(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2011년10월28일
(11) 등록번호 10-1078139
(24) 등록일자 2011년10월24일

(51) Int. Cl.
C07C 4/06 (2006.01) *C07C 7/144* (2006.01)
C10G 25/00 (2006.01) *B01J 29/00* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2009-7005817
(22) 출원일자(국제출원일자) 2007년09월27일
심사청구일자 2009년03월20일
(85) 번역문제출일자 2009년03월20일
(65) 공개번호 10-2009-0057034
(43) 공개일자 2009년06월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2007/079635
(87) 국제공개번호 WO 2008/039891
국제공개일자 2008년04월03일
(30) 우선권주장
11/540,110 2006년09월28일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US05110446 A1*
US06049017 A1*
US06538169 B1*
US20030116474 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유오피 엘엘씨
미국 60017 일리노이주 데스 플레이니스 이스트 앨곤퀸 로드 25
(72) 발명자
슐츠, 마이클, 에이
미국 일리노이주 60017-5017 데스 플레이니스 피오박스 5017 이스트 앨곤퀸 로드 25 유오피 엘엘씨
코치, 케이스, 에이
미국 일리노이주 60017-5017 데스 플레이니스 피오박스 5017 이스트 앨곤퀸 로드 25 유오피 엘엘씨
(74) 대리인
김진희, 김성기

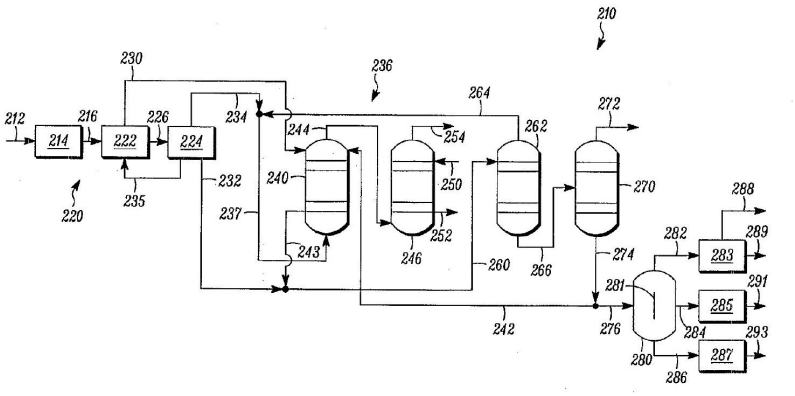
전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 정두영

(54) 경질 올레핀 탄화수소 공정에서 분리벽 분리

(57) 요 약

경질 올레핀의 생성 증가를 위해 변형된 FCC 공정에서 생성된 유출물의 공정에서 분리벽 분리 컬럼(280)의 사용을 위한 공정 도식 및 배열. 분리벽 분리 컬럼은 바람직하게는 이러한 변형된 FCC 공정으로부터 생성되거나 형성된 나프타 공급원료를 분리하여 C_5-C_6 화합물을 함유하는 경질 분획(282), C_7-C_8 화합물을 함유하는 중간 분획(284) 및 C_{9+} 화합물을 함유하는 중질 분획(286)를 생성 또는 형성한다.

대 표 도



특허청구의 범위

청구항 1

C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료의 처리 방법으로서, C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료(276)를 분리벽 분리 컬럼(280) 내로 도입하는 단계, 공급원료를 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물들을 포함하는 경질 분획(282), 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물들을 포함하는 중간 분획(284) 및 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물들을 포함하는 중질 분획(286)으로 분리하는 단계, 및 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물들을 포함하는 경질 분획의 적어도 일부를 분해(cracking)하여 C_2 및 C_3 올레핀을 포함하는 분해된 올레핀 유출물을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

삭제

청구항 3

제1항에 있어서, 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물들을 포함하는 중간 분획으로부터 방향족 탄화수소를 회수하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물들을 포함하는 중질 분획을 가솔린 탄화수소 함유 스트림 내로 선택적으로 혼합하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 유동 반응기 구역(214) 내에서 중질 탄화수소 공급원료를 탄화수소 분해 촉매와 접촉시켜 경질 올레핀을 포함한 탄화수소 생성물을 포함하는 탄화수소 유출물(216)을 생성함으로써, 중질 탄화수소 공급원료를 촉매적으로 분해하여 나프타 공급원료를 형성하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 탄화수소 분해 촉매가 큰 기공 분자체를 포함하는 제1 성분 및 중간 이하의 기공 크기를 갖는 제올라이트를 포함하는 제2 성분을 포함하는 촉매 조성물을 가지며, 중간 이하의 기공 크기를 갖는 제올라이트는 촉매 조성물의1.0 내지 10 중량%로 포함되고, 중질 탄화수소 공급원료와 탄화수소 분해 촉매와의 접촉은 탄화수소 분해 반응 조건에서 유동 반응기 구역 내에서 중질 탄화수소 공급원료와 재생된 촉매 및 코크스화 촉매를 포함하는 혼합 촉매를 접촉시켜 경질 올레핀을 포함한 탄화수소 생성물을 함유하는 분해된 스트림을 생성하는 것을 포함하는 것인 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 분리 섹션(222)에서 탄화수소 유출물(216)을 분리하여 하나 이상의 분리기 액체 스트림(232) 및 분리기 증기 스트림(234)을 형성하는 단계를 추가로 포함하며, 하나 이상의 분리기 액체 스트림은 C_{3+} 탄화수소를 포함하고, 분리기 증기 스트림은 C_{3-} 탄화수소를 포함하는 것인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

일차 흡수기(240) 내에서 제1 흡수 용매와 분리기 증기 스트림(234)을 접촉시켜 제1 흡수 용매 내에 C_{3+} 탄화수소를 포함하는 반송 공정 스트림(243) 및 C_{2-} 물질을 포함하는 오버헤드 스트림(244)을 형성하는 단계를 포함하는, 흡수 구역(236) 내의 분리기 증기 스트림(234)을 처리하여 C_{2-} 탄화수소를 포함하는 흡수 구역 유출물 스트림(254)을 형성하는 단계;

