



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년10월05일

(11) 등록번호 10-2308545

(24) 등록일자 2021년09월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 55/04 (2006.01) C07C 11/107 (2006.01)  
C07C 7/04 (2006.01) C10G 67/00 (2006.01)  
C10G 67/04 (2006.01) C10G 69/00 (2006.01)  
C10G 69/14 (2006.01)

(52) CPC특허분류  
C10G 55/04 (2013.01)  
C07C 11/107 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-7002232  
(22) 출원일자(국제) 2014년06월30일  
심사청구일자 2019년06월26일  
(85) 번역문제출일자 2016년01월26일  
(65) 공개번호 10-2016-0027045  
(43) 공개일자 2016년03월09일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/063854  
(87) 국제공개번호 WO 2015/000846  
국제공개일자 2015년01월08일

(30) 우선권주장  
13174775.0 2013년07월02일  
유럽특허청(EPO)(EP)

(56) 선행기술조사문헌  
KR1020100127726 A\*  
WO2013019512 A1\*  
\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
사우디 베이식 인더스트리즈 코퍼레이션  
사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101  
사빅 글로벌 테크놀로지스 비.브이.  
네덜란드 베겐 읍 줌 4612 피엑스 플라스틱스란  
1

(72) 발명자  
워드, 앤드류 마크  
영국 월턴 센터 티에스10 4와이에이 피.오. 박스  
99 사빅 유케이 페트로케미컬스  
하우스만스, 토마스 후베르투스 마리아  
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스  
3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내  
오프린스, 아르노 요하네스 마리아  
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스  
3008 사빅 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

(74) 대리인  
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 16 항

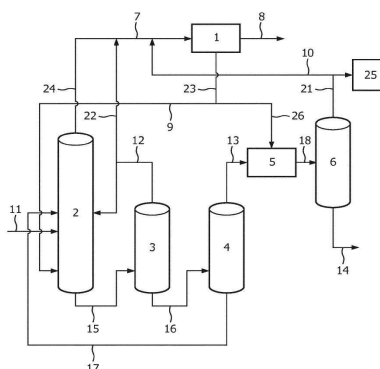
심사관 : 류동연

(54) 발명의 명칭 탄화수소 공급원료로부터 방향족 화합물 및 경질 올레핀을 생산하는 방법

## (57) 요약

본 발명은 다음의 단계를 포함하는 탄화수소 공급원료로부터 방향족 화합물 및 경질 올레핀을 생산하는 방법에 관한 것이다. (a) 탄화수소 공급원료를 용매 추출 유닛에서 용매 추출 공정으로 처리하는 단계; (b) 상기 단계 (a)에서 구해진 용매 추출된 탄화수소 공급원료로부터 파라핀을 함유한 라피네이트 유분과 방향족 화합물 및 나 (뒷면에 계속)

대표도 - 도1



프텐을 함유한 유분을 분리하는 단계; (c) 수소화 분해 유닛에서 방향족 화합물 및 나프텐을 함유한 상기 유분을 변환하고, 경질 파라핀이 풍부한 스트림과 방향족 화합물이 풍부한 유분으로 분리하는 단계; (d) 증기 분해 유닛에서 상기 라피네이트 유분을 경질 올레핀으로 변환하는 단계.

(52) CPC특허분류

*C07C 7/04* (2013.01)  
*C10G 67/00* (2013.01)  
*C10G 67/0445* (2013.01)  
*C10G 69/00* (2013.01)  
*C10G 69/14* (2013.01)  
*C10G 2400/20* (2013.01)  
*C10G 2400/30* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄화수소 공급원료로부터 방향족 화합물 및 경질 올레핀을 생산하는 방법으로서,

상기 방법은,

- (a) 탄화수소 공급원료를 용매 추출 유닛에서 용매 추출 공정으로 처리하는 단계;
- (b) 상기 단계(a)에서 수득되는 용매 추출된 탄화수소 공급원료로부터 파라핀을 함유한 라피네이트 유분과 방향족 화합물 및 나프텐을 함유한 유분을 분리하는 단계;
- (c) 수소화 분해 유닛에서 방향족 화합물 및 나프텐을 함유한 상기 유분을 변환하고, 경질 파라핀이 풍부한 스트림과 방향족 화합물이 풍부한 유분으로 분리하는 단계;
- (d) 증기 분해 유닛에서 상기 라피네이트 유분을 경질 올레핀으로 변환하는 단계

를 포함하고,

상기 단계(c)를 수행하기 전, 방향족 화합물 및 나프텐을 함유하는 상기 유분은 스트리핑 공정에 의해 추가로 분별되어(fractionated) 상기 유분의 방향족 화합물 및 나프텐의 함량을 증가시키며, 상기 스트리핑 공정은 상기 용매에서 상대적 휘발성의 차이에 기초한 것이고,

방향족 화합물 및 나프텐을 함유하는 상기 유분으로부터 스트리핑된 물질은 단계(d)의 증기 분해 유닛으로 보내지는 것인,

방법.

#### 청구항 2

삭제

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

단계(c)를 수행하기 전, 방향족 화합물 및 나프텐을 함유하는 상기 유분은, 용매를 용매 추출 공정으로부터 회수하여 상기 회수된 용매를 단계(a)의 용매 추출 공정으로 회귀시켜서 추가로 분별되며, 상기 분별은 비등점 차이에 기초한 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

방향족 화합물 및 나프텐을 함유하는 상기 유분으로부터 스트리핑된 물질은 단계(a)의 용매 추출 공정으로 회귀되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 5

삭제

#### 청구항 6

제1항에 있어서,

상기 증기 분해 유닛으로부터 열분해 가솔린 함유 부산물을 회수하여, 상기 회수된 열분해 가솔린 함유 부산물을 상기 용매 추출 공정으로 회귀시키는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 7

제1항에 있어서,

상기 증기 분해 유닛으로부터 열분해 가솔린 함유 부산물을 회수하여, 상기 열분해 가솔린 함유 부산물을 상기 수소화 분해 유닛으로 공급하는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 8

제6항에 있어서,

상기 용매 추출 유닛에 있어서 탄화수소 공급원료와 회수된 열분해 가솔린 함유 부산물 모두의 입구 지점 위의 일 위치에서 상기 회수된 용매를 상기 용매 추출 공정으로 공급하는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 9

제6항에 있어서,

상기 용매 추출 유닛에 있어서 회수된 열분해 가솔린 함유 부산물의 입구 지점 위의 일 위치에서 상기 탄화수소 공급원료를 용매 추출 공정으로 공급하는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 10

제1항에 있어서,

상기 수소화 분해된 방향족 화합물이 풍부한 유분으로부터 LPG 유분을 회수하여, 상기 LPG 유분을 상기 증기 분해 유닛으로 회귀시키는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 11

제1항에 있어서,

상기 수소화 분해된 방향족 화합물이 풍부한 유분으로부터 LPG 유분을 회수하여, 상기 LPG 유분을 탈수소화 유닛으로 공급하는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 12

제10항 또는 제11항에 있어서,

상기 회수 단계는 증류 유닛에 의해 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 13

제1항에 있어서,

파라핀을 함유한 라피네이트 유분으로부터 용매를 회수하여, 상기 회수된 용매를 용매 추출 공정으로 회귀시키는 단계를 추가 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 14

제1항에 있어서,

탄화수소 공급원료는 200℃ 미만의 비등점을 가진 전체 범위 나프타 및 등유의 그룹으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 15

제1항에 있어서,

상기 수소화 분해 유닛에서, 수소-탈황 반응이 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 16

제1항에 있어서,

단계(a)를 수행하기 전, 수소-탈황 반응은 탄화수소 공급원료에 대해 수행되지 않는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 17

제1항에 있어서,

단계(b) 후, 상기 용매 추출 공정으로의 탄화수소 공급원료의 총량에 기초하여 계산되어, 나프텐의 절반보다 많은 양이 추출물에 있는 것을 특징으로 하는 방법.

#### 청구항 18

제1항에 있어서,

단계(a)의 탄화수소 공급원료에 원래 존재하는 황 화합물이 단계(b) 후 방향족 화합물 및 나프텐을 함유한 상기 유분에 농축되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001] 본 발명은 탄화수소 공급원료로부터 방향족 화합물 및 경질 올레핀을 생산하는 방법에 관한 것이다.

#### 배경 기술

[0002] 통상적으로, 원유는 증류를 통해 나프타, 가스 오일 및 잔사유(residua)와 같은 많은 분획(cut)으로 처리된다. 이들 분획의 각각은 가솔린, 디젤 및 등유 또는 일부 석유화학물 및 다른 처리 유닛으로의 공급물과 같은 운송 수단 연료를 생산하는 많은 잠재적 용도를 갖는다.

### 발명의 내용

#### 해결하려는 과제

[0003] 나프타, 약 20 °C - 약 200 °C 사이의 비등점을 갖는 노말 파라핀, 이소-파라핀, 나프텐(naphtenes) 및 방향족 화합물을 함유하는 탄화수소의 혼합물은 증기 분해(steam cracking)로 처리되어 경질 올레핀, 방향족 화합물 중 (특히 벤젠, 톨루엔, 크실렌 및 에틸 벤젠 명칭 C8-방향족) 및 기타 가치있는 화학물질(valuable chemicals)을 생산할 수 있다. 본원의 기술은 9개 이상의 탄소 원자(C9+ 방향족)를 가진 치환된 방향족 화합물 중 및, 흔히 탄소원자를 공유하는 2개 이상의 방향족 화합물 고리(응축된 방향족 화합물)를 갖는 2개 이상의 방향족 화합물 고리 타입 구조를 가진 종을 포함하는 다수의 저급(lower value) 부산물도 생성한다. 이런 저급의 종들(species)은 나프타 공급물(feed)에 존재하거나 공급물 나프타의 나프텐으로부터 형성된, 방향족 화합물 종에서 형성될 것이다.

[0004] C8-방향족 화합물도 또한 유사한 비등점과 티오펜(thiophenes) 등의 유기 화학물 종을 함유한 황을 가진 파라핀, 올레핀 디엔 및 스티렌 종을 함유하는 혼합물에서 생산된다. 이 물질은 열분해 가솔린(Pyrolysis Gasoline, 줄여서 Pygas로도 쓰임)이다. 열분해 가솔린으로부터 순수 방향족 화합물을 생산하기를 원하는 경우, 그 생산은 두 단계의 수소화 처리(제1 단계는 약간의 올레핀 분자와 함께 매우 반응성이 빠른 디엔(diene) 및 스티렌(styrene) 분자를 포화시키는 단계이며, 제2 단계는 올레핀의 포화를 완료하고 유기-유황 종에서 수소-탈황하는 단계) 및, 용매 추출을 통해 이루어져, 순수 방향족 화합물 추출물과 비-방향족 화합물 종을 함유한 라피네이트 스트림(raffinate stream)을 생산할 수 있다.

