회수되고, 추가 분류, 생성물 회수 및 처리를 위해 수거된다.
- [0033] 스트리핑(stripping) 스팀이 스팀라인(16)을 통과하여 폐촉매로부터 상대적으로 쉽게 제거가능한 탄화수소를 증

발시킨다. 이러한 가스는 하향류 반응기(10)로부터 배출되어 스트리퍼 용기(17)의 상부에 도입되며 이 용기에서 이러한 복합 가스는 1 이상의 사이클론 타입 분리기(18)를 통과하고 공지된 공정에 따라 반응 생성물 회수를 위해 라인(15)을 통해 스트리퍼 용기를 벗어난다.

[0034] 하향류 반응기(10)에서 나온 폐축매는 이송 라인(19)을 통해 스트리퍼 용기(17)에서 배출되어 덤튜브(21)(예, 리프트 라이저(lift riser))의 하부에 도입되는데, 이 덤튜브는 축매 재생기(20)의 하부로부터 연장된다. 열교환기(72) 또는 다른 가열 장치를 통과한 가열된 공기가 가압된 공기 라인(22)을 경유해 폐축매 이송 라인(19) 아래의 덤튜브(21)의 단부에 도입된다. 하향류 반응기(10)의 작동에 관한 추가의 상세한 설명이 본원에서 제공된다.

[0035] 하향류 반응기(10)에 대한 구성 및 재료의 선택뿐만 아니라 구체적인 작동 특성 및 파라미터는 파라핀계 나프타 공급물의 구체적인 품질 및 유동률에 따라 달라질 것이고, 이는 다시 공급원료의 공급원에 따라 달라질 것이다. 특정의 작동 조건이 하기 및 실시예에 기재되어 있다.

[0036] 앞서 언급한 바와 같이, 약 680°C(1256°F) 내지 815°C(1499°F)의 고온 재생 축매는 재생 용기(20)로부터, 예를 들어 흔히 이송 라인 또는 스탠드파이프로 지칭되는 하향식 도관 또는 파이프(28)를 통해, 하향류 반응기(10)의 상부 및 반응 구역(14) 위쪽의 인출정(withdrawal well) 또는 호퍼(11)로 이송된다. 고온 축매 흐름은 반응 구역(14)의 혼합 구역 또는 공급물 주입 구역(14A) 중으로의 도입 이전에 웰(11)에서 안정화되어진다. 압력 안정화 라인(30)이 하향류 반응기(10)의 상부를 재생기(20)의 상부에 연결하여 두 용기 간의 압력 균일화(equalization)를 돕는다.

[0037] 파라핀계 나프타 공급원료는, 재생된 축매를 하향류 반응기(10)로의 도입 지점에 바로 근접하게 놓인 복수 개의 공급물 주입 노즐(13A)을 통해 혼합 구역(14A)으로 주입된다. 복수의 주입 노즐(13A)이 축매와 오일의 철저하고도 균일한 혼합을 제공한다. 파라핀계 나프타 공급원료가 고온 축매와 접촉하면 분해 반응이 일어난다. 탄화수소 분해된 생성물의 반응 증기 및 미반응 나프타 공급물과 축매 혼합물은 하향류 반응기 반응 구역의 나머지 구역을 빠르게 통과하여 반응기 기저부의 고속(rapid) 분리 구역(31)으로 흘러들어간다. 상기 반응 구역에서의 혼합물의 체류 시간은 업계에 공지된 장치 및 과정에 따라 조절된다.

[0038] 특정 실시양태에서는, 사이클론 타입 분리기를 미국 특허 제6,146,597호(그 전문이 본원에서 참고적으로 인용됨)의 기재에 따라 제작하고 작동시킬 수 있다. 이러한 타입의 분리기의 일 측면에 따르면, 하향류 반응기의 축매 및 생성물 증기의 반응 혼합물이 내부 실린더 안으로 들어가고 이 실린더는 플랫 플레이트(flat plate)로 반대편 말단이 밀봉된다. 실린더의 측면은, 원주 방향으로 균일하게 이격되고 축방향으로 연장된 복수 개의 연장된 슬릿이 제공되고, 동일한 수의 커브지거나 편평한 가이드 날개판이 부착되어 있다. 이러한 슬릿 및 날개판은 축방향으로 연장되고 유동중인 축매 및 증기 혼합물의 경로를 변경하여 이를 내부 및 제2 외부 실린더 사이에 형성된 공간으로 나아가게 한다. 이러한 고리형 공간에 진입하는 혼합물은 가이드 날개판에 의해 내부 실린더 본체의 원주 방향으로 나선형으로 흐르도록 강제되며, 그 결과, 고체 입자가 나선형 흐름에 의해 생성된 원심력에 의해 증기로부터 분리된다. 축매는 분리기의 바닥에서 분리를 벗어나고 증기는 외부 실린더의 상부에서 분리를 벗어난다.

