



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월07일
(11) 등록번호 10-2335299
(24) 등록일자 2021년12월01일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/06 (2006.01) C07C 4/04 (2006.01)
C10G 49/02 (2006.01) C10G 9/36 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 69/06 (2013.01)
C07C 4/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7035759
- (22) 출원일자(국제) 2017년05월09일
심사청구일자 2020년05월08일
- (85) 번역문제출일자 2018년12월10일
- (65) 공개번호 10-2019-0008287
- (43) 공개일자 2019년01월23일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/031670
- (87) 국제공개번호 WO 2017/196791
국제공개일자 2017년11월16일
- (30) 우선권주장
62/336,055 2016년05월13일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
US20070090018 A1
W02015128040 A1
W02013112967 A1

- (73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
- (72) 발명자
딩 리안후이
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
알-사예드 잇삼
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 15 항

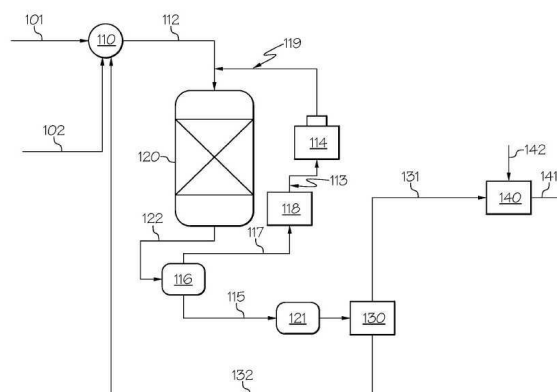
심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 원유의 석유화학제품으로의 전환

(57) 요약

본 발명은 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품의 수율을 증가시키기 위해 개량된 원유의 고 비등점 분획을 재순환시키는 것을 포함하는, 원유를 처리하기 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정에 대한 실시형태.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C10G 49/02 (2013.01)

C10G 9/36 (2013.01)

C10G 2300/202 (2013.01)

C10G 2300/205 (2013.01)

C10G 2300/308 (2013.01)

C10G 2300/4006 (2013.01)

C10G 2300/4012 (2013.01)

C10G 2300/4018 (2013.01)

C10G 2300/4081 (2013.01)

(72) 발명자

알-야미 두하이만 유.

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

부란 압테누어

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

발레스테로스 알베르토 로자노

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

아바 이브라힘

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

명세서

청구범위

청구항 1

원유의 개량(upgrading) 방법으로서,

원유 스트림을 수소 스트림과 혼합하여 원유 및 수소 혼합물을 수득하는 단계;

상기 원유 및 수소 혼합물을 300 내지 450°C의 온도 및 30 내지 200 bar의 압력에서 작동하는 수소처리 반응기(hydroprocessing reactor)로 진행시키는 단계로서, 상기 수소처리 반응기가 수소처리된 혼합물을 형성하기 위해 상기 원유 및 수소 혼합물을 탈황화시키고 탈금속화시키는 수소처리 촉매(hydroprocessing catalyst)를 포함하는, 상기 수소처리 반응기로 진행시키는 단계;

상기 수소처리된 혼합물을 분리기 유닛으로 진행시켜 상기 수소처리된 혼합물을 저 비등점 분획 및 고 비등점 분획으로 분리시키는 단계로서, 상기 고 비등점 분획이 상기 저 비등점 분획보다 더 높은 방향족 화합물 농도 및 더 높은 비등점을 갖고, 상기 고 비등점 분획이 적어도 500°C의 비등점을 가지며, 상기 분리기 유닛에 의한 분리가, 상기 수소처리된 혼합물을 제1 저 비등점 분획 및 제1 고 비등점 분획으로 분리시키는 플래시 용기(flash vessel)로서, 상기 제1 저 비등점 분획이 350°C 미만의 비등점 범위를 갖고, 상기 제1 고비등점 분획이 350°C 초과인 비등 범위를 갖는, 상기 플래시 용기; 및 상기 제1 고 비등점 분획을 제2 저 비등점 분획 및 상기 고 비등점 분획으로 분리시키는 증류 용기로서, 상기 제2 저 비등점 분획이 350°C 초과 내지 500°C 미만의 비등점 범위를 갖고, 상기 고 비등점 분획이 500°C 초과인 비등점을 갖는, 상기 증류 용기를 포함하며, 상기 저 비등점 분획이 상기 제1 저 비등점 분획 및/또는 상기 제2 저 비등점 분획을 포함하는, 상기 분리시키는 단계;

700 내지 850°C 미만의 온도에서 작동하는 스팀 분해로(steam cracking furnace)에서 상기 저 비등점 분획을 열분해시켜(thermal cracking) 올레핀 및 방향족 화합물을 포함하는 분해 유출물(cracking effluent)을 수득하는 단계; 및

상기 수소처리 반응기의 상류에 있는 상기 원유 및 수소 혼합물과 혼합하기 위하여 상기 고 비등점 분획 전체를 재순환시켜 상기 원유의 추가 개량을 촉진시키는 단계를 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 저 비등점 분획을 수득하기 위해 상기 제1 저 비등점 분획과 상기 제2 저 비등점 분획을 조합시키는 단계를 더 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 수소 스트림과 혼합하기 전에 상기 원유를 적어도 300°C의 온도까지 예열시키는 단계를 더 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수소처리 촉매가 적어도 하나의 8족 금속, 적어도 하나의 6족 금속, 또는 이들의 조합물을 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 원유 스트림이 25° 내지 50°의 API 비중(API Gravity)(°)을 갖는, 원유의 개량 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 수소 스트림이 수소 및 재순환 수소를 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 수소처리 반응기가 복수의 촉매층을 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 수소처리 반응기의 시간당 액체 공간 속도(liquid hourly space velocity: LHSV)가 0.1 내지 2.0 h⁻¹인, 원유의 개량 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 상기 스팀 분해로가 대류 구획, 및 상기 대류 구획의 하류에 있는 열분해 구획(pyrolysis section)을 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 상기 대류 구획이 0.3:1 내지 2:0.1의 스팀 대 경질 분획 비를 갖고, 상기 경질 분획이 상기 저 비등점 분획의 스트림을 나타내는, 원유의 개량 방법.

청구항 11

제9항에 있어서, 상기 대류 구획이 0.05 내지 2초의 반응 체류 시간을 허용하는, 원유의 개량 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 분해 유출물 중의 상기 방향족 화합물이 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 1종 이상을 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 분해 유출물을 200℃ 미만의 온도까지 냉각시키는 단계를 더 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 상기 분해 유출물을 가스-액체 분리기, 오일-액체 분리기, 또는 이들의 조합에 전달하는 단계를 더 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 15

제1항에 있어서, 분류기(fractionator)에서 분해 유출물로부터 올레핀을 분리하는 단계를 더 포함하는, 원유의 개량 방법.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 개시내용은 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품의 수율을 증가시키기 위한 개량된 원유(upgraded crude oil)의 증질 분획의 재순환과 함께 원유 처리를 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 저급 올레핀(예를 들어, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 부타다이엔 및 C₄ 유도체들) 및 방향족 화합물(예를 들어, 벤젠, 톨루엔, 및 자일렌)은 석유화학 산업 및 화학 산업에서 널리 사용되고 있는 기본적인 필수적인 중간체이다. 열 분해(thermal cracking), 또는 스팀 열분해(steam pyrolysis)는 통상적으로 스팀의 존재 하에 그리고 산소의 부재 하에, 이러한 물질을 형성하기 위한 주요 유형의 공정이다. 열분해를 위한 공급원료는 석유 가스 및 증류액, 예를 들어, 나프타, 등유(kerosene), 및 가스 오일(gas oil)을 포함할 수 있다. 그러나, 이러한 공급원료의 이용 가능성은 대개 제한적이고 원유 정유공장에서 고가이고 에너지-집약적인 공정 단계를 필요로 한다.

[0003] 스팀 열분해 반응기에 대한 공급원료로서 중질 탄화수소(heavy hydrocarbon)를 사용한 연구가 수행되었다. 통상적인 중질 탄화수소 스팀 열분해 작업에서 주요 단점은 코크스가 형성된다는 것이다.

