(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년01월30일
(11) 등록번호 10-2071654
(24) 등록일자 2020년01월22일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C10G 69/06* (2006.01) *C10G 9/36* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7024068
(22) 출원일자(국제) 2013년01월27일
심사청구일자 2018년01월22일
(85) 번역문제출일자 2014년08월27일
(65) 공개번호 10-2014-0138142
(43) 공개일자 2014년12월03일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/023336
(87) 국제공개번호 WO 2013/112969
국제공개일자 2013년08월01일
(30) 우선권주장
61/591,814 2012년01월27일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP2000136391 A*
*(뒷면에 계속)*
전체 청구항 수 : 총 22 항

(73) 특허권자
**사우디 아라비안 오일 컴퍼니**
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
**샤피, 라힐**
사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 8925
**보우렌, 아브데노우어**
사우디아라비아, 31311, 라스 타누라, 사우디 아람코, 피.오. 박스 1634
*(뒷면에 계속)*
(74) 대리인
**청운특허법인**

심사관 : 오세주

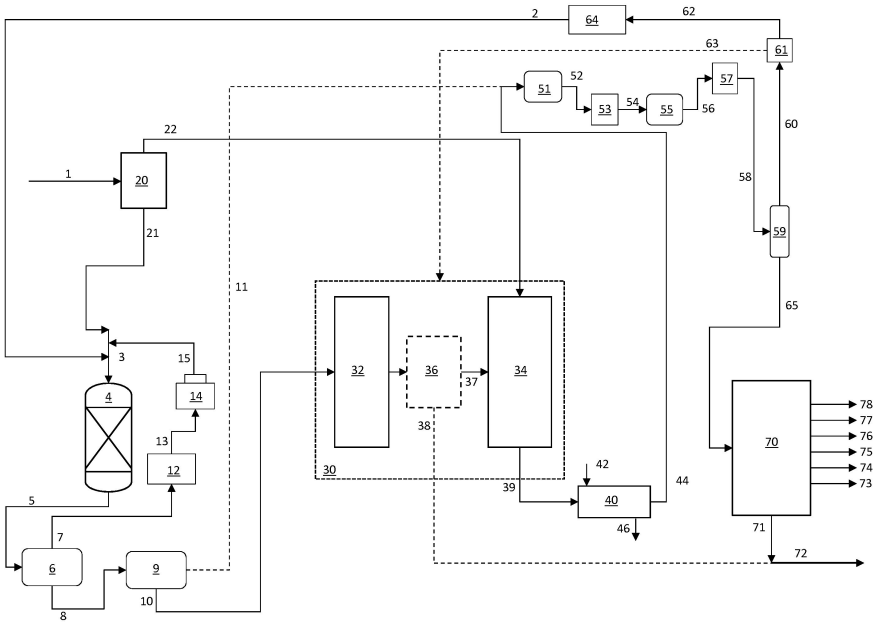
(54) 발명의 명칭 **원유의 직접 가공처리를 위한 수소 재분배를 포함하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정**

## (57) 요 약

올레핀 및 방향족 물질을 포함하는 석유화학제품을 제조하도록 원유 공급원료의 직접 가공처리를 허용하는 수소 재분배를 포함하는 수소화 공정 구역과 통합된 스팀 열분해 구역에 관한 공정이 제공된다. 올레핀 및 방향족 석유화학제품을 제조하기 위한 원유의 직접 가공처리를 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정은 원유를 경질

(뒷면에 계속)

## 대 표 도



성분 및 중질 성분으로 분리하는 단계; 중질 성분 및 수소를 오염물질 함량이 감소하고, 파라핀화도가 증가하고, 광산국 상관 지수가 감소하고, 미국 석유 협회 비중이 증가한 수소화 공정처리된 유출물을 제조하기에 효과적인 조건 하에 조작되는 수소화 공정 구역으로 충전하는 단계; 수소화 공정처리된 유출물 및 스팀을 스팀 열분해 구역의 대류 섹션으로 충전하는 단계; d. 스팀 열분해 구역의 대류 섹션으로부터 혼합물을 가열하고 이를 증기-액체 분리 섹션으로 통과시키는 단계; 증기-액체 분리 섹션으로부터의 잔류 부분을 스팀 열분해 구역으로부터 제거하는 단계; 초기 분리 단계로부터의 경질 성분, 증기-액체 분리 섹션으로부터의 경질 부분 및 스팀을 스팀 열분해 구역의 열분해 섹션으로 충전하는 단계; 스팀 열분해 구역으로부터 혼합된 생성물 스트림을 회수하는 단계; 혼합된 생성물 스트림을 분리하는 단계; 혼합된 생성물 스트림으로부터 회수된 수소를 정제하고 이를 수소화 공정 구역으로 재순환시키는 단계; 및 분리된 혼합된 생성물 스트림으로부터 올레핀 및 방향족 물질을 회수하는 단계를 포함한다.

(72) 발명자

**사예드, 에쌈**

사우디아라비아, 다란 31311, 사우디 아람코, 피.오. 박스 12474

**아바, 이브라힘, 에이.**

사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 14043

**아카라스, 압둘, 라흐만 자퍼**

사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아람코, 피.오. 박스 11217

(56) 선행기술조사문헌

US20110042269 A1*

US20040054247 A1

WO2007047942 A2

US8070938 B2

US20050261530 A1

WO2009088413 A1

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

# 명 세 서

## 청구범위

### 청구항 1

원유를 직접 가공처리하여 올레핀 및 방향족 석유화학제품을 제조하기 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법으로서,

a. 180℃ 내지 260℃ 범위의 차단점에서 상기 원유를 경질 성분 및 중질 성분으로 분리하는 단계;

b. 상기 중질 성분 및 수소를, 오염물질 함량이 감소하고, 파라핀화도가 증가하고, 광산국 상관 지수(Bureau of Mines Correlation Index)가 감소하고, 미국 석유 협회(American Petroleum Institute) 비중이 증가한 수소화 공정처리된 유출물을 제조하기에 효과적인 조건 하에 조작되는 수소화 공정 구역으로 충전하는 단계;

c. 상기 수소화 공정처리된 유출물 및 스팀을 스팀 열분해 구역의 대류 섹션으로 충전하는 단계;

d. 단계 (c)로부터의 혼합물을 가열하고 이 혼합물을 증기-액체 분리 섹션으로 통과시키는 단계;

e. 상기 증기-액체 분리 섹션으로부터의 잔류 부분을 상기 스팀 열분해 구역으로부터 제거하는 단계;

f. 단계 (a)로부터의 경질 성분, 상기 증기-액체 분리 섹션으로부터의 경질 부분 및 스팀을 열 크래킹을 위한 동일 스팀 열분해 구역의 열분해 섹션으로 충전하는 단계;

g. 상기 스팀 열분해 구역으로부터 혼합된 생성물 스트림을 회수하는 단계;

h. 상기 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림을 분리시키는 단계;

i. 단계 (h)에서 회수된 수소를 정제하고 이를 단계 (b)로 재순환시키는 단계;

j. 상기 분리된 혼합된 생성물 스트림으로부터 올레핀 및 방향족 물질을 회수하는 단계; 및

k. 상기 분리된 혼합된 생성물 스트림으로부터 열분해 연료 오일을 회수하는 단계를 포함하는, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

### 청구항 2

삭제

### 청구항 3

제1항에 있어서,

단계 (h)는,

상기 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림을 복수의 응축 단계로 응축시키는 단계;

상기 응축된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림을 가성 처리하여 황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림을 제조하는 단계;

황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 상기 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림을 응축시키는 단계;

황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 상기 응축된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림을 탈수시키는 단계; 및

황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 상기 탈수된 응축된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소를 회수하는 단계를 포함하며,

여기서, 단계 (j)로부터의 올레핀 및 방향족 물질, 및 단계 (k)로부터의 열분해 연료 오일은 황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 상기 탈수된 응축된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림의 나머지로부터 유래되며;

단계 (i)는 수소화 공정 구역으로의 재순환을 위해 황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 상기 탈수된 응축된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림으로부터 회수된 수소를 정제하는 단계를 포함하는 것인, 통합된 수소처리 및

스팀 열분해 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서,

황화수소 및 이산화탄소 함량이 감소된 상기 탈수된 응축된 열 크래킹된 혼합된 생성물 스트림으로부터 수소를 회수하는 단계는 상기 열 크래킹 단계에서 버너 및/또는 가열기에 대한 연료로서 사용하기 위해 메탄을 별도로 회수하는 단계를 추가로 포함하는 것인, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 5**