[0039] 반응 온도, 즉 하향류 반응기의 출구 온도는, 재생된 축매의 재생기(20)로부터 인출정(11)으로 그리고 혼합 구역(14A)으로의 흐름을 제어하는 축매 슬라이드 밸브(미도시)를 개폐함으로써 제어된다. 흡열 분해 반응에 필요한 열은 재생된 축매에 의해 공급된다. 고온 재생 축매의 유동률을 변화시킴으로써, 작업의 위해요소의 정도(operating severity) 또는 분해 조건이 경질 올레핀 탄화수소 및 가솔린의 원하는 수율에 도달하도록 제어될 수 있다.

[0040] 온도 제어를 위해 필요하다면, 분리기 바로 앞의 반응 구역(14)의 기저부 근처에서 나프타 공급물, 재순환 분해 나프타 또는 다른 경질 올레핀 탄화수소에 대한 급랭(quench) 주입물(50)이 제공될 수 있다. 이러한 급랭 주입물은 분해 반응을 빠르게 감소시키거나 중단시키고 분해의 위해요소의 정도를 제어하는데 사용될 수 있고 공정의 유연성(process flexibility)을 제공한다.

[0041] 고속 분리 구역(31)은, 하향류 반응기(10)의 단부와 함께, 축매 스트리퍼(17)로 지칭되는 대형 용기의 상부에서 하우징된다. 고속 분리는 반응 증기 및 축매를 스트리퍼 용기(17)의 상부로 곧바로 보낸다.

[0042] 반응 증기 스트림은 고속 분리기(31)의 출구로부터 위로 스트리퍼 용기(17)로 이동하고 용기(17)의 축매 스트리핑 섹션의 스트리핑된 탄화수소 생성물 증기 및 스트리핑 가스와 배합되어 사이클론(18)과 같은 통상적인 분리 수단을 통과하며, 여기서 증기로부터 임의의 동반된 축매 입자를 추가로 분리한다. 사이클론에 의해 제거된 분

리기의 촉매는, 스트리핑 섹션에서 고속 분리기로부터 회수된 촉매층으로의 방출을 위해 사이클론 디레그(미도시)를 통해 스트리퍼 용기(17)의 기저부로 보내진다.

