(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년01월17일
(11) 등록번호 10-2352198
(24) 등록일자 2022년01월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 11/16 (2006.01) *C10G 11/18* (2006.01)
C10G 11/20 (2006.01) *C10G 51/06* (2006.01)
C10G 9/28 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 11/16 (2013.01)
C10G 11/182 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2019-7034794
(22) 출원일자(국제) 2018년04월25일
심사청구일자 2019년11월25일
(85) 번역문제출일자 2019년11월25일
(65) 공개번호 10-2019-0137166
(43) 공개일자 2019년12월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2018/029325
(87) 국제공개번호 WO 2018/200650
국제공개일자 2018년11월01일
(30) 우선권주장
62/489,681 2017년04월25일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
EP00909804 A2*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아, 31311, 다란, 이스턴 애비뉴 1
(72) 발명자
알-그라미, 무사에드, 살렘
사우디 아라비아, 31311, 다란, 피.오. 박스 10587 - 사우디 아람코, 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
수, 웨이
사우디 아라비아, 31311, 다란, 피.오. 박스 13495 - 사우디 아람코, 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
아카, 아론, 치
사우디 아라비아, 31311, 다란, 피.오. 박스 8741 - 사우디 아람코, 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
(74) 대리인
청운특허법인

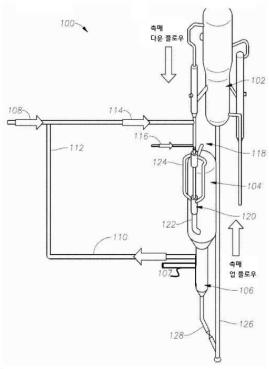
심사관 : 임병서

(54) 발명의 명칭 **탄화수소 공급원료의 스팀 촉매 다우너 열분해를 통한 향상된 경질 올레핀 수율**

(57) 요 약

탄화수소를 포함하는 탄화수소 유입 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템 및 방법이 개시된다. 시스템 및 방법은 촉매 피드 스트림, 여기서 상기 촉매 피드 스트림은 유체 및 불균일 촉매를 포함하고, 상기 불균일 촉매는 불균일 촉매의 표면 상에서 탄화수소의 크래킹을 촉매하도록 작동가능하며; 스팀 피드 스트림, 여기서 상기 스팀 피드 스트림은 탄화수소의 스팀 크래킹이 수행되도록 작동가능하고, 상기 스팀 피드 스트림은 불균일 촉매의 코킹을 감소시키며; 및 다운플로우 반응기를 포함할 수 있으며, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 탄화수소 유입 스트림, 촉매 피드 스트림 및 스팀 피드 스트림을 수용하고 혼합하도록 작동가능하고, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 스팀 크래킹 및 촉매 크래킹에 의해 경질 올레핀을 생산하도록 작동가능하며, 상기 다운플로우 반응기는 불균일 촉매가 중력에 의해 하향으로 흐르도록 작동가능하다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
C10G 11/20 (2013.01)
C10G 11/20 (2013.01)
C10G 51/06 (2013.01)
C10G 9/28 (2013.01)
C10G 2300/1048 (2013.01)
C10G 2300/1085 (2013.01)
C10G 2300/708 (2013.01)
C10G 2400/20 (2013.01)

(56) 선행기술조사문헌
US20040054247 A1*
EP00305720 A2
US03835029 A1
US04797262 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명 세 서

청구범위

청구항 1

탄화수소를 포함하는 탄화수소 유입 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템으로서, 상기 탄화수소는 C_2-C_4 올레핀을 선택적으로 생산하기 위한 원유를 포함하고, 상기 시스템은:

촉매 피드 스트림, 여기서 상기 촉매 피드 스트림은 유체 및 불균일 촉매를 포함하고, 상기 불균일 촉매는 불균일 촉매의 표면 상에서 탄화수소의 크래킹을 촉매하도록 작동가능하며;

스팀 피드 스트림, 여기서 상기 스팀 피드 스트림은 탄화수소의 스팀 크래킹이 수행되도록 작동가능하고, 상기 스팀 피드 스트림은 불균일 촉매의 코킹을 감소시키며; 및

다운플로우 반응기를 포함하며, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 탄화수소 유입 스트림, 촉매 피드 스트림 및 스팀 피드 스트림을 수용하고 혼합하도록 작동가능하고, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 C_2-C_4 올레핀을 생산하기 위한 소정의 온도 및 경질 올레핀 소비에 책임이 있는 2차 반응을 방지하기 위한 소정의 체류 시간에서 작동하는 동안, 스팀 크래킹 및 촉매 크래킹에 의해 C_2-C_4 올레핀을 생산하도록 작동가능하며, 상기 다운플로우 반응기는 불균일 촉매가 중력에 의해 하향으로 흐르도록 작동가능한, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 다운플로우 반응기는 500 ℃ 내지 700 ℃의 온도 범위에서 작동하는, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 3

청구항 1 또는 2에 있어서,

상기 시스템은 구조화된 패킹을 갖는 촉매 탄화수소 스트리퍼를 더욱 포함하며, 여기서 상기 촉매 탄화수소 스트리퍼는 스팀을 적용함으로써 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하도록 작동가능한, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 4

청구항 3에 있어서,

상기 스팀 피드 스트림은 재순환 스팀 스트림을 포함하고, 상기 재순환 스팀 스트림은 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하기 위해 구조화된 패킹을 갖는 촉매 탄화수소 스트리퍼에서 사용된 스팀을 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 5

