



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0098301
(43) 공개일자 2018년09월03일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 C07C 6/12 (2006.01) C07C 15/04 (2006.01)
 C07C 15/08 (2006.01) C07C 2/86 (2006.01)
 C07C 5/22 (2006.01) C07C 7/08 (2006.01)
 C07C 7/12 (2006.01) C10G 29/20 (2006.01)
 C10G 69/12 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 C07C 6/126 (2013.01)
 C07C 15/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2018-7020239
- (22) 출원일자(국제) 2016년12월01일
 심사청구일자 2018년07월13일
- (85) 번역문제출일자 2018년07월13일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2016/064306
- (87) 국제공개번호 WO 2017/105848
 국제공개일자 2017년06월22일
- (30) 우선권주장
 62/267,966 2015년12월16일 미국(US)

- (71) 출원인
 유오피 엘엘씨
 미국 60017 일리노이주 테스 플레이니스 이스트
 앨콘퀸 로드 25
- (72) 발명자
 크림스키 데이비드 에스
 미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스
 피.오.박스 5017 이스트 앨콘퀸 로드 유오피 엘엘
 씨 25
- (74) 대리인
 김진희, 김태홍

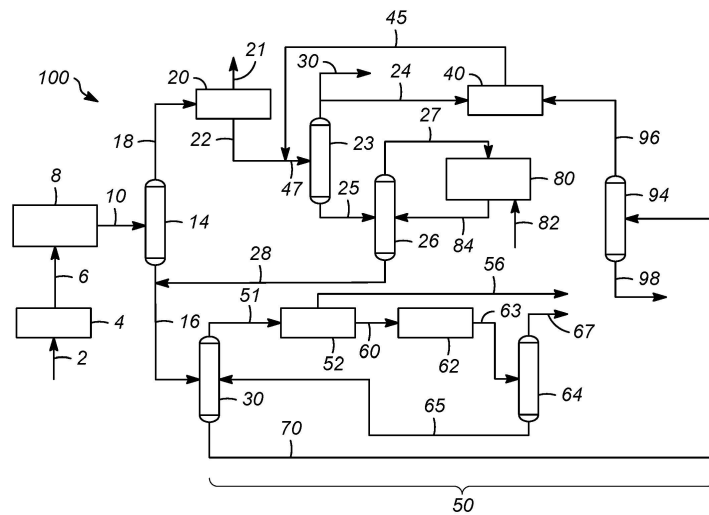
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 **아로마틱 콤플렉스에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치**

(57) 요약

본 발명은 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 개시내용은 톨루엔 메틸화 구역이 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스 내에 통합되어 있어 벤젠 부산물의 생성을 허용하지 않는 방법 및 장치에 관한 것이다. 이것은 아로마틱 콤플렉스에 톨루엔 메틸화 공정을 통합하고 벤젠을 아로마틱 콤플렉스의 트랜스알킬화 유닛으로 재순환시킴으로써 달성될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C07C 15/08 (2013.01)

C07C 2/864 (2013.01)

C07C 5/222 (2013.01)

C07C 7/08 (2013.01)

C07C 7/12 (2013.01)

C10G 29/205 (2013.01)

C10G 69/123 (2013.01)

C10G 2400/30 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

벤젠 부산물을 포함하지 않는 파라크실렌의 제조 방법으로서,

- a) 벤젠을 함유하는 더 경질의 방향족 스트림 및 C₉-C₁₀ 방향족 화합물을 함유하는 더 중질의 방향족 스트림을 트랜스알킬화 구역에 통과시키는 단계;
- b) 상기 더 경질의 방향족 스트림 및 더 중질의 방향족 스트림을 트랜스알킬화 구역에서 제1 촉매의 존재를 포함하는 트랜스알킬화 조건에 두어, 더 높은 농도의 톨루엔 내지 C₈ 방향족을 갖는 트랜스알킬화 생성물 스트림을 제공하는 단계;
- c) 상기 트랜스알킬화 생성물 스트림으로부터 벤젠을 포함하는 제1 비점 유분, 톨루엔을 포함하는 제2 비점 유분, C₈ 방향족을 포함하는 제3 비점 유분, 및 C₉₊ 방향족을 포함하는 제4 비점 유분을 분류에 의해 분리하는 단계;
- d) 트랜스알킬화 생성물 스트림으로부터 벤젠의 적어도 일부를 트랜스알킬화 구역으로 다시 재순환시키는 단계;
- e) 단계 c, g 및 i로부터의 제2 비점 유분의 적어도 일부 및 메탄올 스트림을 톨루엔 메틸화 조건 하에 운전되는 톨루엔 메틸화 구역에 통과시켜 톨루엔 메틸화 생성물 스트림을 생성하는 단계;
- f) 톨루엔 메틸화 생성물 스트림으로부터 단계 c에 기재한 동일한 유분을 분류에 의해 분리하는 단계;
- g) 단계 c, g 및 i의 C₈ 방향족을 포함하는 제3 비점 유분의 적어도 일부를 분리 구역에 두어, 파라크실렌 생성물을 선택적으로 제거하고 C₈ 방향족의 비평형 혼합물을 제공하는 단계;
- h) C₈ 방향족의 비평형 혼합물의 일부를 제2 촉매의 존재를 포함하는 크실렌 이성화 조건에 두어 이성화 생성물을 제공하는 단계;
- i) 단계 g로부터의 C₈ 방향족의 비평형 혼합물의 일부를 트랜스알킬화 구역에 통과시키는 단계; 및
- j) 이성화 생성물 스트림으로부터 단계 c에 기재한 동일한 유분을 분류에 의해 분리하는 단계를 포함하는, 벤젠 부산물을 포함하지 않는 파라크실렌의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 트랜스알킬화 조건은 320°C 내지 440°C의 온도를 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 촉매는 트랜스알킬화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분, 탈알킬화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분 및 수소첨가에 적합한 하나 이상의 금속 성분을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 톨루엔 메틸화 생성물 스트림은 전체 크실렌에 대한 파라크실렌의 비가 0.2 이상, 또는 바람직하게는 0.5 이상, 또는 더 바람직하게는 0.8~0.95인 것인 제조 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 이성화 조건은 240°C 내지 440°C의 온도를 포함하는 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2 촉매는 크실렌 이성화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분, 에틸벤젠 전환에 적합한 하

나 이상의 제올라이트 성분, 및 수소첨가에 적합한 하나 이상의 금속 성분을 포함하는 것인 제조 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 이성화 공정은 증기상으로 실시되는 것인 제조 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 이성화 공정은 탈알킬화에 의해 에틸벤젠을 전환하여 벤젠을 생성하는 것인 제조 방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 이성화 공정은 이성화에 의해 에틸벤젠을 전환하여 크실렌을 생성하는 것인 제조 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 이성화 공정은 액상으로 실시되는 것인 제조 방법.

