



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년04월18일

(11) 등록번호 10-2387828

(24) 등록일자 2022년04월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/06 (2006.01) **C10G 67/04** (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10G 69/06 (2013.01)
C10G 67/0445 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7026466

(22) 출원일자(국제) 2014년12월23일
 심사청구일자 2019년12월20일

(85) 번역문제출일자 2016년09월23일

(65) 공개번호 10-2016-0125503

(43) 공개일자 2016년10월31일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/079193

(87) 국제공개번호 WO 2015/128036
 국제공개일자 2015년09월03일

(30) 우선권주장
 14156629.9 2014년02월25일
 유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌
 JP2009508881 A*
 JP2014500859 A*
 JP60004136 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
 사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
 네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱란
 1
 사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션
 사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101

(72) 발명자
 오프린스, 아르노 요한네스 마리아
 네덜란드 엔엘-6160 게아 헬린 피오박스 3008 사
 빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
 벨라스코 펠라에스, 라울
 네덜란드 엔엘-6160 게아 헬린 피오박스 3008 사
 빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

(74) 대리인
 특허법인(유)화우

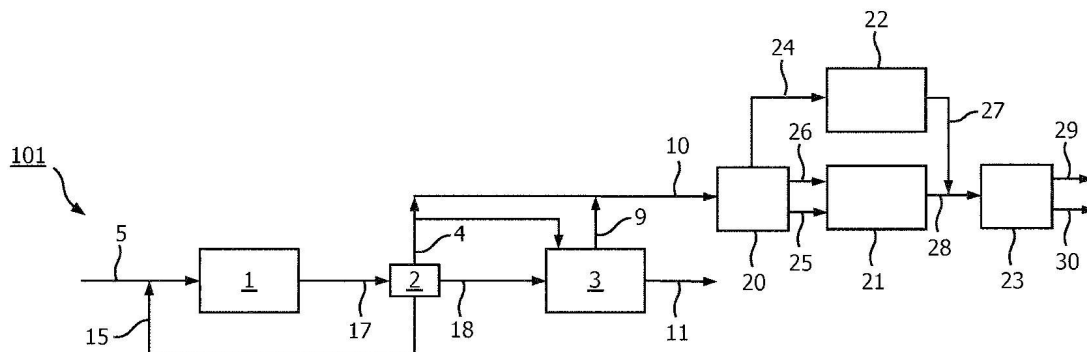
전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하는 공정

(57) 요약

본 발명은 정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하는 공정에 관한 것으로, 다음의 단계를 포함하는 공정: (a) 탄화수소 공급원료를 고리 열림 반응 영역에 공급하는 단계; (b) (a)로부터의 유출물을, 저비점의 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 나프타 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림 및 디젤 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림을 생성하기 위해 분리 유닛으로 공급하는 단계; (c) 나프타 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 상기 액체 스트림을 수소화분해 유닛으로 공급하는 단계.

대표도

(52) CPC특허분류

C10G 2400/04 (2013.01)

C10G 2400/28 (2013.01)

C10G 2400/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하는 공정으로서, 다음의 단계를 포함하는 공정:

(a) 탄화수소 공급원료를 고리 열림 반응 영역에 공급하는 단계로, 상기 고리 열림을 위한 반응 영역에서 일반적인(prevaling) 공정 조건은, 방향족 수소화 촉매 상에 1000kg의 공급원료 당 50 내지 300kg의 수소와 함께, 100℃ 내지 500℃의 온도 및 2 내지 10MPa의 압력이고, 생성된 스트림을, 고리 절단 촉매 상에 1000kg의 상기 생성된 스트림 당 50 내지 200kg의 수소와 함께, 200℃ 내지 600℃의 온도 및 1 내지 12MPa의 압력에서 고리 절단 유닛으로 전달하는 단계;

(b) (a)로부터의 유출물을, 저비점의 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 나프타 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림 및 디젤 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림을 생성하기 위해 분리 유닛으로 공급하는 단계;

(c) 나프타 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 상기 액체 스트림을 수소화분해 유닛으로 공급하는 단계로, 상기 수소화분해 유닛에서 일반적인 공정 조건은 300 내지 580℃, 0.3 내지 5 MPa 게이지의 압력 및 0.1 내지 10 h⁻¹의 중량 시간당 공간 속도(WHSV)인 단계;

(d) 단계 (c)의 상기 수소화분해 유닛의 반응 생성물을, 저비점 탄화수소를 포함하는 탑상 가스 스트림 및 BTX (벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물)를 포함하는 탑저 스트림으로 분리하는 단계;

(e) 단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을, 수증기 분해 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 유닛으로 공급하는 단계; 및

디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 상기 액체 스트림을, 상기 분리 유닛으로부터 방향족 포화 유닛으로 공급하는 단계.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

수소 함유 스트림을 상기 가스 스트림으로부터 분리한 후, 단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을, 수증기 분해 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을 다른 분리 유닛으로 공급하는 단계 및 이에 따라 분리된 스트림을 상기 수증기 분해 유닛 및 상기 탈수소화 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 탈수소화 유닛은 접촉 공정이고, 상기 수증기 분해 유닛은 열분해 공정인 공정.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

방향족 추출 유닛 내에서 상기 탄화수소 공급원료를 전처리하는 단계를 더 포함하고, 방향족 추출 유닛으로부터, 그것의 방향족 풍부 스트림은 상기 고리 열림을 위한 반응 영역으로 공급되는 공정.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 방향족 추출 유닛은 증류 유닛의 형태, 분자체 형태 및 용매 추출 유닛의 형태의 그룹으로부터 선택되는 공정.

청구항 7

제 5 항 또는 제 6 항에 있어서,

스플리터 유닛에서 상기 탄화수소 공급원료를 전처리(pre-treating)하는 단계를 더 포함하고, 스플리터 유닛으로부터 나프타가 끓는 범위의 탄화수소 분획이 직접 상기 수소화분해 유닛으로 공급되고, 그것의 보다 중질의 분획은 상기 고리 열림 반응 영역으로 공급되는 공정.

청구항 8

제 5 항에 있어서,

전수소화분해(pre-hydrocracking) 유닛 내에서 상기 탄화수소 공급원료를 전처리하는 단계를 더 포함하고, 전수소화분해 유닛으로부터 중질 탄화수소 분획은 상기 고리 열림 반응 영역으로 공급되고, 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림은 직접 상기 수소화분해 유닛으로 공급되고, LPG를 포함하는 기체 스트림은, 수증기 분해 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유닛으로 공급되는 공정.

청구항 9

제 5 항에 있어서,

수소화탈알킬화/개질 형태 유닛에서, 상기 탄화수소 공급원료를 전처리하는 단계를 더 포함하고, 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터 BTXE 형태 스트림이 얻어지고, 중질 탄화수소 분획은 상기 고리 열림 반응 영역으로 공급되고, LPG를 포함하는 기체 스트림이 수증기 분해 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유닛으로 공급되는 공정.

청구항 10

제 1 항에 있어서,

상기 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 상기 기체 스트림, 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 기체 스트림 및 전수소화분해 유닛으로부터의 기체 스트림 중 적어도 하나를 상기 수소화분해 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 11

제 3 항에 있어서,

상기 수소화분해 유닛으로부터의 상기 탑저 스트림을 트랜스알킬화 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림, 상기 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림, 및 전수소화분해 유닛 및 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 기체 스트림은 개별 스트림들로 분리하는 단계를 더 포함하고, 각 스트림은 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 각각 포함하고, 각각의 개별 스트림을 상기 수증기 분해 유닛의 특정 노 영역으로 공급하며, 수소 함유 스트림은 하나 이상의 수소 소비 공정 유닛으로 보내어지고,

오직 C3-C4 분획을, 상기 탈수소화 유닛들 중 적어도 하나에 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 13

제 12 항에 있어서,

상기 수소 소비 공정 유닛은 상기 전수소화분해 유닛 및 상기 고리 열림을 위한 반응 영역인 공정.

청구항 14

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

오직 C3-C4 분획을 상기 탈수소화 유닛들 중 적어도 하나에 별도의 C3 및 C4 스트림으로서 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 15

제 12 항 또는 제 13 항에 있어서,

오직 C3-C4 분획을 상기 탈수소화 유닛들 중 적어도 하나에 결합된 C3 + C4 스트림으로서 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 분리 유닛에서 일반적인 공정 조건은 149℃ 내지 288℃의 온도 및 1 MPa 내지 17.3 MPa의 압력인 공정.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

반응 온도는 450-580℃, 또는 470-550℃인 공정.

청구항 18

제 1 항에 있어서,

압력은 0.6-3 MPa 게이지 압력, 또는 1000-2000 kPa 게이지 압력, 또는 1-2 MPa 게이지 압력, 또는 1.2-1.6 MPa 게이지 압력인 공정.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

중량 시간당 공간 속도(WHSV)는 $0.2-6 \text{ h}^{-1}$, 또는 $0.4-2 \text{ h}^{-1}$ 인 공정.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 수증기 분해 유닛에서 일반적인 공정 조건은, 750-900℃의 반응 온도, 50-1000 밀리초의 체류 시간 및 상압(atmospheric)에서 175 kPa 게이지 이하로부터 선택된 압력인 공정.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

단계 (a)의 탄화수소 공급원료는 세일 오일, 원유, 등유, 디젤, 상압 가스 오일(AGO), 가스 응축물, 왁스, 미정제 오염된 나프타(crude contaminated naphtha), 진공 가스 오일(VGO), 진공 잔류물, 상압 잔류물, 나프타 및 전처리 나프타, 경질 순환유/중질 순환유(LCO/HCO), 코커 나프타 및 디젤, FCC 나프타 및 디젤 및 슬러리 오일, 또는 이들의 조합인 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하는 공정에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] EP 1 779 929는 황을 함유하는 탄화수소 공급원료를 자동차의 디젤에서의 용도에 적합한 형태로 전환하기 위한 공정에 관한 것이다.

[0003] US 특허 출원 2012/000819는 높은 부가 가치(high added value)를 갖는 알킬 벤젠을 생성하는 방법 및 이를 위해 사용된 촉매에 관한 것이고, 상기 방법은, 불필요한 핵 수소화(nuclear hydrogenation)를 일으키지 않고 적절한 수소화분해 반응에 의해 최소의 나프텐(naphthene) 고리 열림 반응이 일어나도록 한다.

[0004] US 특허 4,943,366은 접촉 분해(catalytic cracking) 조작으로부터 얻어진 매우 방향족의 분획을 수소화분해함에 의한 고 옥탄(octane) 가솔린의 생성에 관한 것으로, 가스 오일 또는 잔유(resid) 피드는 FCC 유닛에서 분해되고, 분해된 생성물은 분해기 정류탑(cracker fractionator) 및 증류탑에서 분별된다. 이어서 저비점 분획이 제 1 단계의 수소화분해 유닛을 형성하는 수소화처리기(hydrotreater)로 전달된다. 수소화처리된 순환유는 이어서 제 2 단계의 유닛을 형성하는 다른 수소화분해기로 전달되고, 방향족의 포화 및 고리 열림 및 분해가 일어나 수소화분해된 생성물을 형성한다. 분리기 내에서 수소화분해 후, 수소화분해기 유출물은 증류탑에서 분별되어 건조 가스, 가솔린, 중간 증류물 및 탑저 분획을 포함하는 생성물을 형성한다.