청구항 4에 있어서,

상기 시스템은 상기 불균일 촉매 상에 배치된 코크스의 연소를 통해 폐 불균일 촉매를 재생시키도록 작동가능한 촉매 재생기를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 촉매 피드 스트림은 신규, 미사용된 불균일 촉매 및 촉매 재생기로부터의 재생된 촉매를 포함하는 것을 특

징으로 하는, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 7

청구항 1에 있어서,

상기 탄화수소 유입 스트림으로부터의 C_2-C_4 올레핀의 수율은 적어도 30%인, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 8

청구항 1에 있어서,

상기 시스템은, 스팀 피드 스트림이 탄화수소 유입 스트림의 3 중량%를 초과 할 때, 스팀 피드 스트림을 수용하도록 작동가능한, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 9

청구항 1에 있어서,

상기 시스템은, 스팀 피드 스트림이 탄화수소 유입 스트림의 5 중량% 내지 15 중량%일 때, 스팀 피드 스트림을 수용하도록 작동가능한, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 10

청구항 1에 있어서,

상기 시스템은, 스팀 피드 스트림이 탄화수소 유입 스트림의 10 중량%일 때, 스팀 피드 스트림을 수용하도록 작동가능한, 탄화수소 유입 스트림 스트림을 스팀 및 촉매 크래킹하는 시스템.

청구항 11

탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법으로서, 상기 탄화수소는 C_2-C_4 올레핀을 선택적으로 생산하기 위한 원유를 포함하고, 상기 방법은:

촉매 피드를 공급하는 단계, 여기서 상기 촉매 피드는 유체 및 불균일 촉매를 포함하고, 상기 불균일 촉매는 불균일 촉매의 표면 상에서 탄화수소의 크래킹을 촉매하도록 작동가능하며;

스팀을 공급하는 단계, 여기서 상기 스팀은 탄화수소의 스팀 크래킹이 수행되도록 작동가능하고, 상기 스팀은 불균일 촉매의 코킹을 감소시키도록 작동가능하며; 및

상기 탄화수소, 촉매 피드, 및 스팀을 혼합하고 스팀 크래킹 및 촉매 크래킹을 동시에 하여 C_2-C_4 올레핀을 생산하는 혼합 단계를 포함하고, 상기 혼합 단계는 C_2-C_4 올레핀을 생산하기 위한 소정의 온도 및 경질 올레핀 소비에 책임이 있는 2차 반응을 방지하기 위한 소정의 체류 시간에서 수행되며, 여기서 불균일 촉매는 중력에 의해 하향으로 흐르는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 12

청구항 11에 있어서,

상기 탄화수소를 혼합하는 단계는 500 ℃ 내지 700 ℃의 온도 범위에서 다운플로우 반응기를 작동시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 13

청구항 11 또는 12에 있어서,

상기 탄화수소, 촉매 피드, 및 스팀을 혼합하여 C_2-C_4 올레핀을 생산하는 단계 후에, 스팀을 적용하여 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 14

청구항 13에 있어서,

스팀을 공급하는 단계에서 사용하기 위해, 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하는 단계에서 사용된 스팀을 재순환시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 15

청구항 11에 있어서,

불균일 촉매 상에 배치된 코크스의 연소를 통해 불균일 촉매를 재생시키는 단계를 더욱 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 16

청구항 11에 있어서,

상기 촉매 피드는 신규, 미사용된 불균일 촉매 및 재생된 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 17

청구항 11에 있어서,

상기 탄화수소 유입 스트림으로부터 C_2-C_4 올레핀의 수율은 적어도 30%인, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 18

청구항 11에 있어서,

상기 스팀을 공급하는 단계는 탄화수소의 3 중량% 초과로 스팀 피드를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 19

청구항 11에 있어서,

상기 스팀을 공급하는 단계는 탄화수소의 5 중량% 내지 15 중량%로 스팀 피드를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

청구항 20

청구항 11에 있어서,

상기 스팀을 공급하는 단계는 탄화수소의 10 중량%로 스팀 피드를 공급하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 개시의 구현예는 탄화수소 공급원료를 크래킹하는 것에 관한 것이다. 특히, 본 개시의 구현예는 유동화된 촉매 다운플로우 반응기에서 촉매 크래킹 및 스팀 크래킹 (열분해 (pyrolysis))으로 탄화수소 공급원료를 크래킹하는 것에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 촉매 및 비-촉매 기술이 다양한 탄화수소 공급원료를 유용한 화학 성분으로 전환시키기 위해 산업적으로 적용된

다. 예를 들어, 스팀 크래킹 (비-촉매 크래킹)은 탄화수소 공급원료에 적용되어 생산물로서 에틸렌을 생산하고, 유동 촉매 크래킹 (FCC) (촉매 크래킹)은 탄화수소 공급원료에 적용되어 생산물로서 가솔린을 생산한다. 에틸렌 및 프로필렌과 같은 "경질" 올레핀은 원유, 에탄과 같은 천연 기체 분획, 액화 석유 기체 (LPG), 나프타, 기체 오일 및, 잔사유 (residues)로부터 이들 두 개의 주요 공정 (스팀 크래킹 및 촉매 크래킹)에 의해 현재 생산된다.