제1항에 있어서,

상기 증기-액체 분리 섹션으로부터의 잔류 부분은 단계 (k)에서 회수된 열분해 연료 오일과 블렌딩되는 것인, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 6**

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 가열된 수소화 공정처리된 유출물을 증기 분획 및 액체 분획으로 분리시키는 단계는 물리적 및 기계적 분리에 기초한 증기-액체 분리 디바이스에 의한 것인, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서,

상기 증기-액체 분리 디바이스는,

흐르는 유체 혼합물을 수용하기 위한 입구, 연결 부재, 및 상기 입구에서부터 상기 연결 부재에 인접한 출구까지 이어지는 곡선적 도관을 갖는 예비 회전 섹션,

제어된 사이클론 수직 섹션; 및

액체가 통과하는 액체 수집기/침강 섹션을 포함하되,

상기 제어된 사이클론 수직 섹션은,

상기 연결 부재를 통해 상기 예비 회전 섹션에 인접한 입구, 및

증기가 통과하는 제어된 사이클론 수직 섹션의 상부 말단에서의 개방 릴리즈 수직관을 갖는 것인, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 8**

제1항, 제3항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

고압 분리기에서 상기 수소화 공정 구역 반응기 유출물을 분리하여, 가스 부분 및 액체 부분을 회수하는 단계로서, 상기 가스 부분은 세정되어서 추가의 수소 공급원으로서 상기 수소화 공정 구역으로 재순환되는 것인, 상기 가스 부분 및 액체 부분을 회수하는 단계, 및

저압 분리기에서 상기 고압 분리기로부터의 상기 액체 부분을 가스 부분 및 액체 부분으로 분리하는 단계를 추가로 포함하되,

상기 저압 분리기로부터의 액체 부분은 열 크래킹 처리되는 상기 수소화 공정처리된 유출물인, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 9**

원유를 직접 가공처리하여 올레핀 및 방향족 석유화학제품을 제조하기 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템으로서,

중질 분획 출구 및 경질 분획 출구를 갖는 분리 구역;

상기 분리 구역의 중질 분획 출구와 유체 연통하고, 상기 중질 성분과 스팀 열분해 생성물 스트림 유출물로부터 재순환된 수소의 혼합물, 및 필요에 따라 메이크업 수소를 수용하기 위한 입구, 및 수소화 공정처리된 유출물을 배출시키기 위한 출구를 가지며, 수소화 공정처리된 유출물을 제조하기에 효과적인 조건 하에 조작되는 반응기를 포함하는 촉매 수소화 공정 구역;

열 크래킹 대류 섹션 및 열 크래킹 열분해 섹션을 포함하는 열 크래킹 구역, 여기서 상기 열 크래킹 대류 섹션은 상기 수소화 공정 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 및 출구를 갖고, 상기 열 크래킹 열분해 섹션은 상기 대류 섹션의 출구 및 상기 경질 분획 출구와 유체 연통하는 입구, 및 열분해 섹션 입구를 가지며;

중간 급랭된 혼합된 생성물 스트림을 배출하기 위한 출구 및 급랭 용액을 배출하기 위한 출구를 갖고, 상기 열분해 섹션 출구와 유체 연통하는 급랭 (quenching) 구역;

상기 중간 급랭된 혼합된 생성물 스트림 출구와 유체 연통하며, 수소 출구, 하나 이상의 올레핀 생성물 출구 및 하나 이상의 열분해 연료 오일 출구를 갖는 생성물 분리 구역; 및

상기 수소화 공정 구역과 유체 연통하는 출구를 갖고, 상기 생성물 분리 구역 수소 출구와 유체 연통하는 수소 정제 구역;을 포함하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 10**

제9항에 있어서,

중간 급랭된 혼합된 생성물 스트림을 배출하는 상기 급랭 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 및 응축된 가스 혼합물을 배출하는 출구를 갖는 제1 응축기 구역;

응축된 가스 혼합물을 방출하는 상기 제1 응축기 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 및 황화수소 및 이산화탄소가 부족한 (depleted) 가스 혼합물을 배출하는 출구를 갖는 가성 처리 유닛;

상기 가성 처리 유닛 출구와 유체 연통하는 입구, 및 응축된 크래킹된 가스를 배출하기 위한 출구를 갖는 제2 응축기 구역;

상기 제2 응축기 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 및 저온 크래킹된 가스 스트림을 배출하기 위한 출구를 갖는 탈수 구역;

상기 제2 응축기 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 및 저온 크래킹된 가스 스트림을 배출하기 위한 출구를 갖는 탈수 구역; 및

상기 탈수 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 수소 및 메탄을 포함하는 오버헤드 스트림을 배출하기 위한 출구, 및 탑저 스트림을 배출하기 위한 출구를 갖는 탈메탄흡수기 유닛을 추가로 포함하고, 여기서, 상기 수소 정제 구역은 상기 탈메탄흡수기 유닛 오버헤드 출구와 유체 연통하며,

상기 생성물 분리 구역은 탈에탄흡수기 탑, 탈프로판흡수기 탑 및 탈뷰탄흡수기 탑을 포함하고, 여기서 탈에탄흡수기 탑은 탈메탄흡수기 유닛의 탑저 스트림과 유체 연통하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 11**

제10항에 있어서,

상기 탈메탄흡수기 유닛과 유체 연통하는 열 크래킹 구역과 연관된 버너 및/또는 가열기를 추가로 포함하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 12**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 크래킹 대류 섹션 출구와 유체 연통하는 입구, 증기 분획 출구, 및 액체 분획 출구를 갖는 증기-액체 분리기를 추가로 포함하며, 상기 증기 분획 출구는 열분해 섹션과 유체 연통하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 13**

제12항에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는 증기 및 액체의 분리를 위한 물리적 또는 기계적 장치인 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 14**

제12항에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는:

흐르는 유체 혼합물을 수용하기 위한 입구, 연결 부재, 및 상기 입구에서부터 상기 연결 부재에 인접한 출구까지 이어지는 곡선적 도관을 갖는 예비 회전 섹션;

제어된 사이클론 수직 섹션, 여기서 상기 제어된 사이클론 수직 섹션은,

상기 연결 부재를 통해 상기 예비 회전 섹션에 인접한 입구, 및

증기가 통과하는 제어된 사이클론 수직 섹션의 상부 말단에서 개방 릴리즈 수직관을 가지며; 및

상기 배출된 액체 분획으로서 액체가 통과하는 액체 수집기/침강 섹션;을 포함하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 15**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소화 공정 구역 반응기와 유체 연통하는 가스 부분 출구 및 액체 부분 출구를 가지며, 상기 수소화 공정 구역 반응기와 유체 연통하는 고압 분리기, 및

가스 부분 출구 및 상기 열 크래킹 대류 섹션 입구와 유체 연통하는 액체 부분 출구를 가지며, 상기 고압 분리기의 액체 부분 출구와 유체 연통하는 저압 분리기를 추가로 포함하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 16**

제15항에 있어서,

상기 저압 분리기의 가스 부분 출구는 중간 급랭된 혼합된 생성물 스트림과 유체 연통하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 17**

제9항 내지 제11항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 수소화 공정 구역 출구와 유체 연통하는 입구, 증기 분획 출구, 및 액체 분획 출구를 갖는 증기-액체 분리기를 추가로 포함하고, 상기 증기 분획 출구는 열분해 섹션과 유체 연통하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 18**

제17항에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는 증기 및 액체의 분리를 위한 물리적 또는 기계적 장치인 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 19**

제17항에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는,

흐르는 유체 혼합물을 수용하기 위한 입구, 연결 부재, 및 상기 입구에서부터 상기 연결 부재에 인접한 출구까지 이어지는 곡선적 도관을 갖는 예비 회전 섹션;

제어된 사이클론 수직 섹션, 여기서 상기 제어된 사이클론 수직 섹션은,

상기 연결 부재를 통해 상기 예비 회전 섹션에 인접한 입구, 및

증기가 통과하는 제어된 사이클론 수직 섹션의 상부 말단에서 개방 릴리즈 수직관을 가지며; 및

상기 배출된 액체 분획으로서 액체가 통과하는 액체 수집기/침강 섹션을 포함하는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 20**

제8항에 있어서,

상기 저압 분리기로부터의 가스 부분은 상기 스팀 열분해 구역 후에 및 단계 (h)에서의 분리 전에 상기 혼합된 생성물 스트림과 합해지는 것인, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 21**

제7항에 있어서,

상기 예비-회전 섹션 입구는 단면적 S1을 가지며, 상기 예비-회전 섹션 출구는 단면적 S2를 가지며, 여기서 S2 및 S1 사이의 비는 $0.7 \leq S2/S1 \leq 1.4$이며,

여기서 상기 증기-액체 분리 디바이스는 직경 D1을 갖는 증기-액체 분리 디바이스의 입구로 흐르는 도관을 포함하며,

여기서 상기 곡선적 도관은 $2 \leq R1/D1 \leq 6$의 범위의 곡률의 반경 R1, 및 $150^\circ \leq \alpha R1 \leq 250^\circ$ 범위인 S1 및 S2 사이의 개방각 $\alpha R1$을 갖는, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 방법.