[0005] 액체 탄화수소 스트림에 대한 종래의 증기 분해가 갖는 양태에는 저급 부산물 C9+ 방향족과 응축 방향족의 생산 및 2단계의 열분해 부산물의 수소화 처리 및 용매 추출물 처리를 할 필요가 있다.

[0006] 용매 추출이 필요하지 않은 순수 방향족 화합물을 생산하는 간단한 수소화 분해 나프타의 양태는 그것이 상당량의 수소를 필요로 하는 것이다. 이 같은 사실은 나프타가 일반적으로 방향족 화합물 종에 비해 현저하게 큰 파라핀 종의 유분을 갖기 때문이다(그것은 간단한 분별 증류를 통해 분리를 촉진하도록 저 비등점 분자로 수소화

분해(hydrocrack)해야 한다). 수소 수요는 공급물에 존재하는 파라핀 종의 양에 비례하며, 예를 들어 나프타와 같이 대량의 파라핀 스트림을 가진 상태에서는 대량의 수소가 필요하다. 더욱이, 수소화 분해 반응에 의해 발생한 열도 관리해야 한다. 전형적인 나프타와 같은 대량의 파라핀 공급물 스트림과 관련하여, 상기 스트림은 자본 비용을 증가시키는 반응기 및 열교환기의 복잡한 배치를 필요로 할 것이다.

[0007] 전형적인 나프타로부터 순수 방향족 화합물 중을 생산하기 위한 용매 추출 기술을 사용한 결과, 방향족 화합물의 추출을 위한 선택적인 용매가 또한 경질 비-방향족 화합물 및 나프텐 중을 용해하기 위해서 어느 정도 선택적이며, 따라서 용매 추출 컬럼의 기초부를 나오는 용매 스트림이 고 등급의 비-방향족 중을 포함한다. 이런 사실은 상당한 에너지가 용매 추출 유닛(때때로 스트립과 컬럼(stripper column)이라고도 함)의 제1 증류 섹션의 용매에서 이들 중들을 증발시켜 스트립(strip)으로 확장시켜, 용해된 중들이 증류에 의해 용매로부터 분리되는 최종 증발 컬럼(때때로 추출 컬럼이라고도 함)에서 발생한 방향족 스트림은 비-방향족 화합물 종과는 본질적으로 무관한 것임을 보장한다는 사실을 의미한다. 추출기로 향하는 공급물에 존재하는 나프텐 종은 이들이 궁극적으로 비-방향족 라피네이트 스트림에 추출기를 벗어나고, 그에 따라 증기 분해기로 공급되는 탈-방향족 화합물 스트림에 존재하는 방식으로 용매로부터 스트립되어 추출기 컬럼으로 다시 공급되며, 상기 증기 분해기에서 이들은 부분적으로 그 일부 유분이 부가적으로 C9+ 방향족 화합물 및 응축 방향족 화합물 종과 같은 저급 부산물을 생산하도록 반응하는 방향족 화합물 중으로 변환한다.

[0008] 더욱이, 방향족 화합물을 용해하기 위한 선택적인 용매도 또한 티오펜 등의 특정 유기-유황 종을 흡착하기 위한 선택성이 있다. 따라서 상당한 수준의 유기-유황 종을 포함하는 전형적인 나프타와 같은 공급물에 대해 종래의 용매 추출 기술을 사용하여 유기-유황 화합물의 혼입이 없는 방향족 화합물 추출 물질을 생산하기는 어렵다. 따라서 그런 유닛으로의 공급물은 용매 추출 단계 전에 유기-유황 종을 제거하도록 처리에 앞서 수소화 탈황이 필요할 것이다. 이것은 처리 공정에 상당한 비용 및 복잡성을 더 할 것이다.

[0009] 증기 분해를 하기 위한 노말 파라핀 스트림과 제2 혼합된 스트림을 발생하기 위한 분자 여과기 기술을 통한 나프타 처리 효과는 올레핀이 오직 나프타(일반적으로 ~30% 나프타) 내의 노말 파라핀 종으로부터 생산되며, 따라서 공급물의 올레핀 수율(yield per unit)은 종래 증기 분해용보다 매우 낮다. 상기 사실의 의미는 몇 가지 추가적인 처리 단계(수소화 탈황, 촉매 개질 및 용매 추출)가 순수 방향족 화합물이 증기 분해기에 전송되지 않는 혼합된 탄화수소 스트림으로부터 생산되어야 할 것을 요구한다는 것이다. 또한 나프타에 존재하는 많은 이소-파라핀 물질은 이런 공정에서 유용한 화학물질의 수율을 추가로 저하시키는 미변환으로 된다.

[0010] 나프타 및 다른 가스 오일과 같은 경질 원유 분획은 증기 분해와 같은 공정을 통해 경질 올레핀 및 단일 고리의 방향족 화합물을 생산하는데 사용될 수 있으며, 상기 증기 분해에서 탄화수소 공급물 스트림은 증발되고, 증기로 회석된 후, 로(furnace)(반응기) 튜브에서 짧은 거주 시간(< 1 초)에서 매우 높은 온도(800 °C 내지 860 °C)에 노출된다. 이런 공정에서, 공급물의 탄화수소 분자는 공급물 분자와 비교 시 (평균적으로) 더 짧은 분자 및 (올레핀과 같은) 낮은 수소-탄소 비율을 갖는 분자로 변형된다. 이런 공정은 또한 수소를, 메탄 및 C9+ 방향족 화합물 및 응축된 방향족 화합물 종(species)과 같은 유용한 부산물 및 상당량의 저급 공-산물(lower value co-products)로서 발생한다.

[0011] 일반적으로 잔사유와 같은 중(heavier)(또는 고 비등점) 방향족 화합물 종은 부가로 원유에서 경(lighter)(증류성) 생산물의 수율을 최대화하기 위해 원유 정제시에 처리된다. 이런 처리는 수소화 분해와 같은 공정에 의해 수행될 수 있다(따라서, 수소화-분해기 공급물은 수소를 동시에 첨가하는 짧은 탄화수소 분자로 분해되는 일부 공급물 분자의 유분에서 초래하는 여건에서 적절한 촉매에 노출됨). 중질 정유 스트림의 수소화 분해는 일반적으로 높은 압력과 온도에서 수행되어서, 많은 자본 비용이 든다.

[0012] 잔사유와 같은 중질 정제 스트림의 전통적인 수소화 분해의 양태에서는, 일반적으로 약속된 여건에서 원하는 전체 전환을 달성하게 선택되어, 수행된다. 공급물 스트림이 자유스런 분해 범위에서 혼합물의 종을 포함하여, 수소화 분해하기가 매우 어려운 종을 수소화 분해하는데 필요한 여건에서 부가로 변환되는 비교적 용이하게 수소화 분해된 종을 수소화 분해하여 형성된 증류 생산물의 일부 유분을 초래한다. 이것은 공정과 수소 소비를 증가시키고, 열 관리가 공정과 관련하여 어려우며, 또한 더 가치있는 종에 대한 비용으로 메탄과 같은 경질 분자의 수율도 증가시킨다.

[0013] WO 2006/122275호는 올레핀과 방향족 화합물 등의 물질을 첨가하여 가치 있게 만들면서 원래의 중질 탄화수소 원유 공급원료보다 적은 밀도 또는 경질이며 낮은 유황을 함유하는 오일로 중질 탄화수소 원유 공급원료를 업그레이드하기 위한 공정에 관한 것이며, 상기 공정은 그 중에서도 다음의 단계들을 포함한다. 즉, 반응 혼합물을 형성하도록 지용성 촉매에 중질 탄화수소 원유의 일부분을 결합시키는 단계, 생산물 스트림을 형성하도록 상대

적으로 낮은 수소 압력에서 사전 처리된 공급원료를 반응시키는 단계, 여기서 생산물 스트림의 제1 부분은 경질 오일을 포함하며, 생산물 스트림의 제2 부분은 중질 원유 잔사유를 포함하며, 생산물 스트림의 제3 부분은 경질 탄화수소 가스를 포함하고, 수소 및 적어도 하나의 올레핀을 함유한 스트림을 생산하도록 분해 유닛에 경질 탄화수소 가스 스트림의 일부를 주입하는 단계를 포함한다.

[0014] WO 2011/005476호는 중질 오일을 처리하기 위한 공정에 관한 것이며, 촉매 수소화 사전처리 공정을 사용한 원유, 진공 잔수물, 타르 샌드, 역청 및 진공 가스 오일을 포함하며, 특히 일련로 수소화 탈금속(HDM) 및 수소화 탈유황(HDS) 촉매를 사용하여 순차적인 코커 정유의 효율성을 향상시킨 것이다.

[0015] US 2008/194900호는 다음의 단계를 포함하는 나프타 스트림을 함유한 방향족 화합물을 증기 분해하는 올레핀 공정에 관한 것이다. 즉, 증기 분해 로 배출물로부터 올레핀 및 열분해 가솔린 스트림을 회수하는 단계, 열분해 가솔린 스트림을 수소화하여 C6-C8 스트림을 회수하여서 나프타 공급물을 얻기 위해 방향족 화합물 함유 나프타 스트림을 수소화 처리하는 단계, 라피네이트 스트림을 얻기 위해 일반적인 방향족 추출 유닛에서 나프타 공급물 스트림을 가진 C6-C8 스트림을 탈방향족하는 단계(dearomatizing), 및 증기 분해 로에 라피네이트 스트림을 공급하는 단계.

[0016] WO 2008/092232는 석유, 천연가스 응축물, 또는 석유화학 공급원료 등의 공급원료에서 화학성분을 추출하기 위한 공정에 관한 것이며, 전체 범위의 나프타 공급원료는 다음의 단계를 포함한다. 즉, 탈황 공정으로 전체 범위의 나프타 공급원료를 처리하는 단계, 탈황된 전체 범위의 나프타 공급원료에서 C6 내지 C11 탄화수소 유분을 분리하는 단계, C6 내지 C11 탄화수소 유분으로부터 방향족 추출 유닛 내의 방향족 유분, 방향족 전구체 유분 및 라피네이트 유분을 회수하는 단계, 방향족 전구체 유분에 방향족 전구체를 방향족으로 변환하는 단계, 및 방향족 추출 유닛에서의 단계로부터 방향족 화합물을 회수하는 단계.