발명의 설명

기술분야

- [0001] 우선권 진술
- [0002] 본 출원은 그 전문이 참고로 본원에 포함되어 있는 2015년 12월 16일 출원된 미국 출원 62/267,966호를 우선권으로 주장한다.
- [0003] 분야
- [0004] 본 발명은 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 개시내용은, 벤젠 부산물이 생성되지 않는 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스 내에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치에 관한 것이다.

배경기술

- [0005] 크실렌 이성체는 많은 중요한 공업용 화학물질의 공급원료로서 석유로부터 대부분으로 제조된다. 크실렌 이성체 중 가장 중요한 것은, 기본 수요가 많아 고도 성장을 계속하고 있는 폴리에스테르용 기본 공급원료인 파라-크실렌이다. 오르토-크실렌은 프탈산 무수물의 생성에 이용되고, 고부피의 그러나 비교적 성숙한 시장을 제공한다. 메타-크실렌은 덜 하기는 하지만 가소제, 아조 염료 및 목재 보존제와 같은 제품을 위해 증가하는 부피로 이용된다. 에틸벤젠은 일반적으로 크실렌 혼합물에 존재하며 이따금 스티렌 제조를 위해 회수되지만, 통상적으로는 C₈ 방향족의 덜 바람직한 성분으로서 간주된다.
- [0006] 방향족 탄화수소 중에서, 공업용 화학물질의 공급원료로서 크실렌의 종합적인 중요성은 벤젠의 중요성에 필적한다. 크실렌 및 벤젠은 석유로부터 나프타 개질에 의해 생성되지만 수요에 부합하는 충분한 부피가 아니므로 크실렌 및 벤젠의 수율을 증가시키기 위하여 다른 탄화수소의 전환이 필요하다. 흔히 톨루엔을 탈알킬화하여 벤젠을 생성하거나 또는 선택적으로 불균화하여 벤젠 및 C₈ 방향족을 생성하고 이로부터 개별적인 크실렌 이성체를 회수한다.
- [0007] 아로마틱 콤플렉스 흐름도는 문헌(HANDBOOK OF PETROLEUM REFINING PROCESSES, 2판, 1997, McGraw-Hill)에 Meyers에 의해 개시되었고 본원에 참고로 포함된다.
- [0008] 종래의 아로마틱 콤플렉스는 톨루엔을 트랜스알킬화 구역으로 이송하여 A₉₊ 성분에 의한 톨루엔의 트랜스알킬화를 통해 바람직한 크실렌 이성체를 생성한다. A₉₊ 성분은 개질유 탐저물 및 트랜스알킬화 유출물 둘다에 존재한다.
- [0009] 파라크실렌은 가장 흔하게는 페닐에 대한 메틸의 비가 2 미만인 공급원료로부터 생성된다. 결과적으로, 파라크실렌 생성은 공급물 중의 이용가능한 메틸기에 의해 제한된다. 또한, 파라크실렌 생성은 또한 일반적으로 부산물로서 벤젠을 생성한다. 파라크실렌이 벤젠 및 아로마틱 콤플렉스에서 생성되는 다른 부산물보다 더 귀중하기 때문에, 소정량의 공급물로부터 파라크실렌 생성을 최대화하는 것이 요망된다. 파라크실렌 제조업자가 파라크실

렌 생성 또는 부산물로서의 벤젠의 생성을 회피하고 싶은 경우도 있다. 그러나, 파라크실렌 제조업자가 조절에 의해 파라크실렌 생성 또는 부산물로서의 벤젠의 생성을 제한하고 싶은 경우도 있다.

발명의 내용

- [0010] 요약
- [0011] 본 발명 대상은 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치에 관한 것이다. 더 구체적으로, 본 개시내용은, 벤젠 부산물이 생성되지 않는, 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스 내에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치에 관한 것이다. 아로마틱 콤플렉스 내에 톨루엔 메틸화 공정을 통합하는 것은 몇가지 이점을 가진다. 첫째, 통합 공정은 소정량의 개질유로부터 생성될 수 있는 파라크실렌의 양을 증가시킬 수 있다. 통합 공정은 또한 정해진 양의 파라크실렌을 생성하기 위해 요구되는 개질유의 양을 감소시킬 수 있다. 둘째, 통합 공정은 아로마틱 콤플렉스로부터 부산물로서의 벤젠의 생성을 회피할 수 있다. 이들 두가지 이점은 톨루엔 메틸화 공정을 아로마틱 콤플렉스에 통합하고 벤젠을 아로마틱 콤플렉스의 트랜스알킬화 유닛으로 재순환시킴으로써 달성될 수 있다.
- [0012] 본 발명의 제1 실시양태는, 벤젠을 함유하는 더 경질의 방향족 스트림 및 C₉-C₁₀ 방향족 화합물을 함유하는 더 중질의 방향족 스트림을 트랜스알킬화 구역에 통과시키는 단계; 상기 더 경질의 방향족 스트림 및 더 중질의 방향족 스트림을 트랜스알킬화 구역에서 제1 촉매의 존재를 포함하는 트랜스알킬화 조건에 두어, 더 높은 농도의 톨루엔 내지 C₈ 방향족을 갖는 트랜스알킬화 생성물 스트림을 제공하는 단계; 상기 트랜스알킬화 생성물 스트림으로부터 벤젠을 포함하는 제1 비점 유분, 톨루엔을 포함하는 제2 비점 유분, C₈ 방향족을 포함하는 제3 비점 유분, 및 C₉₊ 방향족을 포함하는 제4 비점 유분을 분류에 의해 분리하는 단계; 트랜스알킬화 생성물 스트림으로부터 벤젠의 적어도 일부를 트랜스알킬화 구역으로 다시 재순환시키는 단계; 단계 c, g 및 i로부터의 제2 비점 유분의 적어도 일부 및 메탄올 스트림을 톨루엔 메틸화 조건 하에 운전되는 톨루엔 메틸화 구역에 통과시켜 톨루엔 메틸화 생성물 스트림을 생성하는 단계; 톨루엔 메틸화 생성물 스트림으로부터 단계 c에 개시된 동일한 유분을 분류에 의해 분리하는 단계; 단계 c, g 및 i의 C₈ 방향족을 포함하는 제3 비점 유분의 적어도 일부를 분리 구역에 두어, 파라크실렌 생성물을 선택적으로 제거하고 C₈ 방향족의 비평형 혼합물을 제공하는 단계; 단계 g로부터의 C₈ 방향족의 비평형 혼합물을 트랜스알킬화 구역에 통과시키는 단계를 포함하는, 벤젠 부산물을 포함하지 않는 파라크실렌의 제조 방법이다. 본 발명의 일 실시양태는 이 단락의 제1 실시양태를 통해 이 단락의 선행 실시양태들 중 하나, 어느 것 또는 모두이며, 여기서 트랜스알킬화 조건은 320°C 내지 440°C의 온도를 포함한다. 본 발명의 일 실시양태는 이 단락의 제1 실시양태를 통해 이 단락의 선행 실시양태들 중 하나, 어느 것 또는 모두이며, 여기서 제1 촉매는 트랜스알킬화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분, 탈알킬화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분 및 수소첨가에 적합한 하나 이상의 금속 성분을 포함한다. 본 발명의 일 실시양태는 이 단락의 제1 실시양태를 통해 이 단락의 선행 실시양태들 중 하나, 어느 것 또는 모두이며, 여기서 톨루엔 메틸화 생성물 스트림은 전체 크실렌에 대한 파라크실렌의 비가 0.2 이상, 또는 바람직하게는 0.5 이상, 또는 더 바람직하게는 0.8~0.95이다. 벤젠 부산물이 생성되지 않는 파라크실렌의 제조를 위한 아로마틱 콤플렉스 내에서의 톨루엔 메틸화 방법 및 장치를 개시하는 대체 실시양태들은 상세한 설명에서 상세히 논의될 것이다.
- [0013] 실시예의 추가의 목적, 이점 및 신규한 특징은 부분적으로는 후술하는 설명에 개시되고 부분적으로는 이하의 설명 및 첨부 도면을 검토하면 당업자에게 명백해질 것이며 또는 실시예의 제조 또는 운전에 의해 습득될 수 있다. 개념의 목적 및 이점은 첨부된 청구범위에 구체적으로 지시된 방법, 도구 및 조합에 의해 실현되고 달성될 수 있다.
- [0014] 정의
- [0015] 본원에서 사용될 때, 용어 "스트림", "공급물", "생성물", "부분" 또는 "일부"는 직쇄형, 분기형 또는 환형 알칸, 알켄, 알카디엔 및 알킨과 같은 여러가지 탄화수소 분자 및 임의로 기체, 예컨대 수소와 같은 다른 물질, 또는 중금속 및 황 및 질소 화합물과 같은 불순물을 포함할 수 있다. 상기 각각은 또한 방향족 및 비방향족 탄화수소를 포함할 수 있다.
- [0016] 탄화수소 분자는 C₁, C₂, C₃, C_n으로 약칭될 수 있으며, 여기서 "n"은 하나 이상의 탄화수소 분자 중의 탄소 원자의 수이고 또는 상기 약어는 예컨대 비방향족 또는 화합물에 대한 약어로서 사용될 수 있다. 유사하게, 방향족 화합물은 A₆, A₇, A₈, A_n으로 약칭될 수 있고, 여기서 "n"은 하나 이상의 방향족 분자 중의 탄소 원자의 수이