[0005] W02007/055488은 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 및 액화 석유 가스(LPG)를 제조하는 방법에 관한 것으로, 다음의 단계를 포함한다: (a) 적어도 하나의 반응 구역 내로 탄화수소 공급원료 혼합물 및 수소를 도입하는 단계; (b) 촉매의 존재 하에 탄화수소 공급원료 혼합물을, 반응 구역 내 (i) 수소화분해를 통해 비방향족 탄화수소 화합물로, 및 (ii) 탈알킬화/트랜스알킬화(dealkylation/transalkylation)를 통해 벤젠, 톨루엔 및 자일렌(BTX)이 풍부한 방향족 탄화수소 화합물로 전환하는 단계; 및 (c) 기액분리 및 증류를 통해 단계 (b)의 반응 생성물로부터 LPG 및 방향족 탄화수소 화합물을 각각 회수하는 단계.

[0006] W099/22577은 저압 수소화분해에 관한 것으로, 상기 공정은 다음의 단계를 포함한다: (a) 액체 피드를 수소 gas와 혼합하는 단계, (b) 상기 혼합물을, 적어도 2층의 충전된 촉매 입자를 갖는 고정층 수소화분해기(hydrocracker) 내에서 수소화분해하여 보다 경질의 분획 및 보다 중질의 분획을 생성하는 단계, (c) 일부의 보다 중질의 분획을, 다음의 단계를 포함하는 소멸 환류(extinction recycle) 공정으로 통과시키는 단계: (1) 환류될 물질을 수소화분해기로 전달하는 단계 및 (2) 유출물의 보다 중질의 분획을 환류하는 단계.

[0007] US 특허 출원 2012/205285는 탄화수소 피드를 수소화처리(hydroprocessing)하는 공정에 관한 것으로, (a) 피드를 (i) 희석제 및 (ii) 수소와 접촉시켜 액체 피드를 생성하는 단계; (b) 액체 피드를 제 1 처리(treatment) 구역에서 제 1 촉매와 접촉시켜 제 1 생성물 유출물을 생성하는 단계; (c) 제 1 생성물 유출물을 제 2 처리 구역에서 제 2 촉매와 접촉시켜 제 2 생성물 유출물을 생성하는 단계; 및 (d) 단계 (a)에서 희석제에서의 용도를 위해 일부의 제 2 생성물 유출물을 환류 생성물 스트림으로서 환류하는 단계를 포함하고, 상기 제 2 처리 구역은 적어도 2 단계를 포함하고, 제 1 촉매는 수소화처리 촉매이고, 제 2 촉매는 고리 열림 촉매이고, 제 1 및 제 2 처리 구역은 액체-완전 반응(liquid-full reaction) 구역이다.

[0008] US 특허 출원 2012/083639는, 안정화된 미정제 벤젠 빼냄(withdrawal)을 사용하여 고가(high-value) 방향족 생성을 최대화하는 공정에 관한 것으로, 상기 공정은, C5- 분획 및 C6 내지 C10 분획을 포함하는 방향족 반응기 유출물을 벤젠 풍부 스트림 및 벤젠이 격감된(depleted) 적어도 하나의 증기 스트림 및 적어도 하나의 액체 스트림으로 분리하는 단계(벤젠이 격감된 하나의 액체 스트림은 벤젠이 격감된 C6- 분획을 포함) 및 적어도 일부분의 C5- 분획을 벤젠 풍부 스트림으로부터 제거하는 단계를 포함한다.

[0009] US 특허 출원 2006/287561은, 탄화수소 혼합물로부터 방향족 탄화수소 혼합물 및 액화 석유 가스(LPG)를 생성하기 위한 공정 및 전자의 공정에서 공급원료로서 사용될 수 있는 탄화수소 공급원료를 생성하기 위한 공정을 통합함에 의해 C2-C4 경질 올레핀 탄화수소의 생성을 증가시키기 위한 공정에 관한 것이다.

[0010] US 특허 출원 2007/062848은, 적어도 2개의 융합(fused) 방향족 고리를 함유하는 하나 이상의 방향족 화합물(화합물은 2개 이하의 C1-4 알킬 라디칼에 의해 치환되거나 비치환됨)을 20 중량% 이상 포함하는 피드를 수소화분해하여 C2-4 알칸의 혼합물을 35 중량% 이상 포함하는 생성물 스트림을 생성하는 공정에 관한 것이다. US 특허

출원 2007/062848에 따르면, 오일 샌드(oil sand)로부터의 비튜멘(bitumen)은 통상적인 증류 유닛으로 공급되고, 증류 유닛으로부터의 나프타 스트림은 나프타 수소화처리기 유닛으로 공급된다. 탑상(overhead) 가스 스트림은 경질 가스(light gas)/경질 파라핀 스트림이고, 탄화수소 분해기로 공급된다. 증류 유닛으로부터의 디젤 스트림은 디젤 수소화처리기 유닛으로 공급되고, 증류 유닛으로부터의 가스 오일 스트림은 진공 증류 유닛으로 공급되고, 진공 증류 유닛으로부터의 진공 가스 오일 스트림은 가스 오일 수소화처리기로 공급된다. 가스 오일 수소화처리기로부터의 경질 가스 스트림은 탄화수소 분해기로 공급된다. 진공 가스 오일 수소화처리기로부터의 수소화처리된 진공 가스 오일은 접촉 분해기(catalytic cracker) 유닛으로 공급된다. 진공 증류 유닛으로부터의 탑저 스트림은 진공 (중질) 잔류물이고, 나프타 수소화처리기 유닛으로 보내지는 나프타 스트림과 같은 다수의 스트림을 생성하는 딜레이드 코커로 보내어지고, 디젤 스트림은 디젤 수소화처리기 유닛으로 보내어져 수소화처리된 디젤을 생성하고, 가스 오일 스트림은 진공 가스 오일 수소화처리기로 공급되어 접촉 분해기 유닛으로 공급되는 수소화처리된 가스 오일 스트림을 생성한다.

US 특허 4,137,147은 약 360℃보다 낮은 증류점(distillation point)을 가지고 분자당 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 노르말(normal) 및 이소-파라핀을 적어도 함유하는 충전물(charge)로부터 에틸렌 및 프로필렌을 제조하는 공정에 관한 것이며, 상기 충전물은 수소화분해(hydrogenolysis) 구역에서 촉매의 존재 하에 수소화분해 반응이 행해지고, (b) 수소화분해 반응으로부터의 유출물은 분리 구역으로 공급되고 (i) 탑정(top)으로부터, 메탄 및 가능하게는 수소, (ii) 분자당 2개 및 3개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소로 필수적으로 이루어지는 분획, 및 (iii) 탑저(bottom)로부터, 분자당 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소로 필수적으로 이루어지는 분획이 배출되며, (c) 오직 분자당 2개 및 3개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소로 필수적으로 이루어지는 상기 분획만이, 수증기의 존재 하에, 수증기-분해(steam-cracking) 구역으로 공급되어, 분자당 2개 및 3개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소의 적어도 일 부분이, 모노올레핀 탄화수소로 변형되고; 상기 분리 구역의 탑저로부터 얻어진, 분자당 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소로 필수적으로 이루어지는 분획은, 촉매의 존재 하에 처리되는 제 2 수소화분해 구역으로 공급되고, 상기 제 2 수소화분해 구역으로부터의 유출물은 제 2 분리 구역으로 공급되어, 한편으로는, 제 2 수소화분해 구역으로 적어도 부분적으로 환류된, 분자 당 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 탄화수소를, 다른 한편으로는, 수소, 메탄 및 분자당 2개 및 3개의 탄소 원자를 갖는 포화 탄화수소의 혼합물로 필수적으로 이루어지는 분획을 배출하며; 수소 스트림 및 메탄 스트림은 상기 혼합물로부터 분리되고, 2개 및 3개의 탄소 원자를 가지는 탄화수소의 혼합물을, 제 1 수소화분해 구역에 이은 분리 구역으로부터 회수된 분자 당 2개 및 3개의 탄소원자를 갖는 탄화수소로 필수적으로 이루어지는 분획과 함께 증기-분해 구역으로 공급된다. 이에 따라 상기 수증기-분해 구역의 유출구에서, 메탄 및 수소의 스트림 및 분자 당 2개 및 3개의 탄소 원자를 갖는 파라핀 탄화수소의 스트림에 추가하여, 분자당 2개 및 3개의 탄소 원자를 갖는 올레핀 및 분자당 적어도 4개의 탄소 원자를 갖는 생성물이 얻어진다.

EP 0 219 195는 탄화수소 화합물로 이루어진 공급 원료를 저 끓는점, 고 옥탄 탄화수소로 전환시키는 방법에 관한 것으로서, 상기 공급 원료를 수소 존재 하에 촉매상에서 접촉시켜 융합된 2-고리 하이드로방향족(fused two-ring hydroaromatic) 탄화수소 화합물을 선택적으로 수소화하고 수소화분해하여 저 분자량, 고 옥탄 생성물을 생성한다.

WO2012/071137은 가스 분해기 공급 원료를 제조하는 방법에 관한 것으로, 4 내지 12개의 탄소 원자를 포함하는 하나 이상의 파라핀을 함유하는 공급원료를 상승된 온도 및 상승된 압력에서 수소의 존재 하에 촉매와 접촉시키는 단계; 그리고 에탄 및/또는 프로판을 포함하는 수소화분해 가스 분해기 공급 원료를 얻기 위해 공급 원료 중의 4 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 파라핀의 총 중량을 기준으로 4 내지 12 개의 탄소 원자를 포함하는 적어도 40 중량 %의 파라핀을 에탄 및/또는 프로판으로 전환시키는 단계를 포함한다.

US 특허 6,187,984는 촉매의 존재 하에 n-부탄으로부터 부텐으로의 전환에 적합한 반응 조건하에 n-부탄을 함유하는 공급 원료를 접촉시키는 단계를 포함하는, n-부탄을 부텐으로 탈수소화시키는 방법에 관한 것이다.

US 특허 출원 2003/232720은 탈수소화된 탄화수소를 제공하기 위해 탈수소화 가능한 탄화수소를 탈수소 촉매 복합체와 접촉시키는 단계를 포함하는 탈수소화 가능한 탄화수소의 탈수소화 방법에 관한 것이다.

[0011] 통상적으로, 원유는 증류를 통해, 나프타, 가스 오일 및 잔류물(resiuda)과 같은 다수의 컷(cut)들로 처리된다. 이들 컷들 각각은, 가솔린, 디젤 및 등유와 같은 수송(trasportation) 연료를 생성하기 위해 또는 일부 석유화학제품 및 다른 처리 유닛으로의 피드로서와 같은 많은 잠재적인 용도를 가진다.