[0003] 프로필렌 및 기타 경질 올레핀은 스팀 크래킹 및 FCC 둘 모두로부터 부산물로서 수득된다. 산업에서 사용되는 어떤 스팀 크래커는 공급원료로서 에탄 (ethane)을 사용하며, 에탄-계 스팀 크래커는 프로필렌과 같은 올레핀의 공급자일 것으로 예상되지만, 더 적게 올레핀, 특히 프로필렌이 향후 에탄-계 피드로부터 생산됨에 따라 공급에서 격차가 있을 것으로 보인다. 프로필렌과 같은 에틸렌 이외의 경질 올레핀에 대한 수요가 지속적으로 증가함에 따라, 보다 바람직한 화학물질을 생산하기 위해 종래의 FCC 공정을 재구성하게 되었다.

[0004] 그러나, 공지된 크래킹 방법은 여전히 충분한 선택적인 수준에서 경질-분획 올레핀을 생산할 수 없다. 예를 들어, 고온 크래킹 반응은 중질-분획 오일의 동시 (concurrent) 열 크래킹을 결과하여, 상기 오일로부터의 (메탄과 같은) 건조 기체의 수율을 증가시킨다. 탄화수소 공급원료와 촉매의 짧은 접촉 시간은 경질-분획 올레핀의 생산을 감소시킬 것이고, 대신에 경질-분획 파라핀이 수소 전달 반응의 억제로 인해 생산될 것이며, 경질-분획으로 중질-분획의 전환 증가가 방지된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 출원인은 탄화수소 공급원료로부터 에틸렌 및 프로필렌과 같은 경질 올레핀을 선택적으로 생산하기 위한 효율적인 크래킹 장치, 방법, 및 시스템이 필요하다는 것을 인식하였다. 본 개시는, 유동 촉매 스팀 크래킹이라고도 지칭된는 유동 촉매 열분해 (fluidized catalytic pyrolysis, FCP)를 사용하여 탄화수소 공급원료를 경질 올레핀, 예를 들어 에틸렌 및 프로필렌으로 전환시키기 위해 촉매 크래킹 및 스팀 크래킹의 시너지 효과가 일제히 적용되는 장치, 방법 및 시스템을 제공한다.

과제의 해결 수단

[0006] 본 개시는, 예를 들어, 원유를 비롯한 다양한 탄화수소 공급원료를 사용하여, 예를 들어, 에틸렌 및 프로필렌과 같은, 경질 올레핀의 수율을 최대화하기 위해, 스팀 크래킹, 촉매 크래킹, 및 다우너 (downer) 높은-가혹도 유체 촉매 크래킹 (high-severity fluid catalytic cracking, HS-FCC) 반응기 구성의 사용을 통해 생성된 시너지 효과를 적용하는 공정 및 방법을 포함한다. 본원에 사용된 바와 같은, 문구 "경질 올레핀 (light olefin)"은 일반적으로 C_2-C_4 올레핀을 지칭한다. 경질 올레핀으로의 전환은 탄화수소 공급원료의 조성에 의존할 것이며, 몇몇 구현예에서, 적어도 20%의 에틸렌 및 프로필렌의 총 수율과 함께 적어도 30%일 것으로 예상된다. 스팀 촉매 크래킹 공정은 피드의 대략 20% 내지 70%가 에틸렌 및 프로필렌과 같은 주로 경질 올레핀으로 선택적으로 전환되도록 작동될 것이다.

[0007] FCC 및 스팀 크래킹과 같은 종래 기술 시스템 및 방법의 결함은 다음을 포함한다: (I) 원유 내의 중금속 또는 다른 촉매 오염 물질로부터의 오염 및 코크스 형성으로 인한 급속한 촉매 비활성화 및 (II) 원유의 광범위한 비등점 범위 내에서 탄화수소의 상이한 크래킹 생산성물. 본 개시의 시스템 및 방법의 구현예는 경질 올레핀의 수율을 증가시키기 위해 촉매 크래킹을 보조하는데 증기를 적용한다. 동시에, 스팀은 촉매 상에 코크스 형성 및 탄화수소 침착을 감소시키기 위해 희석제로서 작용할 것이다. 본 개시의 시스템 및 방법은 증가된 경질 올레핀 수율 및 선택도를 위해 경질 올레핀으로의 더 큰 탄화수소 피드 전환을 제공할 것이며, 이는 단지 촉매 크래킹만으로는 얻을 수 없다.

[0008] 보다 구체적으로, 스팀의 존재에서 FCC 촉매는 높은-가혹도 다우너 촉매 크래킹 시스템에서 사용되어, 비-촉매 스팀 크래킹 공정에 의해 통상적으로 요구되는 것보다 낮은 온도에서 에틸렌 및 프로필렌과 같은 경질 올레핀의 생산을 향상시킬 것이다.

[0009] 따라서, 본 개시의 구현예는 탄화수소를 포함하는 탄화수소 유입 스트림의 스팀 및 촉매 크래킹 시스템을 포함한다. 상기 시스템은: 촉매 피드 스트림, 여기서 상기 촉매 피드 스트림은 유체 및 불균일 촉매를 포함하고, 상기 불균일 촉매는 불균일 촉매의 표면 상에서 탄화수소의 크래킹을 촉매하도록 작동가능하며; 스팀 피드 스트림, 여기서 상기 스팀 피드 스트림은 탄화수소의 스팀 크래킹이 수행되도록 작동가능하고, 여기서 상기 스

팀 피드 스트림은 불균일 촉매의 코킹을 감소시키며; 및 다운플로우 반응기를 포함하며, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 탄화수소 유입 스트림, 촉매 피드 스트림, 및 스팀 피드 스트림을 수용하고 혼합하도록 작동가능하고, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 스팀 크래킹 및 촉매 크래킹에 의해 경질 올레핀을 생산하도록 작동가능하며, 여기서 상기 다운플로우 반응기는 불균일 촉매가 중력에 의해 하향으로 흐르도록 작동가능하다.