다. 또한, 약기된 하나 이상의 탄화수소를 포함하는 예컨대 C_{3+} 또는 C_{3-} 과 같이 위첨자 "+" 또는 "-"가 약기된 하나 이상의 탄화수소 표기와 함께 사용될 수 있다. 예로서, 약어 " C_{3+} "는 3 이상의 탄소 원자의 하나 이상의 탄화수소 분자를 의미한다.

- [0017] 본원에서 사용될 때, 용어 "구역" 또는 "유닛"은 하나 이상의 장비 아이템 및/또는 하나 이상의 하위-구역을 포함하는 영역을 의미할 수 있다. 장비 아이템은 하나 이상의 반응기 또는 반응기 용기, 분리 용기, 증류탑, 히터, 교환기, 파이프, 펌프, 컴프레서, 및 컨트롤러를 포함할 수 있으나 이에 한정되지 않는다. 추가로, 반응기, 건조기 또는 용기와 같은 장비 아이템은 하나 이상의 구역 또는 하위-구역을 포함할 수 있다.
- [0018] 본원에서 사용될 때, 용어 "풍부"는 스트림 중에 화합물 또는 화합물류의 적어도 일반적으로 50 몰%, 바람직하게는 70 몰%의 양을 의미한다.
- [0019] 서술되는 바와 같이, 도면에서 공정 흐름 라인은, 예컨대, 라인, 파이프, 공급물, 가스, 생성물, 배출물, 부, 부분, 또는 스트림으로서 대체가능하게 일컬어질 수 있다.
- [0020] 용어 "공급"은 중간 용기를 통과하지 않고 도관 또는 용기로부터 대상으로 직접 공급물이 전달됨을 의미한다.
- [0021] 용어 "통과"는 "공급"을 포함하고 물질이 도관 또는 용기로부터 대상으로 전달됨을 의미한다.
- [0022] 본원에서 사용될 때, 용어 "킬로파스칼"은 "kPa"로 약기될 수 있고 용어 "메가파스칼"은 "MPa"로 약기될 수 있으며, 본원에 개시된 모든 압력은 절대이다.

도면의 간단한 설명

- [0023] 도 1은 톨루엔 메틸화 구역이 통합되어 있는 아로마틱 콤플렉스를 도시한 것이다.
 도 2는 톨루엔 메틸화 구역이 통합되어 있는 아로마틱 콤플렉스의 다른 실시양태를 도시한 것이다.
 도 3은 톨루엔 메틸화 구역이 통합되어 있는 아로마틱 콤플렉스의 또 다른 실시양태를 도시한 것이다.
 도 4는 톨루엔 메틸화 구역이 통합되어 있는 아로마틱 콤플렉스의 다른 실시양태를 도시한 것이다.
- 몇몇 도면을 통해 상응하는 도면 부호는 상응하는 부품을 지시한다. 당업자라면 도면의 요소들은 간단하고 간결하게 도시된 것이고 반드시 실제 척도로 도시된 것이 아님을 이해할 것이다. 예컨대, 본 개시내용의 여러 실시양태들의 이해 증진을 돕기 위하여 도면에서 일부 요소들의 치수는 다른 요소들에 비해 과장되어 있을 수 있다. 또한, 상업적으로 실행가능한 실시양태에 유용하거나 필요한 통상적이고 잘 알려진 요소들은 본 개시내용의 여러 실시양태들의 도시가 덜 방해되도록 흔히 도시되지 않는다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0024] 상세한 설명
- [0025] 이하의 설명은 제한적인 의미로 해석되어서는 안되며 예시적인 양태의 일반적인 원리를 개시할 목적으로만 이루어지는 것이다. 본 개시내용의 범위는 청구범위를 참조하여 결정되어야 한다.
- [0026] 본 공정으로의 공급물 스트림은 일반적으로 일반식 $C_6H_{(6-n)}R_n$ (여기서, n은 0~5의 정수이고 각각의 R은 CH_3 , C_2H_5 , C_3H_7 , 또는 C_4H_9 일 수 있음)의 알킬방향족 탄화수소를 임의의 조합으로 포함한다. 본 개시내용의 공정으로의 방향족-풍부 공급물 스트림은 제한 없이 접촉 개질, 나프타, 증류물 또는 경질 올레핀 및 더 중질의 방향족-풍부 부산물(흔히 "파이가스"라 불리는 가솔린 범위 물질)을 생성하는 다른 탄화수소의 증기 열분해, 및 가솔린 범위의 생성물을 생성하는 증류물 및 중질 오일의 접촉 또는 열 분해를 포함하는 다양한 공급원으로부터 유도될 수 있다. 열분해 또는 다른 분해 조작으로부터의 생성물은, 일반적으로, 황, 올레핀 및 생성물 품질에 영향을 주고/주거나 이용되는 촉매 또는 흡착제를 손상시키는 다른 화합물을 제거하기 위해 콤플렉스로 공급되기 전에 공업적으로 널리 공지된 공정에 따라 열처리될 것이다. 접촉 분해로부터의 경질 순환유는 또한 유익하게는 공지된 기술에 따라 수소처리 및/또는 수소화분해되어 가솔린 범위의 생성물을 생성할 수 있고; 방향족-풍부 공급물 스트림을 수득하기 위하여 수소처리는 바람직하게는 또한 접촉 개질을 포함한다. 도 1은 하나 이상의 크실렌 이성체의 생성을 위한 공지된 기술의 예시적인 방향족-처리 콤플렉스의 간략화된 흐름도이다. 콤플렉스는, 예컨대, 개질 구역(6)에서의 접촉 개질로부터 유도된 방향족-풍부 공급물을 처리할 수 있다. 개질 구역은 일반적으로 도관(2)을 통해 공급물을 받는 개질 유닛(4)을 포함한다. 개질 유닛은 일반적으로 개질 촉매를