- [0043] 합쳐진 증기 스트림은 반응 생성물 스트림처럼 사이클론을 통과해 스트리퍼 용기를 벗어난 후에는 흔히 반응기 증기 라인(15)으로 지칭되는 도관 또는 파이프를 통해 적당한 생성물 회수 시스템으로 보내진다.
- [0044] 고속 분리기 및 사이클론 디레그의 촉매는, 스팀과 같은 적당한 스트리핑 가스가 스팀라인(16)을 통해 도입되는 촉매 스트리핑 섹션을 포함하는 스트리퍼 반응기 용기(17)의 하부 섹션으로 유동한다. 스트리핑 섹션은 몇 개의 배플(baffles) 또는 구조화된 패킹(미도시)이 구비되며 이 위에 하류로 유동하는 촉매가 스팀과 같은 상류로 유동하는 스트리핑 가스에 향류식으로 통과하여 촉매 세공 또는 촉매 입자 사이에 남아 있는 임의의 탄화수소를 제거한다.
- [0045] 스트리핑된 폐촉매는 재생기(20)에서 끝나는 리프트 라이저(21)를 통해 연소용 공기 스트림(22)의 일부에 의해 수송된다. 이후, 폐촉매는 축적된 코크스의 제어된 연소를 위해 도관(23)을 통해 도입되는 추가 연소용 공기와 접촉한다. 연도 가스가 도관(24)을 통해 재생기로부터 제거된다. 재생기에서, 부산물 코크스의 연소로부터 생성된 열이 촉매로 전달되어 촉매 온도를 반응기 용기(10)에서의 흡열 분해 반응을 위한 열을 제공하는데 필요한 온도로 상승시킨다.
- [0046] 재생기(20)를 작동시키는 방법의 특정 실시양태에서, 분해 공정 중 촉매 상에 형성된 코크스는 농후상 층(dense phase bed)(41)에서 연소되고 하향류 반응기(10)로의 재순환 이전에 촉매 활성이 회복된다. 이에 따라 촉매 재생 시에 생성된 열은 재생된 촉매에 의해 재생기로부터 하향류 반응기로 전달된다. 이러한 고온 촉매는 하향류 반응기 주입 구역의 입구에서 공급물 주입 섹션의 나프타와 혼합된다. 이러한 고온 촉매는 앞서 기재한 바와 같이 하류식반응 구역에서 파라핀계 나프타를 분해하는 분해 반응을 개시하고 파라핀계 나프타를 증발시키는데 필요한 열을 전달한다.
- [0047] 파라핀계 나프타 공급 스트림의 분해에서, 전체 유닛 작동 효율은 분해 반응 동안 생성된 코크스의 제한된 양에 의해 악영향을 받는다. 생성된 코크스의 양은, 재생기(20)에서 연소시, 촉매를 하향류 반응기에서의 파라핀계 나프타 분해 반응에 의해 요구되는 온도로 가열하는 데 충분하지 않고, 또한 약 660℃(1220°F) 내지 815℃(1499°F)의 원하는 재생 온도를 얻기에 충분하지 않다.
- [0048] 이에 따라 본원에 기재된 공정의 특정 실시양태에서는 통합 반응기 및 재생 시스템의 열 밸런스를 달성하기 위해 연료 첨가가 요구된다. 스트리퍼 토치(torch) 오일로 지칭되는 연료가 스트리퍼 연료 라인(52)의 단부에서 노즐을 통해 스트리핑 구역(17) 중의 촉매에 첨가된다. 이러한 연료는 스트리핑된 폐촉매에 의해 흡수되고 이후 재생기(20)에서 연소되어 촉매의 온도를 상승시킨다. 촉매층 내에서 충분한 연소 및 열 생성을 보장하기 위해, 재생기 토치 오일로 지칭되는 연료가 또한 재생기 연료 라인(53)의 단부에서 노즐을 통해 농후층으로 주입되고 촉매로의 추가 열을 제공하기 위해 소비된다.
- [0049] 스트리퍼 토치 오일과 재생기 토치 오일 연료는 동일하거나 상이한 공급원으로부터 유래할 수 있다. 적합한 연료는 희박유(lean oil) 또는 경질 탄화수소유 예컨대 나프타, 케로센, 디젤, 로(furnace) 오일, 열분해 오일, 또는 정유 또는 석유화학 설비에서 나온 다른 부산물 스트림이며, 최소한의 고형 미세 재료, 예컨대 촉매, 철 규모(iron scale) 또는 코크스, 및 니켈, 바나듐, 나트륨, 칼슘, 등과 같이 촉매를 오염 및 불활성화시키는 최소한의 촉매 오염물질을 함유한다.
- [0050] 주로 부탄과 프로판을 함유하는 연료 가스 또는 액화 석유 가스(LPG)가 또한 재생기(20)에서 재생기 토치 오일을 보충하기 위해 사용될 수 있다. 분해된 나프타 부산물이 또한 본 공정에 필요한 연료의 전부 또는 일부로서 사용될 수 있다.
- [0051] 공기 히터(72)가, 개시(start-up)를 위해 그리고 필요하다면 재생용 촉매에 추가 열을 제공하고 전체 공정 열 밸런스를 충족하기 위해 공기를 약 650℃(1202°F)로 가열하기 위한 연속 사용을 위해 구비된다. 공기 히터에 제공되는 연료는 연료 가스 또는 LPG일 수 있다. 공기 압축기(미도시)가, 개시를 위해 그리고 고온 공기를 촉매 리프트 라이저에 공급하기 위한 연속 작업을 위해 그리고 재생을 위해, 공기를 라인(40)을 통해 공기 히터(72)에 공급한다.
- [0052] 본원에 기재된 공정에 사용될 수 있는 촉매 또는 촉매 시스템에는 제약이 없다. 특정 실시양태에서 적합한 촉매 성분은 제올라이트 및 매트릭스이다. FCC 공정에 사용하기 적합한 제올라이트는 타입 Y, H-EY, USY, 및 RE-USY이다. 특정 실시양태에서, 저급 올레핀을 생성하고 가솔린 옥탄을 증가시키기 위해 FCC 공정에서 사용하기 적합한 형상-선택성(shape-selective) 촉매는 ZSM-5 제올라이트 결정 및 다른 펜타실(pentasil)형 촉매 구조체