[0012] 나프타 및 일부 가스 오일과 같은 경질 원유 컷들은, 탄화수소 피드 스트림이 증발하고 이어서 짧은 체류 시간(residence time)(<1 초) 노(반응기)관에서 매우 높은 온도(750℃ 내지 900℃)로 노출된 수증기와 회석되는, 수

증기 분해(steam cracking)와 같은 공정을 통해 경질 올레핀 및 단일 고리 방향족 화합물을 생성하기 위해 사용될 수 있다. 이러한 공정에서, 피드 내 탄화수소 분자들은, 피드 분자들과 비교할 때 (평균적으로) 보다 짧은 분자 및 보다 낮은 탄소에 대한 수소의 비를 갖는 분자(예를 들면 올레핀)으로 변형된다. 또한 이 공정은 유용한 부산물로서의 수소 및 메탄 및 C9+ 방향족 및 축합 방향족 종(species)(가장자리를 공유하는 2개 이상의 방향족 고리를 함유)과 같은 상당한 양의 보다 저가(lower value)의 공생성물(co-product)를 생성한다.

[0013] 전형적으로, 잔류물과 같은, 보다 중질의(또는 보다 높은 끓는점) 방향족 종들은 정유 공장에서 추가로 처리되어, 원유로부터 보다 경질의(증류가능한) 생성물의 수율을 최대화한다. 이 처리는 수소화분해(수소화분해기 피드는, 피드 분자의 일부 분획이 수소의 동시 첨가와 함께 보다 짧은 탄화수소 분자로 깨지게 되는 조건 하에서, 적절한 촉매에 노출시킨다)와 같은 공정에 의해 수행될 수 있다. 중질의 정제 스트림 수소화분해는 전형적으로 높은 압력 및 온도에서 수행되고, 이에 따라 높은 자본비용(capital cost)을 가진다.

[0014] 보다 중질의 원유 컷은 상대적으로 치환된 방향족 종들, 특히 치환된 축합 방향족 종들(가장자리를 공유하는 2개 이상의 방향족 고리를 함유)이 풍부하고, 수증기 분해 조건 하에서, 이들 물질들은 상당한 양의 중질 부산물, 예를 들면 C9+ 방향족 및 축합 방향족을 얻는다. 이에 따라, 원유 증류 및 수증기 분해의 통상적인 조합의 결과는, 보다 중질의 컷으로부터의 가치있는 생성물의 분해 수율이, 대안적인 정제 연료 값과 비교하여, 충분히 높을 것으로 생각되지 않기 때문에, 상당한 분획의 원유는 바람직하게는 수증기 분해기를 통해 처리되지 않는다는 것이다.

[0015] 상기 논의된 기술의 또 다른 양태는 오직 경질순환유 컷(light cycle oil cut)(예를 들면 나프타)이 수증기 분해를 통해 처리되더라도 상당한 분획의 공급스트림이 C9+ 방향족 및 축합(condensed) 방향족과 같은 저가(low value)의 중질 부산물로 전환된다. 전형적인 나프타 및 가스 오일과 함께, 이들 중질 부산물은 2 내지 25%의 총 생성물 수율로 구성될 수도 있다(표 VI, 295쪽 Pyrolysis: Theory and Industrial Practice by Lyle F. Albright et al, Academic Press, 1983). 이것은 통상적인 수증기 분해기의 규모에서 보다 저가(lower value)의 물질 내 값비싼 나프타 및/또는 가스 오일의 상당한 재정적인 하향(downgrade)을 나타내고 있는 한편, 이들 중질 부산물의 수율은 전형적으로 이들 물질을 (예를 들면 수소화분해에 의해) 상당한 양의 보다 고가의 화학물질을 생성할 수도 있는 스트림으로 업그레이드(up-grade)하도록 요구되는 자본 투자를 정당화하지 못한다. 이는 부분적으로 수소화분해 플랜트가 높은 자본 비용을 가지고, 대부분의 석유화학 공정에, 이들 유닛의 자본 비용이 전형적으로 0.6 또는 0.7의 파워(power)로 올려진 처리량(throughput)으로 조정(scale)되기 때문이다. 결과적으로 소규모 수소화분해 유닛의 자본 비용은 보통 너무 높아 수증기 분해기 중질 부산물을 처리하기 위한 투자를 정당화할 수 없는 것으로 여겨진다.

[0016] 잔류물과 같은 중질의 정제 스트림의 통상적인 수소화분해의 다른 양태는, 이것이 전형적으로, 원하는 전체의 전환을 달성하기 위해 선택된 절충(compromise) 조건 하에서 수행된다. 상기 피드 스트림이 다양한 분해의 용이함을 갖는 종들의 혼합물을 함유하기 때문에, 이것은 상대적으로 용이하게 수소화분해된 종들의 수소화분해에 의해 형성된 증류가능한 생성물의 일부 분획이 수소화분해가 보다 어려운 종들을 수소화분해할 필요가 있는 조건 하에서 추가로 전환되게 한다. 이것은 수소 소비 및 공정과 관련된 열 관리의 어려움을 증가시키고, 또한, 보다 가치있는(valuable) 종들의 회생으로 메탄과 같은 경질 분자의 수율을 증가시킨다.

[0017] 보다 경질의 증류물 컷의 수증기 분해 및 원유 증류의 이러한 조합의 결과는, 수증기 분해 노(furnace)가 ~350 °C보다 큰 끓는점을 갖는 상당한 양의 물질을 함유하는 컷의 처리를 위해 전형적으로 적합하지 않다는 것으로, 이는 열분해를 촉진하기 위해 요구되는 고온에, 혼합된 탄화수소 및 수증기 스트림을 노출하기 전에 이들 컷의 완전한 증발을 확실하게 하기 어렵기 때문이다. 만일 액체 탄화수소의 방울(droplet)이 분해관(cracking tube)의 뜨거운 영역에 존재한다면 코크(coke)는 빠르게 노 표면에 침적하고, 이것은 열전달을 저감하고, 압력 강하를 증가시키며, 궁극적으로 디코킹(decoking)을 위해 관의 섯다운(shut-down)을 필요로 하는 분해관의 조작을 축소시킨다. 이러한 어려움 때문에, 최초의(original) 원유의 상당한 비율이 수증기 분해기를 통해 경질 올레핀 및 방향족 종들로 처리될 수 없다.

[0018] US2009/173665는 다핵(polynuclear) 방향족을 포함하는 탄화수소 공급원료의 모노 방향족 함량을 증가시키는 공정 및 촉매에 관한 것으로, 모노방향족의 증가는 가솔린/디젤 수율의 증가와 함께 달성될 수 있고, 원치않는 화합물들이 저감되는 반면 상당한 양의 다핵 방향족을 포함하는 탄화수소를 업그레이드하기 위한 루트를 제공한다.

[0019] W02009/008878에 개시된 UOP의 LCO-X 공정 또는 LCO 유니크래킹(unicracking)은 부분 전환 수소화분해를 사용하여, 고품질 가솔린 및 디젤 원료(stock)를 단일의 관류식(once-through) 흐름 스킴(scheme)으로 생성한다. 공

급 원료는 전처리(pre-treatment) 촉매 상에서 처리되고, 이어서 동일한 단계에서 수소화분해된다. 생성물은 이어서 액체 환류에 대한 필요 없이 분리된다. LCO 유니크래킹 공정은, 압력 요구가 높은 가혹도의 수소화처리보다는 다소 높지만 통상적인 부분 전환 및 완전 전환 수소화분해 유닛 디자인보다는 상당히 낮은 것을 의미하는 보다 낮은 압력 조작을 위해 디자인될 수 있다. 업그레이드된 중간 증류 생성물은 적절한 초저유황디젤(ULSD) 블렌딩 성분을 만든다. LCO-X의 저압 수소화분해기부터의 나프타 생성물은 초저유황 및 고 옥탄을 갖고 초저유황 가솔린(ULSG) 풀(pool) 내로 직접 블렌드될 수 있다.

[0020] US 7,513,988은 2개 이상의 융합 방향족 고리를 포함하는 화합물을 처리하여 적어도 하나의 고리를 포화시키고 이어서 생성된 포화 고리를 화합물의 방향족 부분으로부터 절단하여 C2-C4 알칸 스트림 및 방향족 스트림을 생성하는 공정에 관한 것이다. 이러한 공정은, 분해기로부터의 수소가 2개 이상의 방향족 고리를 포함하는 화합물을 포화시키고 절단하는 데 사용되도록 그리고 C2-C4 알칸 스트림이 탄화수소 분해기로 공급될 수 있도록 탄화수소(예를 들면 에틸렌) (수증기) 분해기와 통합될 수도 있고, 또는 탄화수소 분해기(예를 들면 수증기 분해기) 및 에틸 벤젠 유닛과 통합될 수도 있으며, 이는 프로세싱 오일 샌드, 타르 샌드, 셰일 오일 또는 높은 함량의 융합 고리 방향족 화합물을 갖는 임의의 오일로부터 중질 잔류물을 처리하여 석유화학 생성물을 위해 적합한 스트림을 생성하는 것이다.

[0021] US 2005/101814는 수증기 분해 유닛으로의 공급원료의 파라핀 함량을 증가시키는 공정에 관한 것으로, C5를 포함하는 공급스트림을, C9 노르말 파라핀을 통해 C5를 포함하는 C9를 통해 고리 열림(ring opening) 반응기로 전달하는 단계 - 상기 고리 열림 반응기는 방향족 탄화수소를 나프텐으로 전환시키기 위한 조건에서 조작되는 촉매 및 나프텐을 파라핀으로 전환시키기 위한 조건에서 조작되는 촉매를 포함하고 제 2 공급스트림을 생성함; 및 적어도 일부의 제 2 공급스트림을 수증기 분해 유닛으로 전달하는 단계를 포함한다.

[0022] US 7,067,448은, 사이클릭 알칸, 알켄, 사이클릭 알켄 및/또는 방향족 화합물을 함유하는 열 또는 접촉 전환 플랜트로부터의 분획 및 미네랄 오일 분획으로부터 n-알칸의 제조를 위한 공정에 관한 것이다. 보다 구체적으로 상기 공정은 방향족 화합물이 풍부한 미네랄 오일 분획을 처리하는 공정을 나타내고, 방향족 화합물의 수소화 후에 얻어진 사이클릭 알칸은, 가능한 충전된 탄소보다 적은 사슬 길이의 n-알칸으로 전환된다.

[0023] 상기 논의된 LCO-공정은 LCO의 나프타로의 완전 전환 수소화분해에 관한 것이고, LCO는 모노-방향족 및 디-방향족 함유 스트림이다. 완전 전환 수소화분해의 결과는 매우 나프텐이고 저옥탄 나프타가 얻어지고 생성물 블렌딩을 위해 요구되는 옥탄을 생성하기 위해 개질되어야만 하는 것이다.

[0024] W02006/122275는, 중질 탄화수소 원유 공급원료를, 덜 조밀하거나(dense) 또는 보다 경질이며 최초의 중질 탄화수소 원유 공급 원료보다 더 적은 황을 함유하는 오일로 업그레이드하고 올레핀 및 방향족과 같은 부가 가치 물질을 만들기 위한 공정에 관한 것으로, 상기 공정은 그 중에서, 일부의 중질 탄화수소 원유를 오일 용해가능한(soluble) 촉매와 결합하여 반응 혼합물을 형성하는 단계, 전처리된 공급원료를 상대적으로 낮은 수소 압력 하에서 반응시켜 생성물 스트림을 형성하는 단계 - 제 1 부분의 생성물 스트림은 경질 오일을 포함하고, 제 2 부분의 생성물 스트림은 중질 원유 잔류물을 포함하고, 제 3 부분의 생성물 스트림은 경질 탄화수소 가스를 포함함-, 및 일부의 경질 탄화수소 가스 스트림을 분해 유닛 내에 주입하여 수소 및 적어도 하나의 올레핀을 함유하는 스트림을 생성하는 단계를 포함한다.