포함한다. 통상적으로 이러한 스트림은 또한 올레핀 화합물 및 경질분, 예컨대, 부탄 및 더 경질의 탄화수소 및 바람직하게는 펜탄을 제거하기 위하여 처리되지만; 이러한 제거는 넓은 양태의 본 개시내용의 실시예 필수적이지 않으므로 나타내지 않는다. 방향족-함유 공급물 스트림은 벤젠, 톨루엔 및 C₈ 방향족을 함유하고, 일반적으로 나프텐을 포함하는 더 고급의 방향족 및 지방족 탄화수소를 함유한다.

[0027] 이제 도 1을 참조하여, 아로마틱 콤플렉스가 통합된 톨루엔 메틸화 구역(4)을 포함하는 일 양태에 따른 공정 및 아로마틱 콤플렉스를 도시하고 설명한다. 도 1은 하나 이상의 크실렌 이성체의 생성을 위한 톨루엔 메틸화 유닛이 통합된 공정 기술의 예시적인 방향족-처리 콤플렉스의 간략화된 흐름도이다. 이 콤플렉스는, 예컨대, 개질 구역에서의 접촉 개질로부터 유도된 방향족-풍부 공급물을 처리할 수 있다. 개질 구역은 일반적으로 공급물을 받는 개질 유닛을 포함한다. 개질 유닛은 일반적으로 개질 촉매를 포함한다. 통상적으로 이러한 스트림은 또한 올레핀 화합물 및 경질유, 예컨대, 부탄 및 더 경질의 탄화수소 및 바람직하게는 펜탄을 제거하기 위하여 처리되나; 이러한 제거는 본 개시내용의 넓은 양태의 실시예 필수적이지 않으므로 나타내지 않는다. 방향족-함유 공급물 스트림은 벤젠, 톨루엔 및 C₈ 방향족을 함유하며, 일반적으로 나프텐을 포함하는 더 고급의 방향족 및 지방족 탄화수소를 함유한다.

[0028] 아로마틱 콤플렉스에서의 파라크실렌의 제조를 위한 방법 및 장치의 일 실시양태를, 도 1에 도시된 바와 같은 실시양태에 따른 톨루엔 메틸화 스킴이 통합되어 있는 아로마틱 콤플렉스를 도시한 공정 및 장치(100)를 참조하여 설명한다. 이 공정 및 장치(100)는 수소처리 구역(4), 나프타 스플리터(14), 개질 구역(8), 개질유 스플리터(14), 방향족 추출 유닛(20), 벤젠 컬럼(23), 톨루엔 컬럼(26), 트랜스알킬화 구역(40), 톨루엔 메틸화 유닛(80), 크실렌 분류 컬럼(30), 중질 방향족 컬럼(94), 파라-크실렌 컬럼(52), 이성화 컬럼(62), 및 이성화 탈헵탄화기 컬럼(64)을 포함한다.

[0029] 도 1에 도시된 바와 같은 예시적 실시양태에 따르면, 라인(2)의 탄화수소 공급물 스트림은 수소처리 구역(4)으로 이송될 수 있다. 논한 바와 같이 본 실시양태에 따르면, 라인(2)의 탄화수소 공급물 스트림은 나프타 스트림이므로 라인(2)의 나프타 스트림이라 바꿔 부를 수 있다. 라인(2)의 나프타 스트림이 수소처리 구역(4)에 제공되어 라인(6)의 수소처리된 나프타 스트림을 생성할 수 있다. 본원에서 사용될 때, 용어 "나프타"는, 모두 석유 공업에 이용되는 ASTM D2887과 같은 임의의 표준 기체 크로마토그래피 모의 증류법에 의해 측정되는 바와 같은 10°C 내지 200°C 상압 평형 비점(AEBP) 범위에서 비등하는 탄화수소 물질을 의미한다. 탄화수소 물질은 더 오염될 수 있고 일반적으로 정유공정에서 발견되는 것보다 더 많은 양의 방향족 화합물을 함유할 수 있다. 나프타에서 유도되는 전형적인 석유는 노말 파라핀, 분기형 파라핀, 올레핀, 나프텐, 벤젠 및 알킬 방향족을 포함하는 매우 다양한 상이한 탄화수소 유형들을 함유한다. 본 실시양태는 나프타 공급물 스트림에 의해 예시되지만, 본 방법은 나프타 공급물 스트림에 한정되지 않고, 나프타 공급물 스트림과 겹치는 조성을 갖는 임의의 공급물 스트림을 포함할 수 있다.

[0030] 도 1을 참조하면, 수소처리 구역(4)은 라인(2)의 나프타 스트림으로부터 황 및 질소를 제거하기 위한 하나 이상의 수소처리 반응기를 포함할 수 있다. 올레핀의 수소첨가 및 머캅탄 및 다른 황 화합물의 수소화탈황을 포함하는 다수의 반응이 수소처리 구역(4)에서 실시되며; 이 둘다(올레핀 및 황 화합물)는 나프타 유분에 존재한다. 존재할 수 있는 황 화합물의 예는 황화디메틸, 티오펜, 벤조티오펜 등을 포함한다. 또한, 수소처리 구역(4)에서의 반응은 금속 및 질소와 같은 헤테로원자의 제거를 포함한다. 당업자에게 공지된 종래의 수소처리 반응 조건이 수소처리 구역(4)에 이용된다.

