(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년12월15일
(11) 등록번호 10-2339046
(24) 등록일자 2021년12월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 67/04 (2006.01) *C10G 21/00* (2006.01)
C10G 45/00 (2006.01) *C10G 45/58* (2006.01)
C10G 47/00 (2006.01) *C10G 69/06* (2006.01)
C10G 9/36 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 67/0445 (2013.01)
C10G 21/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2016-7002652
(22) 출원일자(국제) 2014년06월30일
심사청구일자 2019년06월26일
(85) 번역문제출일자 2016년01월29일
(65) 공개번호 10-2016-0029813
(43) 공개일자 2016년03월15일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2014/063857
(87) 국제공개번호 WO 2015/000849
국제공개일자 2015년01월08일
(30) 우선권주장
13174762.8 2013년07월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
KR1020060127401 A*
KR1020080047560 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 베이식 인더스트리즈 코포레이션
사우디아라비아 리야드 11422 피.오.박스 5101
사빅 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베겐 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란 1
(72) 발명자
워드, 앤드류 마크
영국 윌턴 센터 티에스10 4와이에이 유나이티드 킹덤 피.오. 박스 99 사빅 유케이 페트로케미컬스
나라야나스와미, 라비찬더
인도 카나타카 방갈로르 562125 니어 세인트 필로메나 스쿨 오프. 사르자푸라 아티벨레 스테이트 하이웨이 아네칼 탈룩 빌리지 : 치카둔나산드라 플롯 넘버 81 투 85 사빅 리서치 앤드 테크놀로지 프라이빗 리미티드
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 9 항 심사관 : 류동언

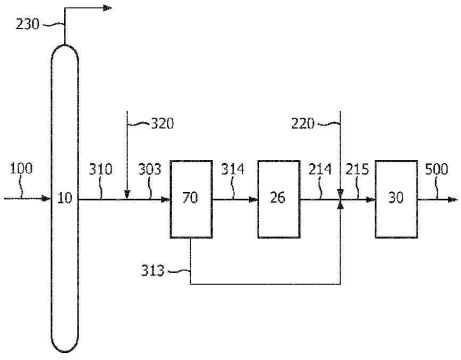
(54) 발명의 명칭 **원유를 에틸렌 수율이 향상된 석유화학물질로 변환시키기 위한 방법 및 장치**

(57) 요 약

본 발명은 원유 증류, 탈방향족화, 개환 및 올레핀 합성을 포함하여 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 통합 방법으로서, 탄화수소 공급물을 탈방향족화로 처리하여, 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 제1 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림을 생산하는 단계; 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 스트림을 개

(뒷면에 계속)

대 표 도 - 도1



환으로 처리하여 알칸을 생산하는 단계; 및 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 알칸을 올레핀 합성으로 처리하는 단계를 포함하는 통합 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 공정 장치로서, 원유를 위한 유입구 및 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상을 위한 적어도 하나의 배출구를 포함하는 원유 증류 단위; 탈방향족화하는 탄화수소 공급물을 위한 유입구, 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림을 위한 배출구를 포함하는 탈방향족화 단위; 탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐을 위한 유입구 및 알칸을 위한 배출구를 포함하는 개환 단위; 및 알칸을 위한 유입구 및 올레핀을 위한 배출구를 포함하는 올레핀 합성 단위를 포함하는 공정 장치에 관한 것이다. 상기 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다. 본 발명의 방법 및 공정 장치는 연료 생산 대신에 석유화학물질의 생산을 증가시키고 에틸렌 수율을 향상시킨다.

(52) CPC특허분류
C10G 45/00 (2013.01)
C10G 45/58 (2013.01)
C10G 47/00 (2013.01)
C10G 69/06 (2013.01)
C10G 9/36 (2013.01)

(72) 발명자
오프린스, 아르노 요하네스 마리아
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅 인텔렉츄얼 프로퍼티 그룹 내
라자고팔란, 비자야난드
인도 카나타카 방갈로르 562125 니어 세인트 필로메나 스쿨 오프. 사르자퓨라 아티벨레 스테이트 하이웨이 아네칼 탈룩 빌리지 : 치카둔나산드라 플롯 넘버 81 투 85 사빅 리서치 앤드 테크놀로지 프라이빗 리미티드
셰어레켄스, 에지디우스 자코바 마리아
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅 인텔렉츄얼 프로퍼티 그룹 내
벨라스코 펠라에즈, 라울
네덜란드 엔엘-6160 쥐에이 겔린 피.오. 박스 3008 사빅 인텔렉츄얼 프로퍼티 그룹 내

명 세 서

청구범위

청구항 1

원유 증류, 탈방향족화, 개환 및 올레핀 합성을 포함하여 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 통합 방법으로서,

상기 방법은,

(a) 탄화수소 공급물을 탈방향족화로 처리하여, 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 제1 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림을 생산하는 단계;

(b) 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 상기 스트림을 개환으로 처리하여 LPG를 포함하는 제1 스트림 및 C4+ 알칸을 포함하는 제2 스트림을 생산하는 단계로서, C4+ 알칸을 포함하는 상기 제2 스트림은 상기 탈방향족화에 의해 생산된 알칸과 배합되는 것인, 단계;

(c) 본 방법에서 생산된 알칸을 올레핀 합성으로 처리하는 단계; 및

(d) LPG를 포함하는 상기 제1 스트림을 가스 분리로 처리하고, 상기 가스 분리에서 생성된 에탄, 프로판 및 부탄의 각 개별 가스를 별개로 열분해로 처리하는 단계

를 포함하고,

상기 탄화수소 공급물이

본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및

본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물

을 포함하는 것인,

통합 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 추가로 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 알칸을 역이성체화로 처리하여 n-알칸을 생산하고, 이 n-알칸을 올레핀 합성으로 처리하는 단계를 포함하는 통합 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산되어 합쳐진 나프타, 등유 및 가스유의 적어도 50wt%가 탈방향족화로 처리되는, 통합 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 올레핀 합성이 열분해인 통합 방법.

청구항 6

삭제

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 추가로

(a) 원유를 원유 증류로 처리하여 가스 유분, 나프타, 등유, 가스유 및 잔사유 중 하나 이상을 생산하는 단계; 및

(b) 잔사유를 잔사유 업그레이드화로 처리하여 LPG 및 경질 증류물과 중간 증류물을 생산하는 단계를 포함하는, 통합 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 잔사유 업그레이드화가 잔사유 수소화분해인, 통합 방법.

청구항 9

원유를 석유화학 산물로 변환시키는 공정 장치로서,

원유(100)를 위한 유입구 및 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상(310)을 위한 적어도 하나의 배출구를 포함하는 원유 증류 단위(10);

탈방향족화하는 탄화수소 공급물(303)을 위한 유입구, 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 스트림(314) 및 알칸이 농축된 제2 스트림(313)을 위한 배출구를 포함하는 탈방향족화 단위(70);

탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐(314)을 위한 유입구, 개환에 의해 생산된 LPG(222)를 위한 배출구 및 탈방향족화에 의해 생산된 알칸(313)과 합쳐지는 C4+ 알칸(315)을 위한 배출구를 포함하는 개환 단위(26);

통합 방법에서 생산된 LPG(200)를 위한 유입구, 에탄(240) 배출구, 프로판(250) 배출구 및 부탄(260) 배출구를 포함하는 가스 분리 단위(50);

에탄(240) 유입구를 포함하는 에탄 분해기(31);

프로판(250) 유입구를 포함하는 프로판 분해기(37);

부탄(260) 유입구를 포함하는 부탄 분해기(34); 및

n-알칸(216) 유입구를 포함하는 액체 분해기(36)

를 포함하고,

상기 탈방향족화으로의 탄화수소 공급물이

원유 증류 단위(10)에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및

통합 석유화학 공정 장치에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함하는, 공정 장치.

청구항 10

제9항에 있어서, 알칸(315)을 위한 유입구 및 n-알칸(216)을 위한 배출구를 포함하는 역이성체화 단위(80)를 추가로 포함하고, 이 역이성체화 단위(80)에 의해 생산된 상기 n-알칸은 올레핀 합성 단위(30)로 공급되는 것인, 공정 장치.

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

제9항 또는 제10항에 있어서,

원유 증류에 의해 생산된 잔사유(400) 및 정제소 단위 유래의 중질 증류물을 위한 유입구 및 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 LPG(323)를 위한 배출구 및 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 경질 증류물 및/또는 중간 증류물(329)을 위한 배출구를 포함하는 잔사유 업그레이드화 단위(40)를 추가로 포함하는, 공정 장치.