[0010] 상기 시스템의 몇몇 구현예에서, 상기 다운플로우 반응기는 약 500 ℃ 내지 약 700 ℃의 온도 범위에서 작동한다. 상기 시스템의 다른 구현예에서, 상기 시스템은 구조화된 패킹을 갖는 촉매 탄화수소 스트리퍼를 포함하며, 여기서 상기 촉매 탄화수소 스트리퍼는 스팀을 적용함으로써 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하도록 작동가능하다. 상기 시스템의 또다른 구현예에서, 상기 스팀 피드 스트림은 재순환 스팀 스트림을 포함하고, 상기 재순환 스팀 스트림은 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하기 위해 구조화된 패킹을 갖는 촉매 탄화수소 스트리퍼에 사용된 스팀을 포함한다. 또다른 구현예에서, 상기 시스템은 상기 불균일 촉매 상에 배치된 코크스의 연소를 통해 폐 불균일 촉매를 재생시키도록 작동가능한 촉매 재생기를 더욱 포함한다.

[0011] 또 다른 구현예에서, 상기 촉매 피드 스트림은 신규, 미사용된 불균일 촉매 및 촉매 재생기로부터의 재생된 촉매를 포함한다. 어떤 구현예에서, 탄화수소 유입 스트림으로부터의 경질 올레핀의 수율은 적어도 약 30%이다. 또다른 구현예에서, 상기 시스템은, 스팀 피드 스트림이 탄화수소 유입 스트림의 3 중량%를 초과 할 때, 스팀 피드 스트림을 수용하도록 작동가능하다. 또다른 구현예에서, 상기 시스템은, 스팀 피드 스트림이 탄화수소 유입 스트림의 5 중량% 내지 15 중량%일 때, 스팀 피드 스트림을 수용하도록 작동가능하다. 또다른 구현예에서, 상기 시스템은, 스팀 피드 스트림이 탄화수소 유입 스트림의 약 10 중량%일 때, 스팀 피드 스트림을 수용하도록 작동가능하다.

[0012] 탄화수소를 스팀 및 촉매 크래킹하는 방법이 추가적으로 개시되며, 상기 방법은: 촉매 피드를 공급하는 단계, 여기서 상기 촉매 피드는 유체 및 불균일 촉매를 포함하고, 상기 불균일 촉매는 불균일 촉매의 표면 상에서 탄화수소의 크래킹을 촉매하도록 작동가능하며; 스팀을 공급하는 단계, 여기서 상기 스팀은 탄화수소의 스팀 크래킹에 영향을 주도록 작동가능하고, 상기 스팀은 불균일 촉매의 코킹을 감소시키도록 작동가능하며; 및 상기 탄화수소, 촉매 피드, 및 스팀을 혼합하고 스팀 크래킹 및 촉매 크래킹을 동시에 하여 경질 올레핀을 생산하는 단계이며, 여기서 불균일 촉매는 중력에 의해 하향으로 흐르는 혼합 단계;를 포함한다.

[0013] 상기 방법의 몇몇 구현예에서, 상기 탄화수소를 혼합하는 단계는 약 500 ℃ 내지 약 700 ℃의 온도 범위에서 다운플로우 반응기를 작동시키는 단계를 더욱 포함한다. 다른 구현예에서, 상기 방법은, 상기 탄화수소, 촉매 피드, 및 스팀을 혼합하여 경질 올레핀을 생산하는 단계 후에, 스팀을 적용하여 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하는 단계를 더욱 포함한다. 또다른 구현예에서, 상기 방법은, 스팀을 공급하는 단계에서 사용하기 위해, 불균일 촉매에 흡착된 탄화수소를 제거하는 단계에서 사용된 스팀을 재순환시키는 단계를 더욱 포함한다. 또다른 구현예에서, 상기 방법은 불균일 촉매 상에 배치된 코크스의 연소를 통해 불균일 촉매를 재생시키는 단계를 더욱 포함한다. 또다른 구현예에서, 상기 촉매 피드는 신규, 미사용된 불균일 촉매 및 재생된 촉매를 포함한다.

[0014] 상기 방법의 또다른 구현예에서, 탄화수소 유입 스트림으로부터 경질 올레핀의 수율은 적어도 약 30%이다. 몇몇 구현예에서, 상기 스팀을 공급하는 단계는 탄화수소의 약 3 중량% 초과로 스팀 피드를 공급하는 단계를 포함한다. 어떤 구현예에서, 상기 스팀을 공급하는 단계는 탄화수소의 5 중량% 내지 15 중량%로 스팀 피드를 공급하는 단계를 포함한다. 또다른 구현예에서, 상기 스팀을 공급하는 단계는 탄화수소의 약 10 중량%로 스팀 피드를 공급하는 단계를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0015] 본 개시의 이들 및 다른 특징, 관점 및 장점은 다음의 설명, 청구 범위, 및 첨부 도면과 관련하여 더 잘 이해될 것이다. 그러나, 도면은 본 개시의 단지 몇몇 구현예만을 도시하며, 따라서, 본 개시의 범위를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 하고, 다른 동등하게 효과적인 구현예를 인정할 수 있다는 것을 알아야 한다.