[0031] 수소처리 구역(4)으로부터 배출된 라인(6)의 수소처리된 나프타 스트림은 접촉 개질 유닛의 개질 구역(8)으로 이송되어 라인(10)에서 개질유 스트림을 제공할 수 있다. 일 양태에서, 라인(6)의 수소처리된 나프타 스트림은 접촉 개질 유닛(8)으로 이송되어 라인(10)에서 개질유 스트림을 제공할 수 있다. 개질 조건은 300°C 내지 500°C의 온도, 및 0 kPa(g) 내지 3500 kPa(g)의 압력을 포함한다. 개질 촉매는 일반적으로 담체 상의 금속을 포함한다. 이 촉매는 일반적으로 내화성 담체 상의 금속 수소첨가-탈수소화 촉매를 포함하는 이중 작용 촉매이다. 담체는 1:99 내지 99:1의 중량비를 갖는 무기 산화물 또는 분자체 및 결합제와 같은 다공성 물질을 포함할 수 있다. 여러 실시양태에 따르면, 개질 촉매는 백금, 팔라듐, 로듐, 루테튬, 오스뮴 및 이리듐 중 하나 이상을 포함하는 귀금속을 포함한다. 개질 촉매는 알루미늄, 염화 알루미늄, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아, 크로미아, 산화아연, 토리아, 보리아, 실리카-알루미늄, 실리카-마그네시아, 크로미아-알루미늄, 알루미늄-보리아, 실리카-지르코니아 및 제올라이트 중 하나 이상을 포함하는 내화성 무기 산화물 담체 상에 지지될 수 있다.

[0032] 개질유 공급물 스트림은 도관(10)을 통해 개질유 스플리터(14)로 이송되고 증류되어, 도관(16)에서 탑저 출구를

통해 탑저 스트림으로서 배출되는 C_8 및 더 중질의 방향족을 포함하는 스트림이, 도관(18)을 통해 오버헤드로 회수되는 톨루엔 및 더 경질의 탄화수소로부터 분리된다. 톨루엔 및 더 경질의 탄화수소는 추출 증류 공정 유닛(20)으로 이송되며, 이 유닛은 도관(21)의 대체로 지방족인 라피네이트를 도관(22)의 벤젠-톨루엔 방향족 스트림으로부터 분리한다. 도관(22)의 방향족 스트림은, 벤젠 컬럼(23)으로 유입되는 도관(45)의 스트리핑된 트랜스알킬화 생성물과 함께, 도관(24)의 벤젠 스트림 및 톨루엔 컬럼(26)으로 이송되는 도관(25)의 톨루엔-및-더 중질의 방향족 스트림으로 분리된다. 도관(30)의 벤젠 스트림은 생성물 스트림이다. 도관(24)의 벤젠 스트림은 벤젠 컬럼(23)으로부터 트랜스알킬화 유닛(40)으로 이송된다. 일 실시양태에서, 트랜스알킬화 조건은 $320^{\circ}C$ 내지 $440^{\circ}C$ 의 온도를 포함할 수 있다. 트랜스알킬화 구역은 제1 촉매를 함유할 수 있다. 일 실시양태에서, 제1 촉매는 트랜스알킬화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분, 탈알킬화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분 및 수소첨가에 적합한 하나 이상의 금속 성분을 포함한다. 톨루엔은 도관(27)에서 톨루엔 컬럼(26)으로부터 오버헤드로 회수되고, 이하 논의되고 도시되는 바와 같이 도관(82)의 메탄올 스트림과 함께 톨루엔 메틸화 유닛(80)으로 부분적으로 또는 전체적으로 이송될 수 있다.

[0033] 도관(82)의 메탄올 스트림 및 도관(27)의 톨루엔은 톨루엔 메틸화 유닛(80)으로 이송되고 도관(84)에서 탄화수소 스트림을 생성한다. 도관(84)의 탄화수소 스트림은 다시 톨루엔 컬럼(26)으로 이송된다. 일 실시양태에서, 톨루엔 메틸화 생성물 스트림은 전체 크실렌에 대한 파라크실렌의 비가 0.2 이상, 또는 바람직하게는 0.5 이상, 또는 더 바람직하게는 0.8~0.95이다.

[0034] 톨루엔 컬럼(26)은 도관(28)에서 생성물 스트림을 생성하고 이것은 파라-크실렌, 메타-크실렌, 오르토-크실렌 및 에틸벤젠을 함유하고 도관(16)을 통과하여 파라-크실렌 분리 구역(50)으로 간다. 분리 공정은 바람직하게는 탈착제를 이용하는 흡착을 통해 운전되어, 파라-크실렌 및 탈착제의 혼합물을 도관(51)을 통해 추출 컬럼(52)에 제공하고, 상기 컬럼은 파라-크실렌을 회수된 탈착제로부터 분리하며; 파라-크실렌이 피니싱 컬럼에서 정제되어, 파라-크실렌 생성물을 도관(56)을 통해 수득할 수 있다.

[0035] 크실렌 이성체 및 에틸벤젠의 비평형 혼합물을 포함하는 라피네이트는 도관(60)을 통해 이성화 반응기(62)로 이송된다. 라피네이트는 이성화 촉매를 함유하는 반응기(62)에서 이성화되어 C_8 -방향족 이성체의 평형 농도에 근접하는 생성물을 제공한다. 일 실시양태에서, 이성화 조건은 $240^{\circ}C$ 내지 $440^{\circ}C$ 의 온도를 포함한다. 또한, 이성화 구역은 제2 촉매를 포함한다. 일 실시양태에서, 제2 촉매는 크실렌 이성화에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분, 에틸벤젠 전환에 적합한 하나 이상의 제올라이트 성분, 및 수소첨가에 적합한 하나 이상의 금속 성분을 포함한다. 일 실시양태에서, 이성화 공정은 증기상으로 실시된다. 또 다른 실시양태에서, 이성화 공정은 액상으로 실시된다. 일 실시양태에서, 이성화 공정은 탈알킬화에 의해 에틸벤젠을 전환시켜 벤젠을 생성한다. 다른 실시양태에서, 이성화 공정은 이성화에 의해 에틸벤젠을 전환시켜 크실렌을 생성한다.