청구항 14

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 원유 증류, 탈방향족화(dearomatization), 개환 및 올레핀 합성을 포함하여, 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 통합 방법(integrated process)에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 원유 증류 단위(unit), 탈방향족화 단위, 개환 단위 및 올레핀 합성 단위를 포함하여, 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 공정 장치(process installation)에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 지금까지 원유 정제소는 연료 생산 대신에 고가의 화학물질의 생산을 증가시키기 위해 열분해 증기 분해 단위와 같은 하류 화학 플랜트들과 통합될 수 있는 것으로 기술되어 있다.

[0003] US 3,702,292는 원유 증류 수단, 수소화분해 수단, 딜레이드 코크스화 수단, 개질 수단, 열분해 증기 분해 단위와 열분해 산물 분리 단위를 포함하는 에틸렌 및 프로필렌 생산 수단, 촉매적 분해 수단, 방향족 산물 회수 수단, 부타디엔 회수 수단 및 알킬화 수단을 상호-관련된 시스템으로 수반하여, 원유의 석유화학물질로의 약 50% 변환 및 원유의 연료로의 약 50%의 변환을 생산하기 위한, 연료 및 화학산물을 생산하기 위한 통합된 원유 정제 설비를 기술한다.

[0004] 석유화학물질을 생산하는 하류 화학 플랜트와 정유 작업을 통합시킨 종래의 수단 및 방법의 주요 단점은 이러한 통합 방법들이 여전히 연료의 유의적인 양을 생산한다는 것이다. 또한, 하류 화학 플랜트와 정유 작업을 통합시키는 종래의 수단 및 방법은 에틸렌 수율이 비교적 낮다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 본 발명의 목적은 연료 생산 대신에 석유화학물질의 생산을 증가시킨, 하류 화학 플랜트와 정유 작업을 통합시키는 수단 및 방법을 제공하는 것이다. 또한, 본 발명의 목적은 에틸렌 수율이 향상된, 하류 화학 플랜트와 정유 작업을 통합시키는 수단 및 방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0006] 상기 문제에 대한 해법은 이하에 기술되고 청구항에 특성화된 양태들을 제공함으로써 달성된다.

[0007] 하나의 관점에 따르면, 본 발명은 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 통합 방법에 관한 것이다. 이 방법은 또한 이하에 더 상세히 설명되는 도 1 내지 5에 제시되어 있다.

[0008] 따라서, 본 발명은 원유 증류, 탈방향족화, 개환 및 올레핀 합성을 포함하여, 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 통합 방법으로서,

[0009] (a) 탄화수소 공급물을 탈방향족화하여 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축(enrich)된 제1 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림을 생산하는 단계;

[0010] (b) 방향족 탄화수소와 나프텐계 탄화수소가 농축된 스트림을 개환 처리하여 알칸을 생산하는 단계; 및

[0011] (c) 본 방법에서 생산된 알칸을 올레핀 합성으로 처리하는 단계를 포함하고,

[0012] 상기 탄화수소 공급물이

[0013] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유(gasoil) 중 하나 이상; 및

[0014] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함하는 통합 방법을 제공한다.

[0015] 통상적으로, C2 및 C3 올레핀과 같은 석유화학 산물은 원유를 원유 증류로 처리하고, 이와 같이 수득된 특정 원

유 유분(fraction)을 정제 공정으로 처리함으로써 생산된다. 본 발명의 정황에서, 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 방법의 에틸렌 수율은, 방향족물질(aromatics) 및 나프텐을 개환(ring opening)으로 선택적으로 처리하고 본 방법에서 생산된 알칸, 예컨대 노르말 파라핀 및 이소 파라핀을 올레핀 합성으로 처리함으로써, 동일한 원유 유분을 증기 분해로 직접 처리하는 방법에 비해, 향상될 수 있는 것으로 발견되었다. 본원에 사용된, "에틸렌 수율"이란 용어는 원유의 총 질량 중 생산된 에틸렌의 wt%를 의미한다.

[0016] 선행 기술은 이소파라핀, 나프텐 및 방향족물질로부터 n-파라핀을 분리하는데 유용한 방법들을 기술하고 있다. 예컨대, US 2005/0101814 A1은 방향족물질 및 나프텐을 파라핀으로 변환시키는 단계 및 이소파라핀과 노르말 파라핀을 개환 반응기 및 흡착 분리 단위를 사용하여 분리하는 단계를 포함하여, 나프타 공급물스트림(feedstream)을 경질 올레핀으로 분해하는 방법을 기술한다. US 2005/0101814 A1에 따른 방법에서는 이소파라핀을 포함하는 비-노르말 파라핀이 흡착 단위로부터 라피네이트 스트림으로서 통과한 뒤, 이어서 개환 반응으로 처리된다. US 2005/0101814 A1은 탄화수소 공급물이 방향족 탄화수소와 나프텐계 탄화수소가 농축된 제1 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림으로 분리되는 탈방향족화 단계를 포함하는 방법을 기술하며, 여기서 상기 알칸은 본 발명의 방법에서처럼 노르말 파라핀과 이소 파라핀 둘 다로 이루어진다.

[0017] 따라서, 본 발명은 원유 증류, 탈방향족, 개환 및 올레핀 합성을 포함하여, 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 통합 방법으로서,

[0018] (a) 탄화수소 공급물을 탈방향족화하여 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 제1 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림을 생산하는 단계;

[0019] (b) 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 스트림을 개환 처리하여 알칸을 생산하는 단계; 및

[0020] (c) 본 방법에서 생산된 알칸을 올레핀 합성으로 처리하는 단계를 포함하고,

[0021] 상기 탄화수소 공급물이

[0022] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및

[0023] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함하고;

[0024] 상기 알칸이 노르말 파라핀 및 이소 파라핀으로 이루어지는, 통합 방법을 제공한다.

[0025] 따라서, "본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상"이란 용어는 상기 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상이 본 발명의 통합 방법에 포함된 원유 증류 공정 단계에 의해 생산된다는 것을 의미한다. 또한, "본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물"이란 용어는 상기 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물이 본 발명의 통합 방법에 포함된 정제소 단위 공정 단계에 의해 생산된다는 것을 의미한다.

[0026] 이에 따라, 본 발명에서 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은

[0027] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및

[0028] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다.

[0029] 바람직하게는, 본 발명에서 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은

[0030] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 2종 이상; 및

[0031] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다.

[0032] 더욱 바람직하게는, 본 발명에서 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은

[0033] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유; 및

[0034] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다.

[0035] 특히 바람직하게는, 본 발명에서 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은

[0036] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및

[0037] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다.

[0038] 특히 더 바람직하게는, 본 발명에서 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은

[0039] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 2종 이상; 및

[0040] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다.

[0041] 가장 바람직하게는, 본 발명에서 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물은

[0042] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유; 및

[0043] 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0044] 도 1 내지 5는 본 발명에 따른 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 공정 장치를 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0045] 본원에 사용된 "원유"란 용어는 지질계통으로부터 미정제 형태로 추출된 석유를 의미한다. 또한, 원유란 용어는 물-오일 분리 및/또는 가스-오일 분리 및/또는 탈염 및/또는 안정화로 처리된 바 있는 원유도 포함하는 것으로 이해되어야 할 것이다. 모든 원유가 본 발명의 방법의 급원 물질로 적합하고, 그 예로는 아라비아 헤비(Arabian Heavy), 아라비아 라이트(Arabian Light), 여타 걸프(Gluf) 원유, 브렌트(Brent), 북해 원유, 북아프리카 및 서아프리카 원유, 인도네시아, 중국 원유 및 이의 혼합유, 뿐만 아니라 셰일유(shale oil), 타르샌드(tar sand), 가스 응축물(gas condensate) 및 생물계 오일도 포함한다. 본 발명의 방법에 공급물로서 사용된 원유는 API 도(gravity)가 ASTM D287 기준에 따라 측정했을 때 20° API 초과인 통상적인 석유인 것이 바람직하다. 더 바람직하게는, 본 발명의 방법에 사용된 원유는 API도가 30° API 초과인 경질(light) 원유이다. 가장 바람직하게는, 본 발명의 방법에 사용된 원유는 아라비아 라이트 원유를 포함한다. 아라비아 라이트 원유는 일반적으로 API도가 32 내지 36° API 사이이고, 황 함량이 1.5 내지 4.5wt% 사이이다.