이다. 이러한 펜타실 구조체는 촉매 입자에서 일 성분으로서 다른 제올라이트 및 매트릭스 성분과 함께 존재하거나, 또는 첨가제로서 존재할 수 있다. 이러한 ZSM-5 첨가제는 다른 분해 촉매 제올라이트 및 매트릭스 구조체와 혼합될 수 있고 바람직하게는 하향류 반응기에서 파라핀계 나프타 분해를 최대화하고 최적화하기 위해 본원에 기재된 방법에 사용된다.

[0053] 적합한 촉매 성분의 예는 미국 특허 제5,904,837호 및 제6,045,690호에 기재되어 있으며, 이들 개시내용은 본원에서 참고적으로 인용된다. 매트릭스는 점토 예컨대 카올린, 몬모릴로나이트, 할로이사이트 및 벤토나이트, 및 무기 다공성 산화물 예컨대 알루미나, 실리카, 보리아(boria), 크로미아(chromia), 마그네시아, 지르코니아, 티타니아 및 실리카-알루미나, 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0054] 초안정적(ultrastable) Y-형 제올라이트 이외에, 결정성 알루미늄실리케이트 제올라이트 또는 실리코알루미노포스페이트(SAPO)(각각은 초안정적 Y-형 제올라이트 보다 작은 세공을 가짐)를 포함하는 촉매가 사용될 수 있다. 알루미늄실리케이트 제올라이트 및 SAPO는 ZSM-5, SAPO-5, SAPO-11 및 SAPO-34를 포함한다. 제올라이트 또는 SAPO는 초안정적 Y-형 제올라이트를 함유한 촉매 입자에 포함될 수 있거나, 또는 다른 촉매 입자에 함유될 수 있다.

[0055] 이외에, 다른 제올라이트 예컨대 일반적으로 주상 점토로 알려진 인터레이스 점토의 분자체 및 매트릭스 및 페리어라이트가 또한 하향류 반응기에서 파라핀계 나프타 분해를 최대화하고 최적화하기 위해 본 공정에 사용될 수 있다.

[0056] 촉매 또는 촉매 시스템은 하류식 반응 구역에서 최적 조건하에 파라핀계 나프타를 분해하는 역할을 수행하며 이에 따라 나프타 공급물로부터 가스 및 코크스의 최소한의 원치않은 부산물과 함께 저급 올레핀을 고 비율로 생성한다.

[0057] 도 2는 주된 하향류 반응기의 라인(15)으로부터 회수된 반응 생성물 스트림을 분류하여(미도시) 별도의 최종 생성물 스트림으로서 저급 올레핀, 즉, 에틸렌, 프로필렌 및 부틸렌과, 가솔린을 회수하는 추가의 실시양태를 도시한다. 경질 순환 오일과 슬러리 오일로 구성된 나머지 부산물이 회수된다. 건조 가스로서 수소와 메탄, 그리고 경질 탄화수소인 에탄, 메탄, 프로판 및 부탄을 포함하는 다른 부산물을 회수하고 이를 다른 정유 및 석유화학 공정에서 사용하거나, 또는 대안으로, 이들을 본 공정에서 촉매를 재생시키는데 있어 연료로서 사용할 수 있다.