분리기 액체 스트림(232)으로부터 C_{2-} 물질을 분리하여 C_{3+} 공정 스트림(266)을 형성하는 단계; 및

C_{3+} 공정 스트림으로부터 C_{5+} 물질을 분리하여 C_{5+} 물질을 포함하는 제1 생성물 공정 스트림(274) 및 C_3 및 C_4 탄화수소를 포함하는 제2 생성물 공정 스트림(272)을 형성하는 단계

를 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, C_{5+} 물질을 포함하는 제1 생성물 공정 스트림(274)의 적어도 일부(242)를 제1 흡수 용매로서 일차 흡수기 내로 도입하는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 10

탄화수소 공급물(212)이 반응하여 C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료를 포함하는 반응기 구역 유출물(216)을 생성하는 유체 촉매 크래커 반응기 구역(214);

C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료의 적어도 일부가 반응기 구역 유출물로부터 회수되는 회수 구역(220);

C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 회수된 나프타 공급원료의 적어도 일부가 분리되어 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 경질 분획(282), 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중간 분획(284), 및 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중질 분획(286)을 형성하는 분리벽 분리 컬럼(280);

5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 경질 분획 화합물의 적어도 일부가 분해되어 C_2 및 C_3 올레핀을 포함하는 분해된 올레핀 유출물(288)을 형성하는 경질 분획 화합물 분해 구역(283);

7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 중간 분획 화합물로부터 방향족 탄화수소가 회수되는 방향족 탄화수소 회수 구역(285); 및

8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 중질 분획 화합물이 가솔린 탄화수소 함유 스트림 내로 선택적으로 혼합되는 혼합 구역(287)

을 포함하는 석유화학 공급원료 생성 장치(210).

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 일반적으로 탄화수소 공정에 관한 것이고, 더욱 자세하게는, 분리벽 분리 컬럼을 통해 생성된 나프타 공정 스트림을 처리하여 특정 목적 범위의 탄소 원자를 함유하는 탄화수소로 구성된 공정 스트림을 형성하거나 얻는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 전세계 석유화학 산업의 대부분이 경질 올레핀 물질의 생산, 그리고 중합화, 소중합화, 알킬화 등의 잘 알려진 화학 반응을 통한 다수의 중요한 화학 제품에서 이의 후속 용도와 관련된다. 경질 올레핀은 에틸렌, 프로필렌 및 이의 혼합물을 포함한다. 이러한 경질 올레핀은 현대 석유화학과 화학 산업에서 필수 구성 요소들이다.

[0003] 경질 올레핀은 석유 원료로부터 유래한 것과 같은 탄화수소의 접촉 분해 또는 스트림 공정을 통해 일반적으로 생산되어 왔다. 중질 탄화수소 스트림의 유동 접촉 분해(fluidized catalytic cracking, FCC)은 출발 물질(감압 가스유, 잔사유 또는 비교적 높은 끓는점의 탄화수소의 다른 원료일 수 있음)과 촉매(미세 분쇄 또는 과립 고체 물질 등으로 구성될 수 있음)의 접촉에 의해 일반적으로 수행된다. 가스 또는 증기를 충분한 속도로 촉매를 통해 전달하여 유체 전달의 목적하는 형태를 생성함으로써, 촉매가 유체와 유사한 방식으로 전달된다. 오일과 유동 물질과의 접촉은 분해 반응을 촉매한다.

[0004] 분해 반응은 일반적으로 촉매 위에 코크스를 침착시킨다. 반응 구역을 나오는 촉매는 일반적으로 "소비되었다"

라고 부르며, 즉, 촉매 위에 코크스가 침착됨으로써 부분적으로 불활성화된 것이다. 코크스는 수소 및 탄소로 구성되고, 출발 물질과의 반응에 도입될 수 있는 미량의 다른 물질, 예를 들어, 황 및 금속을 포함할 수 있다. 코크스의 존재는 소비된 촉매의 촉매 활성을 방해한다. 분해 반응이 일어나는 촉매 표면 위의 산 위치를 코크스가 차단하는 것으로 생각된다. 소비된 촉매는 일반적으로 흡착된 탄화수소 및 가스를 촉매로부터 제거하는 스트리퍼로 이송되고, 그 후 산소 함유 가스로 산화시킴으로써 코크스를 제거할 목적으로 재생기로 이송된다. 스트리퍼 내의 소비된 촉매에 비해 감소된 코크스 함량을 갖는 재고 촉매(이하 재생 촉매라고 함)가 반응 구역으로 환송하기 위해 수집된다. 촉매 표면으로부터 코크스의 산화는 많은양의 열을 방출시키고, 이의 일부는 재생기를 벗어나게 되며, 코크스 산화의 가스 생성물은 일반적으로 배연(flue gas)이라 부른다. 열의 균형은 재생기가 재생 촉매를 갖게 한다. 유동 촉매는 계속해서 반응 구역과 재생 구역 사이를 순환한다. 촉매 기능을 제공하는 유동 촉매는 구역에서 구역으로 열을 이송하기 위한 비히클로서 작용한다. FCC 공정은 Tagamolila et al.의 US 5,360,533, Lomas의 US 5,584,985, Castillo의 US 5,858,206 및 Eng의 US 6,843,906에 더욱 자세히 기술되며, 이들 각각의 특허의 내용은 본 명세서에 참조로서 결부된다. 다양한 구역 간의 촉매 수송을 위한 배열과 더불어 다양한 접촉 구역, 재생 구역, 및 스트리핑 구역의 자세한 사항은 당업자에게 공지되었다.