[0046] 본원에 사용된 "석유화학물질" 또는 "석유화학 산물"이란 용어는 연료로서 사용되지 않은, 원유 유래의 화학 산물을 의미한다. 석유화학 산물은 화학물질 및 중합체를 생산하기 위한 기본 공급원료로서 사용되는 올레핀 및 방향족물질을 포함한다. 고가(high-value) 석유화학물질은 올레핀 및 방향족물질을 포함한다. 일반적인 고가 올레핀으로는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌, 사이클로펜타디엔 및 스티렌을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 일반적인 고가 방향족물질로는 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸 벤젠을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0047] 본원에 사용된 "연료"란 용어는 에너지 운반체로서 사용되는 원유 유래의 산물을 의미한다. 잘 알려진 화합물의 집합인 석유화학물질과 달리, 연료는 일반적으로 여러 탄화수소 화합물의 복합 혼합물이다. 정유에 의해 일반적으로 생산되는 연료는 가솔린, 제트 연료, 디젤 연료, 중질 연료유 및 석유 코크스를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0048] 본원에 사용된 "원유 증류 단위에 의해 생산된 가스" 또는 "가스 유분"이란 용어는 원유 증류 공정에서 수득되는, 상온에서 가스성인 유분을 의미한다. 따라서, 원유 증류에 의해 유래된 "가스 유분"은 주로 C1-C4 탄화수소를 포함하고, 추가로 황화수소 및 이산화탄소와 같은 불순물을 포함할 수 있다. 본 명세서에서, 원유 증류에 의해 수득되는 기타 석유 유분은 "나프타", "등유", "가스유" 및 "잔사유"라고 지칭된다. 나프타, 등유, 가스유 및 잔사유란 용어들은 석유 정제 공정 분야에서 일반적으로 인식되고 있는 의미로 본원에 사용된다(Alfke et al.(2007) Oil Refining, Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry 및 Speight(2005) Petroleum Refinery Processes, Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology). 이와 관련하여, 원유에 포함된 탄화수소 화합물의 복합 혼합물 및 원유 증류 공정에 대한 기술적 한계로 인하여, 여러 원유 증류 유분 간에는 중복이 있을 수 있음을 유념해야 한다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "나프타"란 용어는 비등점이 약 20 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 190℃ 범위인 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 경질 나프타는 비등점이 약 20 내지 100℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 90℃ 범위인 유분이다. 중질 나프타는 바람직하게는 비등점이 약 80 내지 200℃ 범위이고, 더욱 바람직하게는 약 90 내지 190℃ 범위인 것이다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "등유"란 용어는 비등점이 약 180 내지 270℃ 범위, 더욱 바람직하게는 약 190 내지 260℃ 범위인, 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "가스유"란 용어는 비등점이 약 250 내지 360℃ 범위, 더욱 바람직하게는 약 260 내지 350℃ 범위인 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "잔사유"란 용어는 비등점이 약 340℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 350℃ 초과인, 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다.

[0049] 본원에 사용된, "정제소 단위"란 용어는 원유를 석유화학물질 및 연료로 화학적 변환시키기 위한 석유화학 복합단지의 구역을 가리킨다. 이와 관련하여, 올레핀 합성 단위, 예컨대 증기 분해기도 "정제소 단위"를 나타내는 것으로 생각되어야 한다는 것을 유념해야 한다. 본 명세서에서, 정제소 단위에 의해 생산되거나 정제소 단위 조작에서 생산된 여러 탄화수소 스트림들은 정제소 단위-유래 가스, 정제소 단위 유래 경질 증류물, 정제소 단위 유래 중간 증류물 및 정제소 단위 유래 중질 증류물로 지칭되고 있다. 따라서, 정제소 단위 유래의 증류물은 화학적 변환과 그 다음 분리, 예컨대 증류 또는 추출에 의한 결과로써 수득되며, 이는 원유 유분과 대조적인 것이다. "정제소 단위 유래 가스"란 용어는 정제소 단위에서 생산된, 상온에서 가스성인 산물의 유분을 가리킨다. 따라서, 정제소 단위 유래 가스 스트림은 LPG 및 메탄과 같은 가스성 화합물을 포함할 수 있다. 정제소 단위 유래 가스 스트림에 포함된 기타 성분들은 수소 및 황화수소일 수 있다. 경질 증류물, 중간 증류물 및 중질 증류물이란 용어는 석유 정제 공정 분야에서 일반적으로 인식되고 있는 의미로서 본원에 사용되고 있다: 상기 인용된 문헌 Speight, J.G.(2005) 참조. 이와 관련하여, 정제소 단위 조작에 의해 생산된 산물 스트림에 포함된 탄화수소 화합물의 복합 혼합물 및 여러 유분들을 분리하는데 사용된 증류 공정에 대한 기술적 한계로 인하여, 여러 증류 유분 사이에는 중복 부분이 있을 수 있음을 유념해야 한다. 바람직하게는, 정제소 단위 유래 경질 증류물은 정제소 단위 공정에서 수득된, 비등점이 약 20 내지 200℃, 더욱 바람직하게는 약 30 내지 190℃ 범위인 탄화수소 증류물이다. "경질 증류물"은 하나의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 종종 비교적 풍부하다. 바람직하게는, 정제소 단위 유래 중간 증류물은 정제소 단위 공정에서 수득되는, 비등점이 약 180 내지 360℃, 더욱 바람직하게는 약 190 내지 350℃ 범위인 탄화수소 증류물이다. "중간 증류물"은 2개의 방향족 고리를 가진 방향족 탄화수소가 비교적 풍부하다. 정제소 단위 유래 중질 증류물은 정제소 단위 공정에서 수득되는, 비등점이 약 340℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 350℃ 초과인 탄화수소 증류물인 것이 바람직하다. "중질 증류물"은 축합된 방향족 고리를 가진 탄화수소가 비교적 풍부하다.

[0050] "알칸"이란 용어는 이미 정립된 의미로 본원에 사용되며, 즉 일반식 C_nH_{2n+2}로 표시되고, 따라서 수소 원자와 포화된 탄소 원자로만 이루어지는 비환식(acyclic) 분지형 또는 비분지형 탄화수소를 나타낸다; 예컨대 IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed.(1997) 참조. 이에 따라서, "알칸"이란 용어는 비분지형 알칸("노르말 파라핀" 또는 "n-파라핀" 또는 "n-알칸") 및 분지형 알칸("이소 파라핀" 또는 "이소 알칸")을 나타내지만, 나프텐(사이클로알칸)은 제외된다.

[0051] "방향족 탄화수소" 또는 "방향족물질"이란 용어는 당업계에 매우 잘 알려져 있다. 따라서, "방향족 탄화수소"란 용어는 안정성(탈국재화로 인해)이 가상의 국재화된 구조(예, 케쿨레(Kekule) 구조)보다 훨씬 큰 주기적 공액 탄화수소를 의미한다. 주어진 탄화수소의 방향족성을 측정하는 가장 일반적인 방법은 1H NMR 스펙트럼에서 디아트로픽시티(diatropicity)의 관찰, 예컨대 벤젠 고리 양성자들에서는 7.2 내지 7.3ppm 범위에서의 화학적 이동이 존재한다.

[0052] "나프텐계 탄화수소" 또는 "나프텐" 또는 "사이클로알칸"이란 용어들은 이미 정립된 의미로 본원에 사용되며, 따라서 포화된 환형 탄화수소를 나타낸다.

[0053] "올레핀"이란 용어는 이미 정립된 의미로서 본원에 사용된다. 따라서, 올레핀은 하나 이상의 탄소-탄소 이중결합을 포함하는 불포화 탄화수소 화합물을 의미한다. 바람직하게는, "올레핀"이란 용어는 에틸렌, 프로필렌, 부타디엔, 부틸렌-1, 이소부틸렌, 이소프렌 및 사이클로펜타디엔 중 2개 이상을 포함하는 혼합물을 의미한다.

[0054] 본원에 사용된 "LPG"란 용어는 "액화석유가스"란 용어의 잘 정립된 약어를 의미한다. LPG는 일반적으로 C2 및 C3 탄화수소의 블렌드(즉, C2 및 C3 탄화수소의 혼합물)로 이루어진다.