[0025] W02011005476은, 접촉 수소화처리 전처리 공정(catalytic hydrotreating pre-treatment process)을 사용하는, 특히 이어지는 코크 정제의 효율을 개선하기 위해 연속하여 수소화탈금속화(hydrodemetallization, HDM) 및 수소화탈황(HDS)을 사용하는, 원유를 포함하는 중질 오일, 진공 잔류물, 타르 샌드, 비류텐 및 진공 가스 오일의 처리를 위한 방법에 관한 것이다.

[0026] US2008/194900은 방향족 함유 나프타 스트림을 수증기 분해하기 위한 올레핀 공정에 관한 것으로, 수증기 분해 노 유출물로부터 올레핀 및 열분해 가솔린 스트림을 회수하는 단계, 열분해 가솔린 스트림을 수소화하고, C6-C8 스트림을 회수하는 단계, 방향족 함유 나프타 스트림을 수소화처리하여 나프타 피드를 얻는 단계, 보통의 방향족 추출 유닛에서 나프타 피드 스트림과 함께 C6-C8 스트림을 탈방향족하여 라피네이트(raffinate) 스트림을 얻는 단계; 및 라피네이트 스트림을 수증기 분해 노에 공급하는 단계를 포함한다.

[0027] W02008/092232는, 석유, 천연 가스 응축물, 또는 석유화학 공급 원료, 예를 들면 전체 범위의 나프타 공급 원료와 같은, 공급 원료로부터 화학 성분의 추출을 위한 공정에 관한 것으로 다음 단계를 포함한다: 모든 범위의 나프타 공급원료를 탈황 공정하는 단계, 탈황된 모든 범위의 나프타 공급원료로부터 C6 내지 C11 탄화수소 분획을 분리하는 단계, 방향족 추출 유닛에서 C6 내지 C11 탄화수소 분획으로부터 방향족 분획, 방향족 전구체 분획 및

라피네이트 분획을 회수하는 단계, 방향족 전구체 분획 내 방향족 전구체를 방향족으로 전환하는 단계, 및 방향족 추출 유닛 내의 단계로부터 방향족을 회수하는 단계.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0028] 본 발명의 목적은 중질 탄화수소 공급원료를 방향족(BTXE) 및 LPG로 업그레이드하는 방법을 제공하는 것이다.
- [0029] 본 발명의 또 다른 목적은, 높은 수율의 방향족이 얻어질 수 있는, 중질 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀 및 방향족을 생성하는 공정을 제공하는 것이다.
- [0030] 본 발명의 또 다른 목적은, 높은 탄소 효율 및 수소 통합으로, 원유 공급 원료를 석유화학제품으로 업그레이드하기 위한 공정을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

- [0031] 본 발명은 이에 따라 정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하는 공정에 관한 것으로, 다음의 단계를 포함한다:
- [0032] (a) 탄화수소 공급원료를 고리 열림 반응 영역에 공급하는 단계;
- [0033] (b) (a)로부터의 유출물을, 저비점의 탄화수소를 포함하는 기체 스트림, 나프타 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림 및 디젤 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림을 생성하기 위한 분리 유닛으로 공급하는 단계;
- [0034] (c) 나프타 끓는점 범위의 탄화수소를 포함하는 상기 액체 스트림을 수소화분해 유닛으로 공급하는 단계;
- [0035] (d) 단계 (c)의 상기 수소화분해 유닛의 반응 생성물을, 저비점 탄화수소를 포함하는 탑상 가스 스트림 및 탑저 스트림을 포함하는 BTX(벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물)로 분리하는 단계,
- [0036] (e) 단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을, 바람직하게는 수소 함유 스트림을 상기 가스 스트림으로부터 분리 후, 수증기 분해 유닛 및 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛으로부터 선택된 적어도 하나의 유닛으로 공급하는 단계.
- [0037] 본 발명자들은, 고리 열림 공정을 수소화분해 유닛과 결합함에 의해, 즉 소위 가솔린 수소화분해 유닛/피드 수소화분해 유닛("GHC/FHC")에 의해, 전체의(overall) 공정은 더 이상 LPG 및 BTXE에 더하여 연료를 생성하지 않고 오직 LPG 및 BTXE만을 생성한다. 후자는 또한 BTXE의 모든 공비물(co-boiler)이 분해될 때, 정제 스트림으로서 직접 얻어질 수도 있다. LPG는 수증기 분해 및/또는 PDH/BDH에서 사용될 수 있다. 필요하다면, 수소화탈황(HDS), 수소화탈니트로화(HDN)이 촉매/공정 요구에 따라 적용될 수 있다. 용어 "수소화분해"는 일반적으로 허용되는 의미로 본 명세서에서 사용되고 이에 따라 상응하는 수소의 분압의 존재에 의해 지원된(assisted) 접촉 분해 공정으로서 정의될 수도 있다; 예를 들면 Alfke et al. (2007) 참조. 이 공정의 생성물은 포화 탄화수소이고, 온도, 압력 및 공간 속도와 같은 반응 조건 및 촉매 활성, BTX를 포함하는 방향족 탄화수소에 의존한다.
- [0038] 본 명세서에서 사용된 용어 "LPG"는 용어 "액화 석유 가스(liquefied petroleum gas)"를 위한 잘 정립된 두문자어를 나타낸다. LPG는 일반적으로 C3-C4 탄화수소의 블렌드, 즉 C3 및 C4 탄화수소의 혼합물로 이루어진다.
- [0039] 본 발명의 공정에서 생성된 석유화학 생성물 중 하나는 BTX이다. 본 명세서에서 사용된 용어 "BTX"는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물에 관한 것이다. 바람직하게는, 본 발명의 공정에서 생성된 생성물은 에틸 벤젠과 같은 추가의 유용한 방향족 탄화수소를 포함한다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸 벤젠의 혼합물("BTXE")을 생성하기 위한 공정을 제공한다. 생성된 생성물은 상이한 방향족 탄화수소들의 물리적 혼합물일 수도 있고 또는 예를 들면 증류에 의해 직접 추가의 분리가 행해져, 상이한 정제된 생성물 스트림들을 제공할 수도 있다. 상기 정제된 생성물 스트림은 벤젠 생성물 스트림, 톨루엔 생성물 스트림, 자일렌 생성물 스트림 및/또는 에틸 벤젠 생성물 스트림을 포함할 수도 있다. 용어 "나프텐(naphthenic) 탄화수소" 또는 "나프텐(naphthenes)" 또는 "시클로알칸"은 본 명세서에서, 그 정립된 의미를 가지면서 사용되고, 이에 따라 이들 분자의 화학 구조에 있어서 하나 이상 고리의 탄소 원자를 갖는 알칸들의 형태에 관한 것이다.

- [0040] 고리 열림 공정으로부터의 액체 유출물 또는 심지어 완전한 반응기 유출물은, 바람직하게는 다중 고리 성분을 함유하는 보다 중질의 환류 스트림으로부터 오직 분리한 후, 수소화분해 유닛("GHC/FHC")으로 공급된다. 이것은 고리 열림 공정을 매우 단순화하고, 요구되는 분리 유닛에서의 과잉을 저감한다. 또 다른 구현예에서 액체 유출물은 수소화분해 유닛으로 들어가기 전에 증발되는 것을 주목한다. 이에 따라 수소화분해 유닛으로의 피드는 액상, 증기상 또는 혼합된 증기-액상일 수 있다. 수소 루프는, 수소의 주입점 및 다중 첨가(multiple addition)와 함께, 두 유닛 모두, 즉 고리 열림 반응 영역 및 수소화분해 유닛("GHC/FHC")의 주위에 적용될 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 오직 나프타 스트림 또는 이들의 일부만이 FHC/GHC 반응 영역으로 보내어지고, 아마도 모든 보다 중질의 물질이 환류되어 추가로 전환되고, 이에 따라 플로우차트(flowchart)를 단순하게 한다.
- [0041] 본 공정은 단계 (c)의 상기 수소화분해 유닛의 반응 생성물을, 저비점 탄화수소를 포함하는 탑상 가스 스트림 및 탑저 스트림을 포함하는 BTX로 분리하는 단계를 더 포함한다. 수소 함유 기체 스트림은 저비점 탄화수소를 포함하는 탑상 가스 스트림으로부터 분리될 수도 있다.
- [0042] 본 공정은 바람직하게는 단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을 다른 분리 유닛으로 공급하는 단계 및 이에 따라 분리된 스트림을 상기 수증기 분해 유닛 및 상기 탈수소화 유닛(들)으로 공급하는 단계를 더 포함한다.
- [0043] 본 발명에 따르면, 탈수소화 공정은 접촉 공정(catalytic process)이고 수증기 분해 공정은 열분해 공정이다.
- [0044] 바람직한 구현예에 따르면, 상기 공정은 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 스트림 및 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을, 바람직하게는 수소 함유 스트림을 가스 스트림으로부터 분리한 후, 수증기 분해 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함한다.
- [0045] 고리 열림을 추가함에 의해, 보다 중질의 피드를 처리하는 것이 가능하고 직접 FHC/GHC 유닛으로 보내는 것이 가능할 것이다. 또한, 고리 열림 공정 앞에 분리 유닛의 추가는 FHC/GHC 유닛이 나프타 범위에서 끓는 피드 스트림 내 임의의 나프텐을 방향족/BTX로 전환하도록 한다. 이 방식은 고리 열림과 비교할 때, 보다 높은 BTX 수율이 얻어질 수 있고, 단지 그렇지 않으면 이들 나프텐이 고리 열림 공정에서 분해되어 BTX보다는 LPG를 생성할 것이기 때문이다.
- [0046] 바람직한 구현예에 따르면, 본 공정은 스플리터(splitter) 유닛에서 탄화수소 공급원료를 전처리(pre-treating)하는 단계를 더 포함하고, 스플리터 유닛으로부터 나프타가 끓는 범위의 탄화수소가 직접 수소화분해 유닛으로 공급되고, 그것의 보다 중질의 분획은 고리 열림 반응 영역으로 공급된다.
- [0047] 본 공정은 바람직하게는 방향족 추출 유닛 내에서 탄화수소 공급원료를 전처리하는 단계를 더 포함하고, 방향족 추출 유닛으로부터, 그것의 방향족 풍부 스트림은 고리 열림을 위한 반응 영역으로 공급되며, 방향족 추출 유닛은 증류 유닛의 형태, 분자체 형태 및 용매 추출 유닛의 형태의 그룹으로부터 선택된다.
- [0048] 상기 언급된 스플리터에 추가하여, BTX를 향한 수율은 수소화분해 기술을 사용하여 피드를 "전분해(pre-cracking)"에 의해 더 향상될 수 있다. 이러한 바람직한 공정은, 최대의 BTX를 생성하기 위한 FHC/GHC 영역 내에서 처리될 수 있는 피드 물질의 형태에 기초하여, 매우 나프텐이고(naphthenic) 방향족인 나프타 범위의 물질을 생성할 수 있고, 이는 고리 열림 공정 내로 직접 공급하는 것과 비교할 때 다시 훨씬 더 많은 나프텐이 BTX로 전환되기 때문이다.
- [0049] 3개의 반응 영역을 위한 수소 루프는 순도, 캐스케이드, 압력 수준에 관하여 최적화될 수 있다. 고리 열림 반응기의 유출구에서 중질의 전환되지 않은 물질은 고리 열림 공정 또는 제 1 수소화분해 단계로 환류될 수 있다.
- [0050] 이에 따라, 본 공정은 바람직하게는 전수소화분해(pre-hydrocracking) 유닛 내에서 탄화수소 공급원료를 전처리하는 단계를 더 포함하고, 전수소화분해 유닛으로부터 LPG를 포함하는 기체 스트림은, 수증기 분해 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나 이상의 유닛으로 공급되고, 그것의 보다 중질의 탄화수소 분획은 고리 열림 반응 영역으로 공급되며, 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림은 직접 수소화분해 유닛으로 공급된다.
- [0051] 본 발명자는 또 다른 구현예에서, 제 1 전수소화분해 단계가 수소화탈알킬화/개질 공정에 의해 대체될 수 있고 고순도의 BTXE 스트림을 생성하는 것을 밝혀냈다. 결과적으로, 전수소화분해 단계의 구현예와 비교하여 훨씬 더 많은 BTX를 생성할 수 있고, 이는 개질 형태의 제 1 반응기에서 '활성인(active)' 추가의 방향족 생성 때문이고, 이는 나프텐이 방향족화될 뿐만 아니라 일부 추가적인 고리 형성이 일어나야만 하는 것을 의미한다.