[0005] 이러한 FCC 공정은 일반적으로 일정 범위의 탄소 원자를 갖는 탄화수소 생성물 분포를 함유하는 생성물 또는 유출물 스트림을 형성시킨다. 따라서, 이러한 공정은 또한 이어지는 또는 추가적인 공정에서 또는 그 이후에 사용하기 위한 생성물 탄화수소의 특정 분획 또는 부분을 회수하기 위한 탄화수소 회수 공정과 일반적으로 연관된다. 예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌은 상응하는 또는 연관된 폴리 단위로 사용하기 위한 중합체 등급 공급원료의 형태와 같은 목적하는 생성물로 회수될 수 있다. 더욱 구체적으로, FCC 단위로부터 분해된 증기는 일반적으로 주 컬럼의 형태인 분리 구역으로 들어가서, 가스 스트림, 가솔린 컷, 경질 순환유(LCO) 및 중질 순환유(HCO) 성분을 포함하는 정화유(CO)를 제공한다. 일반적 FCC 공정에서, 이러한 가스 스트림은 일반적으로 가스 농축 시스템을 통해 추가 공정되어, 건조 가스 스트림, 즉, 수소, C_1 및 C_2 탄화수소 및 일반적으로 5 몰%미만의 C_{3+} 탄화수소, 혼합 액화 석유 가스 ("LPG") 스트림, 즉, C_3 및 C_4 탄화수소(때로 일반적으로 습식 가스로 불리기도 함) 및 안정화된 나프타 스트림을 생성한다. 나프타는 이 후 C_{2-} 물질을 제거하기 위해 스트리핑되고, 이후 LPG를 제거하기 위해 탈부탄화된다.

[0006] 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 등의 생성용과 같은 다양한 석유화학 용도를 위한 에틸렌 및 프로필렌과 같은 경질 올레핀에 대한 증가하는 요구 및 필요, 그리고 환경적 이유로 가솔린 혼합 성분으로서 일반적으로 덜 적절한 부틸렌 및 펜텐과 같은 중질 올레핀을 비교적 덜 생성하고자 하는 바램에 따라, 중질 탄화수소 공급원료의 분해 반응 공정을 실시하여 생성된 생성물 슬레이트 내의 경질 올레핀의 상대량을 증가시키는 것이 바람직할 수 있다.

[0007] 더 큰 상대 수율의 경질 올레핀, 즉, 에틸렌 및 프로필렌을 생성하거나 형성하는 FCC 공정의 개발이 연구 노력에 의해 주도되어 왔다. 이러한 공정은 Pittman et al.의 US 6,538,169에 더욱 자세히 기술되며, 그 내용은 전체가 본 명세서에 참조로서 결부된다. 이에 기술된 바와 같이, 탄화수소 공급 스트림은 바람직하게는 재생 촉매 및 코크스화 촉매를 포함하는 혼합 촉매와 접촉할 수 있다. 촉매는 제1 성분 및 제2 성분을 포함하는 조성물을 갖는다. 제2 성분은 중간 이하의 기공 크기를 갖는 제올라이트를 포함하고, 제올라이트는 촉매 조성물의 1 중량% 이상을 포함한다. 라이저 내에서 접촉이 일어나서 공급 스트림 내 탄화수소를 분해시켜 코크스화 촉매 및 경질 올레핀을 포함하는 탄화수소 생성물을 함유하는 분해된 스트림을 얻는다. 탄화수소 공급 스트림이 라이저 내의 혼합 촉매와 평균 2초 이하 동안 접촉되도록, 분해된 스트림이 라이저의 끝에서 나온다.

[0008] 또한, 더 중질의 탄화수소 생성물, 특히 더 중질의 올레핀, 예를 들어, C_4-C_6 올레핀의 경질 올레핀으로의 반응, 즉, 분해에 의해, 적어도 특정한 종류의 탄화수소 공정으로부터 형성된 경질 올레핀의 양이 더욱 증가될 수 있다고 제안되어 왔다. 그 전체가 본 명세서에 참조로서 결부되는 Marker의 US 5,914,433는 옥시게네이트 공급원료로부터 분자당 2 내지 4개의 탄소 원자를 갖는 올레핀을 포함하는 경질 올레핀을 생성하는 공정을 개시한다. 상기 공정은 옥시게네이트 공급원료를 금속 알루미노포스페이트 촉매를 함유하는 옥시게네이트 전환 구역으로 이동시켜 경질 올레핀 스트림을 생성하는 단계를 포함한다. 에틸렌 및 프로필렌 생성물의 수율을 증가시키기 위해 프로필렌 스트림 및/또는 혼합 부틸렌을 상기 경질 올레핀 스트림으로부터 분별하여 분해한다.

[0009] 이러한 FCC 및 올레핀 분해 공정은 일반적으로 목적하는 경질 올레핀의 생성에 효과적임이 증명되어 왔지만, 추가적 개선이 계속해서 고려되어 왔다. 특히, 목적하는 추가 하부 스트림 공정의 효율 및/또는 효과를 단순화하고 및/또는 증가시키기 위한 FCC 공정 후의 스트림 취급에 있어서의 개선이 고려되어 왔다. 더욱 구체적으로는, 생성된 유출 물질의 공정에서, 특히 이전에 일반적으로 얻을 수 있었던 것에 비해 목적하는 탄화수소 생성물의

더 밀집된 분획을 생성하는 것에 있어서의 추가 개선, 그리고 더욱 에너지 효율적인 방식으로의 추가 개선이 고려되어 왔으며 또한 바람직하다.

발명의 상세한 설명

[0010] **발명의 요약**

[0011] 본 발명의 일반적 목적은 경질 올레핀의 상대량을 증가시키기 위해 고안되거나 수행된 FCC 공정으로부터 생성되는 것과 같은 탄화수소 스트림의 개선된 공정을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 더욱 구체적인 목적은 상기한 문제점들의 하나 이상을 극복하는 것이다.

[0013] 본 발명의 일반적 목적은 적어도 부분적으로, C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료를 처리하는 특정 공정을 통해 달성될 수 있다. 일 바람직한 구체예에 따르면, 이러한 공정은 C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료를 분리벽 분리 컬럼 내로 도입하는 단계 및 공급원료를 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 경질 분획, 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중간 분획 및 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중질 분획으로 분리하는 단계와 관련된다.

[0014] 일반적으로, 선행 기술은 이러한 FCC 공정만큼 정교하게 목적하는 탄화수소 생성물의 목적하는 분획을 생성하거나 제공하는 공정을 마련하거나 이끌어내지 못하고, 특히, 목적하는 만큼의 에너지 효율적인 방식을 제공하지 못한다.