도 1은 유동 촉매 열분해 (fluidized catalytic pyrolysis, FCP)를 적용하는 장치 및 방법에 대한 하나의 레이아웃을 개략적으로 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0016] 유동화 촉매 열분해를 위한 장치, 시스템 및 방법의 구현예의 특징 및 장점뿐만 아니라, 명백해질 다른 것들도, 좀더 상세하게 이해되어질 수 있고. 앞서 간략하게 요약된 본 개시의 구현예의 좀더 구체적인 설명이 본 명세서의 일부를 형성하는 첨부 도면에 도시된 다양한 구현예를 참조하여 이루어질 수 있다. 그러나, 도면들은 단지

본 개시의 다양한 구현예들만을 도시하고, 따라서 다른 효과적인 구현예들도 포함할 수 있으므로, 본 개시의 범위를 제한하는 것으로 간주되지 않아야 한다는 것에 주목해야 한다.

[0017] 도 1을 참조하면, 도 1에서, 유동 촉매 열분해 (FCP)를 적용하는 장치 및 방법에 대한 하나의 레이아웃을 나타내는 개략도가 도시되어 있다. FCP 시스템 (100)은 촉매 재생기 (102), 다운플로우 반응기 (104), 및 구조화 된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)를 포함한다. FCP 시스템 (100)은 스팀 공급 라인 (108), 스팀 유출 라인 (110), 선택적인 스팀 재순환 라인 (112), 및 스팀 공급 라인 (108)으로부터의 스팀 및 선택적인 스팀 재순환 라인 (112)으로부터의 스팀을 결합하는 스팀 유입 라인 (114)을 더욱 포함한다. 예를 들어 원유와 같은 탄화수소 공급원료는 다른 탄화수소와 함께 또는 대안으로 피드 주입 라인 (116)에 의해 FCP 시스템 (100)에 공급되고, 예를 들어 에틸렌 및 프로필렌을 포함하는 경질 올레핀과 같은 생산물은 유출 라인 (118)에 의해 FCP 시스템 (100)을 빠져 나간다 .

[0018] FCP 시스템 (100)은 고체 촉매로부터 예를 들어 에틸렌 및 프로필렌과 같은 경질 올레핀을 포함하는 기체 생산물과 같은 기체 성분을 분리하기 위해 예를 들어 사이클론 분리기와 같은 기체-고체 분리기 (120)를 추가로 포함한다. 촉매 및 생산물은 하나 이상의 사이클론 분리기 또는 유사한 분리기를 사용하여 분리되며, 고체 촉매 입자는 촉매 재생기 (102)로 보내지고, 한편, 탄화수소로 이루어진 생산물은 시스템 (100)으로부터 통과하여 분리 및 수집을 위해 하류로 보내진다. 결합된 다운플로우 반응기 유입 라인 (122)은 스팀, 촉매, 및 탄화수소 공급원료를 다운플로우 반응기 (104)에 제공한다. 다운플로우 반응기 (104)에서, 촉매 크래킹 및 스팀 크래킹 (열분해)은 시너지적으로 및 동시에 진행하여, 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀을 생산한다. 경질 올레핀 (기체)은 기체 유출 라인 (124) 및 생산물 유출 라인 (118)을 통해 배출된다.

[0019] 피드 주입 라인 (116)으로부터의 탄화수소 공급원료는 (피드의 미립화 (atomization)를 위해) 혼합 구역에 충전되고, 여기서 스팀 유입 라인 (114)으로부터의 고압 스팀 및 촉매 재생기 (102)로부터의 고온 재생된 촉매와 혼합된다. 고압 스팀은 공급원료를 분산시키고, 스팀, 탄화수소, 및 촉매 (재생된 촉매 및 새로운 촉매 중 하나 또는 둘 모두)의 혼합물은 탄화수소 크래킹 반응이 일어나는 다운플로우 반응기 (104)에서 반응 구역을 통해 아래로 이동한다. 반응 구역으로부터의 증기, 폐 촉매, 및 탄화수소 생산물의 혼합물은 기체-고체 분리기 (120)에서 기체 고체 분리 구역으로 들어간다. 폐 고체 촉매는 원심력에 의해 기체로부터 분리되고, 촉매는 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)의 상부 섹션으로 중력에 의해 하향으로 흐른다.

[0020] 에틸렌 및 프로필렌과 같은 탄화수소 생산물 기체는 기체-고체 분리기 (120)로부터 생산물 회수 섹션에서 회수된다. 폐 촉매의 경우, 고압 스팀은 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼에 주입되어 촉매 입자에 흡착된 중질 탄화수소를 제거 (strip)한다. 폐 촉매로부터의 중질 탄화수소 증기 (Vapor) 및 미반응 피드는 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)로부터 빼내어져 생성물 회수로 보내진다. 그 다음에, 폐 촉매는 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)로부터 촉매 재생기 (102)로 이송된다.