- [0052] 이에 따라, 본 공정은 바람직하게는, 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛에서, 탄화수소 공급원료를 전처리하는 단계를 더 포함하고, 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터 BTXE 스트림이 얻어지고, LPG를 포함하는 기체 스트림이 수증기 분해 유닛, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛으로부터 선택된 하나 이상의 유닛으로 공급되고, 그것의 보다 중질의 탄화수소 분획은 고리 열림 반응 영역으로 공급된다.
- [0053] 본 공정은 바람직하게는 탑저 스트림, 예를 들면 수소화분해 유닛의 BTX 풍부 스트림을 트랜스알킬화 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함한다.
- [0054] 추가로, 본 공정은 바람직하게는, 분리 유닛으로부터의 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림을, 방향족 포화 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함한다.
- [0055] 본 공정은 바람직하게는 분리 유닛으로부터의 기체 스트림, 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 기체 스트림 및 전수소화분해 유닛으로부터의 기체 스트림 중 적어도 하나를 수소화분해 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함한다. 또 다른 구현예에 따르면, 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 스트림 및 전수소화분해 유닛으로부터의 스트림 중 적어도 하나가 고리 열림을 위한 반응 영역으로 보내어진다. 이러한 스트림은 기체 스트림일 수 있다.
- [0056] 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 스트림, 분리 유닛으로부터의 기체 스트림 및 아마도 전수소화분해 유닛 및 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 기체 스트림은 개별 스트림들로 분리될 수 있고, 각각의 스트림은 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 각각 주로 포함하고, 각각의 개별 스트림을 수증기 분해기 유닛의 특정 노 영역으로 공급하며, 수소 함유 스트림은 하나 이상의 수소 소비 공정 유닛, 예를 들면 수소화분해 유닛 및 고리 열림을 위한 반응 영역으로 보내어진다.
- [0057] 바람직한 구현예에 따르면, 수증기 분해기 유닛으로 보내어진, 기체 스트림은 부분적으로 탈수소화 유닛으로 보내어지고, 오직 C3-C4 분획을 특히 별도의 C3 및 C4 스트림으로서, 보다 바람직하게는 결합된 C3 + C4 스트림으로서 탈수소화 유닛으로 보내는 것이 바람직하다.
- [0058] 이에 따라 본 방법은, 혼합된 생성물 스트림을 생성하기 위해, 수증기 분해기 유닛과, 부탄 탈수소화 유닛, 프로판 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛 또는 이들 유닛의 조합의 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 유닛의 조합을 포함한다. 이 유닛의 조합은 고 수율의 원하는 생성물, 즉 올레핀 및 방향족 석유화학 제품을 제공하고, LPG로 전환된 원유의 부분은 상당히 증가된다.
- [0059] 바람직한 구현예에 따르면, 기체 스트림, 예를 들면 단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림은 하나 이상의 스트림으로 분리되고, 수소를 포함하는 스트림은 바람직하게는 수소화분해 목적을 위한 수소원으로서 사용되고, 메탄을 포함하는 스트림은 바람직하게는 연료원으로서 사용되고, 에탄을 포함하는 스트림은 바람직하게는 수증기 분해 유닛을 위한 피드로서 사용되고, 프로판을 포함하는 스트림은 바람직하게는 프로판 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되고, 부탄을 포함하는 스트림은 바람직하게는 부탄 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C1-마이너스를 포함하는 스트림은 바람직하게는 연료원으로서 및/또는 수소원으로서 사용되고, C3-마이너스를 포함하는 스트림은 바람직하게는 프로판 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되지만 다른 구현예에 따르면 또한 수증기 분해 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C2-C3을 포함하는 스트림은 바람직하게는 프로판 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되지만, 다른 구현예에 따르면, 또한 수증기 분해 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C1-C3을 포함하는 스트림은 바람직하게는 프로판 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되지만, 다른 구현예에 따르면, 또한 수증기 분해 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C1-C4 부탄을 포함하는 스트림은 바람직하게는 부탄 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C2-C4 부탄을 포함하는 스트림은 바람직하게는 부탄 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C2-마이너스를 포함하는 스트림은 바람직하게는 수증기 분해 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C3-C4를 포함하는 스트림은 바람직하게는 프로판 또는 부탄 탈수소화 유닛을 위한, 또는 결합된 프로판 및 부탄 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용되고, C4-마이너스를 포함하는 스트림은 바람직하게는 부탄 탈수소화 유닛을 위한 피드로서 사용된다.
- [0060] 본 공정은 수증기 분해 유닛, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판-부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 유닛의 반응 생성물로부터 수소를 회수하는 단계, 및 이에 따라 회수된 수소를 수소화분해 유닛 및 고리 열림을 위한 반응 영역으로 공급하는 단계를 더 포함하고, 특히 탈수소화 유닛으로부터 수소를 회수하는 단계 및 이에 따라 회수된 수소를 임의의 수소 소비 유닛, 예를 들면 수소화분해 유닛 및 고리 열림을 위한 반응 영역으로 공급하는 단계를 더 포함한다.

- [0061] 고리 열림을 위한 반응 영역에서 일반적인(prevailing) 공정 조건은, 방향족 수소화 촉매 상에 1000kg의 공급원료 당 50 내지 300kg의 수소와 함께, 바람직하게는 100℃ 내지 500℃의 온도 및 2 내지 10MPa의 압력을 포함하고, 생성된 스트림은, 고리 절단 촉매 상에 1000kg의 생성된 스트림 당 50 내지 200kg의 수소와 함께, 200℃ 내지 600℃의 온도 및 1 내지 12MPa의 압력에서 고리 절단 유닛으로 전달된다.
- [0062] 용어 "(방향족) 고리 열림 유닛"은, 등유 및 가스오일 끓는점 범위에서 끓는점을 갖는 방향족 탄화수소가 상대적으로 풍부한 피드를 전환하여, LPG 및 공정 조건에 따라 경질 증류물(ARO-유도 가솔린)을 생성하기에 적합한 수소화분해 공정을 수행하기 위한 정제 유닛을 나타낸다. 이러한 방향족 고리 열림 공정(ARO 공정)은 예를 들면 US7,513,988에 설명된다. 따라서, ARO 공정은, 방향족 수소화 촉매의 존재 하에서 (탄화수소 공급원료에 관하여) 10-30 wt%의 수소와 함께, 2-10 MPa의 압력, 300-500℃의 온도에서 방향족 고리 포화(saturation) 및 고리 절단(ring cleavage) 촉매의 존재 하에서 (탄화수소 공급원료에 관하여) 5-20 wt%의 수소와 함께, 1-12 MPa의 압력, 200-600℃의 온도에서 고리 절단을 포함할 수도 있고, 상기 방향족 고리 포화 및 고리 절단은 하나의 반응기 또는 2개의 연속 반응기에서 수행될 수도 있다. 방향족 수소화 촉매는, 내화 지지체(refractory support), 전형적으로 알루미늄 상에 Ni, W 및 Mo의 혼합물을 포함하는 촉매와 같은 통상적인 수소화/수소화처리촉매일 수도 있다. 고리 절단 촉매는 금속 성분 및 지지체를 포함하고, 바람직하게는, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W 및 V로 이루어지는 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 금속이다. 방향족 고리 포화 조건 하에서 체류 시간을 적합하게 함에 의해, 상기 공정은 완전한 포화 및 이어지는 모든 고리의 절단을 향하여(방향족 고리의 포화 조건 하에서 상대적으로 긴 체류 시간), 또는 하나의 방향족 고리를 불포화 되도록 유지하고 하나를 제외한 모든 고리의 이어지는 절단을 향하여(방향족 고리 포화 조건 하에서 상대적으로 짧은 체류 시간) 나아갈 수 있다. 후자의 경우, ARO 공정은 하나의 방향족 고리를 가지는 탄화수소 화합물이 상대적으로 풍부한, 경질 증류물("ARO-가솔린")을 생성한다.
- [0063] 분리 유닛에서 일반적인 공정 조건은, 바람직하게는 149℃ 내지 288℃의 온도 및 1 내지 17.3MPa의 압력을 포함한다.
- [0064] 수소화분해 유닛에서 일반적인 공정 조건은, 바람직하게는 300-580℃, 바람직하게는 450-580℃, 보다 바람직하게는 470-550℃의 반응 온도, 0.3-5 MPa 게이지 압력, 바람직하게는 0.6-3 MPa 게이지 압력, 특히 바람직하게는 1000-2000 kPa 게이지 압력, 가장 바람직하게는 1-2 MPa 게이지 압력, 가장 바람직하게는 1.2-1.6 MPa 게이지 압력, 0.1-10 h⁻¹, 바람직하게는 0.2-6 h⁻¹, 보다 바람직하게는 0.4-2 h⁻¹의 중량 시간당 공간 속도(WHSV)를 포함한다.
- [0065] 수증기 분해 유닛에서 일반적인 공정 조건은, 바람직하게는, 대략 750-900℃의 반응 온도, 50-1000 밀리초의 체류 시간 및 상압(atmospheric)에서 175 kPa 게이지 이하로부터 선택된 압력을 포함한다.
- [0066] 알칸의 올레핀으로의 전환을 위한 아주 보통의 공정은 "수증기 분해"를 포함한다. 본 명세서에서 사용된 바와 같이, 용어 "수증기 분해"는 포화 탄화수소가 보다 작고, 종종 불포화된 탄화수소, 예를 들면 에틸렌 및 프로필렌으로 부서지는 석유화학 공정에 관한 것이다. 수증기 분해에서, 에탄, 프로판 및 부탄, 또는 이들의 혼합물과 같은 기체 탄화수소 피드(기체 분해) 또는 나프타 또는 가스오일과 같은 액체 탄화수소 피드(액체 분해)는 수증기로 희석되고 산소의 존재 없이 노 내에서 간단히 가열된다. 전형적으로 반응 온도는 대략 850℃로 매우 높지만, 반응은 오직 매우 짧게, 보통 50-500 밀리초의 체류 시간으로 일어나게 된다. 바람직하게는, 탄화수소 화합물 에탄, 프로판 및 부탄은, 최적 조건에서 분해할 수 있게 하기 위해 특정된 노 내에서 별도로 분해된다. 분해 온도에 도달한 후, 가스는 재빨리 켄치(quench)되고 전송 라인 열 교환기 내에서 또는 켄치 오일을 사용하는 켄칭 헤더(header) 내로 반응을 중단한다. 수증기 분해는 반응기 벽에 코크(coke), 탄소 형태,의 느린 증착을 가져온다. 디코킹은 공정으로부터 단리된 노를 필요로 하고, 이어서, 수증기 또는 수증기/공기 혼합물의 흐름(flow)은 노의 코일들을 통과한다. 이것은 단단한(hard) 고체 탄소층을 일산화탄소 및 이산화탄소로 전환시킨다. 일단 이러한 반응이 완결되면, 노가 제공(service)을 위해 되돌려진다. 수증기 분해에 의해 생성된 생성물은 피드의 조성, 수증기에 대한 탄화수소의 비율 및 분해 온도 및 노의 체류 시간에 의존한다. 에탄, 프로판, 부탄 또는 경질 나프타와 같은 경질 탄화수소 피드는, 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔을 포함하는, 보다 경질의 폴리머 등급 올레핀이 풍부한 생성물 스트림을 제공한다. 보다 중질의 탄화수소(완전한(full) 범위 및 중질 나프타 및 가스 오일 분획)는 또한 방향족 탄화수소가 풍부한 생성물을 제공한다.
- [0067] 수증기 분해에 의해 생성된 상이한 탄화수소 화합물을 분리하기 위해, 분해된 가스는 분별(fractionation) 유닛에 적용된다. 이러한 분별 유닛은 당업계에서 잘 알려져 있고, 중질 증류물("카본 블랙 오일") 및 중간 증류물("분해된 증류물(cracked distillate)")이 경질 증류물 및 가스로부터 분리되는, 소위 가솔린 정류탑

