



등록특허 10-2148950



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년08월27일  
(11) 등록번호 10-2148950  
(24) 등록일자 2020년08월21일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*C10G 69/06* (2006.01) *C10G 51/02* (2006.01)  
*C10G 55/04* (2006.01) *C10G 55/06* (2006.01)  
*C10G 69/04* (2006.01) *C10G 9/16* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7029060

(22) 출원일자(국제) 2013년03월20일  
심사청구일자 2018년03월20일

(85) 번역문제출일자 2014년10월16일

(65) 공개번호 10-2015-0008384

(43) 공개일자 2015년01월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/033165

(87) 국제공개번호 WO 2013/142609

국제공개일자 2013년09월26일

(30) 우선권주장

61/613,315 2012년03월20일 미국(US)

61/785,913 2013년03월14일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US20050218088 A1\*

US20070090020 A1\*

US20110247500 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
사우디 아라비안 오일 컴퍼니  
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스  
5000

(72) 발명자  
압바, 이브라힘, 에이.  
사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아랍코,  
피.오. 박스 14043  
사파, 라힐  
사우디아라비아, 31311, 다란, 사우디 아랍코,  
피.오. 박스 8925  
(뒷면에 계속)

(74) 대리인  
청운특허법인

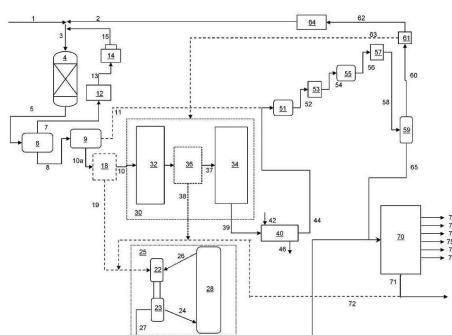
전체 청구항 수 : 총 32 항

심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 원유로부터 석유화학제품을 생산하기 위한 통합된 수소화공정, 스텀 열분해 및 촉매 크래킹 방법

**(57) 요 약**

원유 공급원료로부터 올레핀 및 방향족화합물 석유화학제품을 생산하기 위한 통합된 수소화처리, 스텀 열분해 및 촉매 크래킹 공정이 제공된다. 원유 및 수소는 스텀 열분해 구역 내에서 스텀의 존재 하에 열적으로 크래킹되어 혼합 생성물 스트림을 생성하는, 수소화공정처리된 유출물을 생성하는 효과적인 조건 하에서 수소화공정 구역으로 주입된다. 수소화공정처리된 유출물, 스텀 열분해 구역 내 가열된 스트림, 또는 혼합 생성물 스트림 중의 하나 이상으로부터 유래된 중질 성분이 촉매적으로 크래킹된다. 혼합 생성물 스트림과 결합된 촉매적으로 크래킹된 생성물이 생성되며 결합된 스트림은 분리되고, 올레핀 및 방향족 화합물이 생성물 스트림으로서 회수된다.

**대 표 도**

(72) 발명자

부란, 압데누어

사우디아라비아, 라스 타누라, 사우디 아람코,  
피.오. 박스 1634

사예드, 에Samsung

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

아크라스, 암들 라만, 자페르

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

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

원유 공급 원료로부터 올레핀계 및 방향족 석유화학제품의 생산을 위한, 수소화공정, 스텀 열분해 및 촉매 크래킹의 통합된 방법으로서,

- a. 상기 원유 및 수소를, 오염물질의 함량이 감소되고, 파라핀성(paraffinicity)이 증가되며, 광산국 상관 지수(Bureau of Mines Correlation Index)가 감소되고, 미국 석유 협회 비중(American Petroleum Institute gravity)이 증가된 수소화공정처리된 유출물을 생성하는데 효과적인 조건 하에서 운전되는 수소화공정 구역으로 주입하는 단계;
- b. 스텀 열분해 구역 내에서 스텀 존재 하에 수소화공정처리된 유출물을 열적으로 크래킹하여 열적으로 크래킹된 혼합 생성물의 스트림을 생성하는 단계;
- c. 일 이상의 중질 성분을 촉매적으로 크래킹하여 촉매적으로 크래킹된 생성물을 생성하는 단계, 상기 중질 성분은 상기 수소화공정처리된 유출물, 상기 스텀 열분해 구역 내 가열된 스트림, 또는 상기 열적으로 크래킹된 혼합 생성물의 스트림 중 하나 이상으로부터 유래되며;
- d. 열적으로 크래킹된 생성물 및 촉매적으로 크래킹된 생성물을 포함하는 조합 생성물 스트림을 분리하는 단계, 및 상기 분리된 조합 생성물 스트림으로부터 올레핀 및 방향족 화합물을 회수하는 단계; 및
- e. 상기 조합 생성물 스트림으로부터 수소를 분리하고, 상기 수소를 정제하여 이를 단계 (a)로 재순환시키는 단계를 포함하는 통합된 방법.

#### 청구항 2

청구항 1에 있어서, 단계 (c)에서 크래킹된 상기 중질 성분 중의 적어도 일부로서 사용하기 위하여 상기 분리된 조합 생성물 스트림으로부터 열분해 연료유를 회수하는 단계를 추가로 포함하는, 통합된 방법.

#### 청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서, 단계 (a)로부터의 상기 수소화공정처리된 유출물을 증기-액체 분리 구역 내에서 기상 및 액상으로 분리하는 단계를 추가로 포함하되, 상기 기상은 단계 (b)에 대한 공급원료이고, 상기 액상의 적어도 일부는 단계 (c)에서 촉매적으로 크래킹되는, 통합된 방법.

#### 청구항 4

청구항 3에 있어서, 상기 증기-액체 분리 구역이 플래쉬 분리 장치인, 통합된 방법.

#### 청구항 5

청구항 3에 있어서, 상기 증기-액체 분리 구역이 증기-액체 분리 장치를 이의 유입구에서 갖는 플래쉬 용기를 포함하되, 상기 증기-액체 분리 장치는,

상기 수소화공정처리된 유출물을 수용하기 위한 유입구, 연결 부재, 및 상기 유입구로부터 상기 연결 부재에 접하는 유출구까지 이어지는 곡선 도관을 갖는 예비-회전 구획,

상기 연결 부재를 통해 상기 예비-회전 구획과 접하는 유입구, 및 조절 사이클론 수직 구획의 상단에 개방된 방출 라이저(open release riser)를 갖는 조절 사이클론 수직 구획을 포함하며, 여기서, 상기 개방된 방출 라이저를 통해 증기가 통과하고,

상기 플래쉬 용기의 하부 부위는 상기 액상의 전부 또는 일부를 단계 (c)로 통과시키기 전에 상기 액상에 대한 수집 및 침전 구역으로서 제공되는, 통합된 방법.

#### 청구항 6

**청구항 1에 있어서,**

상기 수소화공정처리된 유출물이 단계 (b)에 대한 공급원료이고, 단계 (b)는

상기 스텀 열분해 구역의 대류 구획 내에서 상기 수소화공정처리된 유출물을 가열하는 단계,

상기 가열된 수소화공정처리된 유출물을 기상 및 액상으로 분리하는 단계,

상기 기상을 상기 스텀 열분해 구역의 열분해 구획으로 통과시키는 단계, 및

상기 액상을 단계 (c)에서 크래킹된 중질 성분 중의 적어도 일부로서 사용하기 위해 배출시키는 단계를 더욱 포함하는, 통합된 방법.

**청구항 7**

청구항 6에 있어서, 상기 가열된 수소화공정처리된 유출물을 기상 및 액상으로 분리하는 단계가 물리적 및 기계적 분리를 기초로 하는 증기-액체 분리 장치에 의하여 수행되는, 통합된 방법.

**청구항 8**

청구항 6에 있어서,

상기 가열된 수소화공정처리된 유출물을 기상 및 액상으로 분리하는 단계는:

상기 가열된 수소화공정처리된 유출물을 수용하기 위한 유입구, 연결 부재, 및 상기 유입구로부터 상기 연결 부재에 접하는 유출구까지 이어지는 곡선 도관을 갖는 예비-회전 구획;

상기 연결 부재를 통해 상기 예비-회전 구획에 접하는 유입구, 및 조절 사이클론 수직 구획의 상단에 개방된 방출 라이저를 갖는 조절 사이클론 수직 구획, 여기서 상기 개방된 방출 라이저를 통해 증기가 통과하며; 및

액상의 전부 또는 일부를 단계 (c)로 이송하기 전에 액상이 통과하는 액체 수집기/침전 구획을 포함하는 증기-액체 분리 장치에 의하여 수행되는, 통합된 방법.

**청구항 9**

청구항 1에 있어서,

단계 (d)가

상기 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림을 복수의 압축 단계에 의하여 압축시키는 단계;

상기 압축된 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림에 알칼리 처리(caustic treatment)를 실시하여 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림을 생성하는 단계;

상기 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림을 압축시키는 단계;

상기 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 압축된 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림을 탈수시키는 단계;

상기 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 탈수되고 압축된 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림으로부터 수소를 회수하는 단계; 및

상기 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 탈수되고 압축된 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림의 나머지로부터 올레핀 및 방향족화합물을 수득하는 단계를 포함하고; 그리고

단계 (e)가 수소화공정 구역으로 재순환시키기 위해 상기 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 탈수되고 압축된 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림으로부터 회수된 수소를 정제하는 단계를 포함하는, 통합된 방법.

**청구항 10**

청구항 9에 있어서, 상기 황화수소 및 이산화탄소의 함량이 감소된, 탈수되고 압축된 열적으로 크래킹된 혼합 생성물 스트림으로부터 수소를 회수하는 단계가 상기 열 크래킹 단계에서 베너 및/또는 가열기용 연료로서 사용하기 위한 메탄을 별도로 회수하는 단계를 추가로 포함하는, 통합된 방법.

**청구항 11**

청구항 3에 있어서,

수소화공정처리된 유출물을 고압 분리기 내에서 분리하여, 가스 부분 및 액체 부분을 회수하는 단계로서, 상기 가스 부분은 세정되고 수소의 추가 공급원으로서 상기 수소화공정 단계로 재순환됨, 및

상기 고압 분리기로부터 유래된 상기 액체 부분을 저압 분리기 내에서 가스 부분 및 액체 부분으로 분리하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서 상기 저압 분리기로부터 유래한 상기 액체 부분은 상기 증기-액체 분리 구역에 대한 공급원료인, 통합된 방법.

**청구항 12**

청구항 11에 있어서,

상기 방법은 상기 저압 분리기로부터 유래된 가스 부분이 상기 스텀 열분해 구역 후 및 단계 (d)에서의 분리 전에 상기 혼합 생성물 스트림과 조합되는, 통합된 방법.

**청구항 13**

청구항 1, 2, 또는 6 내지 10 중 어느 한 항에 있어서,

수소화공정처리된 유출물을 고압 분리기 내에서 분리하여, 가스 부분 및 액체 부분을 회수하는 단계로서, 상기 가스 부분은 세정되고 수소의 추가 공급원으로서 상기 수소화공정 단계로 재순환됨, 및

상기 고압 분리기로부터 상기 유래한 액체 부분을 저압 분리기 내에서 가스 부분 및 액체 부분으로 분리하는 단계를 추가로 포함하며, 여기서 상기 저압 분리기로부터의 상기 액체 부분은 상기 열 크래킹 단계에 대한 공급 원료인, 통합된 방법.

**청구항 14**

청구항 13에 있어서,

고 상기 저압 분리기로부터의 상기 가스 부분은 상기 스텀 열분해 구역 후 및 단계 (d)에서의 분리 전에 상기 조합 생성물 스트림과 조합되는, 통합된 방법.

**청구항 15**

청구항 2에 있어서,

단계 (c)에 대한 공급 원료는 상기 수소화공정처리된 유출물 및 상기 스텀 열분해 구역 내 가열된 스트림 중 하나 또는 둘 모두로부터 유래된 중질 성분을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 통합된 방법.

**청구항 16**

청구항 3에 있어서,

단계 (c)에 대한 공급 원료는 상기 스텀 열분해 구역 내 가열된 스트림 및 열적으로 크래킹된 혼합 생성물의 스트림 중 하나 또는 둘 모두로부터 유래된 중질 성분을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 통합된 방법.

**청구항 17**

청구항 6에 있어서,

단계 (c)에 대한 공급 원료는 상기 수소화공정처리된 유출물 및 열적으로 크래킹된 혼합 생성물의 스트림 중 하나 또는 둘 모두로부터 유래된 중질 성분을 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 통합된 방법.

**청구항 18**

청구항 1에 있어서,

신규(fresh) 수소가 상기 방법을 개시하는데 사용되며, 단계 (e)에서 생성되고 재순환된 수소가 반응이 평형에 도달할 때 단계 (a)에서의 상기 수소화공정 구역에 충분한 수소를 제공하는 것을 제공하는 것을 특징으로 하는

통합된 방법.