[0017] US 2010300932호는 탄화수소 공급원료에서 높은 옥탄가와 저 유황 함유량을 갖는 탄화수소 유분의 생산을 위한 공정에 관한 것이며, 적어도 다음의 스테이지를 포함한다. 즉, 탄화수소 공급원료에 대한 수소화 탈황 스테이지, 상기 수소화 탈황 스테이지에서 획득된 유출액의 전부 또는 일부에 대한 방향족 화합물을 추출하기 위한 적어도 하나의 스테이지, 스테이지에 의해 상기 추출물은 공급원료에 대한 파라핀 강화된 라피네이트와 가솔린 풀(pool)로 보내지는 방향족 화합물 강화된 추출물로 인도되며, 여기서 일부 파라핀 라피네이트가 증기 분해 유닛에 보내져 그곳에서 경질 올레핀을 생산하거나 또는 촉매 개질 유닛에 보내져 그곳에서 방향족 화합물을 생산한다.

[0018] GB 1248814호는 다음의 단계를 포함하는 관형 반응 영역에 에틸렌 또는 프로필렌에 대한 높은 선택성으로 탄화수소를 분해하기 위한 공정에 관한 것이다. 즉, (a)증류액에서 방향족 화합물을 선택적으로 분리하도록 가스 오일 범위에서 비등하는 석유 증류액을 처리하는 단계, (b)처리된 공급 라피네이트 탄화수소를 회식 증기와 혼합하는 단계, (c)상기 혼합물을 관형 반응 영역으로 공급하는 단계, (d)상기 혼합물을 가열하여 에틸렌 또는 프로필렌으로 높은 선택성으로 처리된 공급물을 분해하고, 반응 영역에서의 유출물을 급하게 냉각하여 에틸렌 또는 프로필렌을 분리 및 회수하는 단계를 포함한다.

[0019] US 4150061호는 에틸벤젠-희박(lean) 크실렌과 벤젠을 생산하기 위한 공정에 관한 것이며, 톨루엔, C7-C9 파라핀, 올레핀, 나프텐, 에틸벤젠 및 자일렌을 포함하는 유분된 열분해 가솔린 방향족 스트림은 수소와 혼합되며, 600 DEG 내지 약 1000 DEG F. 범위 내의 온도, 약 100 내지 1000 psig 범위의 압력, 약 1:1 내지 50:1의 수소 대 탄화수소 몰 비율, 1 내지 20초 사이의 범위 내에서의 접촉 시간 및 촉매를 포함하는 조건에서 수소화 탈알킬화/트랜스 알킬화 반응으로 처리된다.

[0020] US 4341622호는 방향족 탄화수소를 제조하는 공정에 관한 것이며, 개질유(reformate) 반응 생산물에서 방향족 탄화수소로 나프텐을 변환하는 조건에서 촉매 개질로 탄화수소 나프타를 처리하는 단계, 중질 개질유로부터 9 미만의 탄소 화합물을 분리하도록 상기 개질유를 정제하는 단계, 에틸벤젠 및 8 보다 많은 탄소원자의 알킬벤젠을 벤젠, 톨루엔, 크실렌으로 변환하게 제올라이트 촉매에 중질 개질유를 접촉시키는 단계, 및 벤젠, 톨루엔, 크실렌을 분리하도록 상기 접촉 생산물을 정제하는 단계를 포함한다.

### 과제의 해결 수단

[0021] 본 발명의 목적은 나프타 대 방향족 화합물 및 증기 분해 공급기 공급원료를 업그레이드하기 위한 방법을 제공하는 것이다.

[0022] 본 발명의 목적은 나프타 대 방향족 화합물과 탈수소화 유닛 공급원료를 업그레이드하기 위한 방법을 제공하는



것이다.

- [0023] 본 발명의 다른 목적은 나프텐 및 방향족 화합물 발생 중질 생산을 막아서 전형적인 나프타 및 다른 액체 탄화수소 분해기 공급물에서 고 가치 생산물의 수율을 최대로 하는 것이다.
- [0024] 본 발명의 또 다른 목적은 나프텐 발생 메탄을 방지하여 전형적인 나프타 및 다른 액체 탄화수소 분해기 공급물에서 고 가치 생산물의 수율을 최대로 하는 것이다.
- [0025] 본 발명은 다음의 단계를 포함하는 탄화수소 공급원료에서 방향족 화합물 및 경질 올레핀을 회수하는 방법에 관한 것이다.
- [0026] (a) 용매 추출 유닛에서 용매 추출 공정으로 탄화수소 공급원료를 처리하는 단계;
- [0027] (b) 상기 단계(a)에서 수득되는 용매 추출된 탄화수소 공급원료로부터 파라핀을 함유한 라피네이트 유분 및 방향족 화합물과 나프텐(naphtenes)을 함유한 유분을 분리하는 단계;
- [0028] (c) 수소화 분해 유닛에서 방향족 화합물 및 나프텐을 함유한 상기 유분을 변환하고, 경질 파라핀이 풍부한 스트림과 방향족 화합물이 풍부한 유분으로 분리하는 단계;
- [0029] (d) 증기 분해 유닛에서 라피네이트 유분을 경질 올레핀으로 변환하는 단계.
- [0030] 상기 공정을 기초로 하여, 하나 이상의 본 발명의 목적이 달성된다.
- [0031] 상기 방법, 즉 증기 분해기와 함께하는 "추출 수소화 분해/HDS 유닛"과 결합한 용매 추출 유닛(3개의 메인 탄화수소 처리 컬럼: 용매 추출 컬럼, 스트립퍼 컬럼 및 추출 컬럼을 포함)의 조합에 따라, 전형적인 나프타 및 다른 액체 탄화수소 분해기 공급물로부터의 고 가치 생산물의 수율을 최대로 할 수 있다. 본 발명의 방법에서는 용매 추출 공정을 사용하여 나프타를 2개의 스트림으로 분리하며, 상기 2개의 스트림 중 하나는 오직(또는 거의 오직) 파라핀(모두 이소 및 노말) 만을 함유하고, 다른 하나는 양쪽 방향족 및 나프텐 분자를 함유한다. 적절한 방식으로 스트립퍼 컬럼과 용매 추출 컬럼을 운영하여 라피네이트로의 나프텐의 손실을 상당히 피할 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따라, 방향족 화합물 및 나프텐 화합물 모두를 추출한 후, 수소화 분해기 유닛을 통해 처리한다. 상기 수소화 분해기 유닛은 바람직하게 황 화합물을  $H_2S$  로 변환할 수 있으며, 실질적인 나프텐 부분을 방향족으로 변환하고 추출물에 존재하는 모든 파라핀과 함께 나머지 나프텐을 (LPG 로) 수소화 분해 시킬 수 있다. 이것은 본 발명의 방법에 따라, 추출 공정에 앞서 수소화 탈황(HDS)을 할 필요가 없음을 의미한다. 본 발명의 방법에 따라, 황 화합물은 추출기(extractor)에 들어갈 수 있어서, 상기 수소화 분해 유닛이 간단한 제거를 위해  $H_2S$  로 유황 종을 변환하여 방향족 및 나프텐 유분으로 (부분적으로 또는 완전히) 추출할 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법은 방향족과 나프텐을 함께 추출하고 수소화 분해 유닛에서 방향족으로 이들을 변환하는 것이다. 즉, 이들을 방향족으로 변환하도록 수소화 분해 유닛을 설계하고, 운영하는 것이다. 상기 공정의 (b)단계 및 (c)단계를 기본으로 하여 보면, 추출물은 나프텐을 함유하며, 바람직하게는 나프텐의 절반 이상이 추출물에 있는 것이다.
- [0033] 용매 추출 공정에서 발생하는 라피네이트 유분에는 실질적으로 방향족 화합물은 없으며 용매 추출 공정의 탄화수소 공급원료보다 나프텐에서 상당히 낮다.
- [0034] 본 발명의 방법에서, 파라핀 스트림은 전형적인 증기 분해기에 공급되며, 상기 증기 분해기는 경질 올레핀 및 기타 다른 귀중한 화학물질을 고 수율로 생성한다. 열분해 가솔린 부산물(미분리된 나프타보다 훨씬 낮은 수율)은 바람직하게 증기 분해기 유닛에서 생산된 방향족 및 나프텐을 제거하기 위해 용매 추출 유닛에 전달된다. 용매 추출 유닛에서 추출 스트림은 선택적 수소화 분해기/HDS 유닛을 통해 처리되어 순수 방향족 생산물, 및 올레핀을 생산하기 위해 분해 로에 공급될 수 있는 (작은)LPG 스트림을 생산한다.
- [0035] 본 발명의 방법의 결과로, 본 발명자들은 방향족 및 나프텐 종이 C9+ 로의 이들 물질의 다운그레이드를 증기 분해하기에 앞서 공급물로부터 제거되어 응축된 방향족 종이 크게 억제됨을 발견했다.
- [0036] 본 발명의 방법에 따라, 높은 수소 소비 및 열분해 가솔린과 나프타 공급물에 존재하는 (높은 분해 값) 비-방향족 탄화수소의 LPG 종으로의 다운그레이드가 용매 추출 컬럼에서 적절한 장소로 열분해 가솔린을 공급하여 방지될 수 있어서, 제공된 파라핀 종의 대부분이 분리되게 하면서 열분해 가솔린과 나프타 공급물에 방향족 및 나프텐계 종이 추출되게 하고, 증기 분해기로 공급될 수 있는 라피네이트 스트림에 추출 컬럼을 벗어난다. 이러한 방식에서는 수소화 분해되는 (따라서 수소를 소비하고 LPG로 다운그레이드 되는) 열분해 가솔린과 나프타 공급



량이 크게 감소된다.