(fractionator)을 포함할 수도 있다. 이어지는 켄치탑에서, 수증기 분해에 의해 생성된 경질-증류물("열분해 가스" 또는 "파이가스(pygas)')의 대부분은 경질-증류물을 응축함에 의해 가스로부터 분리될 수도 있다. 이어서, 가스는 다중 압축 단계(multiple compression stage)가 행해질 수도 있고, 경질 증류물의 나머지는 압축 단계들 사이에 가스로부터 분리될 수도 있다. 또한 산성 가스(CO₂ 및 H₂S)는 압축 단계들 사이에 제거될 수도 있다. 다음의 단계에서, 열분해에 의해 생성된 가스는, 오직 수소가 기상으로 남아 있는, 캐스케이드 냉각(refrigeration) 시스템의 단계들 상에서 부분적으로 응축될 수도 있다. 상이한 탄화수소 화합물은 이어서 단순 증류에 의해 분리될 수도 있고, 에틸렌, 프로필렌 및 C₄ 올레핀은 수증기 분해에 의해 생성된 가장 중요한 고가의 화학제품이다. 수증기 분해에 의해 생성된 메탄은 일반적으로 연료 가스로서 사용되고, 수소는 분리되고, 수소화분해 공정과 같은 수소를 소비하는 공정으로 환류될 수도 있다. 수증기 분해에 의해 생성된 아세틸렌은 바람직하게는 선택적으로 에틸렌으로 수소화된다. 분해된 가스 내에 포함된 알칸은 알칸을 올레핀으로 전환하는 공정으로 환류될 수도 있다.

[0068] 본 명세서에 사용된 용어 "프로판 탈수소화 유닛"은, 프로판 공급스트림이 프로필렌 및 수소를 포함하는 생성물로 전환되는 석유화학 공정 유닛에 관한 것이다. 따라서, 용어 "부탄 탈수소화 유닛"은 부탄 공급스트림을 C₄ 올레핀으로 전환하기 위한 공정 유닛에 관한 것이다. 이와 함께, 프로판 및 부탄과 같은 보다 낮은 알칸(lower alkanes)의 탈수소화를 위한 공정은, 보다 낮은 알칸 탈수소화 공정으로서 설명된다. 보다 낮은 알칸의 탈수소화를 위한 공정은, 당업계에 잘 알려져 있고, 산화 수소화 공정 및 비산화(non-oxidative) 탈수소화 공정을 포함한다. 산화 탈수소화 공정에서, 공정 열은 피드 내 보다 낮은 알칸(들)의 부분적인 산화에 의해 제공된다. 본 발명의 맥락에서 바람직한, 비산화 탈수소화 공정에서, 흡열 탈수소화 반응을 위한 공정열은, 연료 가스 또는 수증기의 연소(burning)에 의해 얻어진 뜨거운 플루(flue) 가스와 같은 외부 열원에 의해 제공된다. 예를 들면, UOP Oleflex 공정은, 이동층 반응기 내 알루미늄 상에 지지된 백금을 함유하는 촉매의 존재 하에, 프로필렌을 형성하기 위한 프로판의 탈수소화 및 (이소)부틸렌(또는 이들의 혼합물)을 형성하기 위한 (이소)부탄의 탈수소화를 고려한다; US 4,827,072 참조. Uhde STAR 공정은 아연-알루미늄 스피넬 상에 지지된 촉진된(promoted) 백금 촉매의 존재 하에, 프로필렌을 형성하기 위한 프로판의 탈수소화 및 부틸렌을 형성하기 위한 부탄의 탈수소화를 고려한다; US 4,926,005 참조. STAR 공정은 옥시탈수소화(oxydehydrogenation)의 원리를 적용하여 최근 개선되었다. 반응기 내 2차 단열 구역에서, 중간체 생성물로부터의 수소의 부분은, 선택적으로 첨가된 산소와 함께 전환되어 물을 형성한다. 이것은, 보다 높은 전환으로 열역학적 평형을 이동시키고, 보다 높은 수율을 얻는다. 또한, 흡열 탈수소화 반응을 위해 요구되는 외부 열은 발열 수소 전환에 의해 부분적으로 공급된다. Lummus Catofin 공정은, 순환 기저(cyclical basis) 상에서 조작하는 다수의 고정층 반응기를 채용한다. 촉매는 18-20 wt% 크롬으로 함침된(impregnated) 활성화된 알루미늄이다; 예를 들면 EP 0 192 059 A1 및 GB 2 162 082 A 참조. Catofin 공정은 강건하고(robust), 백금 촉매를 피독하는 불순물을 다룰 수 있는 것으로 보고된다. 부탄 탈수소화 공정에 의해 생성된 생성물은, 부탄 피드의 성질(nature) 및 사용된 부탄 탈수소화 공정에 의존한다. 또한 Catofin 공정은 부틸렌을 형성하기 위한 부탄의 탈수소화를 고려한다; 예를 들면 US 7,622,623 참조.

[0069] 단계 (a)의 탄화수소 공급원료는 세일 오일, 원유, 등유, 디젤, 상압 가스 오일(AGO), 가스 응축물, 왁스, 미정제 오염된 나프타(crude contaminated naphtha), 진공 가스 오일(VGO), 진공 잔류물, 상압 잔류물, 나프타 및 전처리 나프타, 또는 이들의 조합의 그룹으로부터 선택된다. 다른 바람직한 공급 원료는 경질 순환유/중질 순환유(LCO/HCO), 코커 나프타 및 디젤, FCC 나프타 및 디젤 및 심지어 슬러리 오일이다.

도면의 간단한 설명

[0070] 도 1은 본 발명의 공정의 구현예의 개략 설명도이다.
 도 2는 본 발명의 공정의 또 다른 구현예이다.
 도 3은 본 발명의 공정의 또 다른 구현예이다.
 도 4는 본 발명의 공정의 또 다른 구현예이다.
 도 5는 본 발명의 공정의 또 다른 구현예이다.
 도 6은 본 발명의 공정의 또 다른 구현예이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0071] 본 발명은, 동일하거나 유사한 요소는 동일한 번호에 의해 나타내어진 첨부된 도면과 연결하여 하기에서 보다

상세히 설명할 것이다.

[0072] 이제, 도 1에서 개략적으로 묘사된 공정 및 장치를 참조하면, 정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하기 위한 공정(101)을 보여준다. 탄화수소 공급원료(5)는 고리 열림 반응 영역(1)으로 보내어지고 그 유출물(17)은 LPG를 포함하는 기체 스트림(4), 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림(18) 및 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림(15)을 생성하는 분리 유닛(2)로 보내어진다. 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)은 바람직하게는 고리 열림 반응 영역(1)의 유입구로 환류된다. 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(18)은 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9), 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 보내어진다. 스트림(4) 및 스트림(9)는 스트림(10)으로서 결합되고 수증기 분해기 유닛과, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판/부탄 탈수소화 유닛의 그룹으로부터 선택된 탈수소화 유닛에서 추가로 처리된다. 이 구현예에서, 기체 스트림(10)은 우선 분리 유닛(20)에서 개별 스트림(24), (25), (26)으로 분리된다. 그러나, 스트림의 수는 제한되지 않는다. 경질 탄화수소 분획(24)은 가스 수증기 분해기 유닛(22)로 보내어지고, 그 유출물은 추가의 분리 영역(23)으로 보내어지고, 영역(23)은 몇 개의 분리 유닛을 포함할 수도 있다. 스트림(25), (26)은 탈수소화 영역(21)에서 처리되고, 이 영역(21)은, 프로판 탈수소화 유닛, 부탄 탈수소화 유닛 및 결합된 프로판/부탄 탈수소화 유닛과 같은, 몇 개의 탈수소화 유닛을 포함할 수도 있다. 탈수소화된 유출물(28)은 분리 유닛(23)으로 보내어지고, 개별 스트림(29), (30), 예를 들면 올레핀을 포함하는 스트림들로 분리된다. 그러나 스트림의 수는 제한되지 않는다. 또 다른 구현예에 따르면, 스트림(4)는, LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 (부분적으로) 보내어진다.

[0073] 공정(201)에 따르면(도 2 참조), 탄화수소 공급원료(5)는 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(16)을 생성하는 스플리터 유닛(5)에서 전처리된다. 스트림(16)은 직접 수소화분해 유닛(3)으로 보내어진다. 중질 탄화수소를 포함하는, 스플리터 유닛(5)의 유출물은 고리 열림 반응 영역(1)로 보내어진다. 고리 열림 반응 영역(1)은 유출물 스트림(17)을 생성한다. 스트림(17)은 LPG를 포함하는 기체 스트림(4), 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(18) 및 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)을 생성하는 분리 유닛(2)로 보내어진다. 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)은 바람직하게는 고리 열림 반응 영역(1)의 유입구로 환류된다. 스트림(18)은, LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)에서 추가로 전환된다. 스트림(4) 및 스트림(9)는 스트림(10)으로서 결합되고, 상기 도 1의 논의에서 언급된 바와 같이 추가로 처리될 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 스트림(4)는 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 (부분적으로) 보내어질 수 있다.