### 청구항 19

원유 공급 원료로부터 올레핀계 및 방향족 석유화학제품의 생산을 위한, 수소화공정, 스텀 열분해 및 촉매 크래킹의 통합된 시스템으로서, 상기 시스템은:

상기 원유 공급 원료 스트림 및 스텀 열분해 생성물 스트림 유출물로부터 재순환된 수소, 및 필요한 경우 메이크-업 수소를 수용하기 위한 유입구, 및 수소화공정처리된 유출물을 배출하기 위한 유출구를 갖는 촉매적 수소화공정 구역, 상기 수소화공정 구역은 수소화공정처리된 유출물을 생성하는데 효과적인 조건 하에서 운전되는 반응기를 포함하며;

열 크래킹 구역으로서:

상기 촉매적 수소화공정 구역의 수소화공정처리된 유출물 유출구와 유체 연통하는 유입구, 및 유출구를 갖는 열 크래킹 대류 구획, 및

상기 대류 구획의 유출구와 유체 연통하는 유입구, 및 열분해 구획 유출구를 갖는 열 크래킹 열분해 구획을 포함하는 열 크래킹 구역을 포함하며;

상기 열분해 구획 유출구와 유체 연통하는 퀸칭 구역, 상기 퀸칭 구역은 중간물질 퀸칭된 혼합 생성물 (intermediate quenched mixed product) 스트림을 배출하기 위한 유출구 및 급냉 용액을 배출하기 위한 유출구를 가지며;

상기 중간물질 퀸칭된 혼합 생성물 스트림 유출구와 유체 연통하고, 촉매적으로 크래킹된 유출구와 유체 연통하는 생성물 분리 구역, 상기 생성물 분리 구역은 일 이상의 올레핀 생성물 유출구 및 열분해 연료유 유출구를 가지며;

상기 수소화공정 구역과 유체 연통하는 유출구를 갖는 수소 정제 구역, 여기서 상기 중간물질 퀸칭된 혼합 생성물 스트림은 중간물질 생성물 스트림 및 수소로 전환되고, 상기 수소는 상기 수소 정제 구역에서 정제되며, 상기 중간물질 생성물 스트림은 상기 생성물 분리 구역에서 분획되고; 및

촉매적으로 크래킹된 유출구를 갖고, 상기 열분해 연료유 유출구, 상기 수소화공정처리된 유출물로부터 분리된 중질 성분 스트림, 및 상기 열 크래킹 대류 구획과 상기 열 크래킹 열분해 구획 사이의 가열된 수소화공정처리된 유출물로부터 분리된 중질 성분 스트림 중 일 이상과 유체 연통하는 유입구를 갖는 유체 촉매적 크래킹 구역 (fluidized catalytic cracking zone)을 포함하는 통합된 시스템.

### 청구항 20

청구항 19에 있어서,

상기 유체 촉매적 크래킹 구역은 상기 열분해 연료유 유출구와 유체 연통하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 21

청구항 19에 있어서,

상기 시스템 은 상기 열 크래킹 대류 구획 유출구와 유체 연통하는 유입구, 증기 분획 유출구 및 액체 분획 유출구를 갖는 증기-액체 분리기를 더욱 포함하며, 상기 증기 분획 유출구는 상기 열분해 구획과 유체 연통하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 22

청구항 21에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는 증기 및 액체의 분리의 물리적 또는 기계적 장치인 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 23

청구항 21에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는:

유동하는 유체 혼합물을 수용하기 위한 유입구, 연결 부재, 및 상기 유입구로부터 상기 연결 부재에 접하는 유출구까지 이어지는 곡선 도관을 갖는 예비-회전 구획;

상기 연결 부재를 통해 상기 예비-회전 구획과 접하는 유입구, 및 조절 사이클론 수직 구획의 상단에 개방된 방출 라이저를 갖는 조절 사이클론 수직 구획을 포함하며, 여기서, 상기 개방된 방출 라이저를 통해 증기가 통과하고; 및

배출된 액체 분획으로서 액체가 통과하는 액체 수집기/침전 분획을 포함하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

#### **청구항 24**

청구항 23에 있어서,

상기 열 크래킹 대류 구획과 상기 열 크래킹 열분해 구획 사이의 가열된 수소화공정처리된 유출물로부터 분리된 상기 중질 성분 스트림은 상기 증기-액체 분리기의 액체 수집기/침전 구획으로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

#### **청구항 25**

청구항 19에 있어서,

상기 시스템은 상기 촉매적 수소화공정 구역의 수소화공정처리된 유출물 유출구와 유체 연통하는 유입구, 증기 분획 유출구 및 액체 분획 유출구를 갖는 증기-액체 분리기를 더욱 포함하며, 여기서 상기 증기 분획 유출구는 상기 열분해 구획과 유체 연통하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

#### **청구항 26**

청구항 25에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는 플래시 분리 장치인 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

#### **청구항 27**

청구항 25에 있어서,

상기 증기-액체 분리기는 이의 유입구에서 증기-액체 분리 장치를 갖는 플래시 분리 기계(apparatus)이며, 상기 증기-액체 분리 장치는:

상기 수소화공정처리된 유출물을 수용하기 위한 유입구, 연결 부재, 및 상기 유입구로부터 상기 연결 부재에 접하는 유출구까지 이어지는 곡선 도관을 갖는 예비-회전 구획;

상기 연결 부재를 통해 상기 예비-회전 구획과 접하는 유입구, 및 조절 사이클론 수직 구획의 상단에 개방된 방출 라이저를 갖는 조절 사이클론 수직 구획을 포함하며, 여기서, 상기 개방된 방출 라이저를 통해 증기가 통과하고; 및

배출된 액체 분획으로서 액체가 통과하는 액체 수집기/침전 분획을 포함하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

#### **청구항 28**

청구항 27에 있어서,

상기 수소화공정처리된 유출물로부터 분리된 중질 성분 스트림은 상기 증기-액체 분리 장치의 액체 수집기/침전 구획으로부터 얻어지는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

#### **청구항 29**

청구항 19에 있어서,

상기 시스템은:

중간물질 퀸칭된 혼합 생성물 스트림을 배출하는 상기 퀸칭 구역 유출구와 유체 연통하는 입구, 및 압축된 가스 혼합물을 배출하는 유출구를 갖는 제1 압축기 구역;

압축된 가스 혼합물을 배출하는 상기 제1 압축기 구역 출구와 유체 연통하는 유입구, 및 황화수소 및 이산화탄소가 부족한(depleted) 가스 혼합물을 배출하는 유출구를 갖는 알칼리 처리(caustic treatment) 유닛;

상기 알칼리 처리 유닛 출구와 유체 연통하는 유입구, 및 압축된 크래킹된 가스를 배출하기 위한 유출구를 갖는 제2 압축기 구역;

상기 제2 압축기 구역 유출구와 유체 연통하는 유입구, 및 저온 크래킹된 가스 스트림을 배출하기 위한 유출구를 갖는 탈수 구역; 및

상기 탈수 구역 유출구와 유체 연통하는 유입구, 수소 및 메탄을 함유하는 오버헤드 스트림을 배출하기 위한 유출구, 및 하부물 스트림을 배출하기 위한 유출구를 갖는 탈-메탄흡수기 유닛, 여기서 상기 수소 정제 구역은 상기 탈-메탄흡수기 유닛 오버헤드 유출구와 유체 연통하며; 및

탈-에탄흡수기, 탈-프로판흡수기 및 탈-부탄흡수기 탑을 포함하는 상기 생성물 분리 구역을 포함하며, 여기서 상기 탈-에탄흡수기 탑은 상기 탈-메탄흡수기 유닛의 하부물 스트림과 유체 연통하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 30

청구항 29에 있어서,

상기 시스템은 상기 탈-메탄흡수기 유닛과 유체 연통하는 열 크래킹 구역과 관련된 i) 베너, ii) 가열기, 또는 iii) 베너 및 가열기를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 31

청구항 19 내지 20 및 24 내지 30 중 어느 한 항에 있어서,

상기 시스템은:

상기 수소화공정 구역 반응기와 유체 연통하는 고압 분리기, 상기 고압 분리기는 상기 수소화공정 구역 반응기와 유체 연통하는 가스 부분 유출구 및 액체 부분 유출구를 가지며; 및

상기 고압 분리기의 액체 부분 유출구와 유체 연통하는 저압 분리기를 더욱 포함하며, 상기 저압 분리기는 가스 부분 유출구 및 상기 열 크래킹 대류 구획 유입구와 유체 연통하는 액체 부분 유출구를 갖는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 32

청구항 31에 있어서,

상기 저압 분리기의 가스 부분 유출구는 상기 중간물질 퀸칭된 혼합 생성물 스트림과 유체 연통하는 것을 특징으로 하는 통합된 시스템.

### 청구항 33

삭제

### 청구항 34

삭제

### 청구항 35

삭제

### 청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

관련 출원

[0002] 본 출원은 본원에 참조로 포함된, 2012년 3월 20일자로 출원된 미국 특허원 제61/613,315호 및 2013년 3월 14일자로 출원된 제61/785,913호의 우선권의 이익을 주장한다.

발명의 배경

발명의 분야

[0005] 본 발명은 올레핀 및 방향족 화합물과 같은 석유화학제품을 생산하기 위한 통합된 수소화공정(hydroprocessing), 스텁 열분해 및 유동층 촉매 크래킹 공정에 관한 것이다.

#### 배경 기술

관련 분야의 기술

[0007] 저급 올레핀(즉, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 부타디엔) 및 방향족 화합물(즉, 벤젠, 틀루엔 및 크릴렌)은 석유화학 및 화학산업에서 광범위하게 사용된 기본적인 중간물질이다. 열 크래킹, 또는 스텁 열분해는 전형적으로 스텁의 존재 하에서, 그리고 산소의 부재 하에서, 이들 물질을 형성시키기 위한 공정의 주요 유형이다. 스텁 열분해를 위한 공급원료는 나프타, 케로센 및 가스 오일과 같은 석유 가스 및 증류물을 포함할 수 있다. 이들 공급원료의 이용가능성은 일반적으로 제한되어 있으며 원유 정제 시 비용이 많이 들고 에너지-집약적인 공정 단계를 필요로 한다.

[0008] 스텁 열분해 반응기용 공급원료로서 중질 탄화수소를 사용하는 연구가 수행되어 왔다. 통상의 중질 탄화수소 열분해 가동에 있어서 주요 단점은 코크스(coke) 형성이다. 예를 들어, 중질 액체 탄화수소를 위한 스텁 크래킹 공정은 미국 특허 제4,217,204호에 기재되어 있으며, 여기서 용융된 염의 미스트(mist)는 코크스 형성을 최소화 하기 위하여 스텁 크래킹 반응 구역 내로 도입된다. 콘라드슨(Conradson) 탄소 잔류물(residue)이 3.1 중량%인 아라비아산 경질 원유를 사용하는 하나의 예에서, 크래킹 장치는 용융된 염의 존재 하에서 624시간 동안 조업을 지속할 수 있었다. 용융된 염을 첨가하지 않는 비교 실시예에서, 스텁 크래킹 반응기는 반응기 내 코크스의 형성으로 인해 5시간 직후 막히면서 조업이 불가능해졌다.

[0009] 또한, 스텁 열분해 반응기용 공급원료로서 중질 탄화수소를 사용한 올레핀 및 방향족 화합물의 수율 및 분포는 경질 탄화수소 공급원료를 사용하는 것들과는 상이하다. 중질 탄화수소는 보다 높은 광산국 상관 지수(Bureau of Mines Correlation Index: BMCI)로 나타낸 바와 같이, 경질 탄화수소보다 방향족 화합물 함량이 더 높다. BMCI는 공급원료의 방향족성(aromaticity)의 척도이며 다음과 같이 계산한다:

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

여기서 :

[0012] VAPB는 랜킨 온도(degrees Rankine)에서 용적 평균 비등점(Volume Average Boiling Point)이고,

[0013] sp. gr.은 공급원료의 비중이다.

[0014] BMCI가 감소함에 따라, 에틸렌 수율은 증가하는 것으로 기대된다. 따라서, 높은 파라핀성 또는 낮은 방향족성 공급원료가 보다 높은 수율의 원하는 올레핀을 수득하고 반응기 코일 구획 내에서 보다 많은 원하지 않은 생성물 및 코크스 형성을 피하기 위한 스텁 열분해용으로 일반적으로 바람직하다.

[0015] 스텀 크래커 속에서 절대 코크스 형성을은 문헌[참조: Cai et al., "Coke Formation in Steam Crackers for Ethylene Production", *Chem. Eng. & Proc.*, vol. 41, (2002), 199-214]에 보고되어 왔다. 일반적으로, 절대 코크스 형성을은 올레핀 > 방향족 화합물 > 파라핀의 오름차순이며, 여기서 올레핀은 중질 올레핀을 나타낸다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0016] 이들 석유화학제품의 증가하는 요구에 부응할 수 있도록 하기 위해, 가공되지 않은 원유와 같이, 다량으로 입수 가능한 다른 유형의 공급 원료는 제조업자에게 매력적이다. 원유 공급 원료의 사용은 이들 필수적인 석유화학제품의 생산 시 장애물이 되는 정제의 가능성을 최소화하거나 제거하는 것이다.