[0036] 생성물은 도관(63)을 통과하여 탈헵탄화기(64)로 가며, 이 탈헵탄화기는 C_7 및 더 경질의 탄화수소를 도관(65)을 통해 크실렌 컬럼(30)으로 가는 탑저물과 함께 제거하여 C_9 및 더 중질의 물질을 이성화된 C_8 -방향족으로부터 분리한다. 탈헵탄화기(64)로부터의 오버헤드 액은 스플리터로 이송되고, 이 스플리터는, 도관(67)의 경질 물질 오버헤드를, 벤젠 및 톨루엔의 회수를 위한 추출 증류 유닛으로 이송되는 C_6 및 C_7 물질로부터 제거한다.

[0037] 라인(70)의 크실렌 컬럼 탑저 스트림은 중질 방향족 컬럼(194)으로 이송되어, C_{11+} 알킬방향족 탄화수소를 포함하는 중질 방향족이, 라인(96)에서 중질 방향족 컬럼 오버헤드 스트림으로서 회수되는 C_9 및 C_{10} 알킬방향족으로부터 분리될 수 있다. C_{11+} 알킬방향족 탄화수소는 라인(98)에서 탑저 스트림으로서 중질 방향족 컬럼(94)으로부터 배출될 수 있다. C_9 및 C_{10} 알킬방향족이 풍부한 라인(96)의 중질 방향족 컬럼 오버헤드 스트림은 라인(24)의 벤젠이 풍부한 스트림과 배합되어 라인(24)에서 트랜스알킬화 공급물 스트림을 제공할 수 있고 이것은 이후 트랜스알킬화 구역(40)으로 제공되어 상기 개시한 바와 같은 추가의 크실렌 및 벤젠을 생성할 수 있다.

[0038] 당업자가 인식하는 바와 같이, 이 스킴의 많은 가능한 변형이 공지된 분야에 존재한다. 예컨대, 전체 C_6 - C_8 개질 유 또는 벤젠-함유 부분만이 추출을 거칠 수 있다. 파라-크실렌은 흡착보다는 결정화에 의해 C_8 -방향족 혼합물로부터 회수될 수 있다. 분리 구역은 또한 모의 이동상 흡착 유닛을 함유할 수 있다. 일 실시예에서, 모의 이동상 흡착 유닛은 톨루엔 또는 벤젠과 같이 크실렌보다 비점이 더 낮은 탈착제를 사용한다. 또 다른 실시양태에서, 모의 이동상 흡착 유닛은 파라디에틸벤젠, 파라디이소프로필벤젠, 테트라린, 또는 파라에틸톨루엔과 같이 크실렌보다 비점이 더 높은 탈착제를 사용한다. 메타-크실렌 및 파라-크실렌은 흡착에 의해 C_8 -방향족 혼합물로부터

회수될 수 있고, 오르토-크실렌은 분류에 의해 회수될 수 있다. 별법으로, C₉ 및 더 중질의 스트림 또는 중질 방향족 스트림을, 극성 용매에 의한 용매 추출 또는 용매 증류 또는 증기 또는 다른 매질에 의한 스트리핑을 이용해서 처리하여, 트랜스알킬화로의 C₉₊ 재순환으로부터의 잔류 스트림으로서 고응축 방향족을 분리한다. 일부 경우, 전체 중질 방향족 스트림을 트랜스알킬화 유닛에서 직접 처리할 수 있다. 본 개시내용은 방향족-처리 스킴의 이들 변형 및 다른 변형들에서 유용한데, 그 양태들이 본원에 참고로 포함된 US 6,740,788호에 개시되어 있다.

[0039] 이제 도 2를 참조하여, 톨루엔 메틸화 스킴이 통합된 대안을 제공하는 공정 및 장치(200)를 참조하여 아로마틱 콤플렉스의 다른 실시양태를 설명한다. 도 2의 요소들 중 다수는 도 1에서와 같은 구성을 가지며 동일한 참조 번호를 포함하고 유사한 조작 조건을 가진다. 도 1의 요소들에 상응하지만 상이한 구성을 갖는 도 2의 요소들은 도 1에서와 같은 참조 번호를 갖지만 프라임 기호(')로 표시된다. 또한, 여러가지 스트림의 온도, 압력 및 조성은, 달리 명시되지 않는 한, 도 1의 상응하는 스트림들과 유사하다. 도 2의 장치 및 공정은 언급되는 이하의 차이점들을 제외하고는 도 1과 동일하다. 도 2에 도시된 바와 같은 예시적 실시양태에 따르면, 라인(60')의 크실렌 이성체 및 에틸벤젠의 비평형 혼합물을 포함하는 파라크실렌 라피네이트는 파라크실렌 컬럼(52)을 나와서 도관(96)의 중질 방향족 컬럼(94)으로 향하여 트랜스알킬화 유닛(40) 안으로 향해 간다. 도 2에 도시된 바와 같이, 이성화 구역 또는 탈헵탄화기(64)가 존재하지 않는다. 이 구성의 이점은 일부 장비의 제거(자본 비용 저감) 및 운전 비용 저감(에너지/유틸리티 소모)을 포함한다. 이 방법은 소정량의 개질유로부터 생성될 수 있는 파라크실렌의 양을 증가시킬 수 있다. 이 방법은 또한 고정량의 파라크실렌을 생성하는 데 요구되는 개질유의 양을 감소시킬 수 있다. 또한, 이 방법은 아로마틱 콤플렉스로부터 부산물로서 벤젠의 생성을 회피할 수 있다.

[0040] 이제 도 3을 참조하면, 톨루엔 메틸화 스킴이 통합된 대안을 제공하는 공정 및 장치(300)를 참조하여 아로마틱 콤플렉스의 다른 실시양태를 설명한다. 도 3의 요소들 중 다수는 도 1에서와 같은 구성을 가지며 동일한 각각의 참조 번호를 포함하고 유사한 조작 조건을 가진다. 도 1의 요소들에 상응하지만 상이한 구성을 갖는 도 3의 요소들은 도 1에서와 같은 참조 번호를 갖지만 프라임 기호(')로 표시된다. 또한, 여러가지 스트림의 온도, 압력 및 조성은, 달리 명시되지 않는 한, 도 1의 상응하는 스트림들과 유사하다. 도 3의 장치 및 공정은 언급되는 이하의 차이점들을 제외하고는 도 1과 동일하다. 도 3에 도시된 바와 같은 예시적 실시양태에 따르면, 라인(61')의 크실렌 이성체 및 에틸벤젠의 비평형 혼합물을 포함하는 파라크실렌 라피네이트의 일부는 파라크실렌 컬럼(52)을 나와서 도관(96)의 중질 방향족 컬럼(94) 오버헤드로 향하여 트랜스알킬화 유닛(40) 안으로 향해 간다. 도 2에 도시된 바와 같이, 도관(60)의 나머지 부분은 이성화 유닛(62)에 연결된 상태로 있고 이것은 이후 탈헵탄화기(64)에 연결된다. 이 구성의 이점은 소정량의 개질유로부터 생성될 수 있는 파라크실렌의 양을 증가시킬 수 있다는 사실을 포함한다. 나아가, 이 방법은 또한 고정량의 파라크실렌을 생성하는 데 요구되는 개질유의 양을 감소시킬 수 있다. 끝으로, 이 방법은 아로마틱 콤플렉스로부터 부산물로서 벤젠의 생성을 회피할 수 있다.