[0004] 또한, 스팀 열분해 반응기에 대한 공급원료로서 중질 탄화수소를 사용한 올레핀 및 방향족 화합물의 수율 및 분포는 경질 탄화수소 공급원료를 사용한 것과는 상이하다. 중질 탄화수소는 경질 탄화수소보다 더 많은 방향족 화합물 함량 및 보다 높은 비등점을 갖는다. 큰 방향족성(aromaticity)은 큰 광산국 상관 지수(Bureau of Mines Correlation Index: BMCI)에 의해 지시될 수 있다. BMCI는 공급원료의 방향족성의 측정치로서, 이는 하기와 같이 계산된다:

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

[0005]

상기 식에서,

[0007]

VAPB는 랭킨 온도(degree Rankine)의 용적 평균 비등점(Volume Average Boiling Point)이며,

[0008]

sp. gr.은 공급원료의 비중이다.

[0009]

BMCI가 감소함에 따라, 에틸렌 수율은 증가할 것으로 예측된다. 이에 따라, 고급 파라핀 또는 저급 방향족 공급물은 대개 보다 큰 수율의 요망되는 올레핀을 수득하고 반응기 코일 구획에서 보다 큰 수율의 요망되지 않는 생성물 및 코크스 형성을 피하기 위해 스팀 열분해용으로 사용된다. 이러한 비등점 차이의 관점에서, 본 명세서는 또한, 중질 탄화수소로 지칭될 때 고 비등점 분획, 및 경질 탄화수소로 지칭될 때 저 비등점 분획을 사용할 수 있다.

[0010]

이러한 석유화학제품의 수요 증가에 대응하기 위하여, 원유와 같은 보다 대량으로 입수 가능할 수 있는 다른 유형의 공급물이 생산업체에게 매력적이다. "원유(crude oil)"는 통상적인 소스로부터의 전체 원유뿐만 아니라 일부 전처리된 원유를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 용어 "원유"는 또한, 물-오일 분리, 가스-오일 분리, 탈염화, 안정화, 또는 이들의 조합으로 처리된 원유를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 원유 공급물의 사용은 이러한 석유화학제품의 생산에서 병목 현상인 정유공장의 가능성을 최소화하거나 제거할 것이다. 현 통합된 미정제 컨디셔닝 스팀 분해 공정(integrated crude conditioning steam cracking process)은 개량된 원유의 증질 분획을 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품으로 효율적으로 전환시키지 못하고, 코크스를 높은 수준으로 형성시킨다.

발명의 내용

[0011]

이에 따라, 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품의 수율 증가 및 코크스 형성 수준의 감소를 달성하는 원유를 전환시키기 위한 개선된 공정이 지속적으로 요구되고 있다.

[0012]

본 개시내용의 실시형태는 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품의 수율을 증가시키기 위한 개량된 원유의 증질 분획의 재순환과 함께 원유의 직접 처리를 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정을 제공함으로써

써 그러한 요구를 충족한다.

[0013] 일 실시형태에 따르면, 원유를 개량하는 공정이 제공된다. 본 공정은 원유 스트림을 수소 스트림과 혼합하여 원유 및 수소 혼합물을 수득하고, 원유 및 수소를 300 내지 450°C의 온도(C) 및 30 내지 200 bar의 압력에서 작동하는 수소처리 반응기로 진행시키는 것을 포함한다. 수소처리 반응기는 수소처리 촉매를 포함한다. 수소처리 촉매는 수소처리된 혼합물을 형성시키기 위해 원유 및 수소 혼합물을 수소탈황화, 수소탈금속화, 수소탈질소화(또는 이들의 조합)시키는 역할을 할 수 있다. 본 공정은 수소처리된 혼합물을 분리기 유닛으로 진행시켜 수소처리된 혼합물을 저 비등점 분획 및 고 비등점 분획으로 분리시키는 것을 추가로 포함한다. 고 비등점 분획은 저 비등점 분획에 비해 더 높은 방향족 화합물 농도 및 더 높은 비등점을 가지며, 고 비등점 분획은 적어도 500°C의 비등점을 갖는다. 본 공정은 700 내지 900°C의 코일 유출구 온도에서 작동하는 스팀 분해로에서 저 비등점 분획을 열 분해하여 올레핀 및 방향족 화합물을 포함하는 분해 유출물을 수득하고, 수소처리 반응기의 상류에 있는 원유 및 수소 혼합물과 혼합하기 위해 고 비등점 분획을 재순환시켜 원유의 추가 개량을 촉진시키는 것을 추가로 포함한다.

[0014] 실시형태의 추가적인 특징 및 장점은 하기의 상세한 설명에 기술될 것이고, 일부, 당업자에게 자명할 것이고, 하기 상세한 설명, 청구범위뿐만 아니라 첨부된 도면을 포함하는, 본 출원에 기술된 실시형태를 실행시킴으로써 인지될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0015] **도 1**은 개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환을 갖는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정의 일 실시형태의 공정 흐름도이다.

도 2는 개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환을 갖는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정의 추가 실시형태의 공정 흐름도이다.

도 3은 개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환을 갖는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정의 다른 실시형태의 공정 흐름도이다.

도 4는 개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환을 갖는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정의 추가 실시형태의 공정 흐름도이다.

도면에 기술된 실시형태는 본질적으로 예시적인 것이고, 청구범위를 한정하는 것으로 의도되지 않는다. 또한, 도면의 개별 특징은 상세한 설명의 측면에서 더욱 충분히 명백하고 이해될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 본 개시내용의 실시형태는 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품의 수율을 증가시키기 위해 개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환을 갖는, 원유의 직접 처리를 위한 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정에 관한 것이다.

[0017] 개량된 원유의 고 비등점 분획의 순환을 갖는 통합된 수소처리 및 스팀 열분해 공정을 포함하는 공정 흐름도는 **도 1** 내지 **도 4**에 도시되어 있다. 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 원유 및 수소 혼합물(112)을 수득하기 위해 원유 스트림(101)을 수소 스트림(102)과 혼합하는 것을 포함한다. 이전에 기술된 바와 같이, "원유"는 통상적인 소스로부터의 전체 원유뿐만 아니라 일부 전처리된 원유를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 일부 실시형태에서, "원유"는 수압 파쇄 경유(fracking light oil) 및 다른 천연 가스 응축물과 같은 통상적이지 않은 소스로부터의 원유를 포함할 수 있다. 용어 "원유"는 또한, 물-오일 분리, 가스-오일 분리, 탈염화, 안정화, 또는 이들의 조합으로 처리된 원유를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 본 공정의 특정 실시형태에서, 원유 스트림(101)은 25° 내지 50°의 API 비중(°)을 갖는다. 예를 들어, 그리고, **도 2** 내지 **도 4**에 도시된 바와 같이, 원유 스트림(101)은 수소 스트림(102)과 혼합되기 전에, 먼저, 선택적으로, 압축된 원유 스트림(104)을 생성시키기 위해 펌프(103)를 통해 진행될 수 있다. 이에 따라, 특정 실시형태에서, 본 공정은 원유 스트림(101)을 압축시키는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 원유 스트림(101) 또는 압축된 원유 스트림(104)은 예열된 원유 스트림 또는 예열된 및 압축된 원유 스팀(106)을 각각 생성시키기 위해 히터(105)를 통해 진행될 수 있다. 이에 따라, 특정 실시형태에서, 본 공정은 수소 스트림(102)과 혼합하기 전에, 원유 스트림(101)을 적어도 300°C의 온도까지 예열시키는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 수소 스트림(102)은 수입된 수소(imported hydrogen), 다운스트림 유닛으로부터의 재순환 수소, 또는 이들의 조합일 수 있다. 수소 스팀(120)을

위한 재순환 수소(119)를 제공할 수 있는 다운스트림 유닛은 예를 들어, 선택적 고압 저온 또는 고온 분리기(116), 스팀 분해로(140), 및 이들의 조합을 포함한다. 특정 실시형태에서, 재순환 수소의 사용을 포함하는 원유를 개량하는 공정은 재순환 루프에서 오염물의 축적을 피하기 위해 재순환 수소의 최소 퍼지를 추가로 포함할 수 있다. 추가적으로, 수소 스트림은 선택적으로, 원유 스트림(101), 압축된 원유 스트림(104), 또는 예열된 및 압축된 원유 스팀(106)과 혼합되기 전에, 압축된 수소 스트림(108)을 생성시키기 위해 압축기(107)를 통해 진행될 수 있다. 또한, 수소 스트림은, 선택적으로, 원유 스트림(101), 압축된 원유 스트림(104), 또는 예열된 및 압축된 원유 스팀(106)과 혼합되기 전에, 예열된 수소 스트림 또는 예열된 및 압축된 수소 스트림(111)을 생성시키기 위해 히터(109)를 통해 진행될 수 있다. 일부 실시형태에서, 히터는 수소 스트림(또는 압축된 수소 스트림)을 적어도 300°C의 온도까지 가열시키는 역할을 한다.