[0055] 본 발명의 방법에서 생산된 석유화학 산물 중 하나는 BTX이다. 본원에 사용된 "BTX"란 용어는 벤젠, 톨루엔 및 자일렌의 혼합물을 의미한다. 바람직하게는, 본 발명의 방법에서 생산된 산물은 에틸벤젠과 같은 유용한 방향족 탄화수소를 추가로 포함한다. 따라서, 본 발명은 바람직하게는, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 에틸벤젠("BTXE")의 혼합물을 생산하는 방법을 제공한다. 생산된 산물은 여러 방향족 탄화수소의 물리적 혼합물이거나, 또는 추가 분리, 예컨대 증류로 직접 처리하여 다른 정제된 산물 스트림을 제공할 수 있다. 이와 같이 정제된 산물 스트림은 벤젠 산물 스트림, 톨루엔 산물 스트림, 자일렌 산물 스트림 및/또는 에틸벤젠 산물 스트림을 포함할 수 있다.

[0056] 본원에 사용된 "C# 탄화수소"(여기서, "#"는 양의 정수이다)는 탄소 원자 #개를 가진 모든 탄화수소를 나타내는 것이다. 또한, "C#+ 탄화수소"란 용어는 탄소 원자가 #개 이상인 모든 탄화수소 분자를 나타내는 것이다. 따라서, "C5+ 탄화수소"란 용어는 탄소 원자가 5개 이상인 탄화수소의 혼합물을 나타내는 것이다. 이에 따라 "C5+

알칸"이란 용어는 탄소 원자가 5개 이상인 알칸을 의미한다.

[0057] 본 발명의 방법은 비등점의 차이를 기반으로 하여 여러 원유 유분을 분리하는 것을 포함하는 원유 증류를 수반한다. 본원에 사용된, "원유 증류 단위(crude distillation unit 또는 crude oil distillation unit)"란 용어는 원유를 분별 증류에 의해 유분으로 분리하는데 사용되는 분별 컬럼을 가리킨다(상기 인용된 Alfke et al.(2007) 참조). 원유는 상압 증류 단위에서 가공처리되어 더 고 비등 성분들(상압 잔사유 또는 "잔사유")로부터 더욱 경질의 유분과 가스유를 분리하는 것이 바람직하다. 본 발명에서는 잔사유의 추가 분별을 위해 잔사유를 진공 증류 단위로 이동시킬 필요가 없고, 잔사유를 단일 유분으로서 가공처리하는 것이 가능하다. 하지만, 비교적 중질 원유 공급물인 경우에는 잔사유를 진공 증류 단위로 추가 분별하여 잔사유를 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분으로 추가 분리하는 것이 유익할 수 있다. 진공 증류가 사용되는 경우에, 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분은 별개로 후속 정제소 단위에서 가공처리될 수 있다. 예를 들어, 진공 잔사유 유분은 추가 가공처리 전에 용매 탈아스팔트화로 특수 처리될 수 있다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "진공 가스유"란 용어는 비등점이 약 340 내지 560℃, 더 바람직하게는 약 350 내지 550℃인, 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다. 바람직하게는, 본원에 사용된 "진공 잔사유"란 용어는 비등점이 약 540℃ 초과, 더욱 바람직하게는 약 550℃ 초과인 원유 증류에 의해 수득되는 석유 유분을 가리킨다.

[0058] 본원에 사용된, "탈방향족화 단위"란 용어는 방향족 탄화수소, 예컨대 BTX, 및 나프텐을 혼합 탄화수소 공급물로부터 분리하는 정제소 단위를 의미한다. 혼합 탄화수소 스트림을 주로 파라핀을 포함하는 스트림 및 주로 방향족물질 및 바람직하게는 나프텐을 포함하는 제2 스트림으로 분리하는 바람직한 1가지 방법은 상기 혼합 탄화수소 스트림을 3개의 주요 탄화수소 가공처리 컬럼, 즉 용매 추출 컬럼, 스트리퍼(stripper) 컬럼 및 추출물 컬럼을 포함하는 용매 추출 단위에서 가공처리하는 것을 포함한다. 방향족물질의 추출에 선택적인 통상적인 용매는 또한 경질 나프텐 종 및 이보다 적게는 경질 파라핀 종을 용해시키는 데에도 선택적이어서, 용매 추출 컬럼의 기저에서 배출되는 스트림은 용매와 함께 용해된 방향족 종, 나프텐 종 및 경질 파라핀 종을 포함한다. 용매 추출 컬럼의 상단(top)에서 배출되는 스트림(종종 라피네이트(raffinate) 스트림이라 불림)은 선택된 용매에 비해 비교적 불용성인 파라핀 종을 포함한다. 용매 추출 컬럼의 기저(base)에서 배출되는 스트림은 그 다음 증류 컬럼에서 증발적 스트리핑(evaporative stripping)으로 처리되어, 용매의 존재 하에 상대적 휘발성에 기초하여 종들이 분리된다. 용매의 존재 하에서, 경질 파라핀 종은 나프텐 종 및 특히 탄소 원자 수가 동일한 방향족 종보다 높은 상대적 휘발성을 나타내어, 경질 파라핀 종의 대부분은 증발적 스트리핑 컬럼으로부터 오버헤드 스트림에 농축될 수 있다. 이 스트림은 용매 추출 컬럼으로부터 라피네이트 스트림과 배합되거나 또는 별개의 경질 탄화수소 스트림으로서 수집될 수 있다. 상대적으로 낮은 휘발성으로 인하여, 나프텐 종 및 특히 방향족 종의 대부분은 이 컬럼의 기저에서 배출되는 혼합 용매 및 용해된 탄화수소 스트림에 남는다. 추출 단위의 최종 탄화수소 가공처리 컬럼에서, 용매는 용해된 탄화수소 종으로부터 증류에 의해 분리된다. 본 단계에서, 비등점이 비교적 높은 용매는 컬럼으로부터 기저 스트림으로서 회수되는 반면, 주로 방향족 종 및 나프텐 종을 포함하는 용해된 탄화수소는 컬럼의 상단에서 배출되는 증기 스트림으로서 회수된다. 이 후자의 스트림은 종종 추출물이라 한다. 본 발명의 방향족 용매 추출 공정에 사용될 수 있는 용매로는 상업적 방향족 추출 공정에 상용되는 용매, 예컨대 설폴란, 테트라에틸렌 글리콜 및 N-메틸피롤리돈을 포함한다. 이 종들은 물 및/또는 알코올과 같은 다른 용매 또는 다른 화학물질(때로 공용매라 불림)과 함께 사용될 수 있다. 대안적으로, 분자체 분리 또는 비등점에 근거한 분리와 같은 용매 추출 외의 다른 공지된 방법들도 탈방향족화 공정에서 파라핀으로부터 방향족물질 및 나프텐을 분리하는데 적용될 수 있다. 따라서, 탈방향족화 공정 단계는 주로 파라핀을 포함하는 스트림("탈방향족화에 의해 생산된 알칸 농축된 스트림") 및 주로 방향족물질 및 바람직하게는 나프텐을 포함하는 제2 스트림("탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐 농축된 스트림)을 제공한다. 탈방향족화에 의해 생산된 알칸 농축된 스트림은 바람직하게는 혼합 탄화수소 스트림에 포함된 80wt% 초과의 알칸 및 60wt% 미만의 나프텐을 포함하고, 더욱 바람직하게는 혼합 탄화수소 스트림에 포함된 85wt% 초과의 알칸 및 55wt% 미만의 나프텐을 포함한다. 바람직하게는, 탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐이 농축된 스트림은 혼합 탄화수소 스트림에 포함된 90wt% 초과의 방향족물질 및 40wt% 초과의 나프텐을 포함하고, 더욱 바람직하게는 혼합 탄화수소 스트림에 포함된 95wt% 초과의 방향족물질 및 45wt% 초과의 나프텐을 포함한다.