[0015] 본 발명은 또한 석유화학 공급원료의 생성 공정을 포함한다. 일 구체예에 따르면, 이러한 공정은 탄화수소 공급물을 유동 촉매 크래커 반응기 구역 내로 도입하여 C_5 내지 C_{9+}를 포함하는 나프타 공급원료를 포함하는 반응기 구역 유출물을 생성하는 단계와 관련된다. C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료의 적어도 일부는 반응기 구역 유출물로부터 회수된다. C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 회수된 나프타 공급원료의 적어도 일부는 분리벽 분리 컬럼 내로 도입되고, 공급원료는 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 경질 분획, 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중간 분획 및 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중질 분획으로 분리된다. 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 경질 분획 화합물의 적어도 일부는 분해되어, C_2 및 C_3 올레핀을 포함하는 분해된 올레핀 유출물을 형성한다. 방향족 탄화수소는 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 중질 분획 화합물로부터 회수된다. 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 중질 분획 화합물은 가솔린 탄화수소 함유 스트림 내로 선택적으로 혼합된다.

[0016] 본 발명은 또한 석유화학 공급원료를 생성하는 시스템을 더욱 포함한다. 일 구체예에 따르면, 이러한 시스템은 탄화수소 공급물이 반응하여 C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료를 포함하는 반응기 구역 유출물을 형성하는 유동 촉매 크래커 반응기 구역을 포함한다. 상기 시스템은 C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 나프타 공급원료의 적어도 일부가 반응기 구역 유출물로부터 회수되는 회수 구역을 더욱 포함한다. C_5 내지 C_{9+} 탄화수소를 포함하는 회수된 나프타 공급원료의 적어도 일부가 분리되어 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 경질 분획, 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중간 분획, 및 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중질 분획을 형성하는 분리벽 분리 컬럼이 제공된다. 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 경질 분획 화합물의 적어도 일부가 분해되어 C_2 및 C_3 올레핀을 포함하는 분해된 올레핀 유출물을 형성하는 경질 분획 화합물 분해 구역이 제공된다. 상기 시스템은 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 중간 분획 화합물로부터 방향족 탄화수소가 회수되는 방향족 탄화수소 회수 구역을 포함한다. 상기 시스템은 또한 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 중질 분획 화합물이 가솔린 탄화수소 함유 스트림 내로 선택적으로 혼합되는 혼합 구역을 포함한다.

[0017] 본 명세서에서, 용어 "경질 올레핀"은 일반적으로 단독 또는 조합의 C_2 및 C_3 올레핀, 즉, 에틸렌 및 프로필렌을 나타내는 것으로 이해한다.

[0018] 하기에서 더 자세히 설명하는 바와 같이, 용어 "에틸렌이 풍부한 탄화수소 함유 스트림"은 일반적으로 20 퍼센트 이상의 에틸렌을 함유하는 탄화수소 함유 스트림을 나타내는 것으로 일반적으로 이해하고, 적어도 특정한 바람직한 구체예에 따라서는 대안으로 25 퍼센트 이상의 에틸렌, 30 퍼센트 이상의 에틸렌, 35 퍼센트 이상의 에틸렌, 40 퍼센트 이상의 에틸렌 또는 40 내지 60 퍼센트의 에틸렌을 함유하는 탄화수소 함유 스트림을 나타내는

것으로 이해한다.

[0019] 용어 "C_x 탄화수소"는 아랫첨자 "x"의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소 분자를 나타내는 것으로 이해한다. 유사하게, 용어 "C_x 함유 스트림"은 C_x 탄화수소를 함유하는 스트림을 나타낸다. 용어 "C_{x+} 탄화수소"는 아랫첨자 "x" 또는 이를 초과하는 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소 분자를 나타낸다. 예를 들어, C_{4+} 탄화수소"는 C_4, C_5 및 더 큰 탄소 수의 탄화수소를 포함한다. 용어 C_{x-} 탄화수소"는 아랫첨자 "x" 또는 그 미만의 탄소 원자 수를 갖는 탄화수소 분자를 나타낸다. 예를 들어, C_{4-} 탄화수소"는 C_4, C_3 및 더 작은 탄소 수의 탄화수소를 포함한다.

[0020] 다른 목적 및 이점은 첨부하는 청구항 및 도면과 함께 하기 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백해질 것이다.

실 시 예

[0023] 바람직한 구체예에 따르면, 적절한 중질 탄화수소 공급원료가 분해되고, 이로부터 생성된 유출물은 분리벽 분리 컬럼을 사용하여 공정화되어, 이전에 일반적으로 얻을 수 있었던 것보다 더 밀집된 목적하는 탄화수소 생성물 분획을 갖는 탄화수소 생성물 스트림을 생성 또는 형성할 수 있고, 더욱 특히, 바람직하게는 더욱 에너지 효율적인 방식으로 일어날 수 있다.

[0024] 도 1은 본 발명의 일 구체예에 따른, 중질 탄화수소 공급원료를 접촉 분해하여 이로부터 생성된 유출물로부터 선택된 탄화수소 분획을 얻는 시스템(일반적으로 도면부호 210으로 나타냄)을 도식적으로 나타낸다. 하기 설명에 의하여 하기 청구항의 범위를 불필요하게 한정하고자 하는 것이 아님을 이해하여야 한다. 당업자는 본 명세서에서 제공하는 교시의 도움으로, 설명하는 시스템 및 공정 흐름도가 열 교환기, 공정 제어 시스템, 펌프, 분별 시스템 등을 포함한 공정 설비의 다양한 일반적 또는 통상적인 부분들을 생략함으로써 단순화되었음을 인식 및 이해할 것이다. 또한 도면에 묘사하는 공정 흐름이 본 발명의 기본 총 개념으로부터 멀어지지 않으면서다양한 양상으로 변형될 수 있음을 인식할 수 있을 것이다.