[0018] 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 원유 및 수소 혼합물(112)을 수소처리 반응기(120)로 진행시키는 것을 추가로 포함한다. 수소처리 반응기(120)는 원유 및 수소 혼합물(112)을 수용하기 위한 유입구, 및 수소처리된 혼합물(122)을 배출시키기 위한 배출구를 포함한다. 특정 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 원유 및 수소 혼합물(112)을 수소탈금속화, 수소탈방향족화, 수소탈질소화, 수소탈황화, 수소분해(hydrocrack) 또는 이들의 조합으로 수행하는 데 효과적인 파라미터 하에서 작동하며, 이에 따라, 수소처리된 혼합물(122)을 형성시킨다. 예를 들어, 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 300 내지 450°C의 온도에서 작동할 수 있다. 추가 온도 범위는 300 내지 330°C, 300 내지 350°C, 320 내지 360°C, 340 내지 380°C, 360 내지 400°C, 380 내지 420°C, 400 내지 430°C, 및 420 내지 450°C를 포함한다. 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 30 내지 200 bar의 압력에서 작동할 수 있다. 추가 압력 범위는 30 내지 60 bar, 30 내지 100 bar, 50 내지 100 bar, 75 내지 125 bar, 100 내지 150 bar, 125 내지 175 bar, 및 150 내지 200 bar를 포함한다. 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)의 시간당 액체 공간 속도(LHSV)는 0.1 내지 2.0 h⁻¹이다. LHSV에 대한 추가 범위는 0.1 내지 0.5 h⁻¹, 0.5 내지 1.0 h⁻¹, 1.0 내지 1.5 h⁻¹, 및 1.5 내지 2.0 h⁻¹를 포함한다.

[0019] 특정 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 당업자에게 공지된 바와 같이 하나 이상의 유닛 작동(unit operation)을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소처리 반응기(120)는 복수의 반응 용기를 포함할 수 있으며, 각각은 유효량의 하나 이상의 촉매, 예를 들어, 수소탈금속화 촉매, 및 수소탈방향족화, 수소탈질소화, 수소탈황화, 수소분해 기능, 또는 이들의 조합을 갖는 수소처리 촉매를 함유한다. 대안적으로, 수소처리 반응기(120)는 하나 이상의 분리 구역을 포함할 수 있으며, 각각은 유효량의 수소탈금속화 촉매, 및 유효량의 수소탈방향족화, 수소탈질소화, 수소탈황화, 수소분해 기능, 또는 이들의 조합을 갖는 수소처리 촉매를 함유한다. 대안적으로, 수소처리 반응기(120)는 유효량의 수소탈금속화 촉매를 함유한 하나 이상의 촉매층, 및 유효량의 수소탈방향족화, 수소탈질소화, 수소탈황화, 수소분해 기능, 또는 이들의 조합을 갖는 수소처리 촉매를 함유한 하나 이상의 촉매층을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 당업자에게 알려진 바와 같이, 하나 이상의 수소 켄치(hydrogen quench)를 포함할 수 있다. 하나 이상의 수소 켄치는 수소처리 반응기에서 반응 온도를 조절하기 위해 사용되고, 수소처리 반응기(120)의 하나 이상의 반응 용기, 하나 이상의 반응 구역, 또는 하나 이상의 촉매층 사이에 수소 스트림을 도입함으로써 달성된다. 수소 켄치를 위해 사용되는 수소 스트림은 수입된 수소, 다운스트림 유닛으로부터의 재순환 수소, 또는 이들의 조합일 수 있다. 수소 켄치를 위한 재순환 수소를 제공할 수 있는 다운스트림 유닛은 예를 들어, 선택적 고압 저온 또는 고온 분리기 또는 스팀, 스팀 분해로(140), 및 이들의 조합을 포함한다.

[0020] 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 복수의 촉매층을 포함한다. 도 2 내지 도 4에 도시된 바와 같이, 수소처리 반응기(120)는 둘 이상의 촉매층(123 및 124)을 포함할 수 있다. 추가 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 각각이 예를 들어, 상이한 기능의, 하나 이상의 촉매층을 함유한 복수의 반응 용기를 포함한다. 특정 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 수소처리된 혼합물(122)을 생성하기 위해 원유 및 수소 혼합물을 탈금속화하고 탈황화하는 수소처리 촉매를 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 수소처리 촉매는 주기율표 8족 내지 10족으로부터의 적어도 하나의 금속, 6족으로부터의 적어도 하나의 금속, 또는 8족 내지 10족으로부터의 적어도 하나의 금속과 6족으로부터의 적어도 하나의 금속의 조합을 포함한다. 다른 실시형태에서, 수소처리 촉매는 코발트(Co) 및 니켈(Ni)을 포함한다. 추가 실시형태에서, 수소처리 촉매는 지지체 물질 상에 지지된 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)을 포함한다. 특정 실시형태에서, 지지체 물질은 알루미늄을 포함한다.

[0021] 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 수소탈금속화 촉매(hydrodemetallization catalyst)를 포함한다. 다른 실시형태에서, 수소탈금속화 촉매는 별도의 반응 용기(도시 생략)에 또는 분리 구역에 포함될 수 있다. 예를 들어, 특정 실시형태에서, 수소탈금속화 촉매는 다른 촉매층과는 별도의 촉매층에 포함된다. 다른 실시형태

에서, 수소탈금속화 촉매는 별도의 반응 용기(도시 생략)에, 또는 별도의 분리 구역에 포함될 수 있다. 특정 실시형태에서, 수소탈금속화 촉매는 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 일부 실시형태에서, 지지체 물질은 알루미늄을 포함한다. 특정 실시형태에서, 수소탈금속화 촉매는 140 내지 240 미터²/그램(m²/g)의 표면적을 갖는, 아마도 알루미늄 지지체 물질을 기반으로 할 수 있다. 다른 표면적 범위는 140 내지 160 m²/g, 160 내지 180 m²/g, 180 내지 200 m²/g, 200 내지 220 m²/g, 및 220 내지 240 m²/g을 포함한다. 이러한 촉매는 매우 높은 기공 용적, 예를 들어, 1 센티미터³/그램(cm³/g) 초과와 기공 용적을 갖는다. 기공 용적 자체는 통상적으로 주로 거대다공성으로서, 이는 75 마이크로미터(μm)보다 큰 기공이다. 이는 촉매 표면 및 선택적으로 도펀트 상에 금속의 흡수를 위한 큰 용량을 제공하는 것이다. 촉매 표면 상의 활성 금속은 Ni/Ni+Mo < 0.15 비율의 Ni 및 Mo의 설파이드이다. Ni의 농도는, 일부 Ni 및 바나듐(V)이 촉매로서 작용하는, 제거 동안 공급원료 자체로부터 침적될 것으로 예상되기 때문에, 다른 촉매와는 다른 수소탈금속화 촉매에서 더 적다. 사용되는 도펀트는 인(P), 붕소(B), 규소(Si), 및 할로젠 중 1종 이상일 수 있다. 특정 실시형태에서, 촉매는 알루미늄이나 압출물 또는 알루미늄 비드의 형태일 수 있다. 다른 실시형태에서, 알루미늄 비드는, 금속 흡수가 층의 상부에서 30 내지 100%의 범위일 것이기 때문에, 촉매 수소탈금속화층의 언-로딩(un-loading)을 촉진시키기 위해 사용된다.