[0059] "개환 단위"는 방향족 및 나프텐계 개환 공정이 수행되는 정제소 단위를 의미한다. 개환은 비등점이 등유 및 가스유 비등점 범위 내, 및 경우에 따라 진공 가스유 비등점 범위 내인 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 비교적 풍부한 공급물을 변환시켜 LPG 및, 특정 공정 및/또는 공정 조건에 따라, 경질 증류물을 생산하기에 특히 적합한 특수 수소화분해 공정이다. 이러한 개환 공정(RO 공정)은 예컨대 US 3256176 및 US 4789457에 기술되어 있다. 이러한 공정들은 단일 고정층 촉매 반응기 또는 연속된 이러한 반응기 2개 및 이와 함께 미변환된 물질로부터 원하는 산물을 분리하는 하나 이상의 분별 단위로 구성될 수 있고, 또한 미변환된 물질을 하나의 반응

기로 또는 두 반응기 모두로 재순환시키는 능력을 포함할 수도 있다. 반응기들은 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 온도에서 3 내지 35 MPa, 바람직하게는 5 내지 20 MPa의 압력 하에, 5 내지 20wt%의 수소(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 작동할 수 있고, 상기 수소는 수소화-탈수소화 및 개환 모두에 활성인 이중 작용기성 촉매의 존재 하에, 탄화수소 공급원료와 병류식으로 흐르거나 또는 탄화수소 공급원료의 흐름 방향에 대해 향류식으로 흐를 수 있고, 여기서 상기 방향족 고리 포화 및 고리 절단이 수행될 수 있다. 이러한 공정에 사용되는 촉매는 Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W 및 V로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 알루미나, 실리카, 알루미나-실리카 및 제올라이트와 같은 산성 고체 위에 담지된 금속 형태 또는 금속 설파이드 형태로 포함한다. 이러한 관점에서, 유의해야 할 점은 본원에 사용된 "위에 담지된"이란 용어가 촉매적 지지체와 하나 이상의 원소를 합친 촉매를 제공하는 임의의 통상적인 방식을 포함한다는 것이다. 촉매 조성물, 작동 온도, 작동 공간 속도 및/또는 수소 부분압을 단독으로 또는 조합해서 조정함으로써, 공정은 모든 고리의 완전 포화 및 후속 절단 쪽으로 진행되거나 또는 하나의 방향족 고리를 불포화 상태로 유지하고 이어서 하나의 고리 외에 모든 고리를 절단하는 쪽으로 진행할 수 있다. 후자의 경우, ARO 공정은 방향족 고리 및/또는 나프텐계 고리가 하나인 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물("RO 가솔린")을 생산한다. 본 발명의 상황에서, 방향족 개환 공정은 하나의 방향족 고리 또는 나프텐계 고리를 그대로 유지하고, 이에 따라 하나의 방향족 또는 나프텐계 고리를 가진 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물을 생산하기에 최적화된 방향족 개환 공정을 이용하는 것이 바람직하다. 또 다른 개환 공정(RO 공정)은 US 7,513,988에 기술되어 있다. 따라서, RO 공정은 온도 100 내지 500℃, 바람직하게는 200 내지 500℃, 더욱 바람직하게는 300 내지 500℃에서 압력 2 내지 10MPa 하에 수소 5 내지 30 wt%, 바람직하게는 10 내지 30 wt%(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 방향족 수소화 촉매의 존재 하에 수행되는 방향족 고리 포화 및 온도 200 내지 600℃, 바람직하게는 300 내지 400℃, 압력 1 내지 12 MPa 하에, 수소 5 내지 20wt%(탄화수소 공급원료 대비)와 함께 고리 절단 촉매의 존재 하에 수행되는 고리 절단을 포함할 수 있고, 상기 방향족 고리 포화 및 고리 절단은 하나의 반응기 또는 2개의 연속 반응기에서 수행될 수 있다. 방향족 수소화 촉매는 통상의 수소화/수소화처리 촉매, 예컨대 Ni, W 및 Mo의 혼합물을 내화성 지지체, 일반적으로 알루미나 위에 포함하는 촉매일 수 있다. 고리 절단 촉매는 전이 금속 또는 금속 설파이드 성분과 지지체를 포함한다. 바람직하게는, 이 촉매는 Pd, Rh, Ru, Ir, Os, Cu, Co, Ni, Pt, Fe, Zn, Ga, In, Mo, W 및 V로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 금속 형태 또는 금속 설파이드 형태로, 산성 고체, 예컨대 알루미나, 실리카, 알루미나-실리카 및 제올라이트 위에 담지된 상태로 포함한다. 촉매 조성물, 작동 온도, 작동 공간 속도 및/또는 수소 부분압을 단독으로 또는 조합하여 조정하면, 이 방법은 모든 고리의 완전 포화 및 후속 절단 쪽으로 진행되거나 또는 하나의 방향족 고리를 불포화 상태로 유지하고 이어서 하나의 고리를 제외한 모든 고리를 절단하는 쪽으로 진행될 수 있다. 후자의 경우에, RO 공정은 하나의 방향족 고리를 가진 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물("RO 가솔린")을 생산한다. 본 발명의 정황에서, 방향족 개환 공정은 하나의 방향족 고리를 가진 탄화수소 화합물이 비교적 풍부한 경질 증류물 대신에, 모든 방향족 고리 및 나프텐계 고리를 개방시켜 알칸을 생산하도록 최적화된 개환 공정을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 모든 방향족 고리가 개방되는 방식에서, RO 공정은 여전히 소량의 증류물을 생산할 수 있고, 이는 상기 증류물을 석유화학물질로, 또는 다시 석유화학물질로 업그레이드될 수 있는 중간 산물로 가공처리 및 업그레이드화할 수 있는 정제소 단위로 재순환되는 것이 바람직하다. LPG를 생산하는 개환 공정의 다른 예들은 US 7,067,448 및 US 2005/0101814에 기술되어 있다.

[0060] 본 발명의 방법에 사용되는 탄화수소 공급물은 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유와 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함하는 것이 바람직하다.

[0061] 올레핀 합성으로 처리되는 본 방법에서 생산된 LPG는 원유 증류에 의해 유래된 가스 유분에 포함된 LPG 및 정제소 단위 유래의 가스에 포함된 LPG를 포함하는 것이 바람직하다.

[0062] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 추가로 본 방법에서 생산된 정제소 단위 유래의 알칸을 역이성체화로 처리하여 n-알칸을 생산한 뒤, 이 알칸을 올레핀 합성으로 처리하는 단계를 포함한다.

[0063] 상기 알칸을 올레핀 합성으로 처리하기 전에 이소 알칸을 노르말 알칸으로 변환시키면, 상기 올레핀 합성 중의 에틸렌 수율이 향상될 수 있다.

[0064] C4-C8 알칸은 역이성체화로 처리하여 이소- (분지형) C4-C8 알칸을 노르말- (비분지형) C4-C8 알칸으로 변환시키고, 이어서 올레핀 합성으로 처리하는 것이 바람직하다.

[0065] 본원에 사용된 바와 같이, "역이성체화 단위"란 용어는 이소부탄과 같은 이소알칸 및 나프타 및/또는 정제소 단

위 유래의 경질 증류물에 포함된 이소알칸을 노르말 알칸으로 변환시키기 위해 작동하는 정제소 단위를 가리킨다. 이러한 역이성체화 공정은 가솔린 연료의 옥탄 등급을 증가시키기 위한 통상의 이성체화 공정과 더 밀접한 관련이 있고, 특히 EP 2 243 814 A1에 기술되어 있다. 역이성체화 단위로 공급되는 공급물스트림은 예컨대 방향족물질 및 나프텐을 탈방향족화에 의해 제거함으로써(또는), 방향족물질 및 나프텐을 개환 공정으로 파라핀으로 변환시킴으로써, 파라핀, 바람직하게는 이소파라핀이 비교적 풍부한 것이 바람직하다. 역이성체화 단위에서 고(high) 파라핀계 나프타를 처리하는 효과는, 이소파라핀을 노르말 파라핀으로 변환시킴으로써, 메탄, C4 탄화수소 및 열분해 가솔린의 수율은 감소시키면서, 증기 분해 공정에서의 에틸렌의 수율은 증가시킨다는 것이다. 역이성체화의 공정 조건은 50 내지 350℃의 온도, 바람직하게는 150 내지 250℃의 온도, 0.1 내지 10 MPa 게이지, 바람직하게는 0.5 내지 4MPa 게이지의 압력 및 촉매 부피당 시간당 역이성체성 탄화수소 공급물 0.2 내지 15 부피의 액체시공간속도, 바람직하게는 0.5 내지 5 hr^{-1}를 포함하는 것이 바람직하다. 파라핀 풍부 탄화수소 스트림의 이성체화에 적당한 것으로 당업계에 알려진 촉매는 모두 역이성체화 촉매로 사용할 수 있다. 역이성체화 촉매는 제올라이트 및/또는 내화성 지지체, 예컨대 알루미나 위에 담지된 10족 원소를 포함하는 것이 바람직하다.

[0066] 바람직하게는, 본원에 사용된 개환 공정은 LPG를 포함하는 제1 스트림 및 C4+ 알칸을 포함하는 제2 스트림을 생산하고, C4+ 알칸을 포함하는 상기 스트림은 탈방향족화에 의해 생산된 알칸과 배합된다.