- [0037] 또한, 본 발명에 따라서, 원하는 방향족 화합물의 순도를 달성할 수 있게 수소화 분해되어야 하는 파라핀계 종의 양이 크게 감소 된다. 이것은 적절한 장소에 용매 추출 컬럼으로 나프타를 공급하여 달성되어, 나프타에 존재하는 대부분의 파라핀계 종이 분리되게 하면서 방향족 및 나프텐계 종이 용매에 용해되게 하며, 증기 분해기로 공급될 수 있는 라피네이트 스트림에 추출 컬럼을 벗어나게 한다. 이것은 수소화 분해되어야 하는 종들의 양을 크게 감소시켜서, 수소 소비량, 분해 값의 다운그레이드로 인한 손실 및 순차적인 수소 분해 유닛의 크기 및 복잡성을 최소로 한다.
- [0038] 본 발명의 방법에서, 나프타와 같은 액체 탄화수소 공급물은 용매 추출 단계에서 적절한 용매 추출 컬럼에서 방향족 화합물 분리를 위한 선택성으로 비혼합성 용매와 먼저 접촉한다. 방향족 화합물 분리를 위해 선택하는 비혼합성 용매의 비등 온도는 분리되는 성분, 즉 방향족 및 나프텐 함유 추출물의 비등 온도보다 더 높아야 한다. 비혼합성 용매 및 추출물 사이의 바람직한 온도차는 10-20 °C 의 범위에 있다. 또한, 비혼합성 용매는 적용된 온도에서 분해되지 않을 수 있다. 즉, 비혼합성 용매는 특정한 공정 온도에서 온도 안정적이어야 한다. 용매의 예로는 설포란, 테트라 에틸렌 글리콜, 또는 N-메틸 피롤리돈이 있다. 이들 중은 다른 용매 또는 예를 들어 물 및/또는 알코올과 같은 다른 화합물질(일명, 공용매)과 함께 사용된다. 제공된 공정에서 수소화 분해 촉매를 손상시킬 위험을 최소화하기 위해, 설포란과 같은 무-질소 함유 용매를 사용하는 것이 바람직하다. (용매가 상당한 양의 용해된 탄화수소를 포함하고 있는 경우에도) 용매는 탄화수소 중 보다 높은 밀도를 가져서, 추출 컬럼의 기초부에 대해 분리하려는 경향이 있고, 상기 컬럼으로부터 철수된다. 이런 "리치(rich) 용매"(즉, 용해된 탄화수소를 함유한 용매)는, 공급물에 존재하는 일부 유기 유황 종들과 마찬가지로 나프텐계 종들인, 경질 파라핀과 같은 용매에 어느 정도 용해성이 있는 기타 다른 종들과 마찬가지로 공급물 액체에 있게 되는 방향족 종을 함유한다. 종래 기술에서, 비-방향족 탄화수소 종의 존재는 이들 종들이 (일부 저 비점 방향족 화합물과 함께하는) 증류 컬럼에 "리치 용매"로부터 스트림 되어, 용매 추출 컬럼으로 회귀하여야 하는 어려움을 유발한다. 방향족 생산물 스트림이 근본적으로 확실하게 비-방향족 오염물이 없게 하기 위해서는, 상당한 양의 에너지를 소비하여 용매로부터 이러한 종들의 사소한 흔적조차도 제거해야 할 필요가 있다.
- [0039] 본원의 공정에서, 용매 대 시간 청정(fresh) 공급물 레이트에 대한 시간당 순환 레이트의 비율(나프타 및 열분해 가솔린의 합)은 1:1 내지 10:1(a mass:mass basis) 의 범위에 있는 것이 좋다. 바람직한 용매:공급물 비율은 2:1 내지 5:1 영역에 있다.
- [0040] 용매 및 공급물(들) 모두는 용매의 용량(용매 온도와 같이 증가)과 선택성(용매 온도와 같이 감소) 사이에서 최적한 균형으로 선택되는 바람직한 예열 온도를 갖는 20°C 와 대략 90°C 사이의 온도로 가열되는 것이 좋고(예를 들어 열교환기 및 스팀 히터의 사용을 통해), 이것은 라피네이트 스트림에서 상당한 증기압력의 발생을 피할 수 있다. 공급물 및 용매에 대한 바람직한 온도 범위(및 그에 따른 용매 추출 컬럼의 지배적인 온도)는 30°C 내지 60°C 범위에 있다.
- [0041] 본 발명에 따른 공정에서는 스트림과 컬럼에 용매로부터 모든 비-방향족 종을 제거할 필요가 거의 없으며, 추출 스트림은 벤젠과 함께 비등하지 않는 LPG 분자로 파라핀계 종을 효과적으로 변환하는 수소화 분해 유닛에 공급될 것이다. 바람직한 실시예에서, 나프텐계 종은 또한 이들 종들이 순차적인 수소화 분해 반응기에서 방향족 종으로 변환됨으로서 스트림과 컬럼을 빠져나가는 용매로 유지된다.
- [0042] 본 발명자들은 본 발명에 따른 공정에서, 용매 추출 유닛에서의 방향족 화합물 추출이 선택적 수소화 분해 및 수소화-탈황 유닛에서 부가로 처리될 때 용매 추출 유닛으로부터 바로 판매 등급 방향족 추출을 발생할 필요가 없음을 발견했다. 이런 후자의 유닛은 동시에 나프텐계 종의 일부를 방향족 화합물 종으로 탈수소화 하고, 비-방향족 종(나머지 나프텐계 종과 파라핀계 종을 포함)을 LPG 종으로(간단한 증류에 의해 방향족 화합물 종으로부터 용이하게 분리될 수 있음) 수소화 분해하고, 스트림에 존재하는 유기-유황 종을 수소화-탈황하면서, 공급물에 방향족 화합물 종을 보유하기에 적합하다. 따라서, 이들(그중 적어도 일부)이 후에 순차적인 처리 유닛에 방향족 화합물로 변환될 때, "리치 용매"로부터 나프텐계 종을 제거하는 것이 필요하지 않거나, 심지어는 바람직하지도 않다. 또한, 이들이 나중에 간단한 증류에 의해 방향족 화합물에서 분리될 수 있는, 필요에 따라서는 공급물 스트림으로 분해기에 보내질 수 있는 경질 파라핀을 생산하도록 수소화 분해될 때 "리치 용매"에서 저급 수준의 파라핀계 종을 제거할 필요도 없다. 따라서 경질 비-방향족 탄화수소의 스트림핑의 정도는, 이들이 용매로부터 제거되면 라피네이트 스트림에 포함된 경질 비-방향족 종의 분해 값과 대비되는 순차적 수소화 분해 유닛에서 생산된 LPG 종의 분해 값과의 차이를 포함한 후순서(later) 수소화 분해 단계에서 소비되는 수소 값과 리치 용매를 제거하는데 필요한 에너지 값 부근에서 경제적으로 최적하게 된다. "리치 용매"의 스트림핑의 정도

를 감소시켜서, 본 발명은 종래의 용매 추출 공정과 대비되는 상당한 에너지를 절약하고, 또한 이들이 증기 분해기에 있었을 때보다 나프텐계 종이 수소화 분해 유닛에서 유용한 방향족 화합물로 보다 효과적으로 변환하기 때문에 나프타 스트림으로부터 방향족 화합물의 전체 수율을 증가시키면서, 스트립핑 컬럼 및 관련된 장비를 소형화 할 수 있기 때문에 용매 추출 유닛의 자본 비용도 절감할 수 있다. 또한, 선택적 수소화 분해 유닛이 수소화-탈황을 수행함에 따라, 용매 추출에 앞서 공급물을 탈황할 필요도 없다.

[0043] 본원의 방법의 하나의 근거는 (노말 및 이소 모두)파라핀계 종의 대부분이 증기 분해기로 공급되어 경질 올레핀 및 공급물 나프타로부터 생산될 수 있는 다른 가치있는 생산물의 수율을 크게 증가시키는 라피네이트 스트림에 주어지는 것이다. 또한, 추출 스트림(방향족, 나프텐계 종 및 저급 수준의 다른 경질 탄화수소 및 유기-황 함유)에서 고 순도 방향족 생산물을 생산하는데 필요한 단계는 단일 공정이 방향족 종을 보유하고, 나프텐계 종을 추가 방향족으로 변환하고, 비-방향족 탄화수소를 수소화 분해하고, 순수 방향족 화합물이 간단한 증류로 생산될 수 있게 유기-황 종을 수소화 탈황하여서, 상당히 감소된다.

[0044] 상술한 바와 같이, 본원의 방법에서는 추출기 컬럼의 기초부를 나오고, 용매에 용해된 일부 경질 파라핀계 종을 포함한 방향족 화합물 및 나프텐을 포함하는 유분이, 방향족 화합물과 나프텐 함량을 증가시키기 위해 스트립핑 공정에 의해 추가로 유분되며, 상기 스트립핑 공정은 상대적 휘발성의 차이에 기초한다. 다음, 용매 추출기의 기초부를 나오는 리치 용매 스트림은 용매에 용해된 파라핀계 종의 양을 감소시키기 위해 스트립핑 컬럼에서 처리되고, 따라서 수소화 분해장치에 공급되는 추출물 스트림에 존재하게 될 것이다. 이 제2컬럼은 단순한 비등점에서 보다는 용매가 있는 데서 이들의 상대적 휘발성에 기초하여 종을 분리하도록 작용한다.

[0045] 바람직한 실시예에서, 방향족 화합물과 나프텐을 함유한 유분은 용매 추출 공정에서 용매를 회수하고, (a)단계의 용매 추출 공정으로 상기 회수된 용매를 회귀시켜 추가로 유분되며, 상기 유분은 상대적 휘발성의 차이에 기초한다.

[0046] 본 발명에 따른 방법의 분리 섹션의 최종 컬럼에서, 용매에 용해된 (원하는) 나프텐 및 일부 (원하지 않는) 파라핀계 탄화수소를 포함하는 방향족 화합물은 증류에 의해 용매에서 제거될 것이다. 용매 회수 컬럼의 기초 온도는 기본적으로 모든 용해된 탄화수소 종이 증발되는 것을 보장하면서 용매의 증발을 최소로 하게 설정된다. 따라서 바람직한 기초 온도는 사용된 특정 용매에 따라 다르다. 이런 증류는 대기중보다 낮은 압력(subatmospheric pressure)에서 실행되어 기본적으로 추출물을 완전히 증발하는데 필요한 온도를 최소로 하며, 따라서 용매에 열적 유도된 열화를 줄일 수 있다.

[0047] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 탄화수소 공급원료 중 파라핀의 대부분이 분리되어 증기 분해 유닛에 보내지지만, 이들 파라핀의 일부, 예를 들면 10%는 여전히 수소화 분해 유닛에 공급되는 추출물에 존재한다. 또한, 이들 파라핀의 일부는 간단한 증류에 의해 방향족 화합물 중에서 분리하는 것이 어렵다. 따라서, 수소화 분해 유닛의 목적은 보다 작은 종(LPG)으로 이들 파라핀을 수소화 분해하는 것이며, 상기 소형의 종은 용이하게 BTX 방향족 화합물로부터 단순한 증류를 통해, 예를 들면 C5- 스트림과 BTX 스트림을 생산하는 분리 유닛에서 분리하며 그리고 증기 분해 유닛에 대한 적절한 공급물이다. 이런 사실에 더하여, 수소화 분해 유닛은 BTX 방향족 화합물로 그 공급물에 나프텐계 종의 적어도 일부를 변환하는 방식으로 운영되며, 잔사유는 LPG 종으로 수소화 분해된다.