[0022] 특정 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 중간 촉매를 포함한다. 중간 촉매는 또한 수소탈금속화와 수소탈황화 기능 사이의 전이를 수행하기 위해 사용될 수 있다. 일부 실시형태에서, 중간 촉매는 별도의 반응 용기(도시 생략)에, 또는 분리 구역에 포함될 수 있다. 일부 실시형태에서, 중간 촉매는 수소탈금속화 촉매와 함께 포함된다. 예를 들어, 중간 촉매는 수소금속화 촉매층에 포함될 수 있다. 일부 실시형태에서, 중간 촉매는 수소탈황화 촉매와 함께 포함된다. 예를 들어, 중간 촉매는 수소탈황화 촉매에 포함될 수 있다. 특정 실시형태에서, 중간 촉매는 별도의 촉매층에 포함된다. 예를 들어, 수소탈금속화 촉매, 중간 촉매, 및 수소탈황화 촉매는 별도의 촉매층에 포함된다. 일부 실시형태에서, 중간 촉매는 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 지지체 물질은 알루미늄을 포함할 수 있다. 중간 촉매는 중간 금속 로딩 및 기공 크기 분포를 포함할 수 있다. 촉매는 압출물 형태의 알루미늄 기반 지지체, 선택적으로 적어도 하나의 6족으로부터의 촉매 금속(예를 들어, Mo, W, 또는 이들의 조합), 또는 적어도 하나의 8족 내지 10족으로부터의 촉매 금속(예를 들어, Ni, Co, 또는 이들의 조합), 또는 이들의 조합을 포함할 수 있다. 중간 촉매는 또한, 선택적으로, B, P, Si, 및 할로젠으로부터 선택된 적어도 하나의 도펀트를 함유할 수 있다. 물리적 성질은 140 내지 200 m²/g의 표면적을 포함한다. 추가 표면적 범위는 140 내지 160 m²/g, 160 내지 180 m²/g, 또는 180 내지 200 m²/g을 포함한다. 물리적 성질은 또한, 적어도 0.6 cm³/g의 기공 용적을 포함한다. 물리적 성질은 메소다공성이고 12 내지 50 나노미터(nm)의 범위인 기공을 추가로 포함한다. 추가의 표면적 범위는 12 내지 20nm, 20 내지 30nm, 30 내지 40nm, 또는 40 내지 50nm를 포함한다.

[0023] 일부 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 수소탈황화 촉매를 포함한다. 일부 실시형태에서, 수소탈황화 촉매는 별도의 반응 용기(도시 생략)에 또는 분리 구역에 포함될 수 있다. 예를 들어, 수소탈황화 촉매는 다른 촉매층과는 별도의 촉매층에 포함될 수 있다. 특정 실시형태에서, 수소탈금속화 촉매, 중간 촉매, 및 수소탈황화 촉매는 별도의 촉매층들에 포함된다. 특정 실시형태에서, 수소탈금속화 촉매는 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 일부 실시형태에서, 지지체 물질은 알루미늄을 포함한다. 일부 실시형태에서, 수소탈황화 촉매는 수소탈금속화 범위의 상단부쪽의 표면적, 예를 들어, 180 내지 240 m²/g 범위의 표면적을 갖는 알루미늄 기반 지지체 물질을 갖는 촉매를 포함할 수 있다. 추가적인 범위는 180 내지 195 m²/g, 195 내지 210 m²/g, 210 내지 225 m²/g, 또는 225 내지 240 m²/g을 포함한다. 수소탈황화를 위한 이러한 요망되는 큰 표면은 비교적 더 작은 기공 부피, 예를 들어, 1 cm³/g의 기공 부피를 야기시킨다. 수소탈황화 촉매는 Mo와 같은 6족으로부터의 적어도 하나의 원소, 및 Ni와 같은 8족 내지 10족으로부터의 적어도 하나의 원소를 함유한다. 촉매는 또한, B, P, Si 및 할로젠으로부터 선택된 적어도 하나의 도펀트를 포함한다. 특정 실시형태에서, 코발트는 비교적 증가된 탈황화 수준을 제공하기 위해 사용된다. 요망되는 활성이 커지기 때문에 활성 상을 위한 금속 로딩이 증가되며, 이에 따라, Ni/Ni+Mo의 몰비율은 0.1 내지 0.3의 범위이며, (Co+Ni)/Mo 몰비율은 0.25 내지 0.85의 범위이다.

[0024] 특정 실시형태에서, 수소처리 반응기(120)는 예를 들어, 문헌[Appl. Catal. A General, 204 (2000) 251]에 기술된 바와 같이, (수소탈황화의 주요 기능보다는 오히려) 공급원료의 수소화를 수행하도록 설계된 최종 촉매를 포함할 수 있다. 다른 실시형태에서, 최종 촉매는 별도의 반응 용기(도시 생략)에, 또는 분리 구역에 포함될 수 있다. 예를 들어, 최종 촉매는 다른 촉매층과 별도의 촉매층에 포함될 수 있다. 특정 실시형태에서, 최종 촉매는 지지체 물질 상에 지지될 수 있다. 특정 실시형태에서, 지지체 물질은 알루미늄을 포함할 수 있다. 최종 촉매는 Ni에 의해 촉진될 수 있다. 물리적 성질은 소정 범위의 가장 큰 단부쪽의 표면적, 예를 들어, 180 내지 240 m²/g의 표면적을 포함한다. 추가적인 범위는 180 내지 195 m²/g, 195 내지 210 m²/g, 210 내지 225 m²/g, 및 225 내지 240 m²/g의 표면적을 포함한다. 수소화를 수행하기 위한 이러한 요구되는 증가된 표면은 비교적 더

작은 기공 부피, 예를 들어, 1 cm³/g 미만을 야기시킨다.

[0025] **도 1 내지 도 4**를 참조하면, 원유를 개량하는 공정은 선택적으로, 열교환기(도시 생략)에서 수소처리 반응기(120)에서 수소처리된 혼합물(122)을 냉각시키고 수소처리된 혼합물(122)을 고압 저온 또는 고온 분리기(116)로 진행시키는 것을 추가로 포함한다. 고압 저온 또는 고온 분리기(116)는 수소처리된 혼합물(122)의 가스 및 액체 생성물을 분리시키는 역할을 한다. 분리기 상부물(117)은 아민 유닛(118)에서 세정되며, 얻어진 수소 풍부 가스 스트림(113)은 수소처리 반응기(120)에서 재순환 가스(119)로서 사용되도록 재순환 압축기(114)로 선택적으로 진행된다. 실질적으로 액체상인, 고압 분리기(116)로부터의 하부 스트림(115)은 냉각되고, 저압 저온 분리기(121)에 도입되며, 여기서, 이는 가스 스트림 및 액체 스트림(125)으로 분리된다. 저압 저온 분리기(121)로부터의 가스는 수소 H₂S, NH₃ 및 임의의 경질 탄화수소, 예를 들어, C1-C4 탄화수소를 포함한다. 이러한 가스는 선택적으로, 추가 처리, 예를 들어, 플레어 처리(flare processing) 또는 연료 가스 처리를 위해 진행될 수 있다.

[0026] **도 1 내지 도 4**를 참조하면, 원유를 개량하는 공정은 액체 스트림(125)을 저압 분리기(121)에서 분리기 유닛(130)으로 진행시키는 것을 추가로 포함한다. 분리기 유닛(130)은 저 비등점 분획(131)을 수소처리된 혼합물(122)의 고 비등점 분획(132)으로부터 분리하는 기능을 한다. 일부 실시형태에서, 고 비등점 분획(132)은 적어도 500°C의 비등점을 갖는다. 일부 실시형태에서, 저 비등점 분획(131)은 500°C 미만의 비등점을 갖는다. 다른 실시형태에서, 저 비등점 분획(131)은 500°C 미만 내지 560°C 미만의 비등점 범위를 가지며, 고 비등점 분획(132)은 500°C 초과 내지 560°C 초과의 비등점 범위를 갖는다. 저 비등점 분획(131)의 특징 및 조성은 경질 나프타 분획, 중질 나프타 분획, 등유 분획, 디젤 분획, 및 370°C 내지 540°C에서 비등하는 가스 오일 분획을 포함한다. 고 비등점 분획(132)의 특징 및 조성은 540°C 초과에서 비등하는 진공 잔류 분획을 포함한다. 이에 따라, 저 비등점 분획(131)은 고 비등점 분획(132)에 비해 더 큰 농도의 "< C₄₀ 탄화수소"(40개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소)를 포함하며, 고 비등점 분획(132)은 저 비등점 분획(131)에 비해 더 큰 농도의 "> C₄₀ 탄화수소"(40개 초과 탄소 원자를 갖는 탄화수소)를 갖는다. 추가적으로, 고 비등점 분획(132)은 저 비등점 분획(131)에 비해 더 높은 농도의 방향족 화합물을 포함한다. 분리기 유닛(130)은 수소처리된 혼합물을 수용하기 위한 유입구(122), 저 비등점 분획(131)을 배출하기 위한 유출구, 및 고 비등점 분획(132)을 배출하기 위한 유출구를 포함한다.