[0067] 본 발명의 방법에서 생산된 LPG를 C4+ 알칸으로부터 분리해냄으로써, 상기 LPG 및 상기 C4+ 알칸은 탄화수소 공급물의 성질에 대하여 최적화된 특정 올레핀 합성 공정으로 처리될 수 있다.

[0068] 본 방법에서 원유 증류에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유의 배합물 중 바람직하게는 적어도 50wt%, 더욱 바람직하게는 적어도 60wt%, 특히 더 바람직하게는 적어도 70wt%, 특히 바람직하게는 적어도 80wt%, 더욱 특히 바람직하게는 적어도 90wt%, 가장 바람직하게는 적어도 95wt%는 수소화분해로 처리된다. 따라서, 바람직하게는 원유의 50wt% 미만, 더욱 바람직하게는 40wt% 미만, 특히 더 바람직하게는 30wt% 미만, 특히 바람직하게는 20wt% 미만, 더욱 특히 바람직하게는 10wt% 미만 및 가장 바람직하게는 5wt% 미만은 본 발명의 방법에서 연료로 변환된다.

[0069] 본원에 사용된, "올레핀 합성 단위"란 용어는 알칸을 올레핀으로 변환시키는 공정이 수행되는 단위를 가리킨다. 이 용어는 탄화수소를 올레핀으로 변환시키는 모든 방법을 포함하지만, 비촉매적 방법, 예컨대 열분해 또는 증기 분해, 촉매적 방법, 예컨대 프로판 탈수소화 또는 부탄 탈수소화, 및 이 둘의 조합, 예컨대 촉매적 증기 분해에 국한되는 것은 아니다.

[0070] 본 발명의 방법에 사용된 올레핀 합성은 열분해인 것이 바람직하다. 올레핀 합성 방법으로서 열분해를 선택하면, 에틸렌의 수율이 향상될 수 있다.

[0071] 알칸을 올레핀으로 변환시키는데 가장 일반적인 방법은 "증기 분해" 또는 "열분해"를 수반한다. 본원에 사용된, "증기 분해"란 용어는 포화 탄화수소가 더 작은, 종종 불포화형인 탄화수소, 예컨대 에틸렌 및 프로필렌으로 붕괴되는 석유화학 공정을 의미한다. 증기 분해에서, 가스성 탄화수소 공급물, 예컨대 에탄, 프로판 및 부탄, 또는 이의 혼합물(가스 분해) 또는 액체 탄화수소 공급물, 예컨대 나프타 또는 가스유(액체 분해)는 증기에 의해 희석되고 산소의 존재 없이 노에서 순간 가열된다. 일반적으로, 반응 온도는 750 내지 900℃이지만, 이 반응은 오로지 아주 순간적으로, 보통 50 내지 1000 밀리초의 체류 시간 동안 수행된다. 압력은 대기압 내지 175 kPa 게이지 이하의 압력 중에서 선택되는 비교적 낮은 공정 압력인 것이 바람직하다. 탄화수소 화합물인 에탄, 프로판 및 부탄은 최적 조건에서 분해되도록 하기 위해, 적절한 특수 노에서 별개로 분해되는 것이 바람직하다. 분해 온도에 도달한 후, 가스는 급냉(quence)시켜, 전달관 열교환기 내 또는 급냉 헤더(header) 내부에서의 반응을 급냉 오일을 사용하여 정지시킨다. 증기 분해는 탄소의 한 형태인 코크스를 반응기 벽에 천천히 침착시킨다. 탈코크스화는 노를 공정에서 분리해야만 하고, 그 다음 노의 코일을 통해 증기 또는 증기/공기 혼합물의 흐름을 통과시켜야 한다. 이것은 딱딱한 고체 탄소 층을 일산화탄소 및 이산화탄소로 변환시킨다. 이 반응이 끝나면, 노를 다시 가동시킨다. 증기 분해에 의해 생산된 산물은 공급물의 조성, 탄화수소 대 증기 비 및 분해 온도 및 노 체류 시간에 따라 달라진다. 에탄, 프로판, 부탄 또는 경질 나프타와 같은 경질 탄화수소 공급물은 에틸렌, 프로필렌 및 부타디엔을 비롯한 더 경질의 중합체급 올레핀이 풍부한 산물 스트림을 제공한다. 또한, 더 중질의 탄화수소(전범위 및 중질 나프타 및 가스유 유분)도 방향족 탄화수소가 풍부한 산물을 제공한다.

[0072] 증기 분해에 의해 생산된 여러 탄화수소 화합물을 분리하기 위해서, 분해된 가스는 분별 단위로 처리한다. 이러한 분별 단위는 당업계에 잘 알려져 있고, 소위 가솔린 분별기를 포함할 수 있어, 여기서 중질-증류물("카본블랙 오일") 및 중간-증류물("분해된 증류물")이 경질 증류물 및 가스로부터 분리된다. 이어서, 선택적인 급냉 탑에서는 증기 분해에 의해 생산된 경질 증류물("열분해 가솔린" 또는 "파이가스(pygas)")의 대부분을 경질 증류

물의 응축에 의해 가스와 분리할 수 있다. 이어서, 가스는 여러 압축 단계들로 처리할 수 있고, 여기서 나머지 경질 증류물이 압축 단계 사이에서 가스로부터 분리될 수 있다. 또한, 압축 단계 사이마다 산 가스(CO_2 및 H_2S)가 제거될 수도 있다. 다음 단계로, 열분해에 의해 생산된 가스는 일련의 냉각 시스템의 단계들 상에서 대략 가스 상에 수소만이 남아 있을 때까지 부분 응축될 수 있다. 이어서 여러 탄화수소 화합물들이 단순 증류에 의해 분리될 수 있고, 여기서 증기 분해에 의해 생산된 가장 중요한 고가의 화학물질은 에틸렌, 프로필렌 및 C4 올레핀이다. 증기 분해에 의해 생산된 메탄은 일반적으로 연료 가스로서 사용되고, 수소는 분리되어 수소를 소비하는 공정, 예컨대 수소화분해 공정으로 재순환될 수 있다. 증기 분해에 의해 생산된 아세틸렌은 에틸렌으로 선택적 수소화되는 것이 바람직하다. 분해된 가스에 포함된 알칸은 올레핀 합성 공정으로 재순환될 수 있다.

[0073] 바람직하게는, 통합 방법에서 생산된 LPG는 가스 분해로 처리되고, 여기서 C4+ 알칸은 액체 분해로 처리된다. C2 및 C3 알칸은 최적 조건에서 각각 분해되는 것이 바람직하다. C4 및 C5+는 최적 조건에서 각각 분해되는 것이 바람직하다. 본 발명의 방법에서 생산된 분해 증류물 및 카본 블랙 오일은 탈방향족화로 처리되는 탄화수소 공급물로 재순환되는 것이 바람직하다.

[0074] 바람직하게는, 본 발명의 방법은 추가로

[0075] (a) 원유를 원유 증류로 처리하여 가스 유분, 나프타, 등유, 가스유 및 잔사유 중 하나 이상을 생산하는 단계; 및

[0076] (b) 잔사유를 잔사유 업그레이드화로 처리하여 LPG 및 경질 증류물과 중간 증류물을 생산하는 단계를 포함한다.

[0077] 잔사유를 잔사유 업그레이드화로 특별히 처리하여 LPG 및 액체 잔사유 업그레이드화 유출물을 생산하고, 이 액체 잔사유 업그레이드화 유출물을 개환으로 처리함으로써, 본 발명의 방법의 에틸렌 수율은 더욱 향상될 수 있다. 또한, 원유는 석유화학산물, 특히 에틸렌으로 훨씬 더 많이 업그레이드될 수 있다.

[0078] 본원에 사용된, "잔사유 업그레이드화 단위"란 용어는 잔사유 및/또는 정제소 단위 유래의 중질 증류물에 포함된 탄화수소를 비등점이 더 낮은 탄화수소로 붕괴시키는 방법인, 잔사유 업그레이드화 방법에 적합한 정제소 단위를 가리킨다(상기 인용된 문헌 Alfke et al.(2007) 참조). 상업적으로 이용가능한 기술로는 딜레이드 코커(delayed coker), 유체 코커(fluid coker), 잔사유 FCC, 플렉시코커(Flexicoker), 비스브레이커 또는 촉매적 하이드로비스브레이커(catalytic hydrovisbreaker)를 포함한다. 바람직하게는, 잔사유 업그레이드화 단위는 코크스화 단위 또는 잔사유 수소화분해기일 수 있다. "코크스화 단위(coking unit)"는 잔사유를 LPG, 경질 증류물, 중간 증류물, 중질 증류물 및 석유 코크스로 변환시키는 정유 가공처리 단위이다. 이 가공처리는 잔사유 공급물에 존재하는 장쇄 탄화수소 분자를 단쇄 분자로 열분해한다.