[0048] 본 발명의 방법은 추가로 증기 분해 유닛에서 열분해 가솔린 함유 부산물을 회수하는 단계와, 상기 용매 추출 컬럼으로 상기 회수된 열분해 가솔린 함유 부산물을 회귀하는 단계도 포함한다.

[0049] 상술한 바와 같이, 회수된 용매는 회수된 열분해 가솔린 함유 부산물과 상기 용매 추출 유닛에서 탄화수소 공급원료 모두의 입구 지점 위쪽의 위치에 용매 추출 컬럼에 공급된다.

[0050] 본 발명의 방법은 또한 상기 용매 추출 유닛에서 회수된 열분해 가솔린 함유 부산물의 입구 지점 위쪽의 위치에 상기 탄화수소 공급원료를 용매 추출 컬럼으로 공급하는 단계도 포함한다.

[0051] 바람직한 실시예에 따르면, 상기 방법은 추가로 수소화 분해된 방향족 화합물이 풍부한 유분으로부터 LPG 유분을 회수하는 단계와 증기 분해 유닛으로 LPG 유분을 회귀시키는 단계도 포함하며, 상기 회수는 증류 유닛에 의해 실행된다.

[0052] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 증기 분해 유닛의 입구에 대한 공급물 스트림은 용매 추출 공정에서 조화된 라피네이트를 포함한다. 따라서, 그런 공급물 스트림은 탄화수소 공급원료에 존재하는 것보다 상당히 더 적은 양의 나프텐과, 탄화수소 공급원료에 존재하는 극소량의 방향족 화합물 종의 유분이 더해진 탄화수소 공급원료

의 대부분의 파라핀도 포함한다.

- [0053] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 용매 추출 공정에서의 추출물은 수소화 분해 유닛에 공급된다. 따라서, 그런 추출물은 실질적으로 탄화수소 공급원료에 존재한 것보다 상당히 더 적은 양의 파라핀이 더해진 탄화수소 공급원료에 존재한 대 비율의 나프텐이 더해진 탄화수소 공급원료에 존재하는 대체로 모든 방향족 종을 포함한다.
- [0054] 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면, 수소화 분해 유닛의 경질 생산물은 주로 에탄, 프로판 및 부탄을 포함하며, 기본적으로 6개 이상의 탄소 원자를 함유한 종은 없다.
- [0055] 용매의 효율성 측면에서, 파라핀을 함유하는 라피네이트 유분으로부터 용매를 회수하고, 용매 추출 공정으로 회수된 용매를 회귀시키는 것이 바람직하다.
- [0056] 상술한 바와 같이, LPG 유분은 수소화 유닛, 특히 C3-C4 유분에 공급될 수 있다.
- [0057] 본원의 방법으로 처리되는 데 적합한 실시예의 탄화수소 공급원료는 200℃ 보다 낮은 비등점을 가진 전체 범위 나프타 및 등유의 그룹에서 선택된다.
- [0058] 20℃ 정도로 낮은 초기 비등점의 공급물이 본원의 방법에 적당한 것이기는 하지만, 바람직한 공급원료는 원하는 추출 생산물 - 벤젠 및 사이클로-헥산 의 최저 비등점 보다 약간 낮은 비등점 만을 가진 탄화수소 혼합물일 것이다. 본 발명자들은 이러한 사실이 저비등점의 파라핀이 방향족 화합물의 선택적 용매에서 비교적 가용성이며, 따라서 추출되어 스트립퍼 컬럼에 용매로부터 분리할 필요가 있기 때문인 것으로 추정한다. 만일 스트립퍼 오버헤드 스트림이 증기 분해기로 직접 전송되면, 추출 컬럼에 앞서 경질(lights)을 제거하기 위해 공급물을 미리 증류하는 데 따른 실제 잇점은 없지만, 만일 스트립퍼 오버헤드가 (방향족의 손실을 최소화하기 위해) 추출 컬럼으로 다시 보내지는 경우에는 스트립퍼 컬럼에서 분리되어 있는 경질 파라핀 종의 (대형)부분이 용매에 재용해되려는 경향이 있을 것이고, 따라서 추출 컬럼과 스트립퍼 사이에서 순환하여 상당한 에너지를 소비하게 된다.
- [0059] 수소화 분해 유닛에서 공정 조건 및 촉매는 바람직하게 수소화-탈황 반응도 수행되게 있다. 추출 컬럼으로부터의 추출물은 수소화 분해/수소화 탈황 유닛에 공급되며, 비-방향족 종은 수소화 분해되거나(파라핀 종의 경우), 방향족 종으로 변환된다(주로 나프텐 종의 경우). 이런 유닛에서는 유황 함유 종이 H<sub>2</sub>S 로 변환되며, 경질 탄화수소는 추출물을 효과적으로 탈황한다. 질소 함유 화합물이 이런 유닛에서 암모니아를 산출하고, 암모니아가 이런 공정에서 사용된 촉매에 대한 포이즌(poison)으로 작용할 것으로 예상되기 때문에, 비-질소 함유 용매(상술한 바와 같이, 예를 들면 설폴란(sulfolane))는 추출 단계에서 사용되거나 또는 추출물이 수소화 분해 공정 섹션에서 처리하기에 앞서 산성 백토 베드(acid clay bed)(질소 함유 종을 흡수)를 통해 처리되는 것이 바람직하다.
- [0060] 수소화 분해/HDS 공정 단계에 대한 바람직한 운영 조건은 0.5 내지 3 H-1 사이의 WHSV, 2:1 및 4:1 사이의 H<sub>2</sub>:탄화수소 비, 100 내지 400 psig 사이의 압력 및 470 내지 550 ℃ 사이의 반응기 입구 온도이다. 이런 수소화 분해/수소화 탈황 처리 단계에 적합한 촉매는 Pt와 같은 귀금속 및 알루미늄과 같은 지지체 물질에서 지지된 Pd 및 HZSM-5와 같은 산성 형태의 제올라이트를 포함하는 촉매들이 있다. 이들의 운영 조건은 추출 안된 열분해 가솔린을 가진 양호한 결과물을 제공하는 것에 기본화하는 것이 바람직하다.
- [0061] 추출 컬럼에서 방향족 및 비-방향족 종의 분리는 선택된 용매에서 분자의 이런 클래스의 서로 다른 상대적인 용해도에 기초한다.
- [0062] 본 명세서에서 사용하는 용어 "원유"는 정제되지 않은 형태로 지층에서 추출 된 석유를 지칭한다. 본 발명의 공정의 원재료로서 적합한 임의의 원유는 아랍 중질유, 아랍 경질유, 다른 걸프 원유, 브렌트, 북해 원유, 북 및 서아프리카의 원유, 인도네시아, 중국 원유 및 그 혼합물을 포함하며, 또한 셰일 오일, 타르 샌드와 바이오-기반 오일도 포함한다. 원유는 ASTM D287 표준으로 측정되는 것으로 20° API 미만의 API 비중을 갖는 중래의 석유가 바람직하다. 보다 바람직하게는 사용되는 원유가 30° API 보다 큰 API 비중을 갖는 경질 원유이다. 가장 바람직하게는 원유가 아랍 경질 원유를 포함한 것이다. 아랍 경질 원유는 일반적으로 32-36° API 사이의 API 비중 및 1.5-4.5 wt-% 사이의 황 함유량을 갖는다.
- [0063] 본 명세서에서 사용하는 용어 "석유화학물" 또는 "석유화학제품"은 연료로 사용되지 않은 원유로부터 파생된 화학제품에 관련한 것이다. 석유 화학제품은 화학 물질 및 폴리머를 생성하기 위한 기본 원료로 사용되는 올레핀 및 방향족 화합물을 포함한다. 고-가치 석유 화학제품은 올레핀 및 방향족 화합물을 포함한다. 전형적인 고-가

치의 올레핀은 국한되지 않는 기재로서 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌, 시클로펜타디엔, 및 스티렌을 포함한다. 전형적인 고-가치 방향족 화합물로는 국한되지 않는 기재로서 벤젠, 톨루엔, 크실렌, 에틸벤젠을 포함한다.

[0064] 본 명세서에서 사용되는 용어 "연료"는 에너지 담체로 사용되는 원유에서 파생된 생성물에 관한 것이다. 명확하게 정의된 화합물의 수집물인 석유화학제품과 달리, 연료는 일반적으로 다른 탄화수소 화합물의 복합 혼합물이다. 일반적으로 정유 공장에서 생성된 연료는 국한되지 않는 기재로 가솔린, 제트 연료, 디젤 연료, 중유, 석유코크스를 포함한다.

[0065] 용어 "방향족 탄화수소" 또는 "방향족"은 본 기술분야에서 잘 알려진 것이다. 따라서, 용어 "방향족 탄화수소"는 가상적인 국소적 구조(예 케구레 구조)의 것보다 훨씬 큰 (비 국소화로 인한) 안정성을 가진 주기적으로 관련된 탄화수소에 관련된다. 주어진 탄화수소의 방향족을 결정하기 위한 가장 일반적인 방법은 예를 들어, 벤젠 고리 양성자에 대한 7.2 내지 7.3 ppm 범위에서 화학 변화의 존재를, 1H NMR 스펙트럼에서 디아트로피시티(diatropicity)의 관찰이다.

[0066] 본 명세서에서 사용된 용어 "나프텐계 탄화수소" 또는 "나프텐" 또는 "시클로알칸"은 확립된 의미를 갖고 있으며, 따라서 분자의 화학 구조에서 탄소 원자의 하나 이상의 고리를 갖는 알칸의 유형과 관련한 것이다. 용어 "올레핀"은 명확히 확립된 의미를 갖는 것으로 본 명세서에서 사용되었다. 따라서, 올레핀은 적어도 하나의 탄소-탄소 이중 결합을 포함한 불포화 탄화수소 화합물에 관한 것이다. 바람직하게는 용어 "올레핀"은 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌 및 시클로펜타디엔 중 2개 이상을 포함하는 혼합물에 관한 것이다. 본 명세서에서 사용하는 용어 "LPG"는 용어 "액화 석유가스"에 대해 명확히 확립된 약어를 지칭한다. LPG는 일반적으로 C2-C4 탄화수소의 블렌드, 즉 C2, C3, C4 탄화수소의 혼합물로 구성된다.

[0067] 본 명세서에서 사용되는 용어 "BTX"는 벤젠, 톨루엔 및 크실렌의 혼합물에 관한 것이다.

[0068] 본 명세서에서 사용되는 경우 용어 "C# 탄화수소"(여기서 "#"은 양의 정수)는 # 탄소 원자를 갖는 모든 탄화수소를 표현한 것이다. 또한, 용어 "C#+ 탄화수소"는 #개 이상의 탄소 원자를 갖는 모든 탄화수소 분자를 표현한 것이다. 따라서, 용어 "C5+ 탄화수소"는 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 탄화수소의 혼합물을 나타낸다. 용어 "C5+ 알칸"은 이에 따라 5개 이상의 탄소 원자를 갖는 알칸에 관한 것이다.