**청구항 22**

제14항에 있어서,

상기 예비-회전 섹션 입구는 단면적 S1을 가지며, 상기 예비-회전 섹션 출구는 단면적 S2를 가지며, 여기서 S2 및 S1 사이의 비는 $0.7 \leq S2/S1 \leq 1.4$이며,

여기서 상기 증기-액체 분리기는 직경 D1을 갖는 증기-액체 분리기의 입구로 흐르는 도관을 포함하며,

여기서 상기 곡선적 도관은 $2 \leq R1/D1 \leq 6$의 범위의 곡률의 반경 R1, 및 $150^\circ \leq \alpha R1 \leq 250^\circ$ 범위인 S1 및 S2 사이의 개방각 $\alpha R1$을 갖는, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

**청구항 23**

제19항에 있어서,

상기 예비-회전 섹션 입구는 단면적 S1을 가지며, 상기 예비-회전 섹션 출구는 단면적 S2를 가지며, 여기서 S2 및 S1 사이의 비는 $0.7 \leq S2/S1 \leq 1.4$이며,

여기서 상기 증기-액체 분리기는 직경 D1을 갖는 증기-액체 분리기의 입구로 흐르는 도관을 포함하며,

여기서 상기 곡선적 도관은 $2 \leq R1/D1 \leq 6$의 범위의 곡률의 반경 R1, 및 $150^\circ \leq \alpha R1 \leq 250^\circ$ 범위인 S1 및 S2 사이의 개방각 $\alpha R1$을 갖는, 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 시스템.

## *발명의 설명*

### *기 술 분 야*

[0001] 본원은 2012년 1월 27일자로 출원된 미국 가출원 제61/591,814호(그 전문이 본 명세서에 참조문헌으로 포함됨)의 이익을 주장한다.

[0002] 본 발명은 석유화학제품, 예컨대 올레핀 및 방향족 물질을 제조하기 위한 원유의 직접 가공처리를 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0003] 저급 올레핀(즉, 에틸렌, 프로필렌, 뷰틸렌 및 뷰타다이엔) 및 방향족 물질(즉, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌)은 석유화학 및 화학 산업에서 널리 사용되는 기본적인 중간체이다. 열 크래킹 또는 스팀 열분해는 통상적으로 스팀의 존재 하에 및 산소의 부재 하에 이 재료를 형성하기 위한 주요 공정 유형이다. 스팀 열분해를 위한 공급원료는 석유 가스 및 증류물, 예컨대 나프타, 등유 및 가스유를 포함할 수 있다. 이 공급원료의 이용 가능성은 보통 제한되고 원유 정유소에서 고가의 에너지 집중 공정 단계를 요한다.

[0004] 스팀 열분해 반응기에 대한 공급원료로서 중질 탄화수소를 사용하여 연구를 수행하였다. 종래의 중질 탄화수소 열분해 조작에서의 주요 단점은 코크스 형성이었다. 예를 들면, 중질 액체 탄화수소에 대한 스팀 크래킹 공정은 미국 특허 제4,217,204호에 개시되어 있고, 여기서 코크스 형성을 최소화하기 위한 노력으로 용융 염의 미스트가 스팀 크래킹 반응 구역에 도입된다. 콘래드슨(Conradson) 잔류 탄소분이 3.1중량%인 아라비아 경질 원유를 사용한 일 예에서, 크래킹 장치는 용융 염의 존재 하에 624시간 동안 계속해서 운행될 수 있다. 용융 염이 첨가되지 않은 비교 예에서, 스팀 크래킹 반응기는 반응기에서의 코크스 형성으로 인해 불과 5시간 후에 폐색되고 운행 불가능해진다.

[0005] 또한, 스팀 열분해 반응기에 대한 공급원료로서 중질 탄화수소를 사용하는 올레핀 및 방향족 물질의 수율 및 분포는 경질 탄화수소 공급원료를 사용하는 것과 다르다. 중질 탄화수소는, 더 높은 광산국 상관 지수(Bureau of Mines Correlation Index: BMCI)로 표시되는 것처럼, 경질 탄화수소보다 방향족 물질의 함량이 더 높다. BMCI는 공급원료의 방향족성의 측정치이고, 하기와 같이 계산된다:

[0006] $$BMCI = 87552/VAPB + 473.5 * (sp.\ gr.) - 456.8 \quad (1)$$

[0007] 식 중,

[0008] VAPB는 랭킨 온도 단위의 용적 평균 비점이고,

[0009] sp. gr.은 공급원료의 비중이다.

[0010] BMCI가 감소하면서, 에틸렌 수율은 증가할 것으로 예상된다. 따라서, 더 높은 수율의 원하는 올레핀을 얻고 반응기 코일 섹션에서 더 많은 바람직하지 않은 생성물 및 코크스 형성을 피하기 위해 스팀 열분해에 고 파라핀 또는 저 방향족 공급물이 보통 바람직하다.

[0011] 스팀 크래커에서의 절대 코크스 형성 속도는 카이(Cai) 등이 문헌["Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production," *Chem. Eng. & Proc.*, vol. 41, (2002), 199 - 214]에서 보고하였다. 일반적으로, 절대 코크스 형성 속도는 올레핀 > 방향족 물질 > 파라핀으로 증가하는 순서이고, 올레핀은 중질 올레핀을 나타낸다.

[0012] 이러한 석유화학제품에 대한 성장하는 수요에 반응할 수 있도록, 원유와 같은 대량으로 구입 가능할 수 있는 다른 유형의 공급물이 제조업자에게 매력적이다. 원유 공급물을 사용하는 것은 이 석유화학제품의 제조에서 병목되는 정유의 가능성을 최소화하거나 제거한다.

[0013] 스팀 열분해 공정은 이의 의도되는 목적을 위해 특별히 개발되고 적합하지만, 공급원료의 속도는 매우 제한된다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

[0014] 본 명세서의 시스템 및 공정은 올레핀 및 방향족 물질을 포함하는 석유화학제품을 제조하기 위해 원유 공급원료의 직접 가공처리를 허용하는 수소 재분배를 포함하는 수소화 공정 구역과 통합된 스팀 열분해 구역을 제공한다.

### 과제의 해결 수단

[0015] 올레핀 및 방향족 석유화학제품을 제조하기 위한 원유의 직접 가공처리를 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정은 원유를 경질 성분 및 중질 성분으로 분리하는 단계; 중질 성분 및 수소를 오염물질 함량이 감소하고, 파라핀화도가 증가하고, 광산국 상관 지수가 감소하고, 미국 석유 협회(American Petroleum Institute) 비중이 증가한 수소화 공정처리된 유출물을 제조하기에 효과적인 조건 하에 조작되는 수소화 공정 구역으로 충전하는 단

계; 수소화 공정처리된 유출물 및 스팀을 스팀 열분해 구역의 대류 섹션으로 충전하는 단계; d. 스팀 열분해 구역의 대류 섹션으로부터 혼합물을 가열하고 이를 증기-액체 분리 섹션으로 통과시키는 단계; 증기-액체 분리 섹션으로부터의 잔류 부분을 스팀 열분해 구역으로부터 제거하는 단계; 초기 분리 단계로부터의 경질 성분, 증기-액체 분리 섹션으로부터의 경질 부분 및 스팀을 스팀 열분해 구역의 열분해 섹션으로 충전하는 단계; 스팀 열분해 구역으로부터 혼합된 생성물 스트림을 회수하는 단계; 혼합된 생성물 스트림을 분리하는 단계; 혼합된 생성물 스트림으로부터 회수된 수소를 정제하고 이를 수소화 공정 구역으로 재순환시키는 단계; 및 분리된 혼합된 생성물 스트림으로부터 올레핀 및 방향족 물질을 회수하는 단계를 포함한다.