#### 과제의 해결 수단

[0017] 발명의 요약

[0018] 본원의 시스템 및 공정은 원유 공급원료를 포함하는 공급원료에 대한 직접적인 처리(processing)를 허용하도록 수소화공정 구역과 함께 통합된 스텀 열분해 구역을 제공하여 올레핀 및 방향족 화합물을 포함하는 석유화학제품을 생산한다.

### 발명의 효과

[0019] 원유 공급원료로부터 올레핀 및 방향족 석유화학제품의 생산을 위한 통합된 수소화공정, 스텀 열분해 및 촉매 크래킹 공정이 제공된다. 원유 및 수소는 오염물 함량이 감소되고, 파라핀성(paraffincity)이 증가되며, 광산 국 상관 지수가 감소되고 미국 석유 협회 비중(American Petroleum Institute gravity)이 증가된 유출물을 생산하는데 효과적인 조건 하에서 수소화공정 구역으로 주입된다. 수소화공정처리된 유출물은 스텀 열분해 구역에서 스텀의 존재 하에서 열적으로 크래킹되어 혼합 생성물 스트림(stream)을 생성한다. 중질 성분은 촉매적으로 크래킹되며, 이는 수소화공정처리된 유출물, 스텀 열분해 구역 내 가열된 스트림, 또는 스텀 크래킹으로부터의 혼합 생성물 스트림 중 1 또는 그 이상으로부터 유래한다. 혼합 생성물 스트림의 하나 이상과 조합된, 촉매적으로 크래킹된 생성물이 생성되며 조합 스트림이 분리되어, 올레핀 및 방향족 화합물이 생성물 스트림으로 회수된다.

[0020] 본원에 사용된 것으로서, 용어 "원유"는 통상의 공급원으로부터의 전체 원유를 포함하며, 약간의 전-처리를 거친 원유를 포함하는 것으로 이해되어야 한다. 용어 원유는 또한 수-유 분리(water-oil separation); 및/또는 가스-유 분리(gas-oil separation); 및/또는 탈염(desalting); 및/또는 안정화 처리된 것을 포함한다고 이해될 것이다.

[0021] 본 발명의 공정의 다른 면, 구현예, 및 장점은 하기에 상세히 논의된다. 또한, 앞서의 정보 및 다음의 상세한 설명 둘 다는 각종 국면 및 구현예의 예를 단순히 예시하는 것이며, 특허청구된 특징 및 구현예의 성질 및 특성을 이해하기 위한 개관 또는 체계를 제공하는 것으로 의도된다. 첨부된 도면은 설명하기 위한 것이며 본 발명의 공정의 다양한 면 및 구현예의 추가의 이해를 위해 제공된다.

### 도면의 간단한 설명

[0022] 본 발명은 하기에 보다 상세하게 그리고 첨부된 도면을 참조로 기술될 것이며, 여기서:

도 1은 본원에 기술된 통합 공정의 구현예의 공정 흐름도이고;

도 2a 내지 도 2c는 본원에 기술된 통합 공정의 특정의 구현예에서 사용된 증기-액체 분리 장치의 사시도, 평면도 및 측면도를 개략적으로 나타낸 것이며;

도 3a 내지 3c는 본원에 기술된 통합 공정의 특정의 구현예에서 사용된 플래쉬 용기 내 증기-액체 분리 장치의 단면도, 확대된 단면도 및 평면 단면도를 개략적으로 나타낸 것이고;

도 4는 강류식(downflow) 유동층 촉매 크래킹 반응기 시스템의 일반화된 도해이며;

도 5는 라이저(riser) 유동층 촉매 크래킹 반응기 시스템의 일반화된 도해이다.

발명의 상세한 설명

통합된 수소화공정, 스텀 열분해 및 촉매 크래킹 공정을 포함하는 공정 흐름도는 도 1에 나타낸다. 통합된 시스템은 전체적으로 선택적인(selective) 수소화공정 구역, 스텀 열분해 구역, 유동층 촉매 크래킹 구역 및 생성물 분리 구역을 포함한다.

선택적인 수소화공정 구역은 원유 공급원료(1), 스텀 열분해 생성물 스트림으로부터 재순환된 수소(2), 및 필요에 따른 메이크-업(make-up) 수소(미도시됨)의 혼합물(3)을 수용하기 위한 유입구를 갖는 수소화공정 반응 구역(4)를 전체적으로 포함한다. 수소화공정 반응 구역(4)는 수소화공정처리된 유출물(5)을 배출하기 위한 유출구를 추가로 포함한다.

수소화공정 반응 구역(4)로부터의 반응기 유출물(5)은 열 교환기(미도시됨) 내에서 냉각되고 고압 분리기(6)로 이송된다. 분리기 상부(7; tops)는 아민 유닛(12) 내에서 세정되며 결과로서 얻어지는 수소-풍부 가스 스트림(13)은 재순환 압축기(14)를 통하여 수소화공정 반응기 내에서 재순환 가스(15)로서 사용된다. 실질적으로 액상인, 고압 분리기(6)로부터의 하부 스트림(8)은 냉각되어 저압 저온(cold) 분리기(9)로 도입되며, 여기서 가스 스트림 및 액체 스트림(10a)으로 분리된다. 저압 저온 분리기로부터의 가스는 수소, H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub> 및, C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> 탄화수소와 같은 임의의 경질 탄화수소를 포함한다. 전형적으로, 이들 가스들은 플레어 공정(flare processing) 또는 연료 가스 공정과 같은 추가 공정에 보내진다. 본원의 공정 및 시스템의 특정의 구현예에 따르면, 수소 및 기타 탄화수소는 생성물 분리 구획에 대한 조합 공급원료로서 스트림(11)을 스텀 크래커 생성물(44)과 조합 시킴으로써 스트림(11)으로부터 회수된다. 액체 스트림(10a)의 전부 또는 일부는 스텀 열분해 구역(30)에 대한 수소화공정처리된 크래킹 공급 원료로서 제공된다.

스팀 열분해 구역(30)은 전체적으로 당해 분야에서 공지된 스텀 열분해 유닛 조업에 기초하여 운전될 수 있는, 즉 열 크래킹 공급원료를 스텀의 존재 하에서 대류 구획으로 주입하는 대류 구획(32) 및 열분해 구획(34)을 포함한다.

특정 구현예에서, 증기-액체 분리 구역(36)은 구획(32)과 구획(34) 사이에 포함된다. 대류 구획(32)로부터의 가열된 크래킹 공급원료가 통과하여 분획되는, 증기-액체 분리 구역(36)은 플래쉬 분리 장치, 증기 및 액체의 물리적 또는 기계적 분리를 기초로 하는 분리 장치, 또는 이들 유형의 장치 중의 적어도 하나를 포함하는 조합일 수 있다.

추가의 구현예에서, 증기-액체 분리 구역(18)은 구획(32)의 상부 스트림에 포함된다. 스트림(10a)는 플래쉬 분리 장치, 증기와 액체의 물리적 또는 기계적 분리를 기초로 하는 분리 장치 및 이들 유형의 장치 중의 적어도 하나를 포함하는 조합일 수 있는, 증기-액체 분리 구역(18) 내에서 기상 및 액상으로 분획된다.

유용한 증기-액체 분리 장치는 도 2a 내지 도 2c 및 도 3a 내지 도 3c에 의해, 그리고 이를 참조로 나타낸다. 증기-액체 분리 장치의 유사한 배열은, 이의 전문이 본원에 참조로 포함된 미국특허공개공보 제2011/0247500호에 기술되어 있다. 이러한 장치 내에서 증기 및 액체는 사이클론 기하학적 구조를 통과하여 유동하며, 이에 의해 당해 장치는 등온적으로 그리고 매우 낮은 체류 시간(특정의 구현예에서 10초 미만), 및 비교적 낮은 압력 강하(특정의 구현예에서 0.5 bar 미만)로 운전된다. 일반적으로 증기는 원형 패턴으로 소용돌이쳐서 힘을 생성하며, 여기서 무거운 작은 방울 및 액체는 포획되어 유동층 촉매 크래킹 구역으로 통과될 수 있는 액체 잔류물로서 액체 유출구에 통해 전달되고, 증기는 증기 배출구를 통해 전달된다. 증기-액체 분리 장치(36)가 제공되는 구현예에서, 액상(38)은 잔사유(residue)로 배출되며 기상은 열분해 구획(34)에 대한 주입물(37)이다. 증기-액체 분리 장치(18)가 제공되는 구현예에서, 액상(19)은 잔사유로서 배출되며 기상은 대류 구획(32)에 대한 주입물(10)이다. 기화 온도 및 유체 속도는 변하면서 대략적인 온도 구분점(cutoff point)을, 예를 들면, 특정의 구현예에서 잔사유 연료유 배합물과 양립성이 있도록, 예를 들면, 약 540°C에서 조절한다.

본원의 공정에서, 모든 불합격된 잔사유 또는 재순환된 하부물(bottoms), 예를 들어, 스트림(19, 38 및 72)은 수소화공정 구역에서 처리되고, 초기 공급물과 비교하여 황-함유, 질소-함유 및 금속 화합물을 포함하는 헤테로원자 화합물의 감소된 양을 함유한다. 이들 잔사유 스트림 모두 또는 일부는 본원에 기술된 바와 같은 공정을 위해 유동층 촉매 크래킹 구역(25)으로 주입될 수 있다.

퀀칭 구역(quenching zone)(40)은 또한 스텀 열분해 구역(30)의 통합된 하부스트림이며, 혼합 생성물 스트림(39)를 수용하기 위한 스텀 열분해 구역(30)의 유출구, 퀀칭 용액(42)를 수용하기 위한 유입구, 퀀칭된 혼합 생성물 스트림(44)을 분리 구역으로 배출하기 위한 유출구 및 퀀칭 용액(46)을 배출하기 위한 유출구와 유체 연통하는 유입구를 포함한다.

일반적으로, 중간물질 퀀칭된 혼합 생성물 스트림(44)은 중간물질 생성물 스트림(65) 및 수소(62)로 전환된다.

회수된 수소는 정제되어 수소화공정 반응 구역 내에서 재순환 수소 스트림(2)으로 사용된다. 중간물질 생성물 스트림(65)은 일반적으로, 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같이 탈-에탄흡수기(de-ethanizer), 탈-프로판흡수기, 및 탈-부탄흡수기 탑을 포함하는 복수의 분획 탑과 같은, 하나 또는 복수의 분리 장치일 수 있는, 분리 구역(70) 내에서 최종-생성물 및 잔사유로 분획된다. 예를 들면, 적합한 장치는 본원에 참조로 포함된, 문헌(참조: "Ethylene," Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Volume 12, Pages 531-581, 특히 도 24, 도 25 및 도 26)에 기술되어 있다.

생성물 분리 구역(70)은 생성물 스트림(65)과 유체 연통되며, 메탄을 배출하기 위한 유출구(78), 에틸렌을 배출하기 위한 유출구(77), 프로필렌을 배출하기 위한 유출구(76), 부타디엔을 배출하기 위한 유출구(75), 혼합 부틸렌을 배출하기 위한 유출구(74), 및 열분해 가솔린을 배출하기 위한 유출구(73)를 포함하는 복수의 생성물(73) 내지 (78)을 포함한다. 또한, 열분해 연료유(71)는 예를 들면, 현장외 경제공장(off-site refinery)에서 추가로 가공될 저유황 연료 오일 블렌드로서 회수된다. 배출된 열분해 연료유의 일부(72)는 유동층 촉매 크래킹 구역(25)(파선으로 나타냄)으로 주입될 수 있다. 6개의 생성물 유출구가 수소 재순환 유출구 및 하부 유출구와 함께 도시되어 있지만, 예를 들면 사용된 분리 유닛의 배열 및 수율과 분포 요건에 따라 보다 적게 또는 많게 제공될 수 있음을 주목해야 한다.

유동층 촉매 크래킹 구역(25)은 일반적으로 하나 이상의 반응 구획을 포함하며, 여기서 주입물 및 유효량의 유동층 크래킹 촉매가 도입된다. 또한, 스텀은 공급원료와 함께 통합되어 공급물을 유동층 촉매 크래킹 반응기 내로 분무하거나 분산시킬 수 있다. 유동층 촉매 크래킹 구역(25) 내로의 주입물은 증기-액체 분리 구역(18)으로부터의 하부(19) 모두 또는 일부, 또는 증기-액체 분리 구획(36)으로부터 하부(38) 모두 또는 일부를 포함한다. 또한, 본원에 기술된 바와 같이 생성물 분리 구획(70)으로부터의 열분해 연료유(71)의 모두 또는 일부(72)는 유동층 촉매 크래킹 구역(25)의 주입물로서 조합될 수 있다.