[0021] 촉매 재생기 (102)로부터 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)로 하향을 가리키는 "촉매 다운 플로우 (catalyst down flow)"으로 표시된 하향 화살표는 시스템을 통해 중력에 의해 하향으로 활성화된 촉매 (선택적으로 신규 또는 재생된 또는 둘 다)의 일반적인 흐름을 나타낸다. "촉매 업 플로우 (catalyst up flow)"로 표시된 상향을 가리키는 화살표는 촉매 반환 라인 (126)에서 촉매 스트리퍼 하부 라인 (128)으로부터 촉매 재생기 (102) 로의 비활성화된 코크된 촉매의 일반적인 흐름을 나타낸다. 촉매 반환 라인 (126)을 통하여 예를 들어 공기와 같은 상향 기체 흐름은 비활성화된 코크된 촉매 입자를 촉매 스트리퍼 하부 라인 (128)으로부터 촉매 재생기 (102)로 운반한다.

[0022] FCP 시스템 (100)에서, 소정의 양의 증기가 다운플로우 반응기 (104)에 적용되어, 탄화수소 공급원료로부터 경질 올레핀 수율을 향상시키고, 고체 촉매의 코킹 비율 (rate)를 감소시킨다. 촉매 시스템은 예를 들어 제올라이트 소코니 모빌-5™ (ZSM-5)과 같은 제올라이트를 함유하는 적합한 높은 올레핀계 촉매를 적용한다. ZSM-5는 석유 산업에서 불균일 촉매로서 사용되는 제올라이트의 펜타실 (pentasil) 패밀리, $Na_nAl_nSi_{96-n}O192 \cdot 16H_2O$ ($0<n<27$)에 속하는 알루미노실리케이트 제올라이트이다. 다른 적합한 촉매는 알루미나와 같은 내화 산화물 상에 지지된 BEA 제올라이트 (제올라이트 베타), 및 나트륨, 마그네슘 및 칼슘의 양을 변화시킴으로써 $(Na_2,Ca,Mg)_{3.5}[Al_7Si_{17}O_{48}] \cdot 2(H_2O)$의 동일한 기본 화학식을 공유하는 포자사이트-Na, 포자사이트-Mg 및 포자사이트-Ca와 같은 포자사이트를 포함한다.

[0023] 스팀의 사용과 관련된 한가지 문제점은 촉매의 열수 (hydrothermal) 안정성이며, 본 개시의 구현예에서 사용된 촉매는 종래 기술의 시스템에서 촉매 저하 (degradation)를 용이하게 하는 열수 조건을 견디도록 적합하거나 작

동가능하다. 본 개시의 구현예에서 사용된 촉매는 경질 올레핀으로의 더 큰 전환을 가능하게하는 패킹된 베드보다는 유동화된 베드에서 사용된다. 본 개시의 구현예에서 스팀은 탄화수소 피드의 미립화 (atomization), 촉매의 유동화 및 폐 촉매로부터 탄화수소의 스트리핑을 위해 사용될뿐만 아니라, 촉매 표면 상에서 촉매 크래킹과 동시에 탄화수소의 스팀 크래킹의 결과를 가져오도록 (effect) 작동가능한 양으로 유리하게 또한 사용된다. 스팀은, 탄화수소 피드 및 촉매 이전에, 동시에, 또는 이전 및 동시에, 다운플로우 반응기 (104)에 주입될 수 있다. 본 발명의 구현예에서 스팀은 단지 폐 촉매를 스트리핑하기 위해 사용되는 것이 아니라, 대신에, 다운플로우 반응기 (104)에서 스팀 크래킹 반응을 일으킴으로써 경질 올레핀을 향하여 생산물 분포에 긍정적인 영향을 미친다.

[0024] 스팀은 열분해뿐만 아니라 촉매 상에서 코크스 형성을 감소시키기 위해 사용된다. 새로운 스팀은 촉매 재생기 (102)로부터 새로운 촉매과 함께 다운플로우 반응기 (104)로 도입될 수 있다. 또한, 촉매에 흡착된 잔류 탄화수소의 촉매를 세정하기 위해 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)에서 사용된 스팀은 스팀 재순환 라인 (112)에 의해 다운 플로우 반응기 (104)로 재순환될 수 있다. 몇몇 구현예에서, FCP 시스템 (100)의 바람직한 작동 온도는 약 500 ℃ 내지 약 700 ℃의 범위이다. 종래 기술의 스팀 크래킹에 사용되는 온도 범위는 약 750 ℃ 내지 약 900 ℃이지만, 본 개시의 구현예에서, 온도는 스팀 크래킹에서 사용되는 것보다 더 낮은 약 50 ℃ 내지 약 400 ℃이다.

[0025] FCP 시스템 (100)에서, 예를 들어 석유 공급원료와 같은 탄화수소 공급원료는 예열되고, 스팀과 혼합된 다음에 다운플로우 반응기 (104)에 공급되며, 여기서 촉매 재생기 (102)로부터의 고온 촉매와 밀접하게 혼합되고 접촉한다. 예열 스팀은 탄화수소 공급원료를 미립화 (atomize)하고, 반응기로 보내기 전에 피드의 점도를 감소시키기 위해 사용된다. 다운플로우 반응기 (104)에 들어가기 전에, 추가 스팀이 촉매 크래킹에 더하여 스팀 크래킹 (열분해) 반응에 필요한 스팀의 총량을 보충하기 위해 주입된다. 본 개시의 구현예에서, 다운플로우 반응기 (104)로 공급되는 스팀의 양은 탄화수소 피드의 약 3 중량%보다 크고, 몇몇 구현예에서, 다운플로우 반응기 (104)로 공급되는 스팀의 양은 탄화수소 피드의 약 5 중량%보다 크며, 몇몇 구현예에서, 다운플로우 반응기 (104)로 공급되는 스팀의 양은 탄화수소 피드의 약 10 중량%보다 크고, 몇몇 구현예에서, 다운플로우 반응기 (104)로 공급되는 스팀의 양은 탄화수소 피드의 약 5 중량% 내지 약 15 중량%, 예를 들어 약 10 중량%이다.