[0074] 도 2에서 상기 논의된 바와 같은 스플리터 유닛(5)에 추가하여, BTX를 향한 수율은 전수소화분해 유닛(6)을 제 공함에 의해 더 향상될 수 있다. 도 3의 공정(301)에 따르면, 탄화수소 공급원료(5)는 기체 스트림(13) 및 나프타를 포함하는 탑저 스트림(8)을 생성하는 전수소화분해 유닛(6)에서 전수소화분해된다. 스트림(8)은 직접 수소화분해 유닛(3)으로 보내어진다. 전수소화분해 유닛(6)으로부터 오는 중질 분획은 고리열림 반응 영역(1)로 보내어진다. 고리열림 반응 영역(1)에서, 예열(preheat) 수소화분해 유닛(6)으로부터 오는 탄화수소는 유출물(17)로 전환된다. 유출물(17)은 LPG를 포함하는 기체 스트림(4), 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림(18) 및 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)을 생성하는 분리 유닛(2)로 보내어진다. 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)은 전수소화분해 유닛(6)의 유입구로 환류된다. 스트림(18)은 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)에 공급된다. 기체 스트림(4) 및 (9)는 스트림(10)으로서 결합되고, 스트림(10)은 도 1에서 상기 논의된 바와 같이 추가로 처리될 수 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 스트림(4) 및 스트림(13)은 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 (부분적으로) 보내어질 수 있다. 추가로 스트림(13)은 고리열림 반응 영역(1)로 (부분적으로) 보내어질 수 있다.

[0075] 도 4에서의 공정(401)인 또 다른 구현예에 따르면, 도 3에서 상기 논의된 바와 같은 제 1 수소화분해 단계는 수소화탈알킬화 유닛(7)에 의해 대체될 수 있고, 유닛(7)로부터 BTXE 스트림(12)이 얻어지고, 기체 스트림(14)는 LPG를 포함한다. 유닛(7)로부터 오는 보다 중질의 분획은 고리열림 반응 영역(1)로 보내어지고 유출물(17)을 생성한다. 고리열림 반응 영역(1)로부터 오는 유출물(17)은 LPG를 포함하는 기체 스트림(4), 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림(18) 및 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)을 생성하는 분리 유닛(2)로 보내어진다. 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)은 수소화탈알킬화 유닛(7)의 유입구로 환류된다. 스트림(18)은 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하

는 수소화분해 유닛(3)으로 보내어진다. 유닛(7)에서 생성된 BTXE 풍부 스트림은 수소화분해 유닛(3)에서 추가로 처리될 수 있다. 기체 스트림(14), (4) 및 (9)는 스트림(10)으로서 결합되고, 이 스트림은 도 1에서 상기 논의된 바와 같이 추가로 처리될 수 있다. 또 다른 구현예(도시되지 않음)에 따르면, 스트림(4) 및 스트림(14)는 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 (부분적으로) 보내어질 수 있다. 추가로 스트림(14)는 고리열림 반응 영역(1)로 (부분적으로) 보내어질 수 있다.

[0076] 바람직한 구현예에서, 도 5에서 보여주는 바와 같이, 정제 중질 탄화수소를 석유화학제품으로 업그레이드하기 위한 공정(501)에 따르면, 탄화수소 공급원료(5)는 고리열림 반응 영역(1)로 보내어지고, 그 유출물(17)은 LPG를 포함하는 기체 스트림(4), 나프타 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림(18) 및 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 액체 스트림(15)을 생성하는 분리 유닛(2)로 보내어진다. 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)은 고리열림 반응 영역(1)의 유입구로 (부분적으로) 환류될 수 있다. 도 5는 또한 디젤 끓는 범위의 탄화수소를 포함하는 스트림(15)이 스트림(49)으로서 스트림(51)을 생성하는 방향족 포화 유닛(50)으로 보내어지는 것을 보여준다. 남아 있는 공정 유닛 및 스트림은 상기 도 1에서 언급된 것과 유사하다. 또 다른 구현예에 따르면 스트림(4)는 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 (부분적으로) 보내어질 수 있다.

[0077] 또 다른 바람직한 구현예에 따르면, 벤젠 및 톨루엔의 적어도 일부분, 및 9 및 10의 탄소수 방향족 화합물은 트랜스알킬화 구역으로 도입된다. 이 구현예에 따르면, 공정(601)로서 도 6에서 보여지는 바와 같이, 스트림(11)은 트랜스알킬화 구역(60)으로 도입되어 스트림(62)로 생성되는 자일렌화합물의 생성을 증가시킨다. 관통식(once through) 수소 풍부 기체 스트림(61)이 또한 트랜스알킬화 구역(60)으로 도입된다. 이 기체 스트림(61)은, 수증기 분해 유닛 및 탈수소화 유닛의 반응 생성물로부터 회수되는 수소와 같이, 다른 수소 생성 유닛으로부터 얻어질 수 있다. 트랜스알킬화 구역에서 바람직하게 채용되는 조작 조건은, 177℃ 내지 525℃의 온도 및 0.2 내지 10hr의 액체 시간당 공간 속도(liquid hourly space velocity)를 포함한다. 임의의 적절한 트랜스알킬화 촉매가 트랜스알킬화 구역에서 사용될 수도 있다. 바람직한 트랜스알킬화 촉매는 분자체, 내화 무기 산화물 및 환원된 비골격 약한 금속(reduced non-framework weak metal)을 함유한다. 바람직한 분자체는, MFI 형태의 제올라이트와 같은 제올라이트 알루미늄실리케이트이고, 이는 알루미늄에 대한 실리카 비가 10보다 크고, 5 내지 8 옹스트롬의 세공(pore) 직경을 갖는 것들 중 임의의 것일 수도 있다. 또 다른 구현예에 따르면, 스트림(4)는 LPG를 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 BTX와 같은 방향족 탄화수소를 포함하는 탑저 스트림(11)을 생성하는 수소화분해 유닛(3)으로 (부분적으로) 보내어질 수 있다.

[0078] 실시예

[0079] 본 명세서에 사용된 공정 스킴은 도 1에서 보여준 것에 부합한다. 탄화수소 공급원료(5)는 고리 열림을 위한 반응 영역(1)로 공급되고, 상기 반응 영역으로부터 생성되는, 그 반응 생성물(17)은 유닛(2)에 의해, 탑상 스트림(4), 사이드 스트림(18) 및 탑저 스트림(15)로 분리된다. 사이드 스트림(18)은 가솔린 수소화분해기(GHC) 유닛(3)으로 공급되고, GHC 유닛(3)의 반응 생성물은, C2-C4 파라핀, 수소 및 메탄과 같은 경질 성분을 포함하는 탑상 가스 스트림(9) 및 방향족 탄화수소 화합물 및 비방향족 탄화수소 화합물을 주로 포함하는 스트림(11)로 분리된다. 가솔린 수소화분해기(GHC) 유닛(3)으로부터의 탑상 가스 스트림(9)는 유닛(2)로부터 유래하는 스트림(4)와 결합된다.

[0080] 경우 1(본 발명에 따른 실시예)에 따르면, 공급원료로서 등유가 고리 열림을 위한 반응 영역으로 보내어지고, 이들의 사이드 스트림은 가솔린 수소화분해기(GHC) 유닛으로 보내어지고, LPG 분획은 유닛(2)의 탑상으로부터 분리된다.

[0081] 경우 2(본 발명에 따른 실시예)에 따르면, 공급원료로서 경질 진공 가스오일(LVGO)은 고리열림을 위한 반응 영역으로 보내어지고, 이들의 사이드 스트림은 가솔린 수소화분해기(GHC) 유닛으로 보내어지고, LPG 분획은 유닛(2)의 탑상으로부터 분리된다.

[0082] 등유 및 LVGO의 특성은 표 1에서 알 수 있다. 표 2는 피드 내에서 모노방향족 및 하나보다 많은 고리를 갖는 방향족 분자(Di+ 방향족)의 분포를 보여준다. 표 3은 배터리 한계 생성물 슬레이트(battery limit product slate)(공급원료의 wt.%)를 보여준다.

[0083] 표 1: 등유 및 LVGO의 특성

[0084]

등유	LVGO
----	------

[0085]	n-파라핀	wt.-%	23.7	18.3
[0086]	i-파라핀	wt.-%	17.9	13.8
[0087]	나프텐	wt.-%	37.4	35.8
[0088]	방향족	wt.-%	21.0	32.0
[0089]	밀도 60F	Kg/L	0.810	0.913
[0090]	IBP	℃	174	306
[0091]	BP10	℃	196	345
[0092]	BP30	℃	206	367
[0093]	BP50	℃	216	384
[0094]	BP70	℃	226	404
[0095]	BP90	℃	242	441
[0096]	FBP	℃	266	493

[0097] 표 2: 등유 및 LVGO 내 방향족 고리의 수의 함수로서 방향족 분자들의 분류

[0098]			등유	LVGO
[0099]	총 방향족	공급의 wt.-%	21.0	32.0
[0100]	모노방향족	공급의 wt.-%	12.5	9.0
[0101]	다이+ 방향족	공급의 wt.-%	8.5	23.0

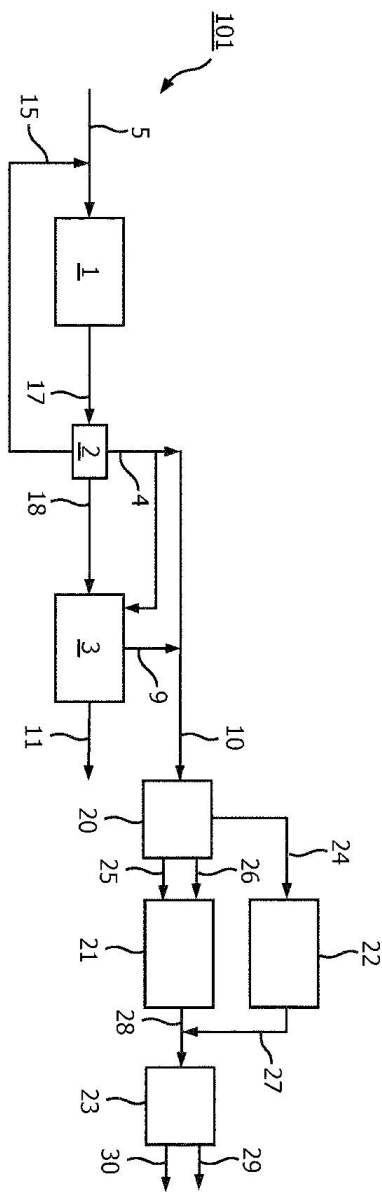
[0102] 표 3: 배터리 한계 생성물 슬레이트 (공급원료의 wt. %)

[0103]	성분	경우 1: 등유	경우 2: LVGO
[0104]	LPG	87.8	89.4
[0105]	에탄	24.8	25.3
[0106]	프로판	54.1	55.1
[0107]	n-부탄	7.1	7.2
[0108]	이소-부탄	1.8	1.8
[0109]	BTX	12.2	10.6
[0110]	벤젠	3.3	2.9
[0111]	톨루엔	5.9	5.1
[0112]	자일렌	3.0	2.6