[0025] 시스템(210)에서, 적절한 중질 탄화수소 공급원료 스트림이 라인(212)을 통해 유동 반응기 구역(214) 내로 도입되고, 여기서 중질 탄화수소 공급원료가 탄화수소 분해 촉매 구역에 접촉하여 경질 올레핀을 포함한 일정 범위의 탄화수소 생성물을 포함하는 탄화수소 유출물을 생성한다.

[0026] 이러한 구체예의 실시에 사용되는 적절한 유동 접촉 분해 반응기 구역은 상기한 Pittman et al.의 US 6,538,169에서 기술되는 바와 같이, 분리기 용기, 재생기, 혼합 용기, 및 전환이 일어나는 공기 수송 구역을 제공하는 수직 라이저를 포함할 수 있다. 상기 배열은 특별하게 기술된 방식으로 촉매를 순환시키고, 공급물을 접촉시킨다.

[0027] 더욱 구체적으로 그리고 이에 기술되어 있는 바와 같이, 촉매는 일반적으로 동일한 매트릭스 위에 있거나 그렇지 않을 수 있는 두가지 성분을 포함한다. 두가지 성분은 전체 시스템을 통해 순환된다. 제1 성분은 유동 접촉 분해 분야에서 사용되는 임의의 공지된 촉매, 예를 들어, 활성 무정형 점토형 촉매 및/또는 높은 활성의 결정성 분자체를 포함할 수 있다. 목적 생성물에 대해 훨씬 더 개선된 선택성 때문에 분자체 촉매가 무정형 촉매에 비해 바람직하다. 제올라이트는 FCC 공정에서 가장 일반적으로 사용되는 분자체이다. 바람직하게는, 제1 촉매 성분은 큰 기공의 제올라이트, 예를 들어, Y형 제올라이트, 활성 알루미나 물질, 실리카 또는 알루미나를 포함하는 바인더 물질, 및 불활성 충전재, 예를 들어, 카올린을 포함한다.

[0028] 제1 촉매 성분으로 적절한 제올라이트 분자체는 큰 평균 기공 크기를 가져야 한다. 일반적으로, 큰 기공 크기를 갖는 분자체는 10원자 이상, 일반적으로는 12 원자 고리로 정의되는 유효 직경으로 0.7 nm 이상의 개구(opening)를 갖는 기공을 갖는다. 큰 기공의 기공 크기 지수는 31을 넘는다. 적절한 큰 기공의 제올라이트 성분은 합성 제올라이트, 예를 들어, X형 및 Y형 제올라이트, 모데나이트 및 파우자사이트를 포함한다. 낮은 희토류 함량을 갖는 Y 제올라이트가 제1 촉매 성분으로 바람직한 것으로 알려졌다. 낮은 희토류 함량은 촉매의 제올라이트 부분 위의 1 중량% 이하의 희토류 산화물을 의미한다. W. R. Grace & Co.가 제조한 Octacat™ 촉매가 적절한 낮은 희토류 Y-제올라이트 촉매이다.

[0029] 제2 촉매 성분은 중간 또는 작은 기공의 제올라이트 촉매, 예를 들어, ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38, ZSM-48, 및 기타 유사 물질을 함유하는 촉매를 포함한다. US 3,702,886는 ZSM-5를 기술한다. 다른 적절한 중간 또는 작은 기공의 제올라이트는 페리에라이트, 에리오나이트, 및 Petroleos de Venezuela, S. A가 개발한 ST-5를 포함한다. 제2 촉매 성분은 바람직하게는 실리카 또는 알루미나와 같은 바인더 물질 및 카올린과 같은 불활성 충전재 물질을 포함하는 매트릭스 위에 중간 또는 작은 기공 제올라이트를 분산한다. 제2 성분은 또한 다른 활성 물질, 예를 들어, 베타 제올라이트를 포함할 수 있다. 이러한 촉매 조성물은 10 내지 25 중량%

이상의 결정성 제올라이트 함량 및 75 내지 90 중량%의 매트릭스 물질 함량을 갖는다. 25 중량%의 결정성 제올라이트 물질을 함유하는 촉매가 바람직하다. 더 큰 결정성 제올라이트 함량을 갖는 촉매가 사용될 수 있고, 만족스런 마찰 저항성을 갖는 것이 제공될 수 있다. 중간 및 작은 기공의 제올라이트는 0.7 nm 이하의 유효 기공 개구 직경, 10 이하의 원자 고리, 및 31 미만의 기공 크기 지수를 갖는 특성이 있다.

[0030] 전체 촉매 조성물은 1 내지 10 중량%의 중간 내지 작은 기공의 제올라이트 를 함유하여야 하고, 1.75 중량% 이상이 바람직하다. 제2 촉매 성분이 25 중량%의 결정성 제올라이트를 함유하는 경우, 조성물은 4 내지 40 중량%의 제2 촉매 성분을 함유하고, 7 중량% 이상의 함량이 바람직하다. ZSM-5 및 ST-5형 제올라이트가 특히 바람직한데, 이는 촉매 조성물이 라이저를 통해 다중 이동하므로 이의 높은 코크스 저항성이 활성 분해 위치를 보존하는 경향이 있어, 전체 활성이 유지되기 때문이다. 제1 촉매 성분은 촉매 조성물의 균형을 포함할 것이다. 촉매 조성물 내의 제1 및 제2 성분의 상대 비율은 FCC 단위 전반에 걸쳐 실질적으로 달라지지 않을 것이다.

[0031] 촉매 조성물의 제2 성분 내의 중간 또는 작은 기공의 제올라이트의 높은 농도는 경질 나프타 범위 분자를 추가 분해함으로써 경질 올레핀에 대한 선택성을 개선시킨다. 그러나 동시에, 생성된 낮은 농도의 제1 촉매 성분이 적당히 높은 수준으로 중질 공급물 분자의 전환을 유지하기에 충분한 활성을 여전히 나타낸다.