[0079] 잔사유 업그레이드화를 위한 공급물은 잔사유 및 본 방법에서 생산된 중질 증류물을 포함하는 것이 바람직하다. 이러한 중질 증류물은 증기 분해기에 의해 생산된 중질 증류물, 예컨대 카본 블랙 오일 및/또는 분해된 증류물을 포함할 수 있지만, 소멸시까지 재순환될 수 있는 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 중질 증류물을 포함할 수도 있다. 또한, 비교적 소량의 피치(pitch) 스트림도 본 방법에서 정화될 수 있다.

[0080] 본 발명의 방법에 사용된 잔사유 업그레이드화는 잔사유 수소화분해인 것이 바람직하다.

[0081] 잔사유 업그레이드화를 위한 다른 수단보다 잔사유 수소화분해를 선택함으로써, 본 발명의 방법의 탄소 효율은 더욱 향상될 수 있다.

[0082] "잔사유 수소화분해기"는 잔사유를 LPG, 경질 증류물, 중간 증류물 및 중질 증류물로 변환시키는 방법인 잔사유 수소화분해 방법에 적합한 정유 가공처리 단위이다. 잔사유 수소화분해 방법은 당업계에 잘 알려져 있다(상기 인용된 문헌 Alfke et al.(2007) 참조). 따라서, 3가지 기본 반응기 타입, 즉 고정층(살수층) 반응기 타입, 에뷸레이티드 층 반응기 타입 및 슬러리(탑재된 흐름) 반응기 타입이 상업적 수소화분해에 이용된다. 고정층 잔사유 수소화분해 방법은 이미 정립되어 있고, 상압 잔사유 및 진공 잔사유와 같은 오염된 스트림을 가공처리하여 경질 증류물과 중간 증류물을 생산할 수 있고, 이는 추가로 가공처리되어 올레핀 및 방향족물질을 생산할 수 있다. 고정층 잔사유 수소화분해 공정에 사용된 촉매는 일반적으로 Co, Mo 및 Ni로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 내화성 지지체, 예컨대 알루미나 위에 포함한다. 고도로 오염된 공급물인 경우, 고정층 잔사유 수소화분해 공정에서의 촉매는 특정 정도(이동 층)까지 보충될 수도 있다. 공정 조건은 일반적으로 350 내지 450℃의 온도와 2 내지 20 MPa 게이지의 압력을 포함한다. 또한, 에뷸레이티드 층 잔사유 수소화분해 공정도 이미 정립되어 있으며, 이는 특히 촉매가 연속으로 교체되어 고도로 오염된 공급물을 가공처리할 수 있는 것을 특징으로 한다. 에뷸레이티드 층 잔사유 수소화분해 공정에 사용된 촉매는 일반적으로 내화성 지지체, 일반

적으로 알루미나 위에 담지된 Co, Mo 및 Ni로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 원소를 포함한다. 이용된 촉매의 작은 입자 크기는 촉매의 활성을 효과적으로 증가시킨다(고정층 이용분야에 적합한 형태의 유사 제형 참조). 이러한 2가지 인자들은 고정층 수소화분해 단위에 비해 유의적으로 더 높은 수율의 경질 산물 및 더 높은 수준의 수소 첨가를 달성하는 에뷸레이티드 층(ebullated bed) 수소화분해 공정을 가능하게 한다. 공정 조건은 일반적으로 350 내지 450℃의 온도와 5 내지 25 MPa 게이지의 압력을 포함한다. 슬러리 잔사유 수소화분해 공정은 고도로 오염된 잔사유 공급물로부터 높은 수율의 증류성 산물을 달성하기 위한 열분해 및 촉매적 수소화의 조합을 나타낸다. 1차 액체 단계에서, 열분해 반응 및 수소화분해 반응은 온도 400 내지 500℃ 및 압력 15 내지 25 MPa 게이지를 포함하는 공정 조건에서 동시에 유동 층에서 일어난다. 잔사유, 수소 및 촉매는 반응기의 바닥에서 도입되고 유동층이 형성되며, 이의 높이는 유속 및 원하는 변환에 따라 달라진다. 이러한 방법들에서, 촉매는 작동 순환 동안 일정한 변환 수준을 달성하기 위해 연속해서 교체된다. 촉매는 반응기 내에서 동시에 생성되는 미담지된 금속 설파이드일 수 있다. 실제로, 진공 가스유와 같은 고도로 오염된 중질 스트림의 높은 변환이 필요할 때에만 에뷸레이티드 층 및 슬러리 상 반응기와 관련된 추가 비용이 문제가 안된다. 이러한 상황하에서, 매우 큰 분자들의 제한된 변환 및 촉매 불활성화와 관련된 곤란함은 고정층 공정이 본 발명의 방법에 비교적 바람직하지 않게 한다. 따라서, 에뷸레이티드 층 및 슬러리 반응기 타입은 고정 층 수소화분해에 비해 향상된 수율의 경질 증류물 및 중간 증류물로 인해 바람직하다. 본원에 사용된, "잔사유 업그레이드화 액체 유출물"이란 용어는 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 중질 증류물 및 메탄과 LPG 같은 가스성 산물을 제외한, 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 산물을 가리킨다. 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 중질 증류물은 소멸시까지 잔사유 업그레이드화 단위로 재순환되는 것이 바람직하다. 하지만, 비교적 소량의 피치 스트림을 정화할 필요가 있을 수 있다. 탄소 효율의 관점에서, 잔사유 수소화분해기는 코크스화 단위가 고가의 석유화학 산물로 업그레이드될 수 없는 석유 코크스를 상당량 생산하기 때문에 코크스화 단위보다 바람직하다. 통합 방법의 수소 균형(hydrogen balance)의 관점에서, 잔사유 수소화분해기는 상당한 양의 수소를 소비하기 때문에, 잔사유 수소화분해기보다는 코크스화 단위를 선택하는 것이 바람직할 수 있다. 또한, 자본 비용 및/또는 작동 비용 면에서도, 잔사유 수소화분해기보다 코크스화 단위를 선택하는 것이 유익할 수 있다.

[0083] 잔사유를 추가로 진공 증류 단위를 사용하여 분별하여 잔사유를 진공 가스유 유분과 진공 잔사유 유분으로 분리하는 경우에도, 진공 가스유를 진공 가스유 수소화분해로 처리하고 진공 잔사유를 진공 잔사유 수소화분해로 처리하여, 진공 잔사유 수소화분해에 의해 생산된 중질 증류물이 연속해서 진공 가스유 수소화분해로 처리되는 것이 바람직하다. 본 발명이 진공 증류를 수반하는 경우에, 이와 같이 수득된 진공 가스유는 방향족 탄화수소가 비교적 풍부하고 비등점이 등유 및 가스유 비등점 범위 내인 하나 이상의 다른 탄화수소 스트림과 함께 방향족 개환 단위로 공급되는 것이 바람직하다. 이와 같이 방향족 탄화수소가 비교적 풍부하고 비등점이 등유 및 가스유 비등점 범위 내인 탄화수소 스트림은 등유, 가스유 및 중간 증류물로 이루어진 그룹 중에서 선택될 수 있다. 진공 잔사유 수소화분해는 앞에서 정의된 바와 같은 슬러리 잔사유 수소화분해인 것이 바람직하다.

[0084] 본 발명의 방법은 하류 정제소 공정들, 예컨대 촉매적 개질 또는 유체 촉매적 분해에서 촉매 불활성화를 방지하기 위해 특정 원유 유분으로부터 황의 제거를 필요로 할 수 있다. 이러한 수소화탈황 공정은 "HDS 단위" 또는 "수소화처리기"에서 수행된다(예컨대, Alfke(2007), 상기 인용문 참조). 일반적으로, 수소화탈황 반응은 고정층 반응기에서 200 내지 425℃, 바람직하게는 300 내지 400℃의 승온과 1 내지 20 MPa 게이지, 바람직하게는 1 내지 13 MPa 게이지의 승압에서, 알루미나 위에 담지된 조촉매와 함께 또는 조촉매 없이 Ni, Mo, Co, W 및 Pt로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 원소를 포함하는 촉매의 존재 하에 이루어지며, 이때 촉매는 설파이드 형태이다.