[0069] 본 명세서에서 사용되는 경우, 용어 "수소화 분해 유닛" 또는 "수소화 분해기"는 정제(refinery) 유닛에 관한 것이며, 여기서 수소화 분해 공정이 수행되며, 즉, 촉매작용 분해 공정이 수소의 상승된 분압으로 작용하게 되며, 예를 들어 상술된 알프케(Alfke) 등(2007)의 문헌을 참고 한다. 이 공정의 생산물은 포화된 탄화수소이며, 온도, 압력, 공간 속도(space velocity) 및 촉매 활성 등의 반응 조건에 따라, 방향족 탄화수소는 BTX 를 함유한다. 수소화 분해에 사용되는 공정 조건은 일반적으로 200~600 °C의 공정 온도, 0.2~20 MPa 의 상승 압력, 0.1 - 10 h<sup>-1</sup> 사이의 공간 속도를 포함한다.

[0070] 수소화 분해반응은 산성작용을 필요로 하고, 분해 및 이성질화(isomerization)를 제공하고, 공급물에 포함된 탄화수소 화합물에 함유된 탄소-탄소 결합을 파괴 및/또는 재배치 및 수소화 작용을 제공하는 2작용기 메커니즘(bifunctional mechanism)을 통해 처리한다. 수소화 분해 공정에 사용되는 많은 촉매는 알루미늄, 실리카, 알루미늄-실리카, 마그네슘 및 제올라이트와 같은 고체 지지물을 갖는 다양한 전이 금속 또는 금속 황화물을 조합하여 형성된다.

[0071] 명세서에서 사용되는 경우, 용어 수소화 분해기는 "가솔린의 수소화 분해 유닛(gasoline hydrocracking unit)" 또는 "GHC"를 지칭하며, 예를 들어 국한되지 않는 기재로서 개질 가솔린, FCC 가솔린, 열분해 가솔린[pyrolysis gasoline (pygas)]을 포함하는 정제 유닛-파생된 경질-증류와 같은 방향족 탄화수소 화합물이 비교적 풍부하게 있는 복합 탄화수소 공급물을 LPG 및 BTX 로 변환하기에 적합한 수소화 분해 공정을 실행하기 위한 정제 유닛으로 참조되며, 상기 공정은 GHC 공급물 스트림에 포함된 방향족 화합물 중 하나의 방향족 고리의 인такт(intact)를 유지하면서 상기 방향족 고리로부터 대부분의 측쇄(side-chains)를 제거하도록 최적하게 된다. 따라서, 가솔린의 수소화 분해에 의해 생산되는 주 생산물은 BTX 이며, 상기 공정은 화학적-등급의 BTX 를 제공하도록 최적하게 될 수 있다. 바람직하게는 가솔린의 수소화 분해를 받게 되는 탄화수소 공급물이 정제 유닛-파생된 경질-증류(refinery unit-derived light-distillate)를 포함한다. 보다 바람직하게는 가솔린의 수소화 분해를 받게 되는 탄화수소 공급물은 2개 이상의 방향족 고리를 갖는 1 wt-% 보다 많은 탄화수소는 포함하지 않는다. 바람직하게는 가솔린의 수소화 분해 조건은 300~580 °C의 온도, 더욱 바람직하게는 450~580 °C의 온도, 더욱 더 바람직하게는 470~550 °C의 온도를 포함한다. 낮은 온도는 방향족 고리의 수소화 반응이 양호하게 되므로 피해야 한



다. 그러나, 촉매가 주석, 납 또는 비스무트 등의 촉매의 수소화 반응 활성을 저하시키는 부가적인 요소를 포함하는 경우에는, 낮은 온도가 가솔린의 수소화 분해에 맞게 선택될 수 있으며, 그 예를 기재한 WO 02/44306 A1 및 WO 2007/055488호를 참조한다. 반응 온도가 너무 높은 경우에는 LPG (특히 프로판 및 부탄)의 수율이 감소하며 메탄의 수율은 상승한다. 촉매 활성도가 촉매의 수명 동안 감소하면, 반응기 온도는 수소화 분해 전환율을 유지하기 위해 촉매의 수명 동안 점진적으로 증가하는 잇점이 있다. 이것은 작동 사이클의 시작점에서 최적의 온도는 수소화 분해 온도 범위의 하단에 있음을 의미한다. 사이클의 끝에서(촉매가 교체 또는 재생되기 직전) 온도는 바람직하게 수소화 분해 온도 범위의 더 높은 끝에서 선택되도록 촉매를 불활성으로 하여, 최적한 반응기의 온도는 상승할 것이다.

[0072] 바람직하게, 탄화수소 공급물 스트림의 가솔린의 수소화 분해는 0.3-5 MPa 게이지 압력에서, 보다 바람직하게는 0.6-3 MPa 게이지 압력에서, 특히 바람직하게는 1-2 MPa 게이지 압력에서, 가장 바람직하게는 1.2-1.6 MPa 게이지 압력에서 실행된다. 반응기의 압력을 증가시킴으로써, C5+ 비-방향족 화합물의 변환을 증가시킬 수 있지만, 이것은 또한 LPG 중으로 분해될 수 있는 시클로헥산 종에 대한 방향족 고리의 수소화 반응 및 메탄의 수율도 증가시킨다. 이것은 압력이 증가되고 일부 시클로헥산 및 그 이성체의 메틸사이클로펜테인이 완전히 수소화 분해되지 않을 때 방향족 수율의 감소를 초래하며, 1.2-1.6 MPa의 압력에서 생성된 벤젠의 순도에서 최적한 것이다.

[0073] 바람직하게, 탄화수소 공급물 스트림의 가솔린 수소화 분해는 0.1-10 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도(WHSV:Weight Hourly Space Velocity), 보다 바람직하게는 0.2-6 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도, 가장 바람직하게는 0.4-2 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도에서 실행된다. 공간 속도가 너무 높으면, 모든 BTX 공-비등(co-boiling) 파라핀 성분이 수소화 분해되지 않으므로, 반응기 생성물의 단순한 증류에 의한 BTX 스펙을 달성할 수 없게 할 것이다. 너무 낮은 공간 속도에서는 메탄의 수율이 프로판 및 부탄을 희생시켜서 상승한다. 최적의 중량 시공 속도를 선택하여서, 놀랍게도 벤젠 공-보일러의 충분히 완전한 반응이 액체의 재순환을 필요로 하지 않고 BTX 스펙에 생성하도록 실현할 수 있음을 발견했다.

[0074] 따라서, 바람직한 가솔린 수소화 분해 조건은 이처럼 450-580 °C의 온도, 0.3-5 MPa 게이지의 압력, 0.1-10 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도를 포함한다. 보다 바람직한 가솔린 수소화 분해조건은 470-550 °C의 온도, 0.6-3 MPa 게이지의 압력, 0.2-6 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도를 포함한다. 특히 바람직한 가솔린 수소화 분해 조건은 470-550 °C의 온도, 1-2 MPa 게이지의 압력, 0.4-2 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도를 포함한다.

[0075] 본 명세서에서 사용하는 경우, 용어 수소화 분해기(hydrocracker)는 또한 "공급물 수소화 분해 유닛(feed hydrocracking unit)" 또는 "FHC"를 지칭할 수 있으며, LPG 및 알칸으로, 예를 들어 국한하지 않는 기체로 나프타를 함유하는 직선 런 분획(straight run cut)과 같은 나프텐계 및 파라핀계 탄화수소 화합물이 비교적 풍부하게 있는 복합 탄화수소 공급물을 변환하기 위한 적당한 수소화 분해 공정을 실행하는 정제 유닛으로 참조한다. 바람직하게는 공급물 수소화 분해를 받는 탄화수소 공급물은 나프타를 포함한다. 따라서 공급물 수소화 분해에 의해 생산된 주 생산물은 올레핀으로 변환되는 (즉 올레핀으로 알칸 변환을 위한 공급물로서 사용되는) LPG 이다. FHC 공정은 FHC 공급물 스트림에 포함된 방향족 화합물 중 하나의 방향족 고리 인такт(intact)를 유지하면서, 방향족 고리로부터 대부분의 측쇄를 제거하게 최적하게 될 수 있다. 그런 경우에는 FHC에 사용되는 공정 조건이 본 명세서에서 상술한 바와 같이 GHC 공정에서 사용되는 공정 조건에 필적한다. 다르게는, FHC 공정은 FHC 공급물 스트림에 포함된 방향족 탄화수소의 방향족 고리를 개방하는 데 최적하게 될 수 있다. 이것은 선택적으로 감소된 공간 속도와 조합하며, 선택적으로 낮은 처리 온도를 선택하는 조합을 하여, 촉매의 수소화 활성을 증가시킴으로써 본 명세서에 기재된 GHC 공정을 변경하여 달성될 수 있다. 그런 경우에는 바람직한 공급물 수소화 분해 조건이 그에 따라서 300-550 °C의 온도, 300-5000 kPa 게이지의 압력, 0.1-10 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도를 포함한다. 보다 바람직한 공급물 수소화 분해 조건은 300-450 °C의 온도, 300-5000 kPa 게이지의 압력, 0.1-10 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도를 포함한다. 방향족 탄화수소의 고리-개방에 최적한 매우 바람직한 FHC 조건은 300-400 °C의 온도, 600-3000 kPa 게이지의 압력, 0.2-2 h<sup>-1</sup>의 중량 시공 속도를 포함한다.