또한, 유동층 촉매 크래킹 구역(25)은 재생 구획을 포함하며, 여기서 코크스됨으로써, 활성 촉매 부위로의 접근이 제한되거나 존재하지 않는 크래킹 촉매는 고온 및 산소원으로 처리되어 축적된 코크스 및 스텀을 연소시켜 폐촉매 상에 흡착된 중질 오일을 스트리핑(stripping)한다. 특정의 FCC 유닛의 배열이 도 4 및 5와 함께 본원에 기술되어 있지만, 당해 분야의 통상의 기술자는, 기타 잘-공지된 FCC 유닛을 사용할 수 있음을 인식할 것이다.

특정 구현예에서, 유동층 촉매 크래킹 구역(25)은 수소-전달 반응과 같은 올레핀-소비 반응을 최소화하면서 올레핀의 형성을 촉진하는 조건 하에서 운전된다. 특정 구현예에서, 유동층 촉매 크래킹 구역(25)은 높은 가혹도 유동층 촉매 크래킹 시스템으로 분류될 수 있다.

도 1에 나타낸 정렬을 사용하는 공정에서, 원유 공급원료(1)를 유효량의 수소(2) 및 (15)(및 선택적으로(optionally) 메이크-업 수소, 미도시됨)와 혼합하고, 당해 혼합물(3)을 선택적인(selective) 수소화공정 반응 구역(4)의 유입구로 300°C 내지 450°C의 범위의 온도에서 주입한다. 특정 구현예에서, 수소화공정 반응 구역(4)은, 이들 전문 모두가 본원에 참조로 포함된, 공동 소유의 미국특허공개공보 제2011/0083996호 및 PCT 특허 출원공개공보 WO2010/009077, WO2010/009082, WO2010/009089 및 WO2009/073436에 기술된 바와 같은 하나 이상의 유닛 조작을 포함한다. 예를 들면, 수소화공정 반응 구역은 유효량의 수소화탈금속(hydrodemetallization) 촉매를 함유하는 하나 이상의 층, 그리고 수소화탈방향족(hydrodearomatization), 수소화탈질(hydrodenitrogenation), 수소화탈황(hydrodefulfurization) 및/또는 수소화크래킹 기능을 갖는 유효량의 수소화공정 촉매를 함유하는 하나 이상의 층을 포함할 수 있다. 추가 구현예에서, 수소화공정 반응 구역(4)은 2개 이상의 촉매 층을 포함한다. 추가 구현예에서, 수소화공정 반응 구역(4)은 예를 들면, 기능이 상이한 촉매 층을 각각 함유하는 복수의 반응 용기들을 포함한다.

수소화공정 반응 구역(4)은 원유 공급원료를 수소화탈금속, 수소화탈방향족, 수소화탈질, 수소화탈황 및/또는 수소화크래킹하는데 효과적인 파라미터 하에 운전된다. 특정 구현예에서, 수소화공정은 다음의 조건을 사용하여 수행한다: 300°C 내지 450°C 범위의 조업 온도; 30 내지 180 bar 범위의 조업 압력; 및 0.1 내지 10 h<sup>-1</sup> 범위의 액상 공간 속도(liquid hour space velocity: LHSV). 특히, 수소화공정 반응 구역(4)에서 공급원료로서 원유를 사용하면, 예를 들어, 상압 잔사유에 대해 사용된 동일한 수소화공정 유닛 조업과 비교하여, 이점이 입증된다. 예를 들면, 출발 또는 수행 온도는 370°C 내지 375°C의 범위이고 비활성화 속도는 대략 1°C/개월이다. 반면, 잔사유가 처리될 경우, 비활성화 속도는 약 3°C/개월 내지 4°C/개월에 근접할 것이다. 상압 잔사유의 처리는 전형적으로 대략 200 bar의 압력을 사용하는 반면, 원유를 처리하는 본 공정은 100 bar 정도로 낮은 압력에서 운전될 수 있다. 또한 공급물의 수소 함량의 증가에 요구되는 높은 수준의 포화를 달성하기 위하여, 이러한 공정은 상압 잔사유와 비교하여 높은 처리량으로 운전될 수 있다. LHSV는 0.5 h<sup>-1</sup> 정도로 높을 수 있는 반면 상압 잔사

유는 전형적으로  $0.25 \text{ hr}^{-1}$ 이다. 예상치 못한 발견은, 원유의 가공 시 비활성화 속도가 일반적으로 관찰되는 것과는 반대 방향으로 진행된다는 것이다. 낮은 처리량( $0.25 \text{ hr}^{-1}$ )에서의 비활성화는  $4.2^\circ\text{C}/\text{개월}$ 이고 보다 높은 처리량( $0.5 \text{ hr}^{-1}$ )에서의 비활성화는  $2.0^\circ\text{C}/\text{개월}$ 이다. 산업용으로 고려되는 모든 공급물의 사용 시, 반대의 결과가 관찰된다. 이는 촉매의 세척 효과로부터 기인할 수 있다.

수소화공정 반응 구역(4)으로부터의 반응기 유출물(5)을 교환기(미도시됨) 내에서 냉각시켜 고압의 저온(cold) 또는 고온(hot) 분리기(6)로 이송한다. 분리기 상부(7; tops)를 아민 장치(12) 내에서 세정하고, 결과로서 얻어지는 수소-풍부 가스 스트림(13)을 재순환 압축기(14)에 통과시켜 수소화공정 반응 구역(4) 내에서 재순환 가스(15)로 사용되도록 한다. 실질적으로 액상인 고압 분리기(6)로부터의 분리기 하부(8; bottoms)를 냉각시킨 후, 저압 저온 분리기(9)로 도입시킨다. 나머지 가스, 스트림(11)(수소,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{NH}_3$  및,  $\text{C}_1\text{-}\text{C}_4$  탄화수소를 포함할 수 있는 임의의 경질 탄화수소를 포함하는)을 통상적으로 저압 저온 분리기로부터 퍼징(purging)하여 플레이어 공정 또는 연료 가스 공정과 같은 추가 공정을 위해 이송할 수 있다. 본 발명의 공정의 특정의 구현예에서, 수소는 스트림(11)(파선으로 나타냄)을 스텀 크래커 생성물로부터의 크래킹 가스, 스트림(44)과 조합함으로써 회수된다.

특정의 구현예에서 하부 스트림(10a)은 스텀 열분해 구역(30)에 대한 공급원료(10)이다. 추가의 구현예에서, 저압 분리기(9)로부터의 하부(10a)는 분리 구역(18)으로 이송되며, 여기서 배출된 증기 부분은 스텀 열분해 구역(30)에 대한 공급원료(10)이다. 증기 부분은 예를 들면, 스트림(10a)의 초기 비등점에 상응하는 초기 비등점 및 약  $350^\circ\text{C}$  내지 약  $600^\circ\text{C}$ 의 범위의 최종 비등점을 가질 수 있다. 분리 구역(18)은 플래쉬 용기, 증기와 액체의 물리적 또는 기계적 분리를 기초로 하는 분리 장치, 또는 이들 유형의 장치 중 적어도 하나를 포함하는 조합과 같은 적절한 증기-액체 분리 유닛 조업을 포함할 수 있다. 독립(stand-alone) 장치로서 또는 플래쉬 용기의 유입구에 설치된 증기-액체 분리 장치의 특정 구현예는 각각 도 2a 내지 2c 및 도 3a 내지 3c와 관련하여 본원에 기술되어 있다.

스팀 열분해 공급물(10)은 감소된 함량의 오염물(즉, 금속, 황 및 질소), 증가된 파라핀성(paraffinity), 감소된 BMCI, 및 증가된 미국 석유 협회(API) 비중을 함유한다. 공급원료(1)에 비하여 증가된 수소 함량을 함유하는 스팀 열분해 공급물(10)은, 예를 들면 스팀 유입구를 통해 수용된 유효량의 스팀의 존재 하에서 스팀 열분해 구역(30)의 대류 구획(32)의 유입구로 운반된다. 대류 구획(32)에서 혼합물은 예를 들면, 하나 이상의 폐열 스트림 또는 다른 적합한 가열 배열을 사용하여 소정의 온도로 가열된다. 특정 구현예에서, 혼합물은  $400$  내지  $600^\circ\text{C}$ 의 범위의 온도로 가열되며 소정의 온도 이하의 비등점을 갖는 물질은 증발된다.

경질 분획 및 추가 스팀의 가열된 혼합물을 열분해 구획(34)에 통과시켜 혼합 생성물 스트림(39)을 생성한다. 특정의 택일적 구현예에서 구획(32)으로부터의 가열된 혼합물은 증기-액체 분리 구역(36)을 통과시켜, 특정의 구현예에서 FCC 공급원료로서 사용하기에 또는 특정의 구현예에서 열분해 연료유 배합물 성분(미도시됨)으로서 사용하기에 적합한 저유황 연료유 성분으로서 부분(38)을 제거(rejection)한다.

스팀 열분해 구역(30)은 원료(10)를 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 혼합 부텐 및 가솔린 및 연료유를 포함하는 원하는 생성물로 크래킹하기에 효과적인 파라미터 하에서 조업된다. 특정의 구현예에서, 스팀 크래킹은 다음의 조건을 사용하여 수행된다: 대류 구획 및 열분해 구획 내에서  $400$  내지  $900^\circ\text{C}$ 의 범위의 온도; 대류 구획 내에서  $0.3:1$  내지  $2:1$ 의 스팀 대 탄화수소 비; 및 대류 구획 내 및 열분해 구획 내에서  $0.05\text{초}$  내지  $2\text{초}$  범위의 체류시간.

특정의 구현예에서, 증기-액체 분리 구획(36)은 도 2a 내지 2c에 나타낸 바와 같이 하나 또는 복수의 증기 액체 분리 장치(80)를 포함한다. 증기 액체 분리 장치(80)는 파워 또는 화학물질 공급을 필요로 하지 않으므로 조작하기에 경제적이며 유지가 자유롭다. 일반적으로, 장치(80)는 증기-액체 혼합물을 수용하기 위한 유입 포트(82), 분리된 기상 및 액상을 각각 배출하고 수집하기 위한 증기 유출 포트(84) 및 액체 유출 포트(86)를 포함하는 3개의 포트를 포함한다. 장치(80)은 도입되는 혼합물의 선 속도를 전체적인 유동 전-회전 구획, 액체로부터 증기를 예비 분리하기 위한 조절된 원심분리 효과, 및 액체로부터 증기의 분리를 촉진하기 위한 사이클론 효과에 의해 회전 속도로 전환시키는 것을 포함하는 현상의 조합을 기초로 하여 운전된다. 이를 효과를 얻기 위하여, 장치(80)은 예비-회전 구획(88), 조절 사이클론 수직 구획(90) 및 액체 수집기/침전 구획(92)을 포함한다.

도 2b에 나타낸 바와 같이, 예비 회전 구획(88)은 단면(S1)과 단면(S2) 사이에 조절된 예비-회전 부재(element), 및 단면(S2)과 단면(S3) 사이에 위치하면서 조절 사이클론 수직 구획(90)에 대한 연결 부재를 포함한다. 직경(D1)을 갖는 유입구(82)로부터 유입되는 증기 액체 혼합물은 단면(S1)에서 접선 방향으로 장치에 도

입된다. 유입되는 흐름에 대한 출입 구획(entry section)(S1)의 면적은 다음 식에 따라 유입구(82) 면적의 적어도 10%이다:

$$\frac{\pi * ([D1])^2}{4} \quad (2)$$

예비-회전 부재(88)는 곡선 유동 통로를 확정하며, 유입구 단면(S1)으로부터 유출구 단면(S2)까지의 일정하거나, 감소하거나, 또는 증가하는 단면에 의하여 특징지울 수 있다. 조절된 예비-회전 부재(S2)로부터의 유출구 단면(S2)과 유입구 단면(S1) 사이의 비는 특정의 구현예에서  $0.7 \leq S2/S1 \leq 1.4$ 의 범위이다.

혼합물의 회전 속도는 예비 회전 부재(88)의 중심선의 곡률 반경(R1)에 의존하며, 여기서 중심선은 예비-회전 부재(88)의 연속적인 단면 표면의 모든 중심점을 연결하는 곡선으로 정의된다. 특정의 구현예에서, 곡률 반경(R1)은  $2 \leq R1/D1 \leq 6$ 의 범위이고, 개구 각도(opening angle)는  $150^\circ \leq \alpha R1 \leq 250^\circ$ 의 범위이다.

유입구 구획(S1)에서 단면 형상은, 전체적으로 정사각형으로 나타내지만, 직사각형, 둥근 직사각형, 원형, 타원형, 또는 다른 직선형, 곡선형 또는 전술한 형상의 조합일 수 있다. 특정의 구현예에서, 유체가 통과하는 예비-회전 부재(88)의 곡선 경로에 따른 단면의 형상은, 예를 들면 전체적으로 정사각형으로부터 직사각형으로 점진적으로 변화한다. 부재(88)의 단면이 점진적으로 직사각형으로 변화하는 것은 개구 영역을 유리하게 최대화함으로써 가스가 액체 혼합물로부터 초기 단계에서 분리되고, 균일한 속도 프로파일이 획득되며, 그리고 유체 흐름에서의 전단 응력을 최소화하도록 한다.