[0027] 다양한 성분들은 분리기 유닛(130)에 대해 고려된다. 특정 실시형태에서, 분리기 유닛(130)은 **도 3** 및 **도 4**에 도시된 바와 같이, 플래시 용기(133), 및 플래시 용기(133)의 하류에 있는 증류 용기(136)를 포함한다. 일부 실시형태에서, 분리기 유닛(130)은 하나 이상의 플래시 용기(133)를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 플래시 용기(133)는 플래시 드럼(flash drum)이다. 원유를 개량하는 공정의 일부 실시형태에서, 분리기 유닛(130)에 의한 분리는 플래시 용기(133)에서 수소처리된 혼합물(122)을 제1 저 비등점 분획(134) 및 제1 고 비등점 분획(135)으로 분리하는 것을 포함하며, 여기서, 제1 저 비등점 분획(134)은 350°C 미만의 비등점 범위를 가지며, 제1 고 비등점 분획(135)은 350°C 초과의 비등 범위를 갖는다. 제1 저 비등점 분획(134)의 특징 및 조성은 경질 나프타 분획, 중질 나프타 분획, 등유 분획, 및 디젤 분획을 포함한다. 제1 고 비등점 분획(135)의 특징 및 조성은 370°C 내지 540°C에서 비등하는 가스 오일 분획, 및 540°C 초과에서 비등하는 진공 잔류 분획을 포함한다. 이에 따라, 제1 저 비등점 분획(134)은 제1 고 비등점 분획(135)에 비해 더 큰 농도의 "< C₁₈" 탄화수소(18개 미만의 탄소 원자를 갖는 탄화수소)를 포함하며, 제1 고 비등점 분획(135)은 제1 저 비등점 분획(134)에 비해 더 큰 농도의 "> C₁₈" 탄화수소(18개 초과 탄소 원자를 갖는 탄화수소)를 갖는다. 플래시 용기(133)는 수소처리된 혼합물을 수용하기 위한 유입구(122), 및 제1 저 비등점 분획(134)을 배출시키기 위한 배출구 및 제1 고 비등점 분획(135)을 배출시키기 위한 배출구를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 수소처리된 혼합물(122)은 대기압 및 350°C 내지 450°C의 유입구 온도에서 플래시 용기(133)에서 플래시된다. 추가적인 유입구 온도 범위는 350 내지 370°C, 370 내지 390°C, 390 내지 410°C, 410 내지 430°C, 및 430 내지 450°C를 포함한다.

[0028] **도 3** 및 **도 4**를 참조하면, 특정 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 증류 용기(136)에 제1 고 비등점 분획(135)을 진행시키는 것을 추가로 포함한다. 일부 실시형태에서, 분리기 유닛(130)은 하나 이상의 증류 용기(136)를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 증류 용기(136)는 증류탑, 예를 들어, 진공 증류탑일 수 있다. 이에 따라, 원유를 개량하는 공정의 일부 실시형태는 제2 저 비등점 분획(137) 및 고 비등점 분획(132)을 수득하기 위해 증류 용기(136)에서 제1 고 비등점 분획(135)을 분리시키는 것을 추가로 포함하며, 여기서, 제2 저 비등점 분획(137)은 350°C 초과 내지 500°C 미만의 비등점 범위를 가지며, 고 비등점 분획(132)은 500°C 초과의 비등점을 갖는다. 다른 실시형태에서, 제2 저 비등점 분획(137)은 350°C 초과 내지 500°C 미만 내지 560°C 미만의 비등점 범위를 가지며, 고 비등점 분획(132)은 500°C 초과 내지 560°C 초과의 비등점 범위를 갖는다. 제2 저

비등점 분획(137)의 특징 및 조성은 370℃ 내지 540℃에서 비등하는 경유 분획을 포함한다. 전술된 바와 같이, 고 비등점 분획(132)의 특징 및 조성은 540℃ 초과에서 비등하는 진공 잔류 분획을 포함한다. 이에 따라, 제2 저 비등점 분획(137)은 고 비등점 분획(132)보다 더 큰 농도의 C₁₈-C₄₀ 탄화수소를 포함하며, 고 비등점 분획(132)은 제2 저 비등점 분획(137)보다 더 큰 농도의 "> C₄₀" 탄화수소를 갖는다. 증류 용기(136)는 제1 고 비등점 분획(135)을 수용하기 위한 유입구, 제2 저 비등점 분획(137)을 배출시키기 위한 유출구, 및 고 비등점 분획(132)을 배출시키기 위한 유출구를 포함할 수 있다. 특정 실시형태에서, 증류탑은 350℃ 내지 450℃의 온도에서 및 10 밀리미터수은(mmHg) 내지 40 mmHg의 절대 압력에서 작동한다. 추가적인 절대 압력 범위는 10 내지 20 mmHg, 20 내지 30 mmHg, 및 30 내지 40 mmHg를 포함한다.

[0029] **도 1 내지 도 4**를 참조하면, 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 저 비등점 분획(131)을 분리기 유닛(130)에서 스팀 분해로(140)로 진행시키는 것을 추가로 포함한다. 분리기 유닛(130)이 플래시 용기(133) 및 플래시 용기(133)의 하류에 있는 증류 용기(136)를 포함하는 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 저 비등점 분획(131)을 수득하기 위해 혼합기(138)에서 플래시 용기(133)로부터의 제1 저 비등점 분획(134) 및 증류 용기(136)로부터의 제2 저 비등점 분획(137)을 포함하는 것을 추가로 포함할 수 있다. 이에 따라, 특정 양태에서, 본 공정은 스팀 분해로(140)에서 스팀(142)의 존재 하에서 저 비등점 분획(131)을 열 분해시키는 것을 추가로 포함한다. 스팀 분해로(140)는 저 비등점 분획(131)을, 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐, 및 부타다이엔을 포함함), 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔, 및 자일렌을 포함함), 열분해 가솔린, 열분해 가스오일, 및 열분해 오일을 포함하는, 요망되는 생성물로 분해하는 데 효과적인 파라미터 하에서 작동한다. 특정 실시형태에서, 스팀 분해로(140)는 올레핀 및 방향족 화합물을 포함하는 분해 유출물(141)을 수득하기 위해 700 내지 900℃의 온도에서 작동한다. 추가의 가능한 온도 범위는 700 내지 750℃, 750 내지 800℃, 800 내지 850℃, 또는 850 내지 900℃를 포함한다.

[0030] **도 4**를 참조하면, 일부 실시형태에서, 스팀 분해로(140)는 대류 구획(143), 및 대류 구획(143)의 하류에 있는 열분해 구획(145)을 포함한다. 대류 구획(143) 및 열분해 구획(145)은 당업자에게 익숙한, 즉, 스팀(142)의 존재 하에서 저 비등점 분획(131)을 대류 구획(143)으로 진행시키는, 스팀 열분해 단위 작업을 기초로 하여 작동할 수 있다. 열분해 공급 스트림으로서 역할을 하는 저 비등점 분획(131)은 먼저 예를 들어, 스팀 유입구를 통해, 유효량의 스팀의 존재 하에서 대류 구획(143)의 유입구로 진행된다. "스팀의 유효량"은 저 비등점 분획(131)의 탄화수소 분자를 분리된 상태로 유지시키기 위해 희석제로서 역할을 하는 스팀의 양이다. 대류 구획(143)에서, 저 비등점 분획(131) 및 스팀(142) 혼합물은 예를 들어, 하나 이상의 폐열 스트림 또는 다른 적합한 가열 장치를 이용하여 사전결정된 온도까지 가열된다. 특정 실시형태에서, 대류 구획(143)은 700 내지 900℃의 온도에서 작동한다. 추가 온도 범위는 700 내지 750℃, 750 내지 800℃, 800 내지 850℃, 또는 850 내지 900℃를 포함할 수 있다. 대류 구획(143)으로부터의 저 비등점 분획(131) 및 추가 스팀(142)의 가열된 혼합물은 대류 후 경질 분획(144)을 형성한다.