[0016] 본 명세서에 기재된 용어 "원유"는 약간의 전처리를 겪는 종래의 공급원으로부터의 전체 원유를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 용어 원유는 또한 물-오일 분리; 및/또는 가스-오일 분리; 및/또는 탈염; 및/또는 안정화 처리되는 것을 포함하는 것으로 이해된다.

[0017] 본 발명의 공정의 다른 양태, 실시양태 및 이점은 하기 더 자세히 기재되어 있다. 더구나, 상기 정보 및 하기 상세한 설명 둘 다는 다양한 양태 및 실시양태의 단지 예시적인 예이고, 청구된 특징 및 실시양태의 성질 및 특성을 이해하기 위한 개관 또는 토대를 제공하도록 의도되는 것으로 이해된다. 첨부된 도면은 예시적이고, 본 발명의 공정의 다양한 양태 및 실시양태의 추가의 이해를 위해 제공된다.

## *도면의 간단한 설명*

[0018] 본 발명은 첨부된 도면을 참조하여 하기 더 자세히 기재되어 있다:

도 1은 본 명세서에 기재된 통합 공정의 실시양태의 공정 흐름도; 및

도 2a 내지 도 2c는 본 명세서에 기재된 통합 공정에서 스팀 열분해 유닛의 특정한 실시양태에서 사용되는 증기-액체 분리 디바이스의 투시도, 상면도 및 측면도의 개략적 도해.

## *발명을 실시하기 위한 구체적인 내용*

[0019] 수소 재분배를 포함하는 통합된 수소화 공정 및 스팀 열분해 공정 및 시스템을 포함하는 공정 흐름도가 도 1에 도시되어 있다. 통합 시스템은 일반적으로 초기 공급물 분리 구역(20), 선택적 촉매 수소화 공정 구역, 스팀 열분해 구역(30) 및 생성물 분리 구역을 포함한다.

[0020] 일반적으로, 원유 공급물을 플래시 처리하고, 여기서 (추가의 크래킹을 요하는 최소 탄화수소를 포함하고 용이하게 방출된 수소를 포함하는 비점이 예를 들면 약 185℃ 이하인) 더 경질의 분획이 스팀 열분해 구역으로 직접 통과하고, 필요한 분획, 즉 선결정된 함량보다 적은 수소 함량을 갖는 분획만이 수소화 공정처리된다. 이는 수소화 공정 반응기에서 증가된 수소 분압을 제공하여, 포화를 통한 수소 이동의 효율을 개선하므로 유리하다. 이는 수소 용액 손실 및 $H_2$ 소모를 감소시킨다. 원유 공급물에 포함된 용이하게 방출된 수소는 생성물, 예컨대 에틸렌의 수율을 최대화하도록 재분배된다. 수소의 재분배는 중질 생성물을 전체적으로 감소시키고 경질 올레핀 제조를 증가시킨다.

[0021] 제1 분리 구역(20)은 공급원료 스트림(1)을 수용하는 입구, 경질 분획(22)을 배출시키는 출구 및 중질 분획(226)을 배출시키는 출구를 포함한다. 분리 구역(20)은 차단점이 약 150℃ 내지 약 260℃ 범위인 플래시 분리기와 같은 단일 단계 분리 디바이스일 수 있다. 특정한 실시양태에서, 경질 분획(22)은 나프타 분획일 수 있다. 표 1은 다양한 차단점에 기초한 수소 함량을 나타낸다.

[0022] 추가의 실시양태에서, 분리 구역(20)은 사이클론 상 분리 디바이스 또는 증기 및 액체의 물리적 또는 기계적 분리에 기초한 다른 분리 디바이스를 포함하거나, 이들로 실질적으로 이루어진다(즉, 플래시 구역의 부재 하에 가동된다). 증기-액체 분리 디바이스의 일례가 도 2a 내지 도 2c로 이를 참조하여 예시되어 있다. 증기-액체 분리 디바이스의 유사한 배치가 또한 미국 특허 공보 제2011/0247500호(그 전문이 참조문헌으로 본 명세서에 포함됨)에 기재되어 있다. 분리 구역이 증기 및 액체의 물리적 또는 기계적 분리에 기초한 분리 디바이스를 포함하거나, 이들로 실질적으로 이루어지는 실시양태에서, 차단점은 디바이스에 진입하는 재료의 유체 속도 및 기화 온도에 기초하여 조정될 수 있다.

표 1

| 경질 분획의 비점(℃) | 수소 함량(%) |
|---|---|
| 150 | 15 .22 |
| 180 | 14 .88 |
| 200 | 14 .73 |
| 260 | 14 .34 |

[0023]

[0024] 수소화 공정 구역은 경질 탄화수소 분획(21)과 스팀 열분해 생성물 스트림으로부터 재순환된 수소(2)의 혼합물 및 필요한 바의 메이크업 수소를 수용하기 위한 입구를 갖는 수소화 공정 반응 구역(4)을 포함한다. 수소화 공정 반응 구역(4)은 수소화 공정처리된 유출물(5)을 배출시키기 위한 출구를 추가로 포함한다.

[0025] 수소화 공정 반응기(들)로부터의 반응기 유출물(5)을 열 교환기(비도시)에서 냉각시키고 고압 분리기(6)로 이송한다. 분리기 탑정유분(7)을 아민 유닛(12)에서 세정하고, 생성된 수소 농후 가스 스트림(13)을 재순환 컴프레서(14)로 통과시키고, 이것은 수소화 공정 반응기에서 재순환 가스(15)로서 사용된다. 실질적으로 액상 상태인 고압 분리기(6)로부터의 탑저 스트림(8)을 냉각시키고, 저압 저온 분리기(9)로 도입하고, 여기서 이것은 가스 스트림 및 액체 스트림(10)으로 분리된다. 저압 저온 분리기로부터의 가스는 수소, $H_2S$, $NH_3$ 및 임의의 경질 탄화수소, 예컨대 $C_1$-$C_4$ 탄화수소를 포함한다. 통상적으로, 이 가스는 추가의 공정처리, 예컨대 플레어(flare) 공정처리 또는 연료 가스 공정처리를 위해 이송된다. 본 명세서의 특정한 실시양태에 따르면, 수소, $H_2S$, $NH_3$ 및 임의의 경질 탄화수소, 예컨대 $C_1$-$C_4$ 탄화수소를 포함하는 스트림 가스 스트림(11)을 스팀 크래커 생성물(44)과 합하여 수소를 회수한다. 액체 스트림(10)의 전부 또는 일부는 스팀 열분해 구역(30)에 대한 공급물로서 작용한다.

[0026] 스팀 열분해 구역(30)은 일반적으로 당해 분야에 공지된 스팀 열분해 유닛 조작, 즉 스팀의 존재 하에 열 크래킹 공급물을 대류 섹션에 충전하는 것에 기초하여 운행될 수 있는 대류 섹션(32) 및 열분해 섹션(34)을 포함한다. 또한, (도 1에서 점선으로 표시된) 본 명세서에 기재된 특정한 임의의 실시양태에서, 증기-액체 분리 섹션(36)은 섹션(32)과 섹션(34) 사이에 포함된다. 대류 섹션(32)으로부터의 가열된 스팀 크래킹 공급물이 통과하는 증기-액체 분리 섹션(36)은 증기 및 액체의 물리적 또는 기계적 분리에 기초한 분리 디바이스일 수 있다.

[0027] 일 실시양태에서, 증기-액체 분리 디바이스가 도 2a 내지 도 2c에 의해 이를 참조하여 예시되어 있다. 증기-액체 분리 디바이스의 유사한 배치가 또한 미국 특허 공보 제2011/0247500호(그 전문이 참조문헌으로 본 명세서에 포함됨)에 기재되어 있다. 이 디바이스에서, 증기 및 액체는 사이클론 기하구조로 관류하고, 여기서 디바이스는 매우 낮은 체류 시간에 등온으로 운행된다. 일반적으로, 증기는 원형 패턴으로 와류하여, 더 중질의 액적 및 액체가 포획되고 연료 오일(38)로서 액체 출구를 통해 채널링되고, 예를 들면 열분해 연료 오일 블렌드에 첨가되고, 증기가 열분해 섹션(34)에 대한 충전물(37)로서 증기 출구를 통해 채널링되는 힘을 생성시킨다. 예를 들면, 약 540℃에서 잔류 연료 오일 블렌드와 상용성인 특정한 실시양태에서 예를 들면 근사 온도 컷오프점을 조정하기 위해 기화 온도 및 유체 속도가 변한다.