[0026] 탄화수소 공급원료는 스팀의 존재 하에서 촉매적으로 크래킹되는 동안, 스팀 크래킹도 동시에 일어나고, 코크스를 함유하는 폐 촉매는 중력에 의해 구조화된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106)로 전달된다. (코크스 이외의) 촉매 입자 상에 침착된 탄화수소는 스팀으로 스트리핑되고, 부분적으로-깨끗하지만 여전히-코킹된 촉매는 촉매 재생기 (102)로 이송되며, 여기서 순수한 산소에 부가하여 또는 대안으로 공기가 도입되어 촉매 입자 상에서 코크스를 연소시킨다. 선택적으로 새로운 촉매 보충을 갖거나 갖지 않는 고온의 재생된 촉매는 시스템의 열 균형을 달성하기 위해 제어된 순환 속도를 통해 다운플로우 반응기 (104)로 보내진다. 몇몇 구현예에서, 추가의 스팀이 스트리퍼 스팀 유입구 (107)를 통해 구조화 된 패킹을 갖는 촉매 스트리퍼 (106) 내로 주입될 수 있다.

[0027] FCC 작동에서, 이상적으로 정상 상태에서는, 반응기 에너지 수요를 충족시키는데 필요한 코크스의 양만이 생산되고, 그 다음에, 코크스는 재생기에서 연소된다. 각각의 FCC 유닛은 공급원료에 기초하여 원하는 수준으로 심각도를 증가시키거나 또는 감소시키기 위한 기초로서 사용될 수 있는 소정의 코크스 연소 능력을 갖는다. 하나의 목표는 피드 전환 및 분별 (fractionation)과 같은 후속 다운스트림 공정을 유지하기에 충분한 코크스를 생산하는 것이다. 촉매 순환 속도, 피드 및 생산물 순환 속도 및 다른 파라미터를 조정하는 것은 탄화수소 공급원료를 올레핀으로 적절히 전환시킬 수 있다.

[0028] HS-FCC 공정은 다운플로우, 높은 반응 온도, 짧은 접촉 시간, 및 높은 촉매/오일 비율을 포함하는 특정 공정 조건을 갖는다. 본 개시의 구현예에서, 재생기 연소 기체는 재생된 촉매의 상향 흐름을 위한 양력 (lift)을 제공한다. 연소 기체는 난류-상 (turbulent-phase) 유동화된 베드의 상부 섹션에서 재생된 촉매를 가속 구역으로, 및 그 다음에는 라이저-형 상승 라인으로 상승시킨다. 재생된 촉매는 상승 라인의 끝에 위치한 촉매 호퍼로 운반될 수 있다.

[0029] 본 개시의 구현예에서, 다운 플로우 반응기 시스템은 HS-FCC 공정에 적용되어 체류 시간 분포를 좁히기 위해 반응기에서 역-혼합 (back-mixing)을 최소화한다. 따라서, 경질 올레핀 생산은 최소 건조 기체 수율 (예를 들어 메탄)로 최대화된다. 다운플로우 반응기 (104)에서 반응에 스팀의 첨가는 중간-증류물 및 포화 파라핀을 크래킹함으로써 경질 올레핀 생산을 향상시킨다. 다운플로우 반응기의 사용은 반응 생산물의 역 혼합 및 과잉 크래킹을 방지하는 한편, 높은 촉매/오일 비율의 사용은 촉매적 크래킹이 우세하다는 것을 보장한다. 고온은 경질 올레핀과 같은 유용한 반응 중간체의 형성에 유리하지만, 짧은 접촉 시간은 유용한 중간체의 소비에 책임이 있는

2차 반응을 방지한다.

[0030] 몇몇 구현예에서 예상되는 에틸렌-플러스-프로필렌 수율은 적어도 약 40% 또는 적어도 약 30%이며, 건조 가스, 예를 들어 수소, 메탄, 및 에탄의 생산은 감소된다. 스팀-대-탄화수소 중량비는 공급원료의 함수일뿐만 아니라, 수율 구조 (올레핀 선택도)와 사용된 촉매의 유형 사이의 절충이다. 본 개시의 몇몇 구현예에서 다운플로우 반응기의 경우, 체류 시간은 약 0.5 초 내지 약 1.5 초일 것으로 예상된다. 사용된 스팀의 양은 또한 공급원료 탄화수소의 함수일뿐만 아니라 수율 구조 (올레핀 선택도)와 사용된 촉매의 유형 사이의 절충이다.

[0031] 본 개시의 구현예에서, FCP 유닛은 약 500 ℃ 내지 약 700 ℃ 범위의 온도에서 작동된다. 이러한 반응 온도 하에서, 스팀은 촉매 크래킹에 도움을 주면서, 촉매 입자 상에 코크스의 형성을 최소화 한다. 언급한 바와 같이, 본 개시의 구현예에서 다우너 기술을 적용할 때, 다운플로우 반응기에서의 체류 시간은 예를 들어 약 0.5 내지 약 1.5 초로 짧으며, 이는 더 긴 체류 시간으로 인해 다른 다른 라이저 기술에서 종종 부딪히는 오버 크래킹 및 건조 가스 형성을 방지할 것이다.