[0031] 또한, **도 4**를 참조하면, 일부 실시형태에서, 대류 후 경질 분획(144)은 대류 구획(143)에서 열분해 구획(145)으로 진행된다. 열분해 구획(145)은 대류 후 경질 분획(144)을 분해 유출물(141)로 분해하는 데 효과적인 파라미터 하에서 작동한다. 분해 유출물(141)은 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐, 및 부타다이엔을 포함함), 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔, 및 자일렌을 포함함), 및 열분해 가솔린을 포함하는, 요망되는 생성물을 포함한다. 특정 실시형태에서, 대류 구획(143) 및 열분해 구획(145)에서 스팀 분해는 대류 구획(143) 및 열분해 구획(145)에서 700℃ 내지 900℃ 범위의 온도, 0.3:1 내지 2.0:1 범위의 대류 구획(143)에서 스팀(142)-대-경질 분획(132) 비, 0.05초 내지 2초 범위의 대류 구획(143) 및 열분해 구획(145)에서의 체류 시간을 이용하여 수행된다.

[0032] **도 1 내지 도 4**를 참조하면, 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 원유의 추가 개량을 촉진시키기 위해, 원유 스트림(101)(또는 대안적으로, 압축된 원유 스트림(104) 또는 예열되고 압축된 원유 스팀(106)) 및 수소처리 반응기(120)의 상류에 있는 수소 스트림(102)(또는 대안적으로 압축된 수소 스트림(108))과 혼합시키기 위해 분리기 유닛(130)으로부터 고 비등점 분획(132)을 재순화시키는 것을 추가로 포함한다. 특정 실시형태에서, 고 비등점 분획(132)은 원유 스트림(101)(또는 대안적으로 압축된 원유 스트림(104) 또는 예열되고 압축된 원유 스팀(106)) 및 수소 스트림(102)(또는 대안적으로 압축된 수소 스트림(108))과 혼합시키기 위해 혼합기(110)로 재순환된다. 예상치 못하게, 원유의 추가 개량을 위한 분리기 유닛(130)(및 대안적으로, 증류 용기(136))으로부터의 전환되지 않은 오일의 고 비등점 분획(132)의 재순환은 고 비등점 분획(132)의 이러한 재순환을 포함하지 않는 공정에 비해 스팀 분해로(140)에서 올레핀(에틸렌, 프로필렌, 부텐, 및 부타다이엔을 포함함) 및 방향족 화합물(벤젠, 톨루엔, 및 자일렌을 포함함)의 개선된 수율을 야기시킨다. 특정 실시형태에서, 고 비등점 분획(132)의 재순환을 포함하는 원유를 개량하는 공정은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 및 부타다이엔 중 적어도 하나의

개선된 수율을 야기시킨다. 다른 실시형태에서, 고 비등점 분획(132)의 재순환을 포함하는 원유를 개량하는 공정은 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 적어도 하나의 개선된 수율을 야기시킨다. 추가적으로, 원유의 추가 개량을 위한 분리기 유닛(130)(및 대안적으로, 증류 용기(136))으로부터의 전환되지 않은 오일의 고 비등점 분획(132)의 이러한 재순환은 고 비등점 분획(132)의 이러한 재순환을 포함하지 않는 공정에 비해 스팀 분해로(140)에서 코크스 형성의 감소를 야기시킨다. 특정 실시형태에서, 고 비등점 분획(132)의 재순환을 포함하는 원유를 개량하는 공정은 재순환 루프에서 오염물의 축적을 피하기 위해 고 비등점 분획(132)의 최소 퍼지를 추가로 포함할 수 있다.

[0033] 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 분해 유출물(141)을 냉각시키는 것을 추가로 포함한다. 특정 실시형태에서, 본 공정은 분해 유출물(141)을 200℃ 미만, 예를 들어, 주변 온도 내지 200℃의 온도까지 냉각시키는 것을 포함한다. 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 분해 유출물을 추가 분리기 유닛(150), 예를 들어, 당해 분야에 공지된 바와 같이, 냉각기, 가스-액체 분리기, 오일-가스 분리기, 오일-액체 분리기, 분류기, 또는 이들의 조합에 전달하는 것을 추가로 포함한다. 추가적으로, 일부 실시형태에서, 원유를 개량하는 공정은 당해 분야에 공지된 바와 같이, 분류기(150)에서 분해 유출물(141)로부터 올레핀을 분리시키는 것을 추가로 포함한다.

[0034] 예를 들어, 분해 유출물(141)은 감소된 온도, 예를 들어, 200℃ 내지 300℃를 갖는 중간 켈칭된 혼합된 생성물 스트림을 생성시키기 위해 별도의 유입구를 통해 도입된 켈칭 용액(예를 들어, 물, 열분해 연료 오일, 또는 이들의 조합)으로, 켈칭 구역(도시 생략)의 유입구로 진행될 수 있으며, 소비된 켈칭 용액이 배출된다. 스팀 분해로(140)로부터의 가스 혼합물 유출물은 통상적으로, 수소, 메탄, 탄화수소, 이산화탄소 및 황화수소의 혼합물이다. 물 또는 오일 켈칭로 냉각시킨 후에, 혼합물은 압축된 가스 혼합물을 생성시키기 위해, 단단계 압축기 구역에서, 예를 들어, 4 내지 6개의 단계에서 압축될 수 있다. 압축된 가스 혼합물은 황화수소 및 이산화탄소가 결합된 가스 혼합물을 생성시키기 위해 가성 처리 유닛에서 처리될 수 있다. 가스 혼합물은 압축기 구역에서 추가로 압축될 수 있으며, 얻어진 분해된 가스는 통상적으로, 탈수되도록 극저온 처리되고, 분자체의 사용에 의해 추가로 건조된다.

[0035] 또한, 저온 분해된 가스 스트림은 탈메탄기탑(도시 생략)으로 진행될 수 있으며, 이로부터, 분해된 가스 스트림으로부터 수소 및 메탄을 함유한 오버헤드 스트림이 생성된다. 탈메탄기탑으로부터의 하부 스트림은 이후에, 탈메탄기, 탈프로판기, 및 탈부탄기 타워를 포함하는 분류탑을 포함하는, 생성물 분리 구역에서 추가 가공을 위해 송부될 수 있다. 탈메탄기, 탈메탄기, 탈프로판기 및 탈부탄기의 상이한 순서를 갖는 공정 구성이 또한 이용될 수 있다.

[0036] 탈메탄기탑에서 메탄으로부터의 분리 및 수소 회수 유닛에서 수소 회수 후에, 통상적으로 80 내지 95 부피%(vol%)의 순도를 갖는 수소가 얻어진다. 수소 회수 유닛에서의 회수 방법은 (예를 들어, 약 -157℃의 온도에서) 극저온 회수를 포함한다. 이후에, 수소 스트림은 99.9%+의 순도를 갖는 수소 스트림을 얻기 위한 압력 스윙 흡착(pressure swing adsorption: PSA), 또는 약 95%의 순도를 갖는 수소 스트림을 얻기 위한 막 분리기 유닛과 같은, 수소 정제 유닛으로 진행될 수 있다. 정제된 수소 스트림은 이후에, 수소처리 구역을 위한 필수 수소의 주요 부분으로서 역할을 하기 위해 다시 재순환될 수 있다. 또한, 최소 비율은 아세틸렌, 메틸아세틸렌, 및 프로판다이엔의 수소화 반응을 위해 사용될 수 있다. 또한, 수소 회수 유닛으로부터의 메탄 스트림은 선택적으로, 버너, 히터, 또는 이들의 조합을 위한 연료로서 사용되도록 스팀 분해기로 재순환될 수 있다.