[0058] 분류기에서 회수된 가솔린은 재순환 스트림(62)으로서 인접한 보조 하향류 반응기(60)로 보내져 추가 분해되어 제1 하향류 반응기(10)의 가솔린 생성물을 사용하여 생성된 C₅, C₆ 및 고급 올레핀 종(species)으로부터 추가 프로필렌을 생성한다. 재순환 스트림(62)은 열교환기(73)에서 가열되고 가열된 재순환 스트림(63)은 보조 하향류 반응기(60)의 반응 구역(14)에 충전되어 추가 프로필렌을 함유하는 반응 스트림(65)을 생성하고 이는 분류(미도시)에 의해 회수된다.

[0059] 이러한 제2 또는 보조 하향류 반응기(60)는, 공급물이 올레핀계 가솔린 생성물 재순환 스트림(62)인 것을 제외하고는, 도 1을 참조하여 기재된 하향류 반응기(10)와 유사한 방식으로 제작되고 작동한다. 부가적으로, 기존 정유 또는 석유화학 공정에서 얻은 임의의 올레핀계 가솔린 생성물 스트림이 보조 하향류 재순환 반응기(60)에 공급원료를 보충하는데 사용될 수 있다.

[0060] 본원에 기재된 공정의 유연성은 또한 본 공정의 작동 파라미터 내에서 사용하기 바람직한 경질 파라핀계 나프타 보다 더 농후한 중질 공급 스트림의 사용을 가능하게 하지만; 당업자들이 이해하고 있듯이, 원하는 저급 올레핀의 생성 수율은 파라핀계 나프타 공급 스트림으로부터 얻어진 수율보다는 더 낮을 것이다.

[0061] 하향류 반응기는 반응 구역 내 체류 시간을 감소시키기 위해 중력을 이용하며 라이저 타입 반응기와 비교해서 보다 많은 양의 고온 재생 촉매를 순환시킬 수 있어 보다 높은 촉매:오일 비를 가능하게 한다. 고온 재생 촉매의 이러한 높은 촉매:오일 비는 라이저 반응기를 이용하여 얻어질 수 있는 것보다 우수한 선택성 또는 경질 올레핀에 대한 보다 높은 생성물 수율과 함께 파라핀계 나프타 공급원료의 보다 우수한 전환율을 달성한다.

[0062] 하향류 반응기는, 본원에 기재된 공정에 적합한 하향류 반응기에서 이용되는 길이의 2배 또는 3배를 초과하는 기존 FCC 라이저 반응기 구역과 비교해서 반응기 분해 구역의 길이로 인한 추가적인 이점을 가진다. 따라서, FCC 라이저 반응기의 디자인은 본 공정에서와 같이 파라핀계 나프타 공급 스트림을 분해하기 위한 반응 역학(reaction kinetics) 보다는 주로 촉매 순환 및 기계적 요건에 기초하여 결정된다.

[0063] 본원에 기재된 공정에 사용되는 파라핀계 나프타 공급 스트림은 높은 수준의 포화된 화합물과 낮은 올레핀 함량

을 함유한다. 비-분해(non-cracking) 정유 및 석유화학 공정에 의해 생성된 파라핀계 나프타는 또한 올레핀을 함유할 수 있다. 본 공정에 따라 나프타 파라핀을 효과적으로 그리고 효율적으로 접촉분해하기 위해, 공급 스트림의 올레핀 함량은 이러한 올레핀이 활성 접촉분해 부위와 경쟁하여 파라핀에 유해하게 작용하기 때문에 최소화된다.

[0064] 실시예

[0065] 도 1의 구성을 갖는 벤치 규모 파일럿 플랜트 유닛을, 본원에 기재된 공정에 사용하기 적합한 전형적인 공급 스트림의 대표적인 2종의 상이한 파라핀계 나프타 공급원료를 위한 하향류 반응기에서의 분해 조건하에 작동시켰다. 얻어진 결과를 시뮬레이션 모델에서 사용하여 전체 규모(full-scale) 하향류 반응기 유닛에 대한 작동 조건을 확인하였다.

[0066] 표 1은 2종의 나프타 스트림을 분해하여 수득한 생성물 수율 및 성질을 수록하고 있으며, 이에 따라 경질 올레핀의 생성을 위한 파라핀계 나프타의 분해 잠재력을 나타낸다. 폴레인지 나프타(FRN) 스트림은 C₅ 내지 약 230 °C(446°F)의 비등 범위에 속하는 전형적인 성분을 포함했다. 경질 유분(light cut) 나프타 (LCN) 스트림은 50% 및 95% 더 낮은 비점으로 표시되는 FRN의 경질 서브셋이다.