[0028] 급랭 구역(40)은 스팀 열분해 구역(30)의 출구와 유체 연통하는 입구, 급랭 용액(42)을 수용하는 입구, 급랭된 혼합된 생성물 스트림(44)을 배출하는 출구 및 급랭 용액(46)을 배출하는 출구를 포함한다.

[0029] 일반적으로, 중간 급랭된 혼합된 생성물 스트림(44)은 중간 생성물 스트림(65) 및 수소(62)로 전환되고, 이 수소는 본 공정에서 정제되고 수소화 공정 반응 구역(4)에서 재순환 수소 스트림(2)으로서 사용된다. 중간 생성물 스트림(65)은 1개의 또는 복수의 분리 유닛, 예를 들면 당해 분야의 당업자에게 공지된 것처럼 예컨대 탈에탄흡수기(de-ethanizer), 탈프로판흡수기(de-propanizer) 및 탈뷰탄흡수기(de-butanizer) 탑을 포함하는 복수의 분별화 탑일 수 있는 분리 구역(70)에서 최종 생성물 및 잔사유로 일반적으로 분별화된다. 예를 들면, 적합한 장치는 문헌["Ethylene", Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 12, 페이지 531 - 581, 특히 도 24, 도 25 및 도 26, 본 명세서에 그 전문이 참조문헌으로 포함됨]에 기재되어 있다.

[0030] 일반적으로, 생성물 분리 구역(70)은 생성물 스트림(65)과 유체 연통하는 입구 및 메탄을 배출하는 출구(78), 에틸렌을 배출하는 출구(77), 프로필렌을 배출하는 출구(76), 뷰타다이엔을 배출하는 출구(75), 혼합 뷰틸렌을 배출하는 출구(74) 및 열분해 가솔린을 배출하는 출구(73)를 포함하는 복수의 생성물 출구(73-78)를 포함한다.

추가로, 열분해 연료 오일(71)을 배출하기 위해 출구가 제공된다. 임의로, 증기-액체 분리 섹션(36)으로부터의 연료 오일 부분(38)은 열분해 연료 오일(71)과 합해지고 열분해 연료 오일 블렌드(72), 예를 들면 황 저함량 연료 오일 블렌드(부지밖 정유소에서 추가로 공정처리됨)로서 배출될 수 있다. 6개의 생성물 출구가 도시되어 있지만, 예를 들면 사용되는 분리 유닛의 배치 및 수율 및 분포 요건에 따라 더 적거나 더 많은 출구가 제공될 수 있다는 것에 유의한다.

[0031] 도 1에 도시된 배치를 이용하는 공정의 일 실시양태에서, 원유 공급원료(1)는 제1 분리 구역(20)에서 경질 분획(22) 및 중질 분획(21)으로 분리된다. 경질 분획(22)은 열분해 섹션(36)으로 수송되고, 즉 수소화 공정 구역을 우회하고, 스팀 크래킹된 중간체 생성물의 일부와 합해지고 본 명세서에 기재된 혼합된 생성물 스트림을 제조한다.

[0032] 중질 분획(21)은 유효량의 수소(2 및 15)와 혼합되어 합한 스트림(3)을 형성한다. 혼합물(3)을 300℃ 내지 450℃ 범위의 온도에서 선택적 수소화 공정 반응 구역(4)의 입구에 충전한다. 특정한 실시양태에서, 수소화 공정 반응 구역(4)은 공동 소유된 미국 특허 공보 제2011/0083996호 및 PCT 특허 출원 공보 WO2010/009077, WO2010/009082, WO2010/009089 및 WO2009/073436(이들 모두 본 명세서에 그 전문이 참조문헌으로 포함됨)에 기재된 하나 이상의 유닛 조작을 포함한다. 예를 들면, 수소화 공정 구역은 유효량의 수소금속화 촉매를 포함하는 하나 이상의 베드 및 수소탈방향족화, 수소탈질소화, 수소탈황화 및/또는 수소크래킹 기능을 갖는 유효량의 수소화 공정 촉매를 포함하는 하나 이상의 베드를 포함할 수 있다. 추가의 실시양태에서, 수소화 공정 반응 구역(4)은 2개 초과의 촉매 베드를 포함한다. 추가의 실시양태에서, 수소화 공정 반응 구역(4)은 각각 예를 들면 상이한 기능의 하나 이상의 촉매 베드를 포함하는 복수의 반응 용기를 포함한다.

[0033] 수소화 공정 반응 구역(4)은 원유 공급원료를 수소탈금속화하고/하거나, 수소탈방향족화하고/하거나, 수소탈질소화하고/하거나, 수소탈황화하고/하거나 수소크래킹하기에 효과적인 매개변수 하에 운행된다. 특정한 실시양태에서, 300℃ 내지 450℃ 범위의 조작 온도; 30bar 내지 180bar 범위의 조작 압력; 및 $0.1h^{-1}$ 내지 $10h^{-1}$ 범위의 액체 시공간 속도의 조건을 이용하여 수소화 공정을 수행한다.

[0034] 수소화 공정 구역(4)으로부터의 반응기 유출물(5)을 교환기(비도시)에서 냉각시키고, 고압 저온 또는 고온 분리기(6)로 이송한다. 분리기 탑정유분(7)을 아민 유닛(12)에서 세정하고, 생성된 수소 농후 가스 스트림(13)을 재순환 컴프레서(14)로 통과시키고, 이것은 수소화 공정 반응 구역(4)에서 재순환 가스(15)로서 사용된다. 실질적으로 액상 상태인 고압 분리기(6)로부터의 분리기 탑저유분(8)을 냉각시키고, 저압 저온 분리기(9)로 도입한다. 수소, $H_2S$, $NH_3$ 및 $C_1$-$C_4$ 탄화수소를 포함할 수 있는 임의의 경질 탄화수소를 포함하는 스트림(11)인 남은 가스를 종래대로 저압 저온 분리기로부터 퍼징하고, 추가의 공정처리, 예컨대 플레어 공정처리 또는 연료 가스 공정처리를 위해 이송한다. 본 공정의 특정한 실시양태에서, (점선으로 표시된) 스트림(11)을 스팀 크래커 생성물로부터의 스트림(44)인 크래킹 가스와 합하여 수소를 회수한다. 저압 분리기(9)로부터의 탑저유분(10)을 스팀 열분해 구역(30)으로 통과시킨다.

[0035] 수소화 공정처리된 유출물(10)은 감소된 오염물질 함량(즉, 금속, 황 및 질소), 증가된 파라핀화도, 감소된 BMCI 및 증가된 미국 석유 협회(API) 비중을 포함한다.

[0036] 수소화 공정처리된 유출물(10)을 예를 들면 스팀 입구(비도시)를 통해 수용된 유효량의 스팀의 존재 하에 대류 섹션(32)으로 통과시킨다. 대류 섹션(32)에서, 혼합물을 예를 들면 하나 이상의 폐열 스트림 또는 다른 적합한 가열 배치를 이용하여 소정의 온도로 가열한다. 경질 분획 및 스팀의 가열된 혼합물은 증기-액체 분리 섹션(36)으로 통과하고, 이는 열분해 연료 오일(71)과 블렌딩하기에 적합한 연료 오일 성분으로서 부분(38)을 거부한다. 남은 탄화수소 부분은, 제1 분리 구역(20)으로부터의 경질 분획(22), 예를 들면 나프타 분획과 함께, 열분해 섹션(34)으로 수송되어 혼합된 생성물 스트림(39)을 제조한다.

[0037] 스팀 열분해 구역(30)은 유출물(10)을 에틸렌, 프로필렌, 뷰타다이엔, 혼합 뷰텐 및 열분해 가솔린을 포함하는 원하는 생성물로 크래킹하기에 효과적인 매개변수 하에 운행된다. 특정한 실시양태에서, 대류 섹션 및 열분해 섹션에서 400℃ 내지 900℃ 범위의 온도; 대류 섹션에서 0.3:1 내지 2:1 범위의 스팀 대 탄화수소 비; 및 대류 섹션 및 열분해 섹션에서 0.05초 내지 2초 범위의 체류 시간의 조건을 이용하여 스팀 크래킹을 수행한다.