[0032] 본 개시의 시스템 및 방법의 구현예는 짧은 접촉 시간으로 인한 전환의 감소를 보상하기 위해 높은 촉매 대 오일 비 (C/O), 예를 들어 약 15 내지 약 25의 범위에서 작동한다. 높은 C/O 비율에서의 작동의 장점은 열 크래킹에 비해 촉매 크래킹의 기여도가 높아지고, 열 균형을 유지한다는 것이다.

[0033] 마이크로-활성 테스트가 전환 및 생산물 분포에 미치는 스팀의 영향을 보여주기위해 수행되었다. 표 1의 결과는 심지어 100 시간의 작동 후에도 촉매가 안정하고 활성임을 나타낸다. 이는 반응 시간이 초 단위인 유동화된 베드에서의 촉매 성능을 나타낸다. 표 1에 따르면, 적합한 촉매는 비활성화되기 전에 여러 작동을 거칠 수 있다.

[0034] 표 1. 350 ℃에서 도데칸 전환 및 촉매에 대하여 10 % 스팀

표 1

[0035]

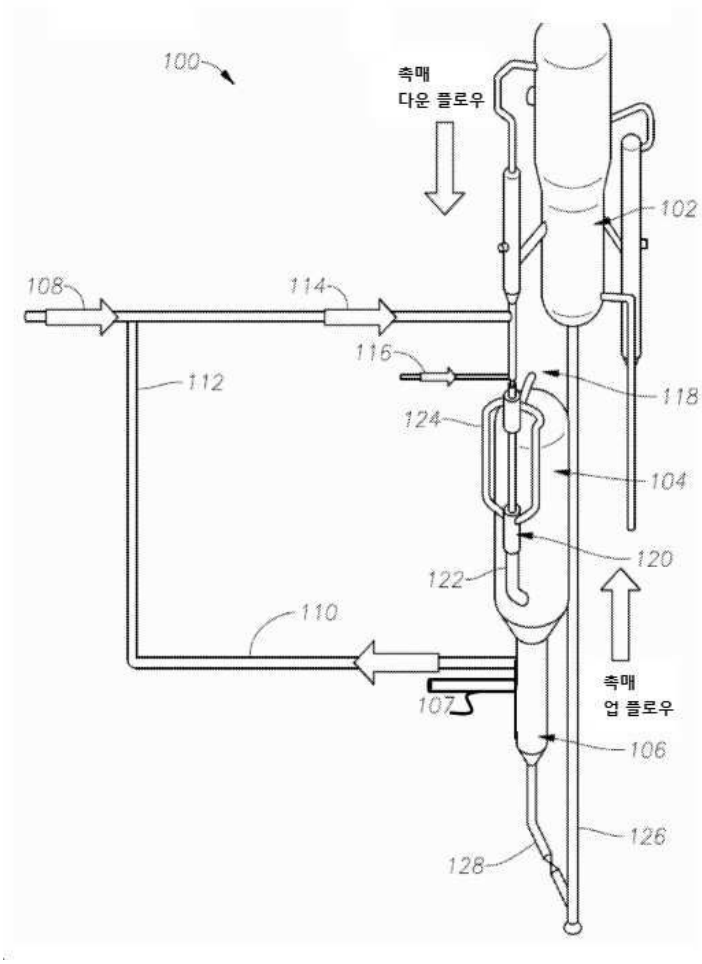
시간 (Hours)	전환, vol%	선택도 (Selectivity)				
		나프텐 (Naphthenes) Vol%	파라핀 Vol%	I-파라핀 Vol%	방향족 Vol%	올레핀 Vol%
1	79.9	3.37	32.98	21.83	6.36	38.01
2	76.0	3.45	31.10	23.24	8.08	33.23
3	72.9	3.30	33.01	24.14	7.46	34.89
4	68.1	3.34	32.24	24.06	8.20	35.15
5	70.6	3.16	32.62	24.54	6.88	35.68
25	66.1	3.10	32.64	22.67	5.76	38.91
56	61.5	2.86	33.02	20.79	4.78	41.86
101	41.3	3.60	31.54	23.35	3.10	43.35

[0036] 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 지시하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다.

[0037] 도면 및 명세서에서, 유동 촉매 열분해를 위한 장치, 시스템 및 방법의 구현예뿐만 아니라 다른 구현예가 개시되어 있으며, 특정 용어가 사용되더라도, 용어는 단지 설명의 의미로 사용되며 제한의 목적으로 사용되지는 않는다. 본 개시의 구현예는 이들 예시된 구현예를 구체적으로 참조하여 상당히 상세하게 기재되었다. 그러나, 다양한 수정 및 변경이 전술한 명세서에 기재된 바와 같이 본 개시의 사상 및 범위 내에서 이루어질 수 있으며, 이러한 수정 및 변경은 본 개시의 균등물 및 일부로 간주되어야 한다는 것이 명백할 것이다.

도면

도면1


100
측매
다운 플로우
102
108
114
116
112
118
124
104
120
122
110
107
측매
업 플로우
106
126
128