[0041] 이제 도 4를 참조하면, 톨루엔 메틸화 스킴이 통합된 대안을 제공하는 공정 및 장치(400)를 참조하여 아로마틱 콤플렉스의 다른 실시양태를 설명한다. 도 4의 요소들 중 다수는 달리 명시되지 않는다면 도 1에서와 같은 구성을 가지며 동일한 각각의 참조 번호를 포함하고 유사한 조작 조건을 가진다. 도 1의 요소들에 상응하지만 상이한 구성을 갖는 도 4의 요소들은 도 1에서와 같은 참조 번호를 갖지만 프라임 기호(')로 표시된다. 또한, 여러가지 스트림의 온도, 압력 및 조성은, 달리 명시되지 않는 한, 도 1의 상응하는 스트림들과 유사하다. 도 4의 장치 및 공정은 언급되는 이하의 차이점들을 제외하고는 도 1과 동일하다. 도 4에 도시된 바와 같은 예시적 실시양태에 따르면, 2개의 톨루엔 컬럼이 존재한다. 제1 톨루엔 컬럼(410)은 도관(412)에서 평형 크실렌을 생성하고 제2 톨루엔 컬럼(420)은 도관(422)에서 풍부한 파라크실렌 및 크실렌을 생성한다. 도 4에서, 도관(422)은 파라크실렌 컬럼(52)을 향하고, 반면에 도관(51')은 도관(60')에 연결되고 이 도관은 이후 도관(96)으로 향하여 트랜스알킬화 유닛(40) 안으로 향해 간다. 이 구성의 이점은 주요 장비 크기를 감소하여 자본 및 운전 비용을 절약하는 것을 포함한다. 본원에 개시된 바람직한 실시양태에 대한 여러가지 변경 및 변형이 당업자에게 명백할 것이다. 이러한 변경 및 변형은 본 발명 대상의 사상 및 범위에서 벗어나지 않고 그 수반되는 이점을 감소시키지 않고 이루어질 수 있다.

[0042] 특정 실시양태

[0043] 이하는 특정 실시양태들과 관련하여 개시되지만, 이 개시 내용은 예시의 의도이며 앞의 개시 내용 및 첨부된 청구범위의 범위를 한정하려는 의도가 아님을 이해할 것이다.

[0044] 본 발명의 제1 실시양태는, 벤젠을 함유하는 더 경질의 방향족 스트림 및 C₉-C₁₀ 방향족 화합물을 함유하는 더

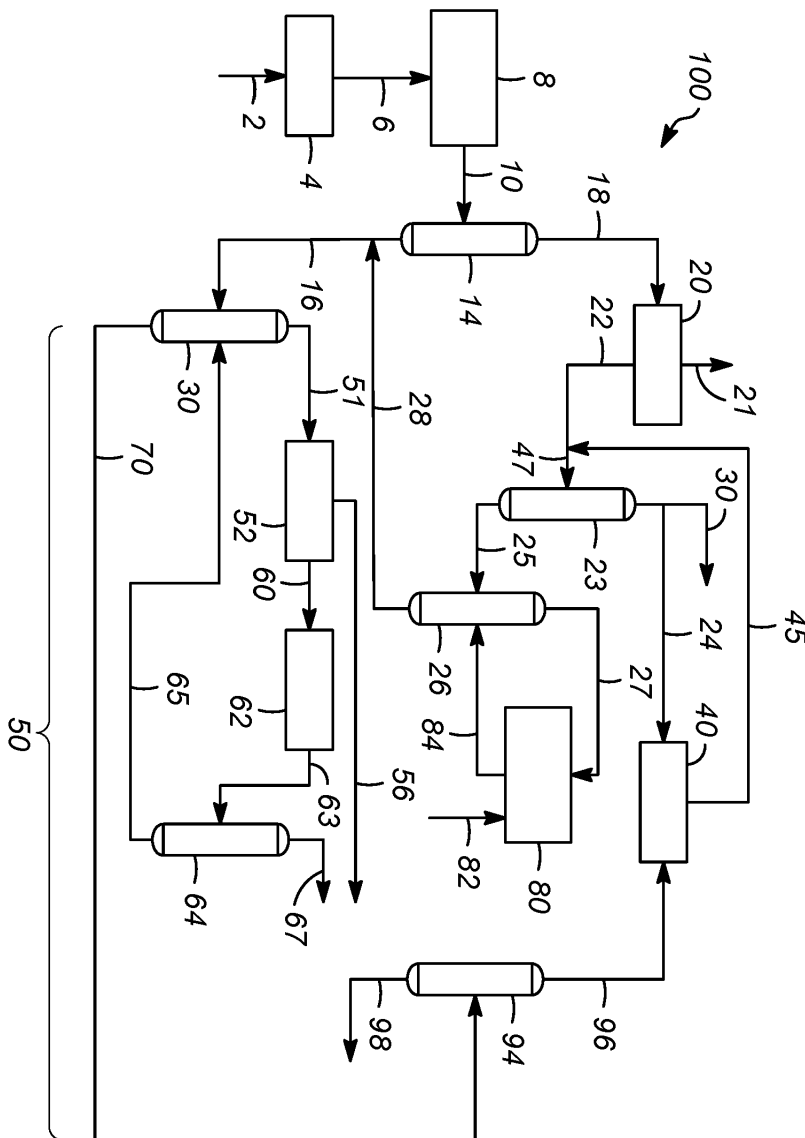
나, 어느 것 또는 모두이며, 여기서 이성화 공정은 에틸벤젠을 탈알킬화에 의해 전환시켜 벤젠을 생성한다. 본 발명의 일 실시양태는 이 단락의 제2 실시양태를 통해 이 단락의 선행 실시양태들 중 하나, 어느 것 또는 모두이며, 여기서 이성화 공정은 에틸벤젠을 이성화에 의해 전환시켜 크실렌을 생성한다. 본 발명의 일 실시양태는 이 단락의 제2 실시양태를 통해 이 단락의 선행 실시양태들 중 하나, 어느 것 또는 모두이며, 여기서 이성화 공정은 액상으로 실시된다.