[0038] 특정한 실시양태에서, 증기-액체 분리 섹션(36)은 도 2a 내지 도 2c에 도시된 1개 또는 복수의 증기 액체 분리 디바이스(80)를 포함한다. 증기 액체 분리 디바이스(80)는 전력 또는 화학 공급을 요하지 않으므로 운행하고 유지 보수하는 데 경제적이다. 일반적으로, 디바이스(80)는 증기-액체 혼합물을 수용하는 입구 포트, 분리된 증기 및 액체를 각각 배출시키고 수집하는 증기 출구 포트 및 액체 출구 포트를 포함하는 3개의 포트를 포함한다. 디

바이스(80)는 전체적인 흐름 예비 회전 섹션에 의한 유입하는 혼합물의 선형 속도의 합당한 속도로의 전환, 액체(잔사유)로부터 증기를 예비 분리시키는 제어 원심 효과 및 액체(잔사유)로부터 증기의 분리를 촉진하는 사이클론 효과를 포함하는 현상의 조합에 기초하여 운행된다. 이 효과를 얻기 위해, 디바이스(80)는 예비 회전 섹션(88), 제어된 사이클론 수직 섹션(90) 및 액체 수집기/침강 섹션(92)을 포함한다.

[0039] 도 2b에 도시된 것처럼, 예비 회전 섹션(88)은 단면적(S1)과 단면적(S2) 사이의 제어된 예비 회전 부재 및 단면적(S2)과 단면적(S3) 사이에 위치한 제어된 사이클론 수직 섹션(90)에 대한 연결 부재를 포함한다. 직경(D1)을 갖는 입구(82)로부터 나오는 증기 액체 혼합물은 단면적(S1)에서 접선으로 장치에 진입한다. 유입하는 흐름을 위한 진입 섹션(S1)의 면적은 하기 식에 따라 입구(82)의 면적의 적어도 10%이다:

[0040] $$\frac{\pi * (D1)^2}{4} \qquad (1)$$

[0041] 예비 회전 부재(88)는 곡선적 흐름 경로를 획정하고, 입구 단면적(S1)으로부터 출구 단면적(S2)으로 단면적이 일정하거나, 감소하거나, 증가하는 것을 특징으로 한다. 제어된 예비 회전 부재(S2)로부터의 출구 단면적과 입구 단면적 (S1) 사이의 비는 특정한 실시양태에서 0.7≤S2/S1≤1.4 범위이다.

[0042] 혼합물의 회전 속도는 예비 회전 부재(38)의 중앙 라인의 곡률(R1)의 반경에 따라 달라지고, 중앙 라인은 예비 회전 부재(88)의 연속하는 단면적 표면의 중앙 점에 모두 접하는 곡선적 라인으로서 정의된다. 특정한 실시양태에서, 곡률(R1)의 반경은 2≤R1/D1≤6 범위이고, 개방각은 150° ≤ αR1≤250° 범위이다.

[0043] 입구 섹션(S1)에서의 단면적 형상은, 일반적으로 사각형으로 도시되어 있지만, 직사각형, 둥근 직사각형, 원형, 타원형 또는 다른 직선적, 곡선적 또는 상기 언급된 형상의 조합일 수 있다. 특정한 실시양태에서, 유체가 통과하는 예비 회전 부재(38)의 곡선적 경로를 따른 단면적의 형상은 예를 들면 일반적으로 사각형 형상으로부터 직사각형 형상으로 계속해서 변한다. 직사각형 형상으로 부재(88)의 계속해서 변하는 단면적은 유리하게는 개방 면적을 최대화하여 가스가 초기 단계에서 액체 혼합물로부터 분리되고 균일한 속도 프로필을 획득하고, 유체 흐름에서 전단 응력을 최소화한다.

[0044] 단면적(S2)으로부터 제어된 예비 회전 부재(88)로부터의 유체 흐름은 연결 부재를 통해 제어된 사이클론 수직 섹션(90)으로 섹션(S3)을 통과한다. 연결 부재는 제어된 사이클론 수직 섹션(90)에서 입구에 개방되고 이에 연결되거나, 이와 통합된 개방 구역을 포함한다. 유체 흐름은 높은 회전 속도로 제어된 사이클론 수직 섹션(90)에 진입하여 사이클론 효과를 생성시킨다. 연결 부재 출구 단면적(S3)과 입구 단면적(S2) 사이의 비는 특정한 실시양태에서 2≤S3/S1≤5 범위이다.

[0045] 높은 회전 속도에서의 혼합물은 사이클론 수직 섹션(90)에 진입한다. 동역학 에너지는 감소하고, 증기는 사이클론 효과 하에 액체로부터 분리된다. 사이클론 수직 섹션(90)의 상부 수위(90a) 및 하부 수위(90b)에서 사이클론이 형성된다. 상부 수위(90a)에서, 혼합물은 고농도의 증기를 특징으로 하고, 하부 수위(90b)에서, 혼합물은 고농도의 액체를 특징으로 한다.

[0046] 특정한 실시양태에서, 사이클론 수직 섹션(90)의 내경(D2)은 2≤D2/D1≤5 범위이고, 이의 높이를 따라 일정할 수 있고, 상부 부분(90a)의 길이(LU)는 1.2≤LU/D2≤3 범위이고, 하부 부분(90b)의 길이(LL)는 2≤LL/D2≤5 범위이다.

[0047] 증기 출구(84)에 인접한 사이클론 수직 섹션(90)의 말단은 부분 개방 릴리즈 수직관에 연결되고 스팀 열분해 유닛의 열분해 섹션에 연결된다. 부분 개방 릴리즈의 직경(DV)은 특정한 실시양태에서 0.05≤DV/D2≤0.4 범위이다.

[0048] 따라서, 특정한 실시양태에서, 유입하는 혼합물의 특성에 따라, 이 혼합물 내의 증기의 많은 용적 분획이 직경(DV)을 갖는 부분 개방 릴리즈 파이프를 통해 출구(84)로부터 디바이스(80)를 떠난다. 증기 농도가 낮거나 존재하지 않는 액상(예를 들면, 잔사유)은 단면적(S4)을 갖는 사이클론 수직 섹션(90)의 바닥 부분을 통해 떠나고, 액체 수집기 및 침강 파이프(92)에 수집된다.

[0049] 사이클론 수직 섹션(90)과 액체 수집기 및 침강 파이프(92) 사이의 연결 부위는 각이 특정한 실시양태에서 90°이다. 특정한 실시양태에서, 액체 수집기 및 침강 파이프(92)의 내경은 2≤D3/D1≤4 범위이고, 파이프 길이에 걸쳐 일정하고, 액체 수집기 및 침강 파이프(92)의 길이(LH)는 1.2≤LH/D3≤5 범위이다. 증기 용적 분획이 적은 액체는 DL의 직경을 갖는 파이프(86)를 통해 장치로부터 제거되고, 침강 파이프의 바닥에 인접하게 또는 바닥에

위치하고, 특정한 실시양태에서 이 직경은 0.05≤DL/D3≤0.4 범위이다.

[0050] 다양한 부재가 별도로 및 별도의 부분으로 기재되어 있지만, 장치(80)를 모놀리식 구조로서 형성할 수 있고, 예를 들면 이것을 캐스팅 또는 성형할 수 있거나, 이것을, 예를 들면, 본 명세서에 기재된 부재 및 부분에 정확히 대응하거나 대응하지 않는 별도의 부품을 용접하거나 그렇지 않으면 함께 부착함으로써 별도의 부품으로부터 조립할 수 있다는 것을 당해 분야의 당업자는 이해할 것이다.

[0051] 직경으로서 다양한 치수가 기재되어 있지만, 이 값이 또한 부품 파트가 원통형이 아닌 실시양태에서 동일한 유효 직경일 수 있는 것으로 이해된다.