단면(S2)으로부터 조절된 예비-회전 부재(88)로부터의 유체 흐름은 연결 요소를 통해 구획(S3)을 통과하여 조절 사이클론 수직 구획(90)으로 이동한다. 연결 요소는 조절 사이클론 수직 구획(90) 내에서 개방되어 유입구에 연결되거나, 이와 함께 통합된 개구 영역을 포함한다. 유체 흐름은 조절 사이클론 수직 구획(90)으로 높은 회전 속도에서 도입되어 사이클론 효과를 발생시킨다. 특정의 구현예에서 연결 부재 유출구 단면(S3)과 유입구 단면(S2) 사이의 비는  $2 \leq S3/S2 \leq 5$ 의 범위이다.

높은 회전 속도에서 혼합물은 사이클론 수직 구획(90)으로 도입된다. 운동 에너지는 감소하고 증기는 액체로부터 사이클론 효과 하에서 분리된다. 사이클론은 사이클론 수직 구획(90)의 상부 레벨(90a) 및 하부 레벨(90b) 내에서 형성된다. 상부 레벨(90a)에서, 혼합물은 고 농도의 증기를 특징으로 하는 반면, 하부 레벨(90b)에서 혼합물은 고 농도의 액체를 특징으로 한다.

특정의 구현예에서, 사이클론 수직 구획(90)의 내부 직경(D2)은  $2 \leq D2/D1 \leq 5$ 의 범위 내이고 이의 높이에 따라 일정할 수 있으며, 상부 부위(90a)의 길이(LU)는  $1.2 \leq LU/D2 \leq 3$ 이며, 하부 부위(90b)의 길이(LL)는  $2 \leq LL/D2 \leq 5$ 의 범위이다.

증기 유출구(84)에 근접한 사이클론 수직 구획(90)의 단부는 부분적으로 개방된 방출 라이저(open release riser)에 연결되어 스텁 열분해 유닛(unit)의 열분해 구획에 연결된다. 부분적으로 개방된 방출 직경(DV)은 특정의 구현예에서  $0.05 \leq DV/D2 \leq 0.4$ 의 범위이다.

따라서, 특정의 구현예에서, 유입되는 혼합물의 특성에 따라서, 그 안의 거대 용적 분획의 증기는 유출구(84)로부터 직경 DV를 갖는 부분 개방 방출 파이프를 통해 장치(80)를 빠져 나간다. 증기 농도가 낮거나 존재하지 않는 액상(예를 들면, 잔사유)은 단면 영역(S4)을 갖는 사이클론 수직 구획(90)의 하부 부분을 통해 빠져 나가서 액체 수집기 및 침전 파이프(92) 내에서 수집된다.

사이클론 수직 구획(90)과 액체 수집기 및 침전(settling) 파이프(92) 사이의 연결 부위는 특정의 구현예에서  $90^\circ$ 의 각을 갖는다. 특정의 구현예에서 액체 수집기 및 침전 파이프(92)의 내부 직경은  $2 \leq D3/D1 \leq 4$ 의 범위이고 파이프 길이를 가로질러 일정하며, 액체 수집기 및 침전 파이프(92)의 길이(LH)는  $1.2 \leq LH/D3 \leq 5$ 의 범위이다. 낮은 증기 용적 분획을 갖는 액체는 장치로부터 DL의 직경을 갖는 파이프(86)를 통해 제거되며, 이는 특정의 구현예에서  $0.05 \leq DL/D3 \leq 0.4$ 의 범위이고 침전 파이프의 하부 또는 하부 근처에 위치한다.

특정의 구현예에서, 증기-액체 분리 장치(18) 또는 (36)은 액체 수집기 및 침전 파이프 리턴 부위(return portion) 없는 장치(80)와 조작 및 구조에 있어서 유사하게 제공된다. 예를 들면, 증기-액체 분리 장치(180)는 도 3a 내지 3c에 나타낸 바와 같이, 플래쉬 용기(179)의 유입구 부분으로 사용된다. 이를 구현예에서, 용기(179)의 하부는 장치(180)으로부터 회수된 액체 부분에 대한 수집 및 침전 구획으로서 제공된다.

일반적으로, 기상은 플래쉬 용기(179)의 상부(194)를 통해 배출되며 액체 상은 플래쉬 용기(179)의 하부(196)로

부터 회수된다. 증기-액체 분리 장치(180)는 파워 또는 화학물질 공급을 필요로 하지 않으므로 조작하는데 경제적이고 유지가 자유롭다. 장치(180)는 증기-액체 혼합물을 수용하기 위한 유입 포트(182), 분리된 증기를 배출하기 위한 증기 유출 포트(184) 및 분리된 액체를 배출하기 위한 액체 유출 포트(186)를 포함하는 3개의 포트를 포함한다. 장치(180)는 도입되는 혼합물의 선 속도를, 전체적인 유동 전-회전 구획, 액체로부터 증기를 예비 분리하기 위한 조절된 원심분리 효과, 및 액체로부터 증기의 분리를 촉진하기 위한 사이클론 효과에 의해 회전 속도로 전환시키는 것을 포함하는 현상의 조합에 근거하여 운전된다. 이러한 효과를 얻기 위하여, 장치(180)는 예비-회전 구획(188), 및 상부 부위(190a)와 하부 부위(190b)를 갖는 조절 사이클론 수직 구획(190)을 포함한다. 낮은 액체 용적 분획을 갖는 증기 부분은 직경(DV)을 갖는 증기 유출 포트(184)를 통해 배출된다. 상부 부위(190a)는 부분적으로 또는 전체적으로 개방되고 특정 구현예에서  $0.5 < DV/DII < 1.3$  범위의 내부 직경(DII)을 갖는다. 낮은 증기 용적 분획을 갖는 액체 부분은 특정의 구현예에서  $0.1 < DL/DII < 1.1$ 의 범위의 내부 직경(DL)을 갖는 액체 포트(186)로부터 배출된다. 액체 부분은 수집되어 플래쉬 용기(179)의 하부로부터 배출된다.

일반적으로 탄화수소의 비등점을 낮추고 코크스 형성을 감소시킴으로써 상 분리를 향상시키고 조절하기 위해, 가열 스트림을 증기-액체 분리 장치(80) 또는 (180)에 대한 공급원료에 첨가한다. 공급원료는 또한 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 바와 같은 통상의 열 교환기로 가열할 수 있다. 장치(80) 또는 (180)에 대한 공급원료의 온도는 원하는 잔사유 분획이, 예를 들면 약  $350^{\circ}\text{C}$  내지 약  $600^{\circ}\text{C}$ 의 범위의 액체 부분으로 배출될 수 있도록 조절된다.

증기-액체 분리 장치의 다양한 부재(members)가 별도로 그리고 별도의 부위와 함께 기술되어 있지만, 당해 분야의 통상의 기술자는, 장치(80) 또는 장치(180)가 일체식 구조로서 형성될 수 있음을, 예를 들면, 이는 주조되거나 성형될 수 있거나, 또는 별개의 부품들로부터 예를 들면, 용접에 의하여 또는 이와 달리 본원에 기술된 부재 및 부위에 정밀하게 상응할 수 있거나 상응하지 않을 수 있는 별도의 부품들을 함께 부착에 의하여 조립할 수 있음을 이해할 것이다.

본원에 기술된 증기-액체 분리 장치는 예를 들면,  $540^{\circ}\text{C}$ 에서 원하는 분리를 달성하기 위한 특정의 유동 속도 및 조성물을 수용하도록 설계될 수 있다. 하나의 예에서,  $540^{\circ}\text{C}$  및 2.6 bar에서  $2002 \text{ m}^3/\text{일}$ 의 총 유동 속도, 및 유입구에서 밀도가 각각  $729.5 \text{ kg/m}^3$ ,  $7.62 \text{ kg/m}^3$  및  $0.6941 \text{ kg/m}^3$ 인 7% 액체, 38% 증기 및 55% 증기의 유동 조성의 경우, 장치(80)(플래쉬 용기가 없는 경우에)의 적합한 치수는  $D1 = 5.25 \text{ cm}$ ;  $S1 = 37.2 \text{ cm}^2$ ;  $S1=S2=37.2 \text{ cm}^2$ ;  $S3 = 100 \text{ cm}^2$ ;  $\alpha R1 = 213^{\circ}$ ;  $R1 = 14.5 \text{ cm}$ ;  $D2 = 20.3 \text{ cm}$ ;  $LU = 27 \text{ cm}$ ;  $LL = 38 \text{ cm}$ ;  $LH = 34 \text{ cm}$ ;  $DL = 5.25 \text{ cm}$ ;  $DV = 1.6 \text{ cm}$ ; 및  $D3 = 20.3 \text{ cm}$ 를 포함한다. 동일한 유동 속도 및 특성의 경우, 플래쉬 용기에서 사용된 장치(180)는  $D1 = 5.25 \text{ cm}$ ;  $DV = 20.3 \text{ cm}$ ;  $DL = 6 \text{ cm}$ ; 및  $DII = 20.3 \text{ cm}$ 를 포함한다

비록 다양한 치수가 직경으로 설명된다 해도, 이를 같은 또한 구성 부품들이 원통형이 아닌 구현예에서 동등한 유효 직경일 수 있음이 인식될 것이다.

혼합 생성물 스트림(39)은 별개의 유입구를 통해 도입된 퀸칭 용액(42)(예를 들면, 물 및/또는 염분해 연료유)과 함께 퀸칭 구역(40)의 유입구를 통과하여 예를 들면, 약  $300^{\circ}\text{C}$ 의 강하된 온도를 갖는 퀸칭된 혼합 생성물 스트림(44)을 생성하고, 소비된 퀸칭 용액(46)은 배출된다. 크래커로부터의 가스 혼합물 유출물(39)은 전형적으로 수소, 메탄, 탄화수소, 이산화탄소 및 황화수소의 혼합물이다. 물 또는 오일 금냉(oil quench)로 냉각시킨 후, 혼합물(44)을 전형적으로 4 내지 6개 단계의 다단 압축기 구역(51)에서 압축하여 압축된 가스 혼합물(52)를 생성한다. 압축된 가스 혼합물(52)은 알칼리 처리(caustic treatment) 장치(53) 내에서 처리하여 황화수소 및 이산화탄소가 결여된 가스 혼합물(54)을 생성한다. 가스 혼합물(54)은 압축기 구역(55) 내에서 추가적으로 압축되고, 결과로서 얻어지는 크래킹된 가스(56)는 유닛(57) 내에서 동결 처리되어 탈수되고, 분자체를 사용하여 추가적으로 건조된다.

유닛(57)으로부터의 저온(cold) 크래킹된 가스 스트림(58)을 탈-메탄화기 탑(de-methanizer tower)(59)으로 통과시키며, 이로부터 수소 및 메탄을 함유하는 상층 스트림(60)이 크래킹된 가스 스트림으로부터 생성된다. 탈-메탄화 탑(59)으로부터의 하부 스트림(65)은 이후에, 탈-에탄화, 탈-프로판화 및 탈-부탄화 탑을 포함하는 분획 탑을 포함하는, 생성물 분리 구획(70) 내에서의 추가 공정을 위해 이송된다. 탈-메탄화, 탈-에탄화, 탈-프로판화 및 탈-부탄화의 상이한 순서를 갖는 공정 배열을 또한 사용할 수 있다.

본원의 공정에 따르면, 탈-메탄화 탑(59)에서 메탄으로부터의 분리 및 유닛(61) 내 수소 회수 후, 순도가 전형적으로 80 내지 95 용적%인 수소(62)가 수득된다. 유닛(61)에서 회수 방법은 극저온 회수(예를 들면, 약  $-157^{\circ}\text{C}$

의 온도에서)를 포함한다. 수소 스트림(62)은 이후에 압력 스윙 흡착(pressure swing adsorption: PSA) 장치와 같은 수소 정제 유닛(64)을 통과시켜 순도가 99.9%+인 수소 스트림(2)을 수득하거나, 멤브레인 분리 장치를 통과시켜 순도가 약 95%인 수소 스트림(2)를 수득한다. 이후에, 정제된 수소 스트림(2)을 역으로 재순환시켜 수소화공정 반응 구역을 위한 필수적인 수소의 주요(major) 부분으로서 제공한다. 또한, 약간의(minor) 부분을 아세틸렌, 메틸아세틸렌 및 프로파디엔(미도시됨)의 수소화 반응을 위해 이용할 수 있다. 또한, 본원의 공정에 따르면, 메탄 스트림(63)은 선택적으로(optionally) 버너 및/또는 가열기(파선으로 나타냄)용 연료로서 사용되도록 스텀 크래커로 재순환될 수 있다.