[0076] 명세서에서 사용하는 경우, 용어 "탈 방향족 유닛(dearomatization unit)"은 혼합된 탄화수소 공급물로부터 예를 들어 BTX 같은 방향족 탄화수소를 분리하기 위한 정제 유닛에 관한 것이다. 그런 탈 방향족화 공정은 올만의 공업 화학 백과사전, 포킨스(Folkins) (2000년) 벤젠에 기재되어 있다. 따라서 공정은 방향족이 강화된 제1 스트림 및 파라핀과 나프텐이 강화된 제2 스트림으로 혼합된 탄화수소 스트림을 분리하는 공정이다. 방향족 및 지방족 탄화수소의 혼합물에서 방향족 탄화수소를 분리하기 위한 바람직한 방법은 용매 추출이다(예를 들어 WO 2012135111 A2 참조). 방향족 용매 추출에 사용되는 바람직한 용매는 일반적으로 상업적 방향족 추출 공정에서 사용되는 용매인, 설포란, 테트라에틸렌 글리콜, N-메틸피롤리돈이 있다. 이들 중은 흔히 예를 들어 물 및/또는 알코올과 같은 다른 용매 또는 다른 화합물(때로는 공용매라고도 함)과 조합하여 사용된다. 설포란과 같은 비

질소 함유 용매가 특히 바람직하다. 그런 용매 추출에 사용되는 용매의 비등점이 추출되는 방향족 화합물의 비등점보다 낮을 필요가 있으므로, 상업적으로 적용되는 탈 방향족화 공정은 250 °C를 넘는, 바람직하게는 200 °C를 넘는 비등점 범위를 갖는 탄화수소 혼합물의 탈 방향족화에 바람직하다. 중질 방향족의 용매 추출이 본 기술 분야에서 기재되어 있으며, 그 예를 기재한 미국특허 5,880,325호를 참조한다. 다르게는, 예를 들어 분자체 분리(molecular sieve separation) 및 비등점에 기초한 분리와 같은 용매 추출 이외의 다른 공지의 방법이 탈 방향족화 공정에서 중질 방향족에 대한 분리에 적용될 수 있다.

[0077] 주로 파라핀을 포함하는 스트림과 주로 방향족 및 나프텐을 포함하는 제2 스트림으로 혼합된 탄화수소 스트림을 분리하는 공정은, 3개의 주 탄화수소 처리 컬럼(즉, 용매 추출 컬럼, 스트립퍼 컬럼, 추출 컬럼)을 포함하는 용매 추출 유닛에서 혼합된 탄화수소 스트림을 처리하는 단계를 포함한다. 방향족 추출을 위해 선택한 종래의 용매는 또한, 경질 나프텐계를 용해하기 위한 선택성도 있으며, 그에 따라 소량의 경질 파라핀계 종으로, 용매 추출 컬럼의 기초부를 나가는 스트림이 용해된 방향족, 나프텐계 및 경질 파라핀계 종과 함께 용매를 포함한다. 용매 추출 컬럼의 상부(top)를 나가는 스트림(흔히 라피네이트 스트림으로 명칭됨)은 선택된 용매와 관련하여 비교적 불용성인 파라핀계 종을 포함한다. 다음, 용매 추출 컬럼의 기초부를 나가는 스트림은 증류 컬럼에서 용매가 있는 데서 그 상대적 휘발성에 따라 종(species)이 분리되어 증발 스트림핑을 받게 된다. 용매가 있는 데에서, 경질 파라핀 종은 나프텐계 종, 특히 동일한 수의 탄소원자를 가진 방향족 종보다 더 높은 상대적 휘발성을 갖고, 따라서 경질 파라핀계 종의 대부분이 증발성 스트림핑 컬럼에서 오버헤드 스트림에 집중되게 할 수 있다. 상기 스트림은 용매 추출 컬럼에서 라피네이트 스트림과 함께하거나 또는 별도의 경질 탄화수소 스트림으로 수집될 수 있다. 이들의 비교적 낮은 휘발성으로 인하여, 대다수의 나프텐계 및 특정 방향족 종이 결합된 용매에 보유되며 이 컬럼의 기초부를 나가는 탄화수소 스트림을 용해하게 된다. 추출 유닛의 최종 탄화수소 처리 컬럼에서는 용매가 증류에 의해 용해된 탄화수소 종에서 분리된다. 이 단계에서는 비교적 높은 비등점을 갖는 용매가 컬럼으로부터 기초부 스트림으로 회수되는 반면, 주로 방향족 및 나프텐계 종을 포함한 용해된 탄화수소는 컬럼의 상부를 나오는 증기 스트림으로 회수된다. 이런 후자의 스트림은 흔히 추출로 명명된다.

[0078] 본 발명의 공정은 촉매 개질 또는 유체 촉매 분해와 같은, 다운스트림 정제 공정에서 촉매의 비활성을 방지하기 위해 특정 원유 유분에서 유황 제거를 요청하는 것이 좋다. 그런 수소화 탈황 공정은 "HDS 유닛" 또는 "수소화 처리기"에서 실행된다(상술한 Alfke (2007)를 참조). 일반적으로, 수소화 탈황 반응은 고정된 베드 반응기(fixed-bed reactor)에서 발생하며, 상승 온도는 200-425 °C, 바람직하게는 300-400 °C 이며, 상승 압력은 1-20 MPa 게이지, 바람직하게는 1-13 MPa 게이지이며, 촉매는 Ni, Mo, Co, W 및 Pt로 이루어진 그룹에서 선택되는 원소를 포함하며 알루미늄에 지지된 프로모터(promoter)를 갖거나 또는 갖지 않고 있으며, 상기 촉매는 황화물 형태이다.

[0079] 본 명세서에서 사용하는 용어 "가스 분리 유닛"은 원유 증류 유닛 및/또는 정제 유닛-파생된 가스(refinery unit-derived gases)에 의해 생산된 가스에 포함되는 서로 다른 화합물을 분리하는 정제 유닛에 관한 것이다. 가스 분리 유닛에 스트림을 분리하도록 분리될 수 있는 화합물은 에탄, 프로판, 부탄, 수소 및 주로 메탄을 함유한 연료 가스를 포함한다. 상기 가스를 분리하는 데 적당한 종래 방법이 사용될 수 있다. 따라서 가스는 복합 압력 스테이지에서 처리되며, CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>S 등의 산성 가스는 압력 스테이지 사이에서 제거될 수 있다. 다음과 같은 단계에서는 생산된 가스가 오직 수소 만이 기체상으로 남아 있는 곳으로 캐스케이드 냉동 시스템의 스테이지에 걸쳐 부분적으로 응축될 수 있다.

[0080] 올레핀으로 알칸을 변환하기 위한 공정은 "증기 분해" 또는 "열분해(pyrolysis)" 단계를 포함한다. 본 명세서에서 사용하는 용어 "증기 분해"는 포화된 탄화수소가 에틸렌 및 프로필렌과 같은 보다 작고, 종종 불포화된 탄화수소로 분해되는 석유화학 공정에 관한 것이다. 증기 분해에서, 에탄, 프로판 및 부탄과 같은 기체성 탄화수소 공급물, 또는 그 혼합물, (가스 분해) 또는 나프타 또는 가솔린(액체 분해) 같은 액체 탄화수소 공급물이 증기로 증류되어 짧게 산소 없이 로(furnace)에서 가열된다. 일반적으로 반응 온도는 750-900 °C이지만, 상기 반응은 매우 짧게, 일반적으로 50-1000 밀리초의 체류 시간에서 일어나게 허용된 것이다. 바람직하게는 비교적 낮은 처리 압력으로 175 kPa 게이지에 이르는 대기압이 선택될 수 있다. 바람직하게는 탄화수소 화합물 에탄, 프로판 및 부탄이 그에 따른 특별한 로에서 별도로 분해되어 최적의 조건에서의 분해(cracking)를 보장하게 된다. 분해 온도에 도달한 후, 이송 라인 열교환기에서의 반응 또는 쿼치(quench) 오일을 이용한 쿼칭 헤더 내측에서의 반응이 멈추게 가스는 신속하게 급냉각된다. 증기 분해는 코크(coke)의 느린 침적으로 반응기 벽에 탄소 형성을 초래한다. 탈 탄소동작(decoking)은 공정에서 로가 분리되게 하여 증기 또는 증기/공기 혼합물의 흐름이 로 코일을 통과한다. 이것은 하드 고체 탄소 층을 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환한다. 이 반응이 완료되면, 상기 로는 서비스 공정으로 돌아온다. 증기 분해에 의해 생산된 생산물은 공급물의 조성물, 탄화수소 대 증기 비, 분



해 온도 및 로 체류시간에 따른다. 에탄, 프로판, 부탄 또는 경질 나프타 등의 경질 탄화수소 공급물은 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔을 포함하는 경질 폴리머 등급 올레핀이 풍부한 생산물 스트림을 제공한다. 중질 탄화수소는 (전체 범위, 중질 나프타 및 가스오일 유분) 방향족 탄화수소도 풍부한 생성물을 제공한다.

[0081] 증기 분해에 의해 생산된 다른 탄화수소 화합물을 분리하기 위해서, 분해된 가스는 분별 유닛으로 처리된다. 그런 분별 유닛은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고, 소위 가솔린 분별기를 포함할 수 있으며, 여기서 중질 증류 ("카본 블랙 오일") 및 중간질 증류("분해된 증류")가 경질-증류 및 가스로부터 분리된다. 순차적인 선택적 퀀치 타워에서 ("열분해 가솔린") 증기 분해로 생성된 경질-증류의 대부분은 경질-증류를 응축함으로써 가스에서 분리될 수 있다. 순차적으로, 가스는 경질 증류의 잔사유가 압력 스테이지 사이의 가스에서 분리될 수 있는 복합 스테이지에서 처리될 수 있다. 또한 산성 가스(CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>S)는 압력 스테이지 사이에서 제거될 수 있다. 이어지는 단계에서는 열분해에 의해 생성되는 가스가 수소만이 기체 상태로 남아 있는 곳에서 캐스케이드 냉동 시스템의 스테이지에 걸쳐 부분적으로 응축될 수 있다. 다른 탄화수소 화합물은 단순한 증류에 의해 순차적으로 분리될 수 있으며, 에틸렌, 프로필렌 및 C<sub>4</sub> 올레핀은 증기 분해에 의해 생성된 가장 중요한 고 가치 화학물질이다. 증기 분해에 의해 생성된 메탄은 일반적으로 연료 가스로 사용되며, 수소는 수소화 분해 공정과 같은 수소를 소비하는 공정으로 분리되어 재순환시킬 수 있다. 바람직하게 증기 분해에 의해 생성된 아세틸렌은 선택적으로 에틸렌으로 수소화 된다. 분해된 가스에 포함된 알칸은 올레핀 합성을 위한 공정으로 재순환될 수 있다.