[0052] 혼합된 생성물 스트림(39)을 별도의 입구를 통해 도입된 급랭 용액(42)(예를 들면, 물 및/또는 열분해 연료 오일)을 갖는 급랭 구역(40)의 입구로 통과시켜 예를 들면 약 300℃와 같이 온도가 감소된 중간 급랭된 혼합된 생성물 스트림(44)을 제조하고, 소비된 급랭 용액(46)을 배출시킨다. 크래커로부터의 가스 혼합물 유출물(39)은 통상적으로 수소, 메탄, 탄화수소, 이산화탄소와 황화수소의 혼합물이다. 물 또는 오일 급랭으로 냉각시킨 후, 혼합물(44)을 통상적으로 4-6단계에서 다단계 응축기 구역(51)에서 응축하여 응축된 가스 혼합물(52)을 제조한다. 응축된 가스 혼합물(52)을 가성 처리 유닛(53)으로 처리하여 황화수소 및 이산화탄소가 부족한 가스 혼합물(54)을 제조한다. 가스 혼합물(54)을 응축기 구역(55)에서 추가로 응축하고, 생성된 크래킹된 가스(56)를 통상적으로 탈수되는 유닛(57)에서 극저온 처리하고, 분자체를 사용하여 추가로 건조시킨다.

[0053] 유닛(57)으로부터의 저온 크래킹된 가스 스트림(58)을 탈메탄흡수기 탑(59)으로 통과시키고, 이로부터 크래킹된 가스 스트림으로부터 수소 및 메탄을 포함하는 오버헤드 스트림(60)이 제조된다. 이후, 탈메탄흡수기 탑(59)으로부터의 탑저 스트림(65)을 탈에탄흡수기, 탈프로판흡수기 및 탈뷰탄흡수기 탑을 포함하는 분별화 탑을 포함하는 생성물 분리 구역(70)에서 추가의 공정처리를 위해 이송한다. 탈메탄흡수기, 탈에탄흡수기, 탈프로판흡수기 및 탈뷰탄흡수기의 순서가 다른 공정 배치를 또한 이용할 수 있다.

[0054] 본 명세서의 공정에 따라, 탈메탄흡수기 탑(59)에서의 메탄으로부터의 분리 및 유닛(61)에서의 수소 회수 후, 순도가 통상적으로 80-95용적%인 수소(62)를 얻는다. 유닛(61)에서의 회수 방법은 (예를 들면, 약 -157℃의 온도에서의) 극저온 회수를 포함한다. 이후, 수소 스트림(62)을 수소 정제 유닛(64), 예컨대 압력 순환 흡착(PSA) 유닛으로 통과시켜 순도가 99.9%+인 수소 스트림(2)을 얻거나, 막 분리 유닛으로 통과시켜 순도가 약 95%인 수소 스트림(2)을 얻는다. 이후, 정제된 수소 스트림(2)은 다시 재순환되어 수소화 공정 구역에 대한 필요한 수소의 주성분으로서 작용한다. 또한, 부성분은 아세틸렌, 메틸아세틸렌 및 프로파다이엔(비도시)의 수소화 반응에 사용될 수 있다. 또한, 본 명세서의 공정에 따르면, 메탄 스트림(63)은 임의로 스팀 크래커로 재순환되어 버너 및/또는 가열기에 대한 연료로서 사용될 수 있다.

[0055] 탈메탄흡수기 탑(59)으로부터의 탑저 스트림(65)은 생성물 분리 구역(70)의 입구로 수송되어 각각 출구(78, 77, 76, 75, 74 및 73)를 통해 배출되는 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 뷰타다이엔, 혼합 뷰틸렌 및 열분해 가솔린으로 분리된다. 열분해 가솔린은 일반적으로 C5-C9 탄화수소를 포함하고, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌은 이 유분으로부터 추출될 수 있다. 임의로, 증기-액체 분리 섹션(36)으로부터의 거부된 부분(38)은 열분해 연료 오일(71)(예를 들면, "C10+" 스트림으로도 공지된, 최저 비점 C10 화합물의 비점보다 높은 온도에서 비등하는 물질)과 합해지고, 혼합 스트림은 열분해 연료 오일 블렌드(72), 예를 들면 황 저함량 연료 오일 블렌드(부지밖 정유소에서 추가로 공정처리됨)로서 배출될 수 있다.

[0056] 도 1과 관련하여 본 명세서에 기재된 시스템의 이점은 반응기에서의 수소 분압 증가 및 포화를 통한 수소 이동의 효율 개선을 포함한다. 일반적으로,

[0057] PT = PA + PB + PC. (2)

[0058] 본 경우에는,

[0059] PT = P나프타 + PH2 + PX + PY. (3)

[0060] 본 발명자들이 P나프타를 제거하는 경우, PT는 동일하게 있고 그래서 PH2(및 PX 및 PY)가 모두 증가한다.

[0061] 속도(포화) = kSat[반응물] x [pH2]. (4)

[0062] 본 명세서에 기재된 시스템은 또한 용액 손실을 감소시키고 $H_2$ 소모를 감소시킨다. 이는 밀폐 또는 거의 밀폐 시스템으로서의 이러한 시스템의 조작이 가능하게 한다.

[0063] 특정한 실시양태에서, 선택적 수소화 공정 또는 수소처리 공정은 포화, 이어서 방향족 물질, 특히 폴리방향족

물질의 온화한 수소크래킹에 의해 공급원료의 파라핀 함량을 증가시킬(또는 BMCI를 감소시킬) 수 있다. 원유를 수소처리할 때, 탈금속화, 탈황화 및/또는 탈질소화의 촉매 기능을 수행하는 일련의 적층 촉매를 통해 공급원료를 통과시킴으로써 금속, 황 및 질소와 같은 오염물질을 제거할 수 있다.

[0064] 일 실시양태에서, 수소금속화(HDM) 및 수소탈황화(HDS)를 수행하는 촉매의 순서는 하기와 같다:

[0065] a. 수소금속화 촉매. HDM 섹션에서의 촉매는 일반적으로 표면적이 약 140-240㎡/g인 감마 알루미나 지지체에 기초한다. 이 촉매는 예를 들면 1㎤/g 초과의 매우 높은 기공 용적을 갖는 것으로 가장 잘 기술된다. 기공 크기 그 자체는 통상적으로 주로 마크로다공성이다. 이는 촉매 표면 위의 금속 및 임의로 도펀트의 흡수를 위한 큰 용량을 제공하는 데 필요하다. 통상적으로, 촉매 표면 위의 활성 금속은은 Ni/Ni+Mo<0.15의 비의 니켈 및 몰리브덴의 황화물이다. 일부 니켈 및 바나듐이 촉매로서 작용하면서 제거 동안 공급원료 그 자체로부터 침착될 것으로 예상되므로, 니켈의 농도는 다른 촉매보다 HDM 촉매에서 더 낮다. 사용된 도펀트는 인(예를 들면, 미국 특허 공보 US 제2005/0211603호(본 명세서에 참조문헌으로 포함됨) 참조), 붕소, 규소 및 할로겐 중 하나 이상일 수 있다. 촉매는 알루미나 압출물 또는 알루미나 비드 형태일 수 있다. 특정한 실시양태에서, 금속 흡수가 베드의 상부에서 30% 내지 100% 범위이므로, 알루미나 비드는 반응기에서의 촉매 HDM 베드의 비로딩(un-loading)을 촉진하도록 사용된다.

[0066] b. HDM과 HDS 기능 사이의 이행을 수행하기 위해 중간 촉매를 또한 사용할 수 있다. 이것은 중간 금속 로딩 및 기공 크기 분포를 갖는다. HDM/HDS 반응기에서의 촉매는 실질적으로 압출물 형태의 지지체에 기초한 알루미나, 임의로 6족(예를 들면, 몰리브덴 및/또는 텅스텐)으로부터의 적어도 1종의 촉매 금속 및/또는 8족(예를 들면, 니켈 및/또는 코발트)으로부터의 적어도 1종의 촉매 금속이다. 촉매는 또한 임의로 붕소, 인, 할로겐 및 규소로부터 선택되는 적어도 1종의 도펀트를 포함한다. 물리적 특성은 표면적이 약 140-200㎡/g이고, 기공 용적이 적어도 0.6㎤/g이고, 메조다공성이고, 12㎚ 내지 50㎚ 범위인 기공을 갖는다.