[0037] 추가적으로, 탈메탄기탑으로부터의 하부 스트림은 별도의 유출구를 통해 배출될 수 있는, 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 부타다이엔, 혼합된 부틸렌 및 열분해 가솔린으로 분리되도록 생성물 분리 구역의 유입구로 운반될 수 있다. 열분해 가솔린은 일반적으로, C₅-C₉ 탄화수소를 포함하며, 벤젠, 톨루엔 및 자일렌은 이러한 유분(cut)으로부터 추출될 수 있다.

[0038] 본 실시형태의 특징은 하기 실시예에 추가로 예시될 것이다.

[0039] 실시예

[0040] *개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환은 방향족 화합물 및 올레핀의 수율 증가를 야기시킨다:*

[0041] 표 1에 나타난 바와 같이, 고 비등점 분획의 재순환과 함께 및 이전에 기술된 공정에 따라 고 비등점 분획의 재순환 없이, 수소처리된 원유를 스팀 분해하여 석유화학제품 수율을 평가하기 위한 비교 연구를 수행하였다. SPYRO 소프트웨어(Technip Benelux B.V., 네덜란드 주데르메이르 소재)를 이용하여 스팀 분해 공정을 시뮬레이션하였다. SPYRO 시뮬레이션을 위한 처리 파라미터는 700℃ 내지 900℃의 온도, 0.3:1 내지 2.0:1의 스팀 대 탄

화수소 비, 및 0.05초 내지 0.2초의 체류 시간을 포함하였다. 표 1은 스팀 분해기(steam cracker)에 대한 추가 조건을 나열한 것이다.

[0042] 표 1에 나타난 바와 같이, 개량된 원유의 고 비등점 분획의 재순환은 고 비등점 분획의 이러한 재순환을 포함하지 않는 동일한 공정과 비교하여 방향족 화합물 및 올레핀의 수율을 증가시킨다.

표 1

공급물	재순환 없음	540 °C + 재순환
스팀 분해기를 기반으로 함		
조건		
HC-유량, 그램/시간 (g/h)	3600	3600
H ₂ O-유량, g/h	3600	3600
COT, °C	840	840
COP, 절대 압력(bar abs)	1.8	1.8
수율, 중량%		
총 올레핀	40.3	45.6
H ₂	0.6	0.7
CH ₄	10.2	11.3
C ₂ H ₆	2.7	2.7
C ₂ H ₄	20.7	23.2
C ₃ H ₈	0.4	0.4
C ₃ H ₆	10.3	11.6
n-C ₄ H ₁₀	0.1	0.1
i-C ₄ H ₁₀	0.0	0
프로파다이엔(PD)	0.3	0.3
C ₃ H ₂	0.4	0.4
t-2-C ₄ H ₆	0.3	0.4
1-C ₄ H ₆	1.1	1.1
i-C ₄ H ₆	1.2	1.4

[0043]

공급물	재순환 없음	540 °C + 재순환
c-2-C ₄ H ₆	0.3	0.3
1,3-C ₄ H ₆	3.7	4.6
메틸아세틸렌(MeAc)	0.3	0.4
C ₅ +	0.0	
벤젠	4.7	4.8
톨루엔	3.8	4
자일렌	1.2	1.1
C ₆ -C ₁₀ (excl. BTX)	8.4	7.9
C ₁₀ +	18.1	23
코크스 형성		
반응기 (g 코크스/시간)	0.6	0.8

[0044]

[0045]

복합 제올라이트 촉매, 이를 제조하는 방법, 이를 사용하여 자일렌을 제조하는 방법, 및 이를 사용하여 자일렌을 제조하기 위한 시스템의 다양한 양태가 기술되며, 이러한 양태가 다양한 다른 양태와 함께 사용될 수 있는 것이 이해되어서는 안된다.

[0046]

제1 양태에서, 본 개시내용은 원유(crude oil)를 개량하는(upgrading) 공정을 제공한다. 본 공정은 원유 스트림을 수소 스트림과 혼합하여 원유 및 수소 혼합물을 수득하는 것을 포함한다. 또한, 본 공정은 원유 및 수소 혼합물을, 300 내지 450°C의 온도 및 30 내지 200 bar의 압력에서 작동하는 수소처리 반응기(hydroprocessing reactor)로 진행시키는 것을 포함한다. 수소처리 반응기는 원유 및 수소 혼합물을 탈황화시키고 탈금속화시켜 수소처리된 혼합물을 형성시키는 수소처리 촉매(hydroprocessing catalyst)를 포함한다. 추가적으로, 본 공정은 수소처리된 혼합물을 분리기 유닛으로 진행시켜 수소처리된 혼합물을 저 비등점 분획 및 고 비등점 분획으로 분리시키는 것을 포함한다. 고 비등 분획은 저 비등점 분획에 비해 더 높은 방향족 화합물 농도 및 더 높은 비등점을 갖는다. 고 비등점 분획은 적어도 500°C의 비등점을 갖는다. 본 공정은 700 내지 900°C의 온도에서 작동하는 스팀 분해로에서 저 비등점 분획을 열 분해하여(thermally cracking) 올레핀 및 방향족 화합물을 포함하는 분해 유출물(cracking effluent)을 수득하는 것을 추가로 포함한다. 마지막으로, 본 공정은 수소처리 반응기의 상류에서 원유 및 수소 혼합물과 혼합하기 위한 고 비등점 분획을 재순환시켜 원유의 추가 개량을 촉진시키는 것을 포함한다.

[0047]

제2 양태에서, 본 개시내용은 분리기 유닛이 플래시 용기(flash vessel), 및 플래시 용기의 하류에 있는 증류 용기(distillation vessel)를 포함하는, 제1 양태의 공정을 제공한다.

[0048]

제3 양태에서, 본 개시내용은 분리기 유닛에 의한 분리가 수소처리된 혼합물을 제1 저 비등점 분획 및 제1 고 비등점 분획으로 분리시키는 플래시 용기를 포함하는, 제1 양태 또는 제2 양태의 공정을 제공한다. 제1 저 비등점 분획은 350°C 미만의 비등점 범위를 가지며, 제1 고 비등점 분획은 350°C 초과와 비등 범위를 갖는다. 분리기 유닛에 의한 분리는 또한 제1 고 비등점 분획을 제2 저 비등점 분획 및 고 비등점 분획으로 분리시키는 증류 용기를 포함한다. 제2 저 비등점 분획은 350°C 초과 내지 500°C 미만의 비등점 범위를 가지며, 고 비등점 분획은 500°C 초과와 비등점을 갖는다.

[0049]

제4 양태에서, 본 개시내용은 제1 저 비등점 분획 및 제2 저 비등점 분획을 합하여 저 비등점 분획을 수득하는 것을 더 포함하는, 제3 양태의 공정을 제공한다.

[0050]

제5 양태에서, 본 개시내용은 수소 스트림과 혼합하기 전에 원유를 적어도 300°C의 온도까지 예열시키는 것을 더 포함하는, 제1 양태 내지 제4 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.