[0067] 실시예에서 사용된 촉매는 형상-선택성 ZSM-5 제올라이트 타입 분해 촉매 첨가제와 블렌딩된 전형적인 낮은 회토, 낮은 수소 전달, USY 제올라이트 분해 촉매로서, 둘다 상업적으로 입수가 가능하다.

표 1

공급원료 종류	경질 유분 나프타	플레인지 나프타
전형적인 성질		
밀도 gm/cc	0.666	0.722
중류		
부피%	℃ / °F	℃ / °F
IBP	32 90	45 113
10%	44 111	73 163
30%	49 120	88 190
50%	56 133	102 216
70%	66 151	121 250
90%	82 180	153 307
95%	89 192	176 349
PONA의 부피%		
파라핀	81	63
올레핀	0	0
나프텐	13	28
방향족 화합물	2	9
작동 조건		
촉매 종류	USY + ZSM-5	
온도 ℃(°F)	650 (1202)	
생성물 수율, 중량%		
에틸렌	10.9	10.4
프로필렌	21.1	18.0
부틸렌	8.6	8.3
건조 가스(H ₂ +C ₁)	3.6	3.2
에탄	4.58	3.3
프로판	7.6	8.0
부탄	6.3	9.2
가솔린	37.0	39.2
경질 탄화수소로의 전환율 중량%	63.0	60.8

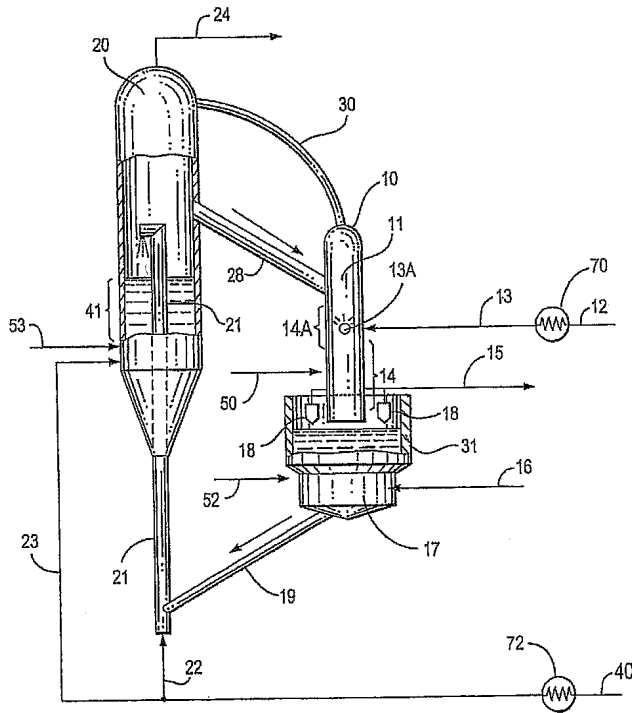
[0069] 상기 표에서 보는 바와 같이, 동일한 반응기 온도에서 프로필렌 수율은 LCN의 경우 21.1 wt%이고 FRN의 경우 18 wt%였다. 프로필렌으로의 전환율은 경질 공급원료 성분으로 인해 LCN의 경우 더 높다. FRN으로부터 보다 높은 가솔린 수율은 LCN에서의 성분과 비교해서 상대적으로 분해가 더 어려운 보다 고 함량의 중질 방향족 화합물의

보다 낮은 전환율에 기인한다. 이들 시험에서 얻어진 데이터는 고 비율의 프로필렌 생성을 위해 LCN과 FRN 둘 다 우수한 공급원료임을 보여준다.

[0070] 본 발명은 특정의 바람직한 실시양태의 관점에서 앞서 그리고 도면에서 기재되고 있으며, 이러한 상세한 설명에 기초하여 다양한 변경 및 변화가 당업자에 의해 이루어질 수 있고, 이에 따라 본 발명의 범위는 하기의 청구범위에 의해 결정되는 것으로 이해되어야 한다.

도면

도면1



도면2