[0032] 본원에 따른 공정에 적절한 비교적 중질의 공급물은 일반적 FCC 공급원료 또는 더 높은 끓는점의 또는 잔류의 공급물을 포함한다. 일반적 공급원료는 일반적으로 대기 잔류물의 진공 분별로 제조된 탄화수소 물질이고, 315℃ 내지 622℃(600°F 내지 1150°F)의 넓은 끓는점 범위, 그리고 더욱 일반적으로는 343℃ 내지 551℃(650°F 내지 1025°F)의 좁은 끓는점 범위를 갖는 감압 가스유이다. 중질 또는 잔류 공급물, 즉, 499℃(930°F) 초과의 끓는점의 탄화수소 분획이 또한 적절하다. 본 발명의 유동 접촉 분해 공정은 일반적으로 177℃(350°F) 초과의 끓는점 범위의 탄화수소 나프타보다 중질인 공급원료에 가장 적당하다.

[0033] 유출물 또는 이의 적어도 선택된 부분은 유동 반응기 구역(214)으로부터 라인(216)을 통해 주 컬럼 섹션(222) 및 단계식 압축 섹션(224) 등을 포함하는 탄화수소 분리 시스템(220)으로 이동한다. 주 컬럼 섹션(222)은 바람직하게는 연결된 주 컬럼 오버헤드 고압 수용기를 갖는 주 컬럼 분리기를 포함할 수 있고, 여기서 유동 반응기 구역 유출물은 라인(226)을 이동하는 것과 같은 주 컬럼 증기 스트림 및 라인(230)을 이동하는 것과 같은 주 컬럼 액체 스트림을 포함하는 목적 분획으로 분리될 수 있다.

[0034] 설명 및 논의의 촉진을 위하여, 중질 가솔린 스트림, 경질 순환유("LCO") 스트림, 중질 순환유("HCO") 스트림 및 정화유("CO") 스트림 등을 포함한 다른 분획 라인은 표시되지 않을 수 있고, 이하에서 특별히 기술하지 않는다.

[0035] 주 컬럼 증기 스트림 라인(226)은 2단 압축으로 구성된 것과 같은 단계식 압축 섹션(224) 내로 도입된다. 단계식 압축 섹션(224)은 라인(232) 내의 고압 분리기 액체 스트림과 라인(234) 내의 고압 분리기 증기 스트림을 형성시킨다. 이러한 고압 액체 및 고압 증기의 압력이 변화될 수 있지만, 실제로 이러한 스트림은 일반적으로 1375 내지 2100 kPag (200 내지 300 psig) 범위의 압력이다. 압축 섹션(224)은 또한 주로 중질 탄화수소 물질로 구성되고 라인(235)을 통해 주 컬럼 섹션(222)으로 반송될 수 있는 것과 같은 역유출 물질의 스트림을 형성시킨다.

[0036] 고압 분리기 액체 스트림은 C_{3+} 탄화수소를 포함하고, 실질적으로 이산화탄소를 포함하지 않는다. 고압 분리기 증기 스트림은 C_{3-} 탄화수소를 포함하고, 일정량의 이산화탄소를 포함한다.

[0037] 분리기 증기 스트림 라인(234)은 라인(237)을 통해 흡수 구역(일반적으로 도면 부호 236으로 나타냄) 내로 도입된다. 흡수 구역(236)은 일차 흡수기(240)를 포함하고, 여기서 분리기 증기 스트림이 라인(242)으로 공급된 탈부탄화된 가솔린 물질 및 라인(230)으로 공급된 주 컬럼 액체 스트림과 접촉하고, 일차 흡수기(240)로부터의 가스로부터 C_{3+} 탄화수소를 흡수하고, C_2 및 더 낮은 끓는점 분획을 분리한다. 일반적으로, 흡수 구역(236)은 목적하는 흡수의 달성을 돕기 위한 하나 이상, 바람직하게는 2 이상의 인터쿨러가 사이 사이에 배치된 다수의 단(stage)을 적절히 포함하는 일차 흡수기를 포함한다. 실제로, 이러한 일차 흡수기는 바람직하게는 각각의 쌍의 인터쿨러 사이에 5개의 흡수기 단을 포함할 수 있다. 따라서, 일 바람직한 구체예에 따르면, 목적하는 흡수를 달성하기 위한 일차 흡수기는 바람직하게는 적절하게 떨어져 있는 2 이상의 인터쿨러와 15개 이상의 이상적 단을 포함한다. 다른 바람직한 구체예에서, 목적하는 흡수를 달성하기 위한 적절한 바람직한 일차 흡수기는 바람직하게는 적절하게 떨어져 있는 3개 이상의 인터쿨러와 20개 이상의 이상적 단을 포함한다. 또 다른 바람직한 구체예에서, 목적하는 흡수를 달성하기 위한 적절한 바람직한 일차 흡수기는 바람직하게는 적절하게 떨어져 있는 4개 이상의 인터쿨러와 20 내지 25개의 이상적 단을 포함한다. 본 발명의 넓은 범위의 실시가 제한될 필요는

없지만, 적어도 특정 바람직한 구체예에서, 인터쿨러가 목적하는 흡수를 달성하는 것을 돕는 하나 이상의 이러한 일차 흡수기 내의 냉각제로서 프로필렌을 사용하는 것이 유리하다고 알려져왔다.

[0038] 하기하는 바와 같이, 탈부탄화된 가솔린 내로 흡수되거나 탈부탄화된 가솔린에 의해 흡수되는 C_{3+} 탄화수소 및 주 컬럼 액체는 하기하는 본 발명에 따른 추가 공정을 위해 라인(243)을 통해 이동될 수 있다.

[0039] 일차 흡수기(240)로부터의 배출 가스는 라인(244)을 통해 제2 또는 스폰지 흡수기(246)로 이동한다. 2차 흡수기(246)는 배출 가스를 라인(250)으로부터의 경질 순환유와 접촉시킨다. 경질 순환유는 대부분의 남은 C_4 탄화수소 및 이보다 고차의 탄화수소를 흡수하고, 라인(252)을 통해 주 분별기로 환송된다. C_2 탄화수소의 스트림은 당업계에 공지된 것 같은 추가 처리 또는 공정을 위해 라인(254)에서 제2 또는 스폰지 흡수기(246)로부터 배출 가스로 인출된다. 바람직한 구체예에 따르면, 라인(254)에서 제2 또는 스폰지 흡수기(246)로부터 인출되는 스트림은 바람직하게는 본 명세서에 기술하는 바와 같은 에틸렌이 풍부한 탄화수소 함유 스트림이다.