[0067] c. HDS 섹션에서의 촉매는 예를 들면 약 180 내지 240㎡/g 범위의 HDM 범위의 더 높은 말단을 향한 통상적인 표면적으로 감마 알루미나 기반 지지체 물질을 갖는 것을 포함할 수 있다. 이는 HDS에 더 큰 표면을 요하여 예를 들면 1㎤/g 미만의 비교적 더 작은 기공 용적을 발생시킨다. 촉매는 6족으로부터의 적어도 1종의 원소, 예컨대 몰리브덴 및 8족으로부터의 적어도 1종의 원소, 예컨대 니켈을 포함한다. 촉매는 또한 붕소, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택되는 적어도 1종의 도펀트를 포함한다. 특정한 실시양태에서, 비교적 더 높은 수준의 탈황화를 제공하도록 코발트를 사용한다. 필요한 활성이 더 높으므로 활성 상에 대한 금속 로딩은 더 높아서, Ni/Ni+Mo의 몰 비는 0.1 내지 0.3 범위이고, (Co+Ni)/Mo 몰 비는 0.25 내지 0.85 범위이다.

[0068] d. (제2 촉매 및 제3 촉매를 임의로 대체하는) 최종 촉매는 예를 들면 문헌[Appl. Catal. A General, 204 (2000) 251]에 기재된 것처럼 (수소탈황화의 1차 기능보다는) 공급원료의 수소화를 수행하도록 설계된다. 촉매는 또한 Ni에 의해 촉진되고, 지지체는 넓은 기공의 감마 알루미나이다. 물리적 특성은 예를 들면 180-240㎡/g 범위의 HDM 범위의 더 높은 말단을 향한 표면적을 포함한다. 이는 HDS에 더 큰 표면을 요하여 예를 들면 1㎤/g 미만의 비교적 더 작은 기공 용적을 발생시킨다.

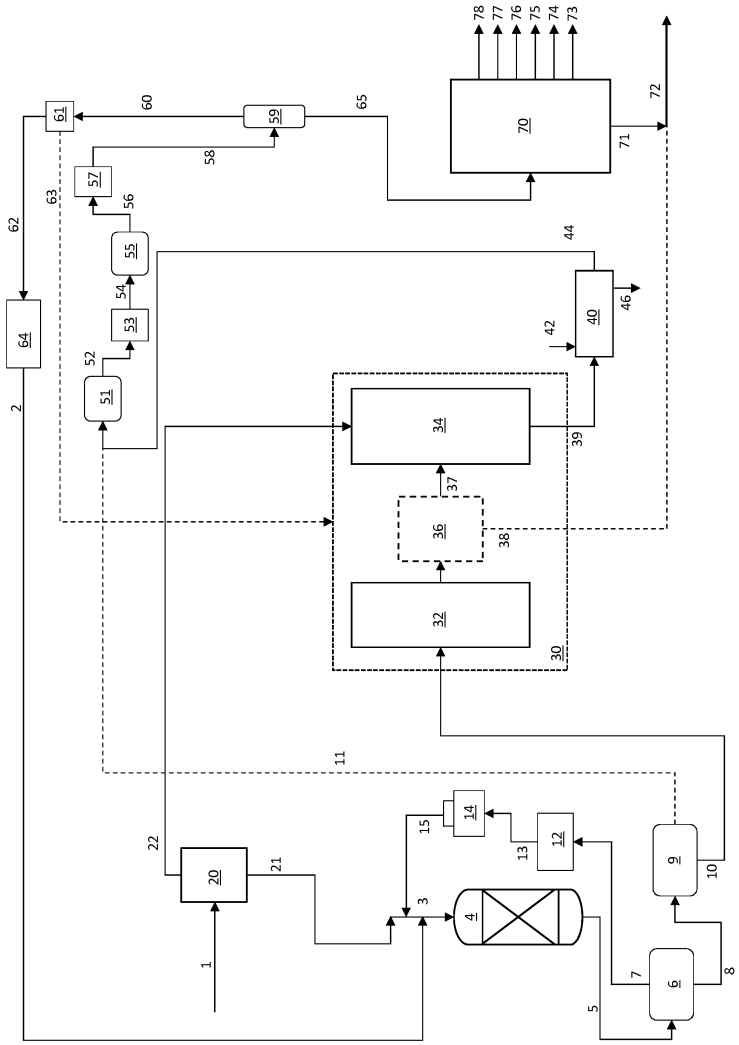
[0069] 본 명세서의 방법 및 시스템은 석유화학제품, 예컨대 올레핀 및 방향족 물질을 제조하기 위한 공급원료로서 원유를 사용하는 능력을 포함하는 공지된 스팀 열분해 크래킹 공정에 비해 개선을 제공한다. 금속, 황 및 질소 화합물과 같은 추가의 불순물은 또한 시작 공급물로부터 상당히 제거되어, 최종 생성물의 후처리를 피한다.

[0070] 또한, 스팀 크래킹 구역으로부터 제조된 수소를 수소화 공정 구역으로 재순환시켜 새로운 수소의 수요를 최소화한다. 특정한 실시양태에서, 본 명세서에 기재된 통합 시스템은 조작을 개시하기 위해 오직 새로운 수소를 요한다. 반응이 평형에 도달하면, 수소 정제 시스템은 전체 시스템의 조작을 유지시키기 위해 충분히 높은 순도의 수소를 제공할 수 있다.

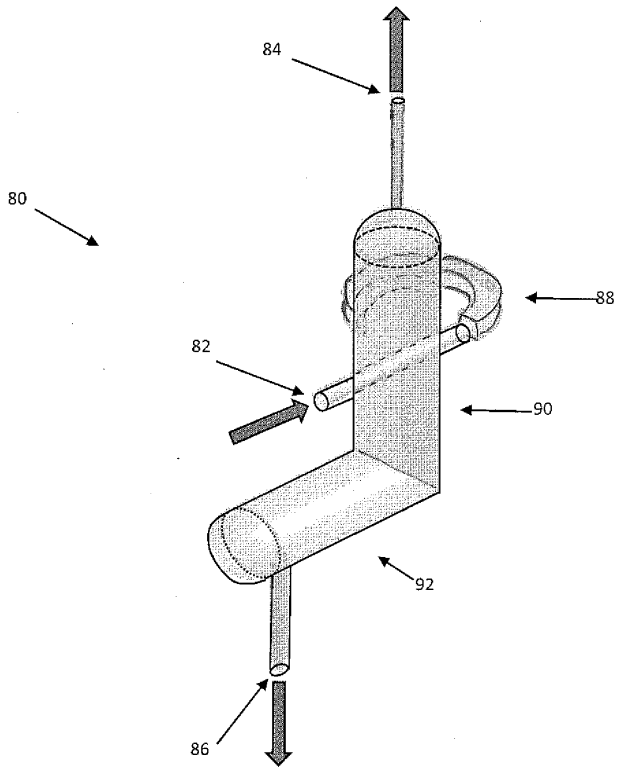
[0071] 본 발명의 방법 및 시스템이 상기 및 첨부된 도면에 기재되어 있지만; 당해 분야의 당업자에게 변형이 명확하고, 본 발명의 보호 범위는 하기 특허청구범위에 의해 정의되어야 한다.

## 도면

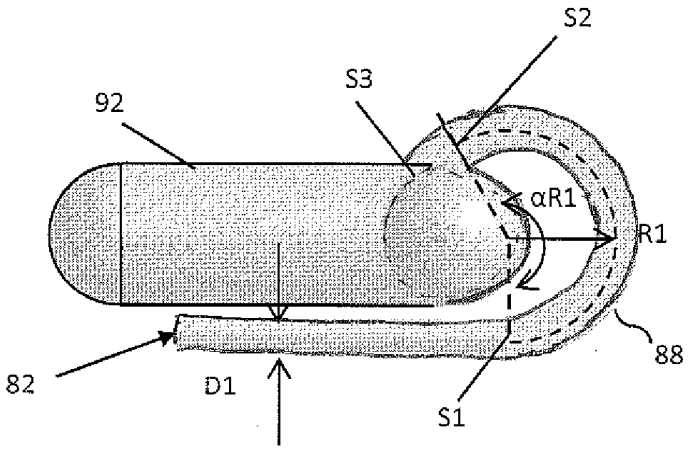
### 도면1


78
77
76
75
74
73
72
71
70
60
65
59
61
58
57
56
63
62
55
54
53
52
51
64
2
44
46
40
42
34
39
37
36
38
32
30
11
22
20
21
15
14
13
12
9
10
3
4
1
7
6
8
5

도면2a




도면2b



도면2c