탈-메탄화 탑(59)으로부터의 하부 스트림(65)은, 복수의 유출구(78), (77), (76), (75), (74) 및 (73) 각각을 통해 배출된 메탄, 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 혼합된 부틸렌, 가솔린 및 연료유로 분리되도록 생성물 분리 구역(70)의 유입구로 이송된다. 열분해 가솔린은 일반적으로 C5-C9 탄화수소를 포함하며, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함하는 방향족 화합물을 당해 컷(cut)으로부터 추출될 수 있다. 수소를 수소 정제 구역(64)의 유입구에 통과시켜 고 품질의 수소 가스 스트림(2)을 생성하고, 당해 가스 스트림(2)은 이의 유출구를 통해 배출시켜 수소화공정 구역(4)의 유입구로 재순환시킨다. 열분해 연료유는 유출구(71)를 통해 배출시키며(예를 들면, "C10+" 스트림으로 알려진, 가장 낮게 비등하는 C10 화합물의 비등점보다 더 높은 온도에서 비등하는 물질) 이는 열분해 연료유 배합물(블렌드), 예를 들면, 현장외 정제공장(off-site refinery)에서 추가로 가공될 저유황 연료유 배합물로서 사용될 수 있다. 또한, 본원에 나타낸 바와 같이, 연료유(72)(이는 열분해 연료유(9) 모두이거나 일부일 수 있다)는 유동층 촉매 크래킹 구역(25)내로 도입될 수 있다.

분리 구역(18)으로부터 하나 이상의 증발되지 않은 중질 액체 분획(19) 중 모두 또는 일부, 증기-액체 분리 구역(36)으로부터 제거된(rejected) 부분(38) 및 생성물 분리 구역(70)으로부터의 열분해 연료유(72)는 유동층 촉매 크래킹 구역(25)(스트림 19, 38 및 72에 대해 파선으로 나타낸 바와 같음)에서 처리된다. 도 1에 나타낸 바와 같이, 높은 가혹도(high severity)의 FCC 장치 공정을 개략적으로 나타낸다. 본원에 추가로 기술된 바와 같이, 유동층 촉매 크래킹 구역(25)은 특정의 구현예에서 예를 들면, 라이저(riser) 시스템 또는 강류(downflow) 시스템의 형태로 통상의 FCC 조업 또는 높은 가혹도 조업을 포함한다. 스트림(19, 38 및 72) 중 하나 이상의 모두 또는 일부를 촉매 및 공급원료 혼합 구역(22)로 도입하며, 여기서 이는 라인(26)을 통해 도입된 고온의 재생된 촉매와 혼합된다. 예를 들면, 높은 가혹도의 유동층 촉매 크래킹 시스템과 관련된 효과적인 운전 조건은 약 530 내지 700°C의 반응 구역 온도를 포함하며, 유효 촉매/오일 비는 10:1 내지 약 40:1의 범위이고, 강류식 반응 구역내 혼합물의 유효 체류 시간은 약 0.2초 내지 약 2초이다. 적당한 유동 촉매 크래킹은 FCC 공정에서 종래에 사용되는 임의의 촉매, 예를 들면, 제올라이트, 실리카-알루미나, 일산화탄소 연소 프로모터 첨가제, 하부 크래킹 첨가제, 경질 올레핀-생성 첨가제 및, FCC 공정에서 통상적으로 사용되는 임의의 다른 촉매 첨가제와 함께 결정될 수 있다. FCC 공정에서 바람직한 크래킹 제올라이트는 제올라이트 Y, REY, USY, 및 RE-USY이다. 나프타 크래킹으로부터 증가된 경질 올레핀 생성을 위하여, ZSM-5 제올라이트 결정 또는 기타 펜타실형 촉매 구조를 사용할 수 있다.

반응 생성물 스트림은 분리 장치(70) 내에서 생성물로부터 촉매의 신속한 분리 후, 라인(27)을 통해 회수된다. 폐촉매는 수송 라인(24)를 통해 배출되어 촉매 재생기 구역(25)으로 도입된다. 재생 촉매는 안정화를 위하여 촉매 호퍼(catalyst hopper)로 옮겨진 후, 라인(26)을 통해 혼합 구역으로 이송된다. 고온의 재생 촉매는 반응기 용기 내에서 흡열 크래킹 반응을 위한 열을 제공한다.

스팀 열분해 구역의 급냉-후(post-quench) 및 분리 유출 스트림(65), 그리고 유동층 촉매 크래킹 구획으로부터의 분리-후 유출 스트림(27)은 일련의 분리 유닛(70)에서 분리되어 메탄, 에탄, 에틸렌, 프로판, 프로필렌, 부탄, 부타디엔, 혼합 부텐, 가솔린, 및 연료유를 포함하는, 주된 생성물(73) 내지 (78)을 생성한다. 수소 스트림(62)은 수소 정제 유닛(64)을 통과하여 수소화공정 유닛(4)에 대한 공급원료와 혼합하기 위한 고 품질 수소 가스(2)를 형성한다.

특정의 구현예에서, 수소화공정 또는 수소화처리 공정은 포화에 이은 방향족 화합물, 특히 폴리방향족화합물의 온화한(mild) 수소화크래킹에 의해 공급원료의 파라핀 함량을 증가(또는 BMCI를 감소)시킬 수 있다. 원유를 수소화처리하는 경우, 금속, 황 및 질소와 같은 오염물질은 공급원료를 탈금속화, 탈황 및/또는 탈질 촉매 기능을 수행하는 일련의 층 형태의(layered) 촉매에 통과시켜 제거할 수 있다.

a. 하나의 구현예에서, 수소화탈금속(HDM) 및 수소화탈황(HDS)를 수행하기 위한 촉매의 순서는 다음과 같다: HDM 구획 내의 촉매는, 일반적으로 표면적이 약 140 내지 240  $\text{m}^2/\text{g}$ 인, 감마 알루미나 담체를 기초로 한다. 당해 촉매는 예를 들면, 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  초과의 매우 큰 공극 용적을 가진 것으로 가장 잘 기술되어 있다. 공극 크기 자체

는 전형적으로는 주로 거대다공성이다. 이는 촉매 표면의 금속 및 선택적으로 도판트(dopant)의 흡수를 위한 큰 용량을 제공하기 위하여 요구된다. 전형적으로, 촉매 표면 위의 활성 금속은  $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo} < 0.15$ 의 비의 니켈 및 몰리브덴의 황화물이다. 니켈의 농도는, 일부 니켈 및 바나듐이 제거 동안 공급원료 자체로부터 부착되어, 촉매로 작용하는 것으로 예상되므로, 다른 촉매보다 HDM 촉매에서 더 낮다. 사용된 도판트는 인(참조: 예를 들면, 본원에 참조로 포함된 미국특허공개공보 US 2005/0211603), 봉소, 규소 및 할로겐 중 하나 이상일 수 있다. 촉매는 알루미나 압출물 또는 알루미나 비드의 형태일 수 있다. 특정의 구현예에서, 알루미나 비드는, 금속 흡수가 층의 상단에서 30 내지 100%의 범위일 것이므로 반응기 내 촉매 HDM 층의 언-로딩(un-loading)을 촉진하는데 사용된다.

b. 중간체 촉매를 또한 사용하여 HDM 기능과 HDS 기능 사이의 전이를 수행할 수 있다. 이는 중간체 금속 로딩 및 공극 크기 분포를 갖는다. HDM/HDS 반응기 내 촉매는 압출물 형태인 실질적으로 알루미나계 담체, 선택적으로 VI족으로부터의 적어도 하나의 촉매 금속(예를 들면, 몰리브덴 및/또는 텅스텐), 및/또는 VIII족으로부터의 적어도 하나의 촉매 금속(예를 들면 니켈 및/또는 코발트)이다. 촉매는 또한 선택적으로 봉소, 인, 할로겐 및 규소 중에서 선택된 적어도 하나의 도판트를 함유한다. 물리적 특성은 약 140 내지 200  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 적어도 0.6  $\text{cm}^3/\text{g}$ 의 공극 용적 및 다공성이 있고 12 내지 50 nm의 범위인 공극을 포함한다.

c. HDS 구획 내의 촉매는, HDM 범위의 상한 쪽 전형적인 표면적, 예를 들면 약 180 내지 240  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위를 갖는, 감마 알루미나계 담체 물질을 갖는 것을 포함할 수 있다. HDS에 대해 이러한 요구되는 보다 큰 표면은 비교적 더 작은 공극 용적, 예를 들면, 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  이하를 야기한다. 당해 촉매는 몰리브덴과 같은 VI족으로부터의 적어도 하나의 원소 및 니켈과 같은 VIII족으로부터의 적어도 하나의 원소를 함유한다. 촉매는 또한 봉소, 인, 규소 및 할로겐으로부터 선택된 적어도 하나의 도판트를 포함한다. 특정의 구현예에서, 코발트는 비교적 보다 높은 수준의 탈황화를 제공하기 위해 사용된다. 활성 상을 위한 금속 로딩은 요구되는 활성이 높아질수록 더 높으므로,  $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}$ 의 몰 비는 0.1 내지 0.3의 범위이고 ( $\text{Co}+\text{Ni}$ )/ $\text{Mo}$  몰 비는 0.25 내지 0.85의 범위이다.

d. 최종 촉매(이는 제2 및 제3의 촉매를 선택적으로 대체할 수 있음)는 예를 들면, 문헌[App1. Catal. A General, 204 (2000) 251]에 기술된 바와 같이, 공급원료의 수소화(수소화탈황화의 1차 기능보다는)를 수행하도록 설계된다. 촉매는 또한 Ni에 의해 촉진될 것이며 담체는 넓은 공극의 감마 알루미나일 것이다. 물리적 특성은 HDM 범위의 상한 쪽 전형적인 표면적, 예를 들면, 180 내지 240  $\text{m}^2/\text{g}$ 을 포함한다. HDS에 대한 이러한 요구되는 더 높은 표면적은 비교적 더 작은 공극 용적, 예를 들면, 1  $\text{cm}^3/\text{g}$  미만을 야기한다.

특정의 구현예에서, 유동층 촉매 크래킹 구역(25)은 올레핀의 형성을 촉진하고 수소-전달 반응과 같은 올레핀을 소모하는 반응을 최소화하는 조건 하에서 운전되는 강류식 반응기를 사용하여 제작되고 배열된다. 도 4는 강류식 반응기를 포함하며, 본 발명에 따른 하이브리드 시스템 및 공정에서 사용될 수 있는 FCC 유닛(200)의 일반화된 공정 흐름도이다. FCC 유닛(200)은 반응 구역(214) 및 분리 구역(216)을 갖는 반응기/분리기(210)를 포함한다. FCC 유닛(200)은 또한 폐촉매를 재생하기 위한 재생 구역(218)을 포함한다.

특히, 주입물(220)은, 특정의 구현예에서는 공급원료의 분무화를 위한 스텁 또는 다른 적합한 가스가 동반되면서 반응 구역에 도입되며, 재생 구역(218)로부터의 가열된 신규 또는 고온의 재생 고체 크래킹 촉매 입자의 유효량과 함께 또한 예를 들면, 이송 라인 또는 스탠드파이프(standpipe)로 통상적으로 지칭되는, 하측 방향의 도관 또는 파이프(222)를 통해 반응 구역(214)의 상부에 있는 회수 웰(withdrawal well) 또는 호퍼(미도시됨)로 전달된다. 고온의 촉매 유동은 전형적으로 안정화되어 혼합 구역 내로 또는 반응 구역(214)의 공급원료 주입 부위로 균일하게 향한다.

스트림 (19), (38) 및 (71) 중 하나 이상의 모두 또는 일부는 단독으로 또는 추가 공급원료(미도시됨)와 조합되어 FCC 유닛(200)에 대한 주입물로서 제공된다. 당해 주입물은 전형적으로 재생 촉매가 반응 구역(214) 내로 도입되는 지점에 근접하여 위치하는 공급물 주입 노즐을 통해 혼합 구역으로 주입된다. 이를 복수의 주입 노즐은 촉매 및 오일을 완전하고 균일하게 혼합시킨다. 일단 주입물이 뜨거운 촉매와 접촉하면, 크래킹 반응이 일어난다. 탄화수소 크래킹된 생성물의 반응 증기, 반응하지 않은 공급원료 및 촉매 혼합물을 반응 구역(214)의 나머지를 통하여 반응기/분리기(210)의 하부 부위에서 급속 분리 구역(216)으로 신속하게 흐른다. 크래킹된 탄화수소 및 크래킹되지 않은 탄화수소는 당해 분야에 공지된 통상의 생성물 회수 구획으로 도관 또는 파이프(224)를 통해 이송된다.

온도 조절을 위해 필요에 따라, 퀸칭 주입을 분리 구역(216) 직전에 반응 구역(214)의 하부 근처에 제공할 수

있다. 당해 퀸칭 주입은 크래킹 반응을 신속하게 감소시키거나 중지하며 크래킹 가혹도를 조절하는데 이용될 수 있으며 첨가된 공정에 유연성을 허용한다.