[0051]

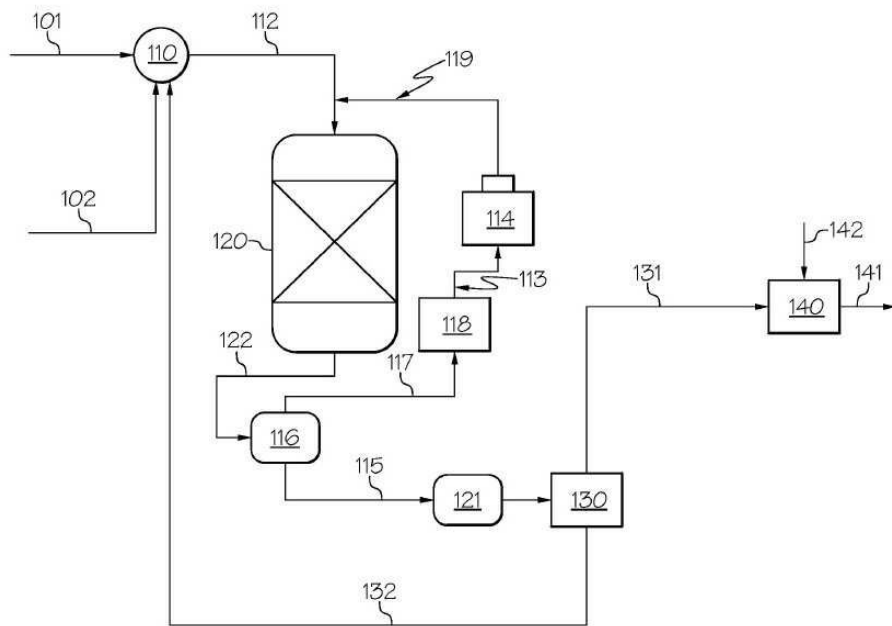
제6 양태에서, 본 개시내용은 수소처리 촉매가 적어도 하나의 8족 금속, 적어도 하나의 6족 금속, 또는 이들의

조합을 포함하는, 제1 양태 내지 제5 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.

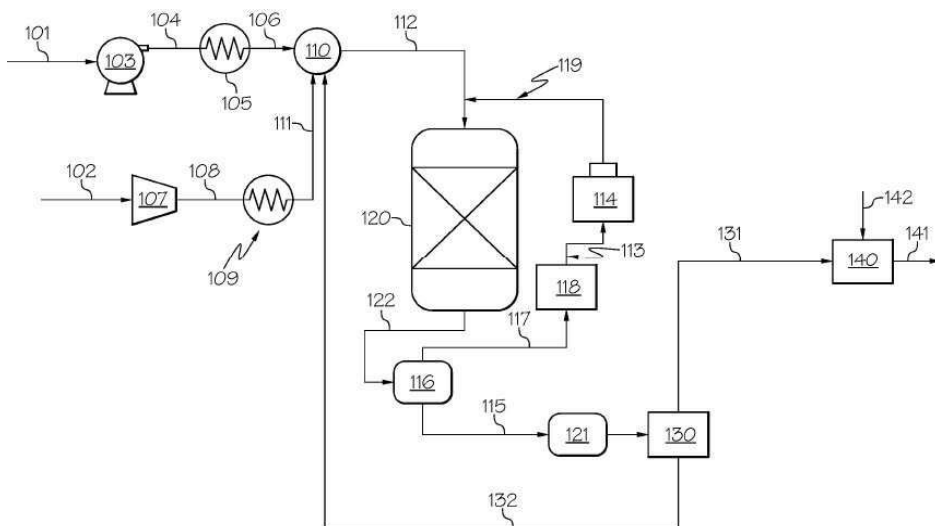
- [0052] 제7 양태에서, 본 개시내용은 수소처리 촉매가 Co 및 Ni를 포함하는, 제6 양태의 공정을 제공한다.
- [0053] 제8 양태에서, 본 개시내용은 수소처리 촉매가 지지체 물질 상에 지지된 Mo 및 W를 포함하는, 제1 양태 내지 제7 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0054] 제9 양태에서, 본 개시내용은 지지체 물질이 알루미늄을 포함하는, 제1 양태 내지 제8 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0055] 제10 양태에서, 본 개시내용은 원유 스트림이 25° 내지 50° 의 API 비중(API Gravity)(°)을 갖는, 제1 양태 내지 제9 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0056] 제11 양태에서, 본 개시내용은 수소 스트림이 수소 및 재순환 수소를 포함하는, 제1 양태 내지 제10 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0057] 제12 양태에서, 본 개시내용은 수소처리 반응기가 복수의 촉매층을 포함하는, 제1 양태 내지 제11 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0058] 제13 양태에서, 본 개시내용은 수소처리 반응기의 시간당 액체 공간 속도(LHSV)가 0.1 내지 2.0 h⁻¹인, 제1 양태 내지 제12 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0059] 제14 양태에서, 본 개시내용은 스팀 분해로(steam cracking furnace)가 대류 구획, 및 대류 구획의 하류에 있는 열분해 구획(pyrolysis section)을 포함하는, 제1 양태 내지 제13 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0060] 제15 양태에서, 본 개시내용은 대류 구획이 0.3:1 내지 2:0.1의 스팀 대 경질 분획 비를 갖는, 제14 양태의 공정을 제공한다.
- [0061] 제16 양태에서, 본 개시내용은 대류 구획이 0.05 내지 2초의 반응 체류 시간 동안 허용되는, 제14 양태 또는 제15 양태의 공정을 제공한다.
- [0062] 제17 양태에서, 본 개시내용은 분해 유출물의 방향족 화합물이 벤젠, 톨루엔 및 자일렌 중 1종 이상을 포함하는, 제1 양태 내지 제16 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0063] 제18 양태에서, 본 개시내용은 분해 유출물을 200°C 미만의 온도까지 냉각시키는 것을 더 포함하는, 제1 양태 내지 제17 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0064] 제19 양태에서, 본 개시내용은 분해 유출물을 가스-액체 분리기, 오일-액체 분리기, 또는 이들의 조합에 전달하는 것을 더 포함하는, 제1 양태 내지 제18 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0065] 제20 양태에서, 본 개시내용은 분류기(fractionator)에서 분해 유출물로부터 올레핀을 분리하는 것을 더 포함하는, 제1 양태 내지 제19 양태 중 어느 하나의 공정을 제공한다.
- [0066] 청구된 대상의 사상 및 범위를 벗어나지 않으면서 다양한 변형이 기술된 실시형태에 대해 이루어질 수 있다는 것이 당업자에게 명백할 것이다. 이에 따라, 본 명세서가 다양한 기술된 실시형태의 변형 및 변경을 포함하며, 단, 이러한 변형 및 변경이 첨부된 청구범위 및 이의 균등물의 범위 내에 있는 것으로 의도된다.
- [0067] 본 개시내용 전반에 걸쳐 범위가 제공된다. 범위에 의해 포함되는 각 별개의 수치가 또한 포함되는 것으로 구상된다. 추가적으로, 명시적으로 개시된 범위에 의해 포함된 각 별개의 수치에 의해 형성될 수 있는 범위는 동일하게 구상된다.

도면

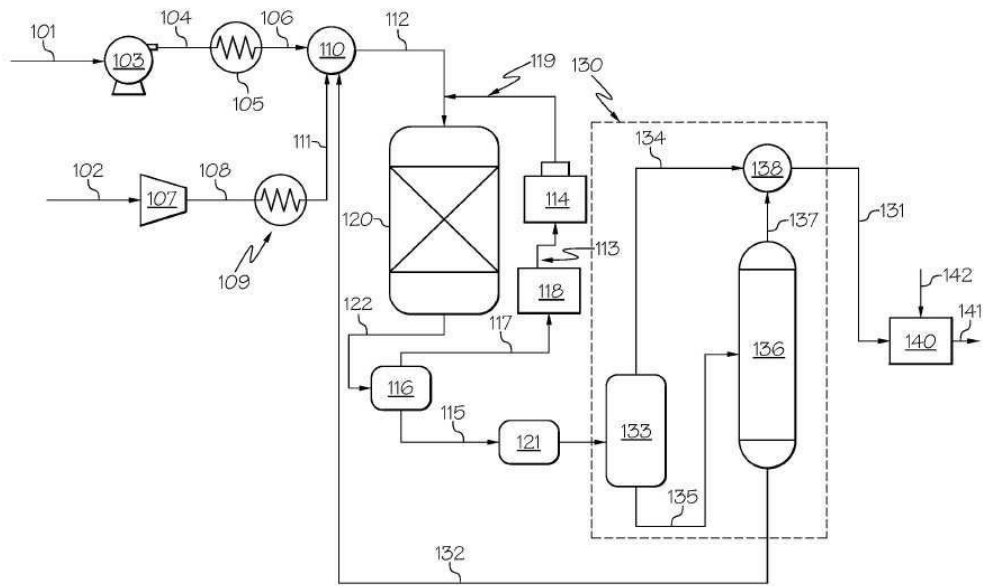
도면1



도면2



도면3



도면4