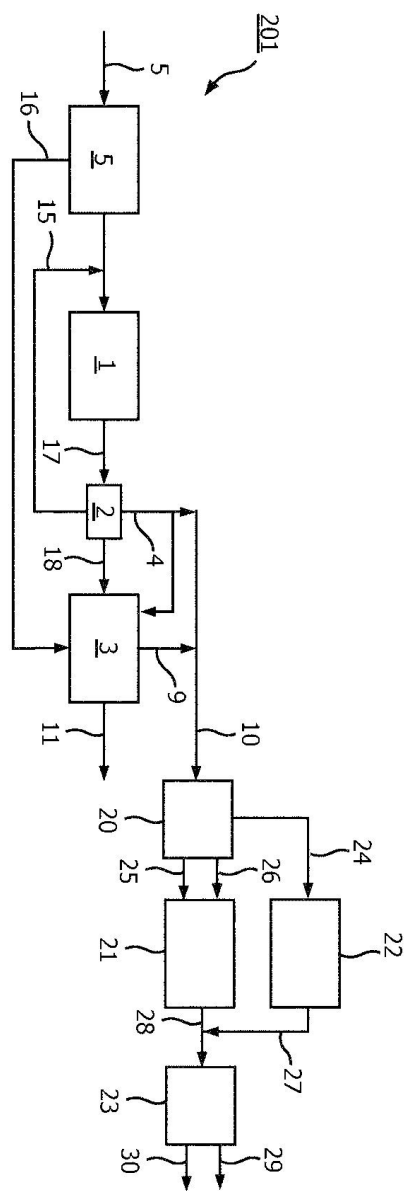
[0113] 상기에 나타내는 데이터는, 피드의 고리 열림을 위한 반응 영역 및 가솔린 수소화분해(GHC)의 존재는 다중-고리 방향족 분자를 보다 가치있는 단일-고리 방향족 및 LPG로 전환하는 것을 보여준다. 추가로, BTX는 또한 나프텐의 모노-고리 방향족으로의 탈수소화로부터 얻어진다.

도면

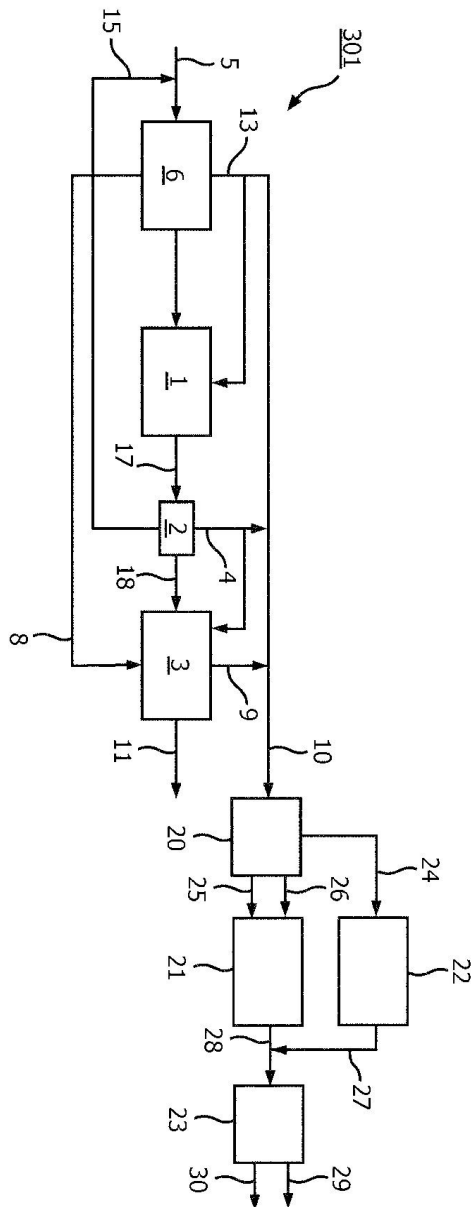
도면1



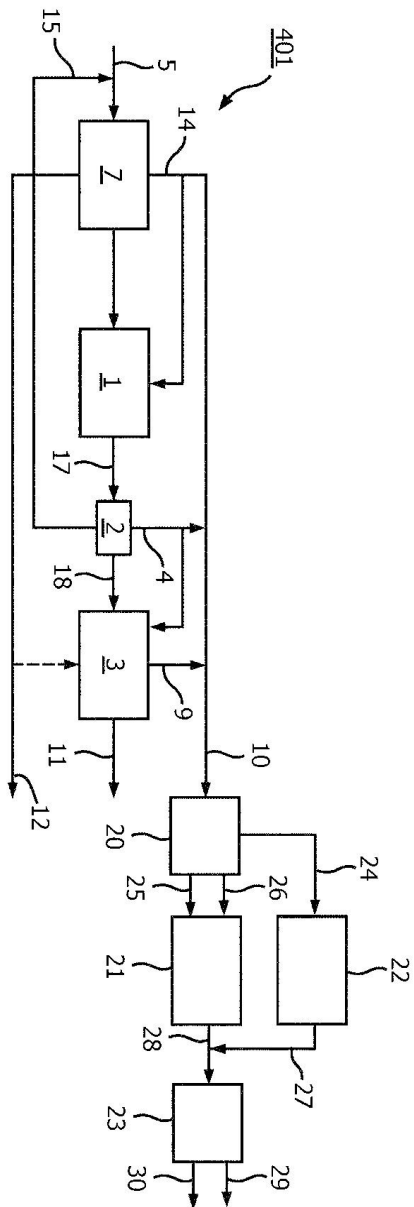
도면2



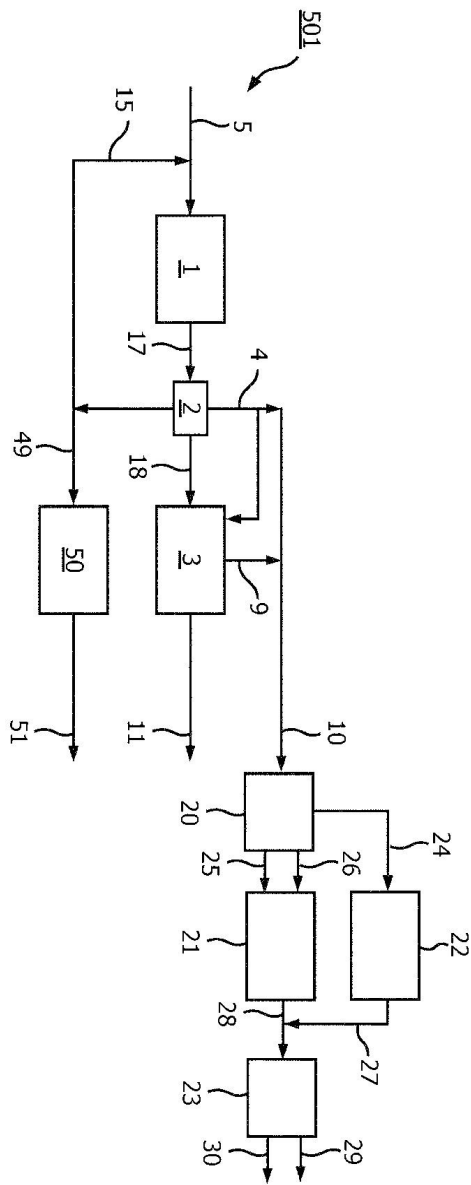
도면3



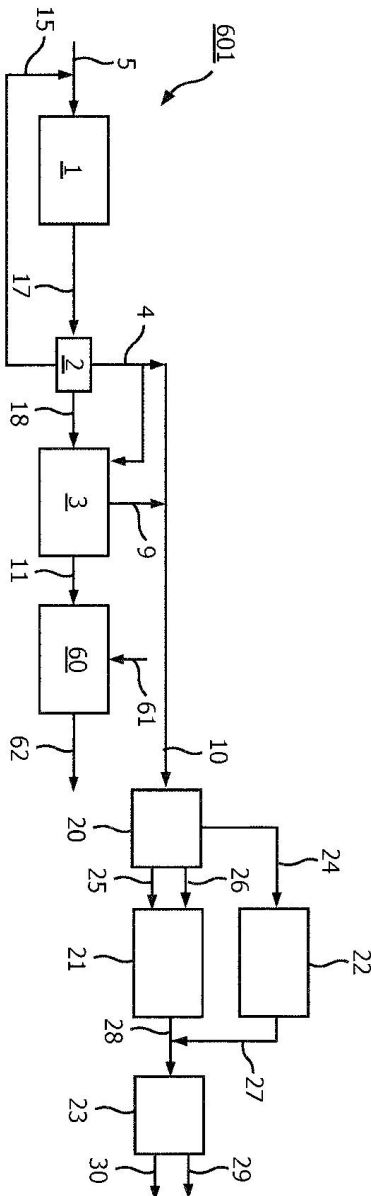
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

제 1 항에 있어서,

단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을 다른 분리 유닛으로 공급하는 단계 및 이에 따라 분리된 스트림을 상기 수증기 분해 유닛 및 상기 탈수소화 유닛(들)으로 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

【변경후】

제 1 항에 있어서,

단계 (d)의 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림 및 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림을 다른 분리 유닛으로 공급하는 단계 및 이에 따라 분리된 스트림을 상기 수증기 분해 유닛 및 상기 탈수소화 유닛으로 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

【직권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 4

【변경전】

제 1 항에 있어서,

상기 탈수소화 공정은 접촉 공정이고, 상기 수증기 분해 공정은 열분해 공정인 공정.

【변경후】

제 1 항에 있어서,

상기 탈수소화 유닛은 접촉 공정이고, 상기 수증기 분해 유닛은 열분해 공정인 공정.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 12

【변경전】

제 1 항에 있어서,

상기 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림, 상기 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림, 및 전 수소화분해 유닛 및 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 기체 스트림은 개별 스트림들로 분리하는 단계를 더 포함하고, 각 스트림은 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 각각 포함하고, 각각의 개별 스트림을 상기 수증기 분해기 유닛의 특정 노 영역으로 공급하며, 수소 함유 스트림은 하나 이상의 수소 소비 공정 유닛으로 보내어지고,

오직 C3-C4 분획을, 상기 탈수소화 유닛들 중 적어도 하나에 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.

【변경후】

제 1 항에 있어서,

상기 수소화분해 유닛으로부터의 탑상 가스 스트림, 상기 단계 (b)의 분리 유닛으로부터의 기체 스트림, 및 전 수소화분해 유닛 및 수소화탈알킬화/개질 형태 유닛으로부터의 기체 스트림은 개별 스트림들로 분리하는 단계를 더 포함하고, 각 스트림은 C2 파라핀, C3 파라핀 및 C4 파라핀을 각각 포함하고, 각각의 개별 스트림을 상기 수증기 분해 유닛의 특정 노 영역으로 공급하며, 수소 함유 스트림은 하나 이상의 수소 소비 공정 유닛으로 보내어지고,

오직 C3-C4 분획을, 상기 탈수소화 유닛들 중 적어도 하나에 공급하는 단계를 더 포함하는 공정.