[0040] 라인(232) 내의 분리기 액체 스트림 및 라인(243)으로부터의 성분은 라인(260)을 통해 라인(264) 내의 대부분의 C_2 및 이보다 경질인 가스를 제거하는 스트리퍼(262) 내로 이동한다. 실제로, 이러한 스트리퍼는 바람직하게는 1650 내지 1800 kPag (240 내지 260 psig) 범위의 압력에서 0.001 미만, 바람직하게는 0.0002 이하에서부터 0.0004까지의 스트리퍼 바닥에서의 C_2/C_3 몰비로 공정될 수 있다.

[0041] 나타내는 바와 같이, 라인(264) 내의 C_2 및 이보다 경질인 가스는 바람직하게는 라인(234)으로부터의 고압 분리기 증기와 혼합되어, 일차 흡수기(240) 내로 공급하는 라인(237)을 형성할 수 있다. 스트리퍼(262)는 라인(266)을 통해 액체 C_{3+} 스트림을 탈부탄기(270)로 제공한다. 일 바람직한 구체예에 따르면, 적절한 이러한 탈부탄기는 바람직하게는 965 내지 1105 kPag (140 내지 160 psig) 범위의 압력에서 공정되는 콘덴서(특별히 표시하지 않음)를 포함하고, 오버헤드 내에는 5 몰% 이하의 C_5 탄화수소 그리고 바닥 내에는 5 몰% 이하의 C_4 탄화수소를 갖는다. 더욱 바람직하게는, 오버헤드 내의 C_5 탄화수소의 상대량은 1 몰% 미만 내지 3 몰%이고, 바닥 내의 C_4 탄화수소의 상대량은 1 몰% 미만 내지 3 몰%이다.

[0042] 당업계에 공지된 바와 같은 추가 처리 또는 공정을 위해, 탈부탄기(270)로부터의 C_3 및 C_4 탄화수소의 스트림이 라인(272)에 의해 오버헤드서 나간다.

[0043] 라인(274)은 탈부탄화된 가솔린 스트림을 탈부탄기(270)로부터 인출한다. 탈부탄화된 가솔린 스트림의 일부는 라인(242)을 통해 일차 흡수기(240)로 환송되어, 1차 흡수 용매로 작용한다. 탈부탄화된 가솔린 스트림의 다른 일부는 라인(276)에서 나프타 분리기(280)로 이동한다.

[0044] 일 바람직한 구체예에 따르면, 나프타 분리기(280)는 바람직하게는 그 안에 위치한 분리벽(281)을 갖는 것과 같이 분리벽 분리 컬럼 형태이다. 이러한 분리벽 분리 컬럼 나프타 분리기는 바람직하게는 이에 도입된 탈부탄화된 가솔린을 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 경질 분획 스트림, 7 내지 8개의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중간 분획 스트림 및 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중질 분획 스트림으로 분리하는데 효과적이다. 더욱 구체적으로, 이러한 분리벽 분리 컬럼은 일반적으로 34 내지 104 kPag (5 내지 15 psig) 범위의 콘덴서 압력에서 공정가능하고, 일 구체예에 따르면 55 내지 85 kPag (8 내지 12 psig)의 콘덴서 압력에서 공정된다.

[0045] 이러한 분리벽 분리 컬럼은 일반적으로 단순 측인출 컬럼보다 더욱 에너지 효율적인 방법으로 공정하고, 또한 바람직하게는 일반적 측인출 컬럼으로 일반적으로 얻을 수 있는 것보다 더 밀집된 생성물 분획을 생성한다.

[0046] 또한, 바람직한 구체예에 따르면, 분리벽 컬럼에 의해 또는 분리벽 컬럼으로부터 생성되거나 형성된 생성물은 바람직하게는 95% 컷 포인트에서 72℃ 내지 78℃ (162°F 내지 172°F) 범위, 더욱 구체적으로는 75℃(167°F)의 실제 끓는점(TBP: True Boling Point)을 갖는 증류물 및 5% 컷 포인트에서 72℃ 내지 78℃(162°F 내지 172°F) 범위, 더욱 구체적으로는 75℃(167°F)의 TBP, 그리고 95% 컷 포인트에서 167℃ 내지 173℃(333°F 내지 343°F) 범위, 더욱 구체적으로는 170℃(338°F)의 TBP를 갖는 부생성물을 포함할 수 있다.

[0047] 본 명세서의 교시의 도움으로 당업자가 이해할 수 있듯이, 이러한 경질, 중간 및 중질 분획 스트림은 목적하는 추가 공정 또는 생성물 회수를 위해 바람직하게는 상응하는 라인(282, 284, 및 286) 각각을 통해 적절히 이동할 수 있다.

[0048] 예를 들어, 나타낸 구체예에서, 라인(282)내의 C_5-C_6 함유 스트림은 경질 분획 화합물 분해 구역(283)으로 이동하고, 여기서 5 내지 6개의 탄소 원자를 함유하는 경질 분획 화합물, 예를 들어, C_5-C_6 올레핀의 적어도 일부는 당업계에 공지된 방식으로 분해되어 라인(288) 내를 이동하는 것으로 나타내는 것과 같은 C_2 및 C_3 올레핀을 포함하는 분해된 올레핀 유출물을 형성하고, 뿐만 아니라 라인(289) 내와 같은 파라핀 퍼지 스트림을 형성할 수 있다.

[0049] 라인(284) 내의 C_7-C_8 함유 스트림은 필요한 경우, 예를 들어, 방향족 회수 구역(285)과 같은 추가 목적 공정으로 이동될 수 있고, 여기서 방향족 탄화수소는 바람직하게는 당업계에 공지된 방식으로 라인(291) 내의 스트림과 같은 중간 분획 화합물로부터 회수될 수 있다.