반응 온도, 즉, 강류식 반응기의 유출구 온도는 재생 구역(218)으로부터 반응 구역(214)의 상단으로의 재생 촉매의 흐름을 조절하는 촉매 슬라이드 밸브(미도시됨)를 개방하거나 폐쇄하여 조절될 수 있다. 흡열 크래킹 반응에 요구되는 열은 재생 촉매에 의하여 제공된다. 고온의 재생 촉매의 유동 속도를 변화시킴으로써, 운전 가혹도 또는 크래킹 조건을 조절하여 경질 올레핀계 탄화수소 및 가솔린의 원하는 수율을 달성할 수 있다.

스트리퍼(232)는 또한 촉매로부터 오일을 분리하기 위해 제공되며, 이는 재생 구역(218)으로 전달된다. 분리 구역(216)으로부터의 촉매는, 스텁과 같은 적당한 스트리핑 가스가 스트림라인(234)를 통해 도입되는 촉매 스트리핑 구획을 포함하는 스트리퍼(232)의 하부 구획으로 흐른다. 스트리핑 구획에는, 하향으로 유동하는 촉매가 유동하는 스트리핑 가스에 대해 역-흐름으로 통과하는 구조화된 패킹(미도시됨) 또는 수개의 배플(baffle)이 전형적으로 제공된다. 전형적으로 스텁인, 상향으로 유동하는 스트리핑 가스는 촉매 공극 내 또는 촉매 입자 사이에 잔류하는 임의의 추가 탄화수소를 "스트리핑(stripping)" 하거나 제거하기 위해 사용된다.

스트리핑된 촉매 또는 폐촉매는 연소 공기 스트림(228)으로부터 양력에 의해 재생 구역(218)의 리프트 라이저(lift riser)를 통해 이송된다. 추가의 연소 공기와 또한 접촉될 수 있는, 상기 폐촉매는 임의의 축적된 코크스의 조절된 연소를 거친다. 연통 가스는 재생기로부터 도관(230)을 통해 제거된다. 재생기에서, 부산물 코크스의 연소로부터 생성된 열은 촉매로 전달되어 반응 구역(214) 내에서 흡열 크래킹 반응을 위한 열을 제공하는데 요구되는 온도를 상승시킨다.

하나의 구현예에서, 올레핀의 형성을 촉진하고 올레핀을 소모하는 반응을 최소화하는 도 1의 시스템 내로 통합될 수 있는 적당한 FCC 유닛(200)은 높은 가혹도의 FCC 반응기를 포함하며 본원에 참조로 포함된 미국 특허 제 6,656,346호, 및 미국 공개특허 공보 제2002/0195373호에 기술된 것들과 유사할 수 있다. 강류식 반응기의 중요한 특성은 반응기 상단에서 하방 유동으로, 라이저 반응기와 비교하여 보다 짧은 체류 시간 및 예를 들면 약 20:1 내지 약 30:1 범위의 높은 촉매 대 오일 비로 공급물의 도입을 포함한다.

특정의 구현예에서, 생성물 분리 구역으로부터의 다양한 분획이 복수의 다우너(downer)를 갖는 FCC 유닛의 하나 이상의 별개의 다우너 반응기(downer reactor) 내로 별도로 도입될 수 있다. 예를 들면, 하부 분획은 주된 다우너를 통해 도입되고, 나프타 및/또는 중간 유분(middle distillates)의 스트림은 제2 다우너로 도입될 수 있다. 이러한 방식으로, 상이한 운전 조건이 각각의 다우너에서 채택될 수 있으므로, 메탄 및 에탄의 형성을 최소화하면서, 올레핀 생성을 최대화할 수 있다.

일반적으로, 적합한 강류식 FCC 장치의 반응기를 위한 운전 조건은 다음을 포함한다:

약 550 내지 약 650°C, 특정의 구현예에서 약 580 내지 약 630°C, 및 추가의 구현예에서 약 590 내지 약 620°C의 반응 온도;

약 1 내지 약 20 Kg/cm<sup>2</sup>, 특정의 구현예에서 약 1 내지 약 10 Kg/cm<sup>2</sup>, 추가의 구현예에서 약 1 내지 약 3 Kg/cm<sup>2</sup>의 반응 압력;

약 0.1 내지 약 30초, 특정의 구현예에서 약 0.1 내지 약 10초, 및 추가의 구현예에서 약 0.2 내지 약 0.7초의 접촉 시간(반응기 내); 및

약 1:1 내지 약 40:1, 특정의 구현예에서 약 1:1 내지 약 30:1, 및 추가의 구현예에서 약 10:1 내지 약 30:1의 촉매 대 공급원료 비.

특정의 구현예에서, 올레핀의 형성을 촉진하면서 수소-전달 반응과 같은, 올레핀을 소모하는 반응을 최소화하는 조건 하에서 운전되는, 라이저 반응기와 함께 구성된 FCC 유닛이 제공된다. 도 5는 라이저 반응기를 포함하며 본 발명에 따른 하이브리드 시스템 및 공정에 사용될 수 있는 FCC 유닛(300)의 일반화된 공정 흐름도이다. FCC 유닛(300)은 라이저 부위(312), 반응 구역(314) 및 분리 구역(316)을 갖는 반응기/분리기(310)를 포함한다. FCC 유닛(300)은 또한 소비된 촉매를 재생하기 위한 재생 용기(318)를 포함한다.

스트림 (19), (38) 및 (71) 중 하나 이상의 모두 또는 일부는 단독으로 또는 추가 공급원료(미도시됨)와 조합하여 FCC 유닛(200)에 주입물로서 제공된다. 탄화수소 공급원료는 도관(320)을 통해 운반되며, 특정의 구현예에서 또한 공급물의 분무화를 위해, 재생 용기(318)로부터 도관(322)을 통해 운반되는 유효량의 가열된 신규 또는 재생 고체 크래킹 촉매 입자와의 혼합 및 초기 접촉을 위해 스텁 또는 다른 적합한 가스에 의해 동반된다. 공급원

료 혼합물 및 크래킹 촉매는 라이저(312) 내로 도입되는 서스펜션을 형성하기 위한 조건 하에 접촉된다.

연속 공정에서, 크래킹 촉매와 탄화수소 공급원료의 혼합물은 라이저(312)를 통해 반응 구역(314)으로 상향 진행된다. 라이저(312) 및 반응 구역(314)에서, 고온의 크래킹 촉매 입자는 탄소-탄소 결합 절단에 의해 비교적 큰 탄화수소 문자를 촉매적으로 크래킹한다.

반응 동안, FCC 조업에서 통상적인 것으로서, 크래킹 촉매는 코크스화되므로 활성 촉매 부위로 접근이 제한되거나 존재하지 않게 된다. 반응 생성물은, 예를 들면, 반응 구역(314) 위의 반응기(310)의 상단에 위치한 FCC 유닛(300) 내 분리 구역(316)으로서 일반적으로 지칭되는, FCC 유닛에서 공지된 임의의 적당한 구성을 이용하여 코크스화된 촉매로부터 분리된다. 분리 구역은 예를 들면, 사이클론과 같은 당해 분야의 통상의 기술자에게 공지된 임의의 적당한 장치를 포함할 수 있다. 반응 생성물은 도관(324)를 통해 회수된다.

탄화수소 공급원료의 유체 크래킹으로부터의 코크스 침전물을 함유하는 촉매 입자는 분리 구역(314)으로부터 도관(326)을 통해 재생 구역(318)로 통과한다. 재생 구역(318)에서, 코크스화된 촉매는 도관(328)을 통해 재생 구역(318)으로 도입되는 산소를 함유하는 가스, 예를 들면 순수한 산소 또는 공기의 스트림과 접촉하게 된다. 재생 구역(318)은 전형적인 FCC 조업에서 공지된 구성 및 조건 하에서 운전된다. 예를 들어, 재생 구역(318)은 유동층으로 작동하여 도관(330)을 통해 배출되는 연소 생성물을 포함하는 재생 오프-가스(regeneration off-gas)를 생성한다. 고온의 재생 촉매는 위에 나타낸 바와 같이 탄화수소 공급원료와 혼합하기 위하여 재생 구역(318)으로부터 도관(322)을 통해 라이저(312)의 하부 부위로 전달된다.

하나의 구현예에서, 올레핀의 형성을 촉진하고 올레핀을 소모하는 반응을 최소화하는 도 1의 시스템 내로 통합될 수 있는 적당한 FCC 유닛(300)은 높은 가혹도의 FCC 반응기를 포함하며, 미국 특허 제7,312,370호, 제6,538,169호, 및 제5,326,465호에 기술된 것과 유사할 수 있다.

특정의 구현예에서, 생성물 분리 구역으로부터의 각종 분획물은 복수의 라이저를 갖는 FCC 유닛의 하나 이상의 별개의 라이저 반응기 내로 별도로 도입될 수 있다. 예를 들어, 하부 분획을 주된 라이저를 통해 도입시키고, 나프타 및/또는 중간 증류액의 스트림을 제2 라이저를 통해 도입할 수 있다. 이러한 방식으로, 상이한 운전 조건이 각각의 라이저에서 채택될 수 있으므로, 메탄 및 에탄의 형성을 최소화시키면서, 올레핀 생성을 최대화할 수 있다.

일반적으로, 적당한 라이저 FCC 유닛의 반응기에 대하여 하기의 운전 조건을 포함한다:

약 480 내지 약 650°C, 특정의 구현예에서 약 500 내지 약 620°C, 및 추가의 구현예에서 약 500 내지 약 600°C의 반응 온도;

약 1 내지 약 20 Kg/cm<sup>2</sup>, 특정의 구현예에서 약 1 내지 약 10 Kg/cm<sup>2</sup>, 추가의 구현예에서 약 1 내지 약 3 Kg/cm<sup>2</sup>의 반응 압력;

약 0.7 내지 약 10초, 특정의 구현예에서 약 1 내지 약 5초, 추가의 구현예에서 약 1 내지 약 2초의 접촉 시간(반응기 내); 및

약 1:1 내지 약 15:1, 특정의 구현예에서 약 1:1 내지 약 10:1, 추가의 구현예에서 약 8:1 내지 약 20:1의 촉매 대 공급물 비.

특정 주입물 및 원하는 생성물에 적합한 촉매를 FCC 반응 및 분리 구역 내 FCC 반응기로 운반한다. 특정의 구현 예에서, 올레핀의 형성을 촉진시키고 수소-전달 반응과 같은 올레핀을 소모하는 반응을 최소화시키기 위해, FCC 베이스 촉매 및 FCC 촉매 첨가제를 포함하는 FCC 촉매 혼합물을 FCC 반응 및 분리 구역에서 사용된다.

특히, 베이스 크래킹 촉매의 매트릭스는 카올린, 몬모릴로나이트, 할로이사이트 및 벤토나이트와 같은 하나 이상의 점토, 및/또는 알루미나, 실리카, 보리아, 크로미아, 마그네시아, 지르코니아, 티타니아 및 실리카-알루미나와 같은 하나 이상의 무기 다공성 산화물을 포함할 수 있다. 베이스 크래킹 촉매는 바람직하게는, 별크 밀도(bulk density)가 0.5 내지 1.0 g/ml이고, 평균 입자 직경이 50 내지 90 마이크론이며, 표면적이 50 내지 350 m<sup>2</sup>/g이고 공극 용적이 0.05 내지 0.5 ml/g이다.

적합한 촉매 혼합물은 베이스 크래킹 촉매 외에도, 형상-선택성 제올라이트를 함유하는 첨가제를 함유한다. 본 원에서 언급된 형상 선택성 제올라이트는, 오직 제한된 형상을 갖는 탄화수소가 이의 공극을 통해 제올라이트로 도입될 수 있도록 공극 직경이 Y-형 제올라이트보다 더 작은 제올라이트를 의미한다. 적합한 형상-선택성 제올라이트 성분은 ZSM-5 제올라이트, 제올라이트 오메가, SAPO-5 제올라이트, SAPO-11 제올라이트, SAPO34 제올

라이트, 및 펜타실-형 알루미노실리케이트를 포함한다. 첨가제 내 형상-선택성 제올라이트의 함량은 일반적으로 20 내지 70 중량%의 범위이고, 바람직하게는 30 내지 60 중량%의 범위이다.

첨가제는 바람직하게는 별크 밀도가 0.5 내지 1.0 g/ml이고, 평균 입자 직경이 50 내지 90 마이크론이며, 표면적이 10 내지 200 m<sup>2</sup>/g이고 공극 용적이 0.01 내지 0.3 ml/g이다.