[0046] 추가의 설명 없이도, 당업자라면 상기 개시내용을 이용하여 본 발명을 전범위로 이용할 수 있고 본 발명의 핵심적인 특징들을 용이하게 이해하여 본 발명의 사상 및 범위에서 벗어나지 않으면서 본 발명을 다양하게 변경 및 변형시키고 다양한 용도 및 조건에 적응시킬 수 있다. 따라서, 상기 바람직한 특정 실시양태들은 단지 예시적인 것으로 해석되며 어떤 식으로든 본 개시내용의 나머지를 한정하지 않으며 첨부된 청구범위의 범위 내에 포함되는 다양한 변경 및 등가의 구성을 포괄하는 것으로 의도된다.

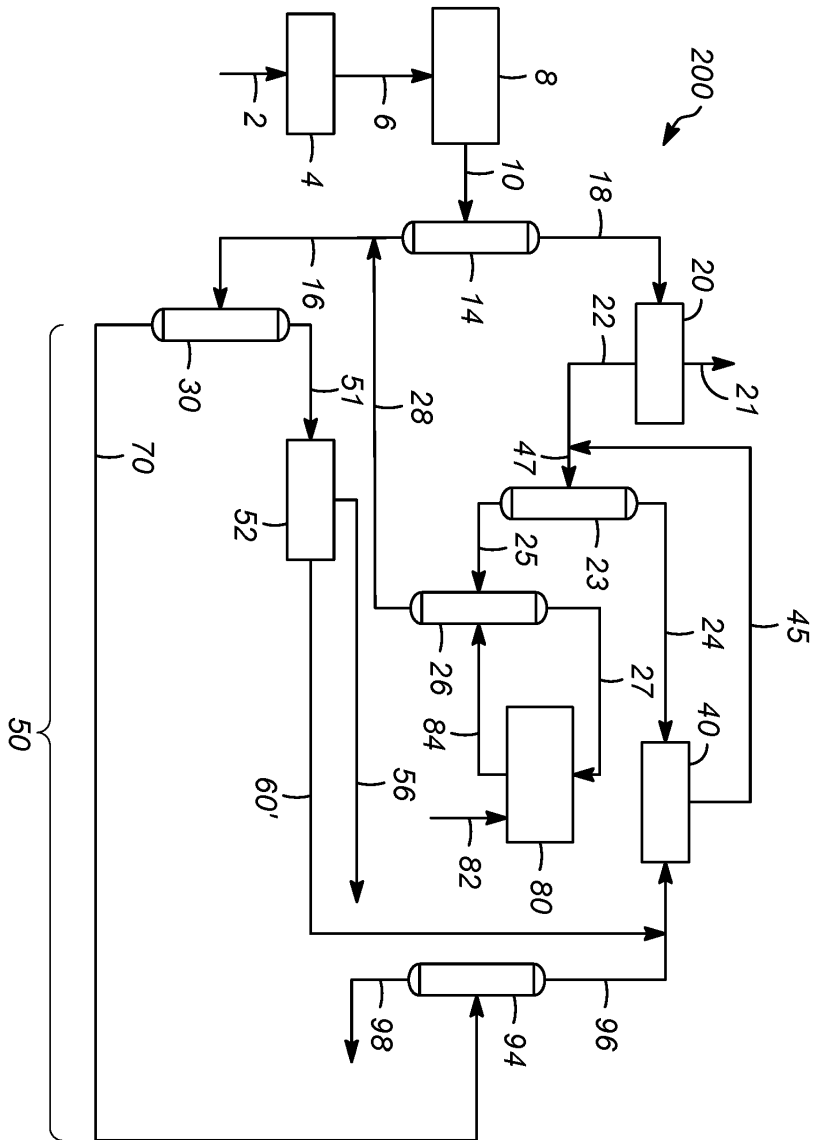
[0047] 상기에서, 달리 명시하지 않는 한, 모든 온도는 섭씨 온도이고 모든 부 및 백분율은 중량 기준이다.

도면

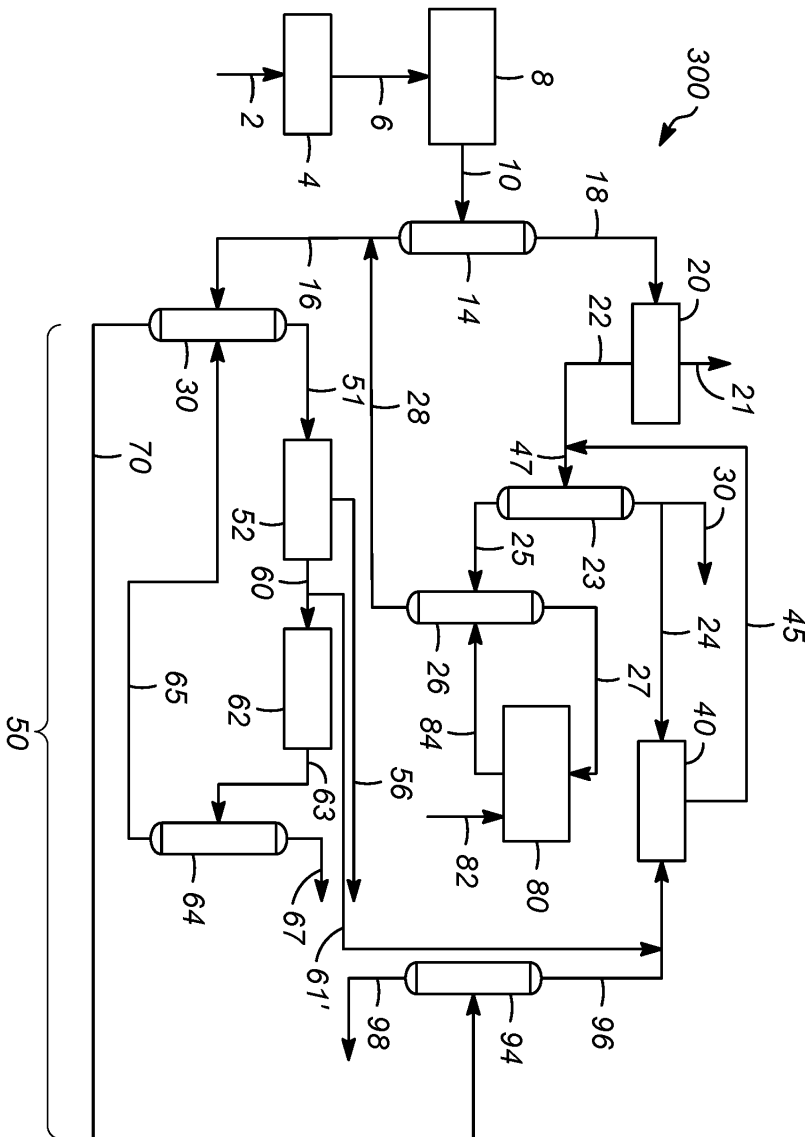
도면1



도면2



도면3



도면4