[0050] 라인(286) 내의 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 화합물을 포함하는 중질 분획 스트림은 혼합 구역(287) 내로 이동할 수 있고, 여기서 8개 초과의 탄소 원자를 함유하는 중질 분획 화합물은 라인(293)에서 나타내는 것과 같은 가솔린 탄화수소 함유 스트림으로 선택적으로 혼합된다.

[0051] 도 2에서, 일 구체예에 따른 분리벽 분리 컬럼(310)의 단순화된 도식이 제공된다. 분리벽 분리 컬럼(310)은 이 안에 위치하는 분리벽(311)을 포함하고, 바람직하게는 다수의 단(특별히 나타내지 않음)을 포함하며, 일반적으로 중앙 또는 중간 분리벽 섹션(일반적으로 도면 부호 312로 나타냄), 및 상부 또는 상단 섹션(314) 및 하부 또는 바닥 섹션(316)으로 구성된다. 나타낸 바와 같이, 상부 섹션(314)은 바람직하게는 중앙 분리벽 섹션(312)과 비교하여 감소된 내부 직경을 가질 수 있고, 하부 섹션(316)은 바람직하게는 중앙 분리벽 섹션(312)과 비교하여 증가된 내부 직경을 가질 수 있다. 일 바람직한 구체예에 따르면, 상부 또는 상단 섹션(314)은 바람직하게는 4단 내지 12단, 더욱 바람직하게는 8단을 포함할 수 있고; 중앙 또는 중간 섹션(312)은 바람직하게는 9단 내지 17단, 더욱 바람직하게는 13단을 포함할 수 있고; 그리고 하부 또는 바닥 섹션(316)은 4단 내지 12단, 더욱 바람직하게는 8단을 포함할 수 있다.

[0052] 바람직한 구체예에 따르면 그리고 나타내는 바와 같이, 나프타 공급물은 바람직하게는 라인(320)을 통해 중앙 분리벽 섹션(312) 내로 도입될 수 있다. 바람직한 구체예에 따르면, 경질 분획은 상부 또는 상단 섹션(314)으로부터 라인(322)을 통해 인출될 수 있다. 바람직한 구체예에 따르면, 중간 분획은 중앙 또는 중간 섹션(312)으로부터 라인(324)을 통해 부생성물로서 인출될 수 있다. 바람직한 구체예에 따르면, 중질 분획은 하부 또는 바닥 섹션(316)으로부터 라인(326)을 통해 인출될 수 있다.

[0053] 따라서, 본 명세서에 기술한 바와 같은 분리벽 분리 컬럼의 혼입 및 사용을 통해, 본 발명은 FCC 유출물 공정을 위한 더 밀집된 목적 생성물 분획을 제공하고, 이러한 유출물 스트림의 공정에서 이전에 실현가능했던 것보다 일반적으로 더욱 에너지 효율적인 방식으로 이루어진다.

[0054] 본 명세서에 적절히 설명적으로 개시된 본 발명은 임의의 구성요소, 부분, 단계, 성분 또는 요소 없이 실시될 수 있고, 본 명세서에 특별히 개시하지 않는다.

[0055] 상기한 설명에서 본 발명은 특정 바람직한 구체예와 관련하여 설명하였으며, 많은 사항들이 설명의 목적으로 설정되었지만, 본 발명의 추가 구체예가 있을 수 있으며 본원 명세서에 기술된 특정 사항들은 본 발명의 기본 원리로부터 멀어지지 않는 한 변화될 수 있음이 당업자에게 명백할 것이다.

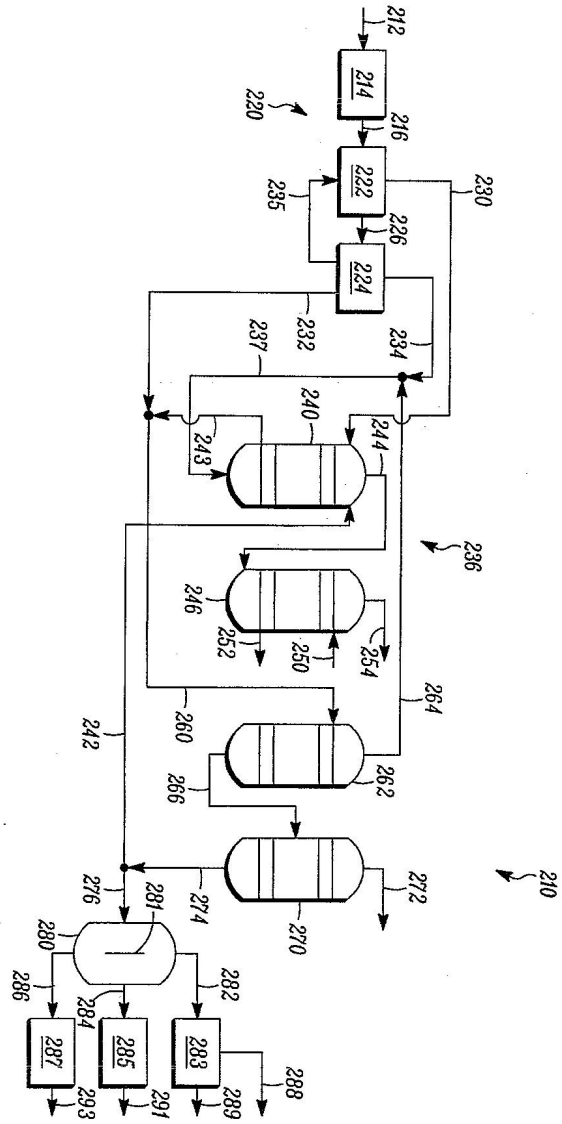
도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 중질 탄화수소 공급원료를 접촉 분해하고 이로부터 목적하는 탄화수소 분획을 회수하기 위한 시스템의 단순화된 도식이다.

[0022] 도 2는 일 구체예에 따른 분리벽 분리 컬럼의 단순화된 도식이다.

도면

도면1


212
214
220
216
222
235
230
226
224
232
237
234
240
243
244
236
246
252
250
254
264
242
260
262
266
270
272
276
281
274
210
280
282
286
284
287
285
283
288
293
291
289

도면2