촉매 혼합물 내 베이스 크래킹 촉매의 퍼센트는 60 내지 95 중량%의 범위일 수 있고 촉매 혼합물 내 첨가제의 퍼센트는 5 내지 40 중량%의 범위이다. 베이스 크래킹 촉매의 퍼센트가 60 중량% 미만이거나 첨가제의 퍼센트가 40 중량% 초과인 경우, 공급 오일의 낮은 전환으로 인하여, 경질-유분 올레핀을 높은 수율로 수득할 수 없다. 베이스 크래킹 촉매의 퍼센트가 95 중량% 초과이거나, 첨가제의 퍼센트가 5 중량% 미만인 경우, 공급 오일의 높은 전환이 달성될 수는 있는 반면, 높은 경질-유분 올레핀 수율이 달성될 수 없다. 이러한 단순화된 개략적인 예시 및 설명의 목적을 위해, 유체 촉매 크래킹의 분야에서 통상적으로 사용되고 통상의 기술자에게 잘 공지된 다수의 밸브, 온도 센서, 전자 조절기 등은 포함되지 않는다. 예를 들면, 블리드 스트림(bleed stream), 폐촉매 배출 서브-시스템, 및 촉매 대체 서브-시스템과 같은, 통상의 수소화크래킹 장치에 존재하는 동반된 부품은 또한 나타내지 않는다. 또한, 예를 들면, 공기 공급, 촉매 호퍼(catalyst hopper) 및 연도 가스(flu gas) 취급과 같은, 통상의 FCC 시스템에 존재하는 동반된 부품들은 나타내지 않는다.

본원의 방법 및 시스템은 공지된 스텁 열분해 크래킹 공정보다 다음의 개선점을 제공한다:

공급원료로서 원유를 사용하여 올레핀 및 방향족화합물과 같은 석유화학물질을 생성함;

스템 열분해 구역에 대한 공급원료의 수소 함량이 고수율의 올레핀을 위해 풍부하게 됨;

코크스 전구체가 초기 전체 원유로부터 현저히 제거되고, 이는 스텁 열분해 장치의 방사 코일 내에서 코크스 형성을 감소시킴;

금속, 황 및 질소 화합물과 같은 추가 불순물이 출발 공급 원료로부터 또한 현저히 제거되어 최종 생성물의 후처리를 회피하도록 함.

또한, 스텁 크래킹 구역으로부터 생성된 수소는 수소화공정 구역으로 재순환되어 신규 수소에 대한 요구를 최소화한다. 특정의 구현예에서, 본원에 기술된 통합된 시스템은 조업을 개시하기 위한 신규 수소를 필요로 할 뿐이다. 일단 반응이 평형에 도달하면, 수소 정제 시스템은 전체 시스템의 운전을 유지하는데 충분히 높은 순도의 수소를 제공할 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

실시예

[0024]

아랍 경질 원유(Arab Light crude)는 370°C 및 100 내지 150 bar에서 0.5 h<sup>-1</sup>의 LHSV로 수소화처리되었다. 당해 특성은 하기 표 1에 나타낸다. 수소화공정처리된 공급물은 350°C에서 2개의 분획물로 분획되며 이후 상기 분획물 모두 HS-FCC 유닛의 2개의 다우너로 이송된다.

[0025]

아랍 경질 원유, 업그레이드된 아랍 경질 원유 및 이의 350°C+ 분획

**표 1**

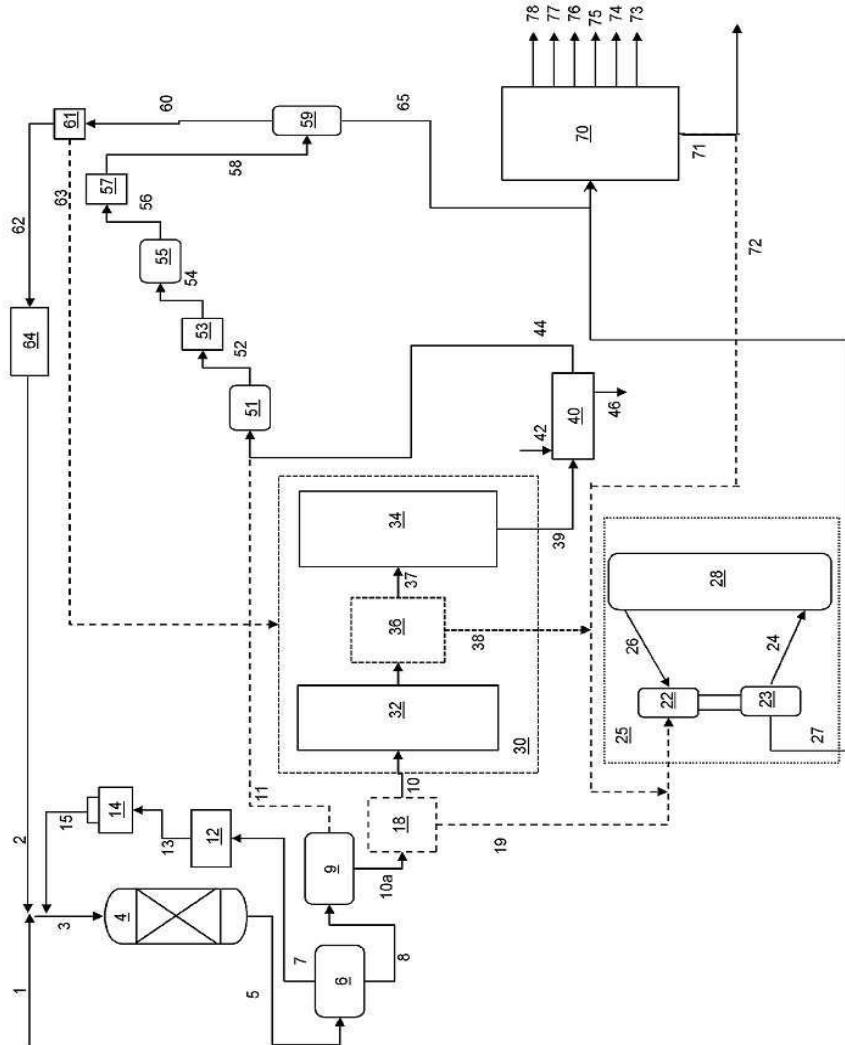
| 시료            | 황<br>(중량%) | 질소<br>(ppm) | 니켈<br>(ppm) | 바나듐<br>(ppm) | ConCarbon(중량%) | 밀도     |
|---------------|------------|-------------|-------------|--------------|----------------|--------|
| 아랍 경질유        | 1.94       | 961         | <1          | 14           |                | 0.8584 |
| 수소화처리된 아랍 경질유 | 0.280      | 399.0       | 6           | 1            | 2.0            | 0.8581 |
| 350°C +       | 0.540      | NA          | 6.8         | 6.3          | 4.80           | 0.937  |

[0027]

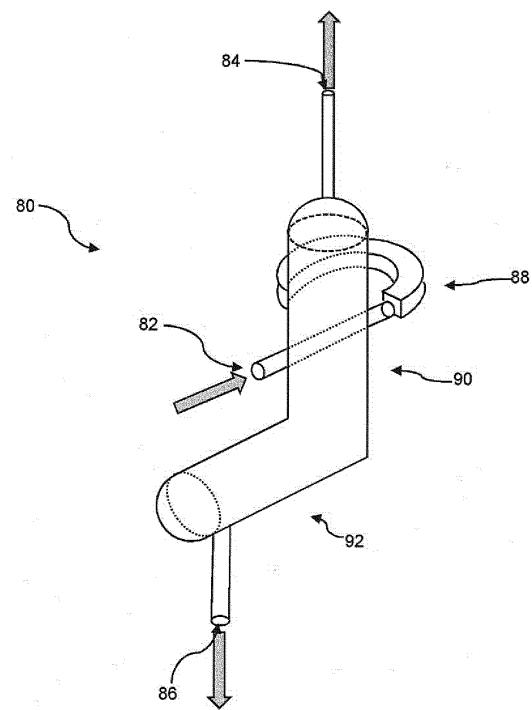
본 발명의 방법 및 시스템은 상기 및 첨부된 도면에 기술되어 있으나; 변형이 당해 분야의 통상의 기술자에게 명백할 것이며 본 발명에 대한 보호 범위는 다음의 특허청구범위에 의해 한정되어야 한다.

도면

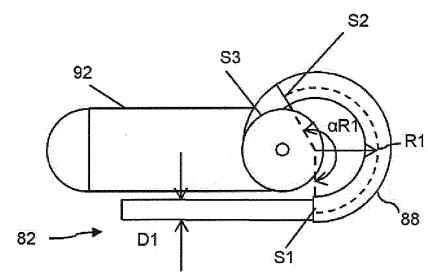
## 도면1



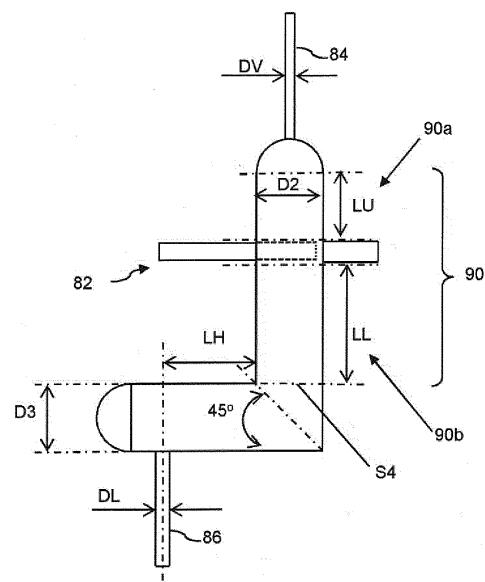
도면2a



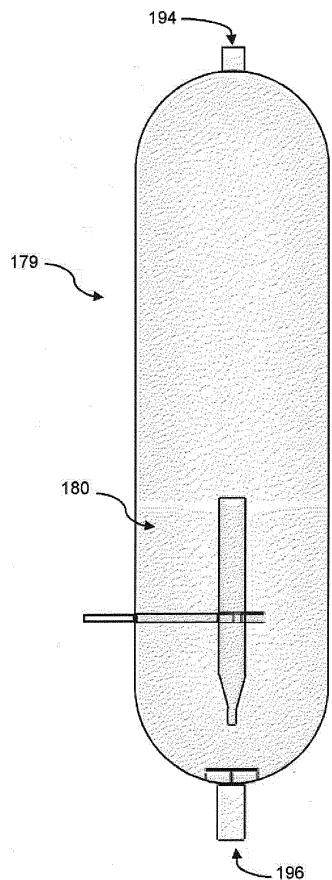
도면2b



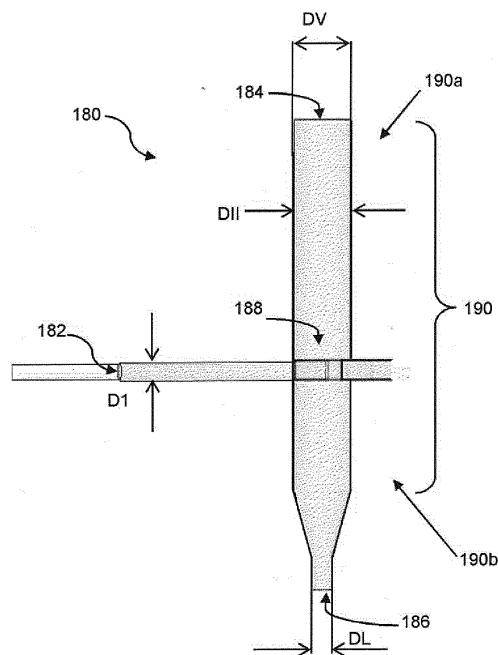
도면2c



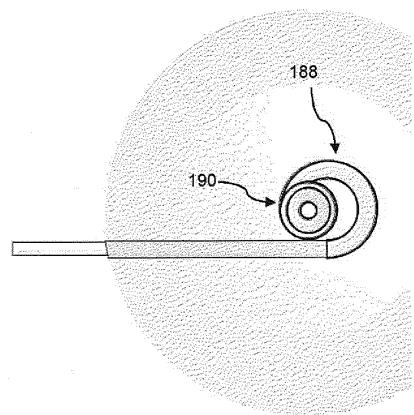
도면3a



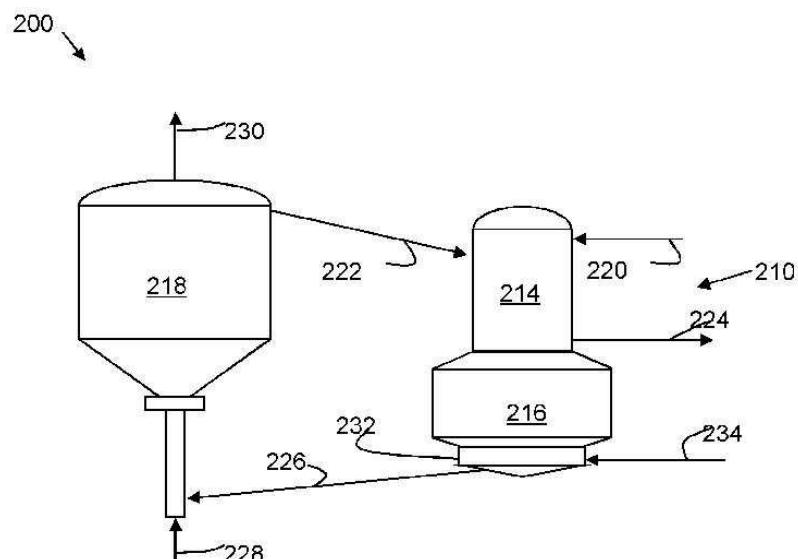
도면3b



도면3c



도면4



## 도면5