[0082] 명세서에서 사용하는 용어 "프로판 탈수소화 유닛"은 프로판 공급물 스트림이 프로필렌 및 수소를 포함하는 생산물로 변환되는 석유화학 공정 유닛에 관한 것이다. 따라서, 용어 "부탄 탈수소화 유닛"은 부탄 공급물 스트림을 C<sub>4</sub> 올레핀으로 변환하는 공정 유닛에 관한 것이다. 함께, 프로판 및 부탄 등의 낮은 알칸의 탈수소화를 위한 공정은 낮은 알칸 탈수소화 공정으로 설명된다. 낮은 알칸의 탈수소화를 위한 공정은 본 기술분야에서 잘 알려져 있고 산화적 탈수소화 공정 및 비산화적 탈수소화 공정을 포함한다. 산화적 탈수소화 공정에서는 처리 열이 공급물에서 낮은 알칸(들)의 부분적 산화에 의해 제공된다. 본 발명의 맥락에서 바람직한 비산화적 탈수소화 공정에서는 흡열적 탈수소화 반응을 위한 처리 열이 연료 가스 또는 증기의 연소에 의해 얻어지는 고온의 연도(flue) 가스와 같은 외부 열원에 의해 제공된다. 비산화적 탈수소화 공정에서, 공정 조건은 일반적으로 540-700 °C의 온도 및 25-500 kPa의 절대 압력을 포함한다. 예를 들어, 유옵 올레플렉스(UOP Oleflex) 공정은 이동 베드 반응기(moving bed reactor)에서 알루미늄에 지지된 백금 함유 촉매가 있는 데에서 프로판의 탈수소화가 프로필렌을 형성하고, (이소)부틸렌(또는 이들의 혼합물)을 형성하게 하며, 그 예를 기재한 미국특허 4,827,072호를 참조한다. 우데 스타(Uhde STAR) 공정은 아연-알루미나 스피넬 상에 지지된 촉진된 백금 촉매가 있는 데에서 프로판의 탈수소화가 프로필렌을 형성하게 하거나 또는 부탄의 탈수소화가 부틸렌을 형성하게 하며, 예를 들어 미국특허 4,926,005호를 참조한다. 우데 스타 공정은 최근 옥시 탈수소화의 원리를 적용하여 개선되었다. 반응기의 보조 단열 영역에서 중간 생성물의 수소 파트는 선택적으로 첨가된 산소와 변환되어 물을 형성한다. 이것은 열역학적 평형을 더 높은 변환으로 이동시키고 더 높은 수율도 달성한다. 또한 흡열적 탈수소화 반응에 필요한 외부 열은 부분적으로 발열적 수소 변환으로 공급된다. 램스 카토폴(Lummus Catofin) 공정은 주기적인 기반에서 동작하는 다수의 고정된 베드 반응기를 사용한다. 촉매는 18-20 중량-% 크롬을 함침시킨 황철 알루미늄이며, 그 예를 기재한 EP 0 192 059 A1 및 GB 2 162 082 A를 참조한다. 상기 램스 카토폴 공정은 강건하며 백금 촉매를 피독하는 불순물을 처리할 수 있다는 장점이 있다. 부탄 탈수소화 공정에 의해 생산된 생산물은 부탄 공급물의 성질과 사용된 부탄 탈수소화 공정에 따른다. 또한 상기 카토폴 공정은 부탄의 탈수소화가 부틸렌을 형성하게 하며, 그 예를 기재한 미국특허 7,622,623호를 참조한다.

[0083] 본 발명은 다음의 실시예를 통해 설명되며, 실시예는 발명의 보호 범위를 한정하는 것으로 해석되서는 안된다.

### 도면의 간단한 설명

[0084] 도 1은 탄화수소 원료에서 방향족 및 경질 올레핀을 생성하는 본 발명의 방법의 일 실시예를 나타낸다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0085] 실시예

[0086] 도 1은 본 발명의 공정 체계를 개략적으로 나타낸 도면이다. 원료(11)로서의 나프타가 용매 추출 유닛(2)에 보내지며, 방향족, 나프텐, 경질 파라핀, 및 용매를 포함하는 하부 스트림(15)과, 노말 및 이소 파라핀 및 용매를 포함하는 라피네이트(24)로 분리된다. 용매의 손실을 최소화하게, 기본적으로 용매를 포함하지 않는 라피네이트 스트림 및 약간의 용매를 함유한 물 스트림을 생성하는 물(도시되지 않음)로 라피네이트 스트림(24)을 세척하여

라피네이트(24)에서 분리시킬 수 있다. 다음, 후자의 스트림은 그 물을 증발시키기 위해 증류되며, 라피네이트 스트림(24)은 증기 분해 유닛(1)으로 보내진다. 이렇게 회수된 용매는 용매 리치 스트림(17)과 결합될 수 있다. 따라서, 스트림(24)은 임의의 용매를 회수하도록 정제될 수 있으며, 본질적으로 용매를 포함하지 않는 라피네이트 스트림을 생성하여서 증기 분해 유닛(1)으로 보내질 수 있다.

[0087] 하부 스트림(15)은 스트림과 컬럼(3)에 보내지며, 방향족 및 나프텐이 풍부한 용매 스트림(16)과 스트림 경질 파라핀을 포함하는 스트림(12)으로 분리된다. 스트림(12)은 용매 추출 유닛(2)으로 회귀하거나 또는 스트림(22)으로 증기 분해 유닛(1)에 보내질 수 있다. 스트림(7), 즉 노말 및 이소 파라핀을 함유하는 라피네이트(24)와 스트림(22)의 조합물이 증기 분해 유닛(1)에 보내진다.

[0088] 방향족 및 나프텐이 풍부한 용매 스트림(16)은 증류 컬럼(4)에 보내져, 방향족과 나프텐을 포함한 추출물(13)과 용매 리치 스트림(17)으로 분리되며, 상기 스트림(17)은 용매 추출 유닛(2)으로 회귀한다. 추출물(13)은 수소화 분해 유닛(5)에서 부가로 처리된다. 따라서, 스트림(18)은 수소화 분해되어, 분리기(6), 예를 들어 증류 컬럼(6)에 보내진다. 증류 컬럼(6)에서 상부 스트림(21)은 스트림(10)으로 증기 분해 유닛(1)에 보내진다. 또한 상부 스트림(21)을 탈수소화 유닛(25)에 보낼 수도 있다. 상부 스트림(21)은 LPG 중, 미사용된 수소, 메탄 및 수소 분해 유닛(5)에서 수소화 탈황 공정을 통해 이루어진 H<sub>2</sub>S의 혼합물을 포함할 수 있다. LPG 중은 수소, 메탄 및 H<sub>2</sub>S를 제거하기 위한 적절한 공정을 수행한 후, 증기 분해 유닛(1) 또는 탈수소화 유닛(25)에 보내질 수 있다. 이런 분리를 실행하기 위한 적절한 방법은 극저온을 이용한 증류 공정을 포함한다. 증류 컬럼(6)에서의 하부 스트림(14)을 사용하여 부가 공정들을 할 수 있다. 증기 분해 유닛(1)에서, 열분해 가솔린 함유 스트림(23)은 바람직하게 용매 추출 유닛(2)으로 보내진다. 다른 실시 예에서는 열분해 가솔린 함유 스트림(26)이 수소화 분해 유닛(5)에 보내진다.

[0089] 본 명세서에서 제공되는 실험 데이터는 아스펜 플러스(Aspen Plus)의 흐름 시트 모델링을 통해 구해졌다. 증기 분해의 운동(steam cracking kinetics)은 엄격하게 계산에 넣었다(증기 분해 생산물 슬레이트 계산을 위한 소프트웨어).

[0090] 적용된 증기 분해기 로(steam cracker furnace)의 조건:

[0091] 에탄 및 프로판 로: COT(코일 출구 온도) = 845 °C 및 증기-대-오일 비 = 0.37, C4-로 및 액체 로: 코일 출구 온도 = 820 °C 및 증기-대-오일 비 = 0.37 이다. 탈방향족화 유닛은 스플리터로 2스트림으로 만들어지며, 일 스트림은 모든 방향족 및 나프텐계의 성분을 함유하며, 나머지 일 스트림은 모든 노말 및 이소-파라핀계 성분을 함유한다.

[0092] 가솔린 수소화 분해를 위해 반응 체계가 실험 데이터를 기반으로 있게 사용되었다.

[0093] 원료로서, 나프타가 사용되었다(표 1 참조)

표 1

## 나프타의 특징

Naphtha		
n-Paraffins	wt-%	36.3
i-Paraffins	wt-%	27.4
Naphthenes	wt-%	24.1
Aromatics	wt-%	12.3
Density 60F	kg/L	0.728
IBP	°C	20
BP50	°C	120.0
FBP	°C	178

[0094]

[0095] n-파라핀, i-파라핀, 나프텐 및 방향족의 특정한 분포를 표 2에서 볼 수 있다.

표 2

C-#	N-paraffins	I-paraffins	Naphlenes	Aromatics	Sum
5	6.6	3.1	0.4	0.0	10.1
6	7.7	5.9	2.2	0.5	16.3
7	7.3	5.6	3.3	1.8	18
8	6.6	6.7	3.8	3.7	20.8
9	5.7	6.6	6.3	4.4	23
10	3.3	7.2	0.0	1.0	11.5
Sum	37.2	35.1	16.0	11.4	

[0096]

[0097] 본원의 명세서에 개시된 실시예는 나프타가 증기 분해기 유닛을 통해 처리되는 일 공정(경우 1)과 도 1에 따른 주어진 공정(경우 2)과의 사이를 구분한다. 경우 1은 비교 실시예이다. 경우 2는 본 발명에 따른 실시예이다.

[0098] 배터리 제품의 슬레이트(공급물의 중량%)는 표 3에서 볼 수 있다.

[0099] 표 3으로부터, 수소화 분해 유닛으로 나프타의 나프텐계 파트를 보내어 BTX (벤젠, 톨루엔, 크실렌)를 증가하게

할 수 있음을 알 수 있을 것이다. 본 발명자들은 수소화 분해 유닛은 방향족으로 나프테닉을 변환하는 것을 전제로 한다

[0100] 본 발명자들은 또한 나프텐 및 방향족이 증기 분해되는 것을 방지하여 중량 생산물(C9Resin 공급물, 분해된 증류 및 카본 블랙 오일)의 생산성은 8.5 % 에서 2.6 %로 감소된다는 사실도 발견했다.

[0101] 또한 메탄 생성물은, 나프텐계가 증기 분해되지 않지만, 수소화 분해 유닛으로 보내지기 때문에 감소할 것이다.

표 3

Feed: naphtha	CASE 1	CASE 2
BATTERY LIMIT PRODUCT SLATE	SC	DEARO + SC + GHC
H2	0.8	1.3
CH4	15.3	13.2
ETHYLENE	33.6	32.8
PROPYLENE	17.3	14.9
BUTADIENE	5.1	4.1
1-BUTENE	1.8	1.6
ISO-BUTENE	2.1	1.7
BENZENE	7.2	8.9
TX CUT	5.8	18.7
STYRENE	1.2	0.0
OTHER C7-C8	1.3	0.0
C9 RESIN FEED	2.2	0.4
CD	1.9	1.0
CBO	4.4	1.2
% HIGH VALUE CHEMICALS	75.3	80.5

[0102]

도면

도면1