[0085] 또 다른 관점으로서, 본 발명은 또한 본 발명의 방법을 수행하기에 적합한 공정 장치에 관한 것이다. 이 공정 장치 및 이 공정 장치에서 수행되는 방법들은 도 1 내지 5에 제시된다(도 1 - 5).

[0086] 따라서, 본 발명은 추가로 원유를 석유화학 산물로 변환시키는 공정 장치로서,

[0087] 원유(100)를 위한 유입구 및 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상(310)을 위한 적어도 하나의 배출구를 포함하는 원유 증류 단위(10);

[0088] 탈방향족화하는 탄화수소 공급물(303)을 위한 유입구, 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 스트림(314) 및 알칸이 농축된 제2 스트림(313)을 위한 배출구를 포함하는 탈방향족화 단위(70);

[0089] 탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐(314)을 위한 유입구 및 알칸(214)을 위한 배출구를 포함하는 개환 단위(26); 및

[0090] 알칸(215)을 위한 유입구 및 올레핀(500)을 위한 배출구를 포함하는 올레핀 합성 단위(30)를 포함하고,

[0091] 상기 탈방향족화하는 탄화수소 공급물이

[0092] 원유 증류 단위(10)에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상; 및

[0093] 통합 석유화학 공정 장치에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물을 포함하는, 공정 장치를 제공한다.

[0094] 본 발명의 이러한 관점은 도 1에 제시되어 있다(도 1).

[0095] 원유 증류 단위(10)는 추가로 가스 유분(230)을 위한 배출구를 포함하는 것이 바람직하다. 개환에 의해 생산된 알칸(214), 알칸이 농축된 스트림(313) 및 통합 방법에서 생산된 LPG(220)는 합쳐져서 알칸(215)을 위한 유입구를 형성할 수 있다. 또한, 원유 증류 단위에 의해 생산된 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상(310)은 통합 석유화학 공정 장치에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물(320)과 배합되어 탈방향족화하는 탄화수소 공급물(303)을 형성할 수 있다.

[0096] 본원에 사용된, "X의 유입구" 또는 "X의 배출구"(여기서, "X"는 제공된 탄화수소 유분 등이다)란 용어는 상기 탄화수소 유분 등을 포함하는 스트림의 유입구 또는 배출구를 가리킨다. X의 배출구가 X의 유입구를 포함하는 다운스트림 정제소 단위에 직접 연결된 경우에, 이러한 직접 연결은 추가로 열교환기, 분리 및/또는 정제 단위와 같은 단위들을 포함하여, 상기 스트림 등에 포함된 불필요한 화합물들을 제거할 수 있다.

[0097] 본 발명의 정황에서, 정제소 단위에 하나보다 많은 공급물 스트림이 공급된다면, 이 공급물 스트림들은 합쳐져서 정제소 단위로 유입되는 하나의 단독 유입구를 형성할 수 있거나, 또는 정제소 단위에 별개의 유입구들을 형성할 수도 있다.

[0098] 본 발명의 공정 장치는 추가로 알칸(215)을 위한 유입구 및 n-알칸(216)을 위한 배출구를 포함하는 역이성체화 단위(80)를 포함할 수 있고, 여기서 이 역이성체화 단위(80)에 의해 생산된 상기 n-알칸은 올레핀 합성 단위(30)로 공급된다. 이러한 본 발명의 관점은 도 2에 제시되어 있다(도 2).

[0099] 본 발명의 공정 장치에 포함된 바와 같은 개환 단위(26)는 추가로 개환에 의해 생산된 LPG(222)를 위한 배출구 및 탈방향족화에 의해 생산된 알칸(313)과 합쳐지는 C4+ 알칸(315)을 위한 배출구를 포함할 수 있다. 이러한 본 발명의 관점은 도 3에 제시되어 있다(도 3).

[0100] 이러한 양태에서, 개환에 의해 생산된 LPG(222) 및 통합 방법에서 생산된 LPG(220)는 합쳐져서 통합 석유화학 공정 장치에 의해 생산된 LPG(200)를 형성할 수 있다. 이러한 본 발명의 관점은 도 3에 제시되어 있다(도 3).

[0101] 개환 단위(26)가 개환에 의해 생산된 LPG(222)를 위한 배출구 및 C4+ 알칸(315)을 위한 배출구를 보유하는 경우에, 이 공정 장치는 추가로 통합 방법에서 생산된 LPG(200)를 위한 유입구 및 올레핀(501)을 위한 배출구를 포함하는 가스 분해기(35); 및 알칸(215), 바람직하게는 n-알칸(216)을 위한 유입구, 올레핀(502)을 위한 배출구 및 BTX(600)을 위한 배출구를 포함하는 액체 분해기(36)를 포함할 수 있다.

[0102] 본 발명의 공정 장치는 추가로 원유 증류에 의해 생산된 잔사유(400) 및 정제소 단위 유래의 중질 증류물(401)을 위한 유입구 및 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 LPG(323)를 위한 배출구 및 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 경질 증류물 및/또는 중간 증류물(329)을 위한 배출구를 포함하는, 잔사유 업그레이드화 단위(40)를 포함할 수 있다. 원유 증류에 의해 생산된 잔사유(400) 및 정제소 단위 유래의 중질 증류물(401)을 위한 유입구는 합쳐져서 잔사유 업그레이드화 단위(40)로 가는 하나의 단일 유입구를 형성할 수 있고, 또는 잔사유 업그레이드화 단위(40)로 가는 2개의 분리 유입구를 형성할 수도 있다. 이러한 본 발명의 관점은 도 4에 제시되어 있다(도 4). 잔사유 업그레이드화 단위(40)는 추가로 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 중질 증류물(420)을 위한 배출구를 포함할 수 있고, 이 중질 증류물은 잔사유 업그레이드화 단위(40)로 재순환되어 다시 업그레이드될 수 있다. 이러한 본 발명의 관점은 도 5에 제시되어 있다(도 5).

[0103] 바람직하게는, 본 발명의 공정 장치는 추가로

[0104] 통합 방법에서 생산된 LPG(200)를 위한 유입구, 에탄(240) 배출구, 프로판(250) 배출구 및 부탄(260) 배출구를 포함하는 가스 분리 단위(50);

[0105] 에탄(240) 유입구를 포함하는 에탄 분해기(31); 및

[0106] 프로판(250) 유입구를 포함하는 프로판 분해기(37);

[0107] 부탄(260) 유입구를 포함하는 부탄 분해기(34); 및

[0108] C4+ 알칸(216) 유입구를 포함하는 액체 분해기(36)를 포함한다. 이러한 본 발명의 관점은 도 5에 제시되어 있다(도 5).

[0109] 가스 분리 단위(50)는 추가로 메탄(701)의 배출구를 포함할 수 있다.

[0110] 바람직하게는, 분해기들에 의해 생산된 분해 산물은 이 분해 산물에 포함된 다양한 성분들이 분리되는 분리 단위(38)로 처리된다. 따라서, 이 분리 단위(38)는 메탄(704) 배출구, 수소(804) 배출구, 에틸렌(504) 배출구, 프로필렌(505) 배출구, 부틸렌(506) 배출구 및 BTX(600) 배출구로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 하나 이상의 배출구를 보유할 수 있다. 이 외에도, 분리 단위(38)는 C4-C8 알칸(217) 배출구를 보유할 수 있고, 이 알칸은 역이성체화 단위(80)로 재순환될 수 있다. 더구나, 분리 단위(38)는 분해 증류물 및/또는 카본 블랙 오일(334)의 배출구를 보유할 수 있고, 이 분해 증류물 및/또는 카본 블랙 오일은 탈방향족 단위에 대한 공급물(303)로 재순환될 수 있다.

[0111] 또한, 본 발명은 원유를 올레핀 및 BTX를 포함하는 석유화학산물로 변환시키기 위한 본 발명에 따른 공정 장치의 용도를 제공한다.

[0112] 본 발명의 또 다른 바람직한 특징은, 모든 비-목적 산물, 예컨대 비-고가 석유화학물질이 적당한 단위로 재순환되어, 이러한 비-목적 산물을 목적 산물(예, 고가의 석유화학물질) 또는 다른 단위에 대한 공급물로 적합한 산물로 변환시킬 수 있다는 점이다.

[0113] 본 발명의 방법 및 공정 장치에서, 생산된 모든 메탄은 수집되고, 바람직하게는 분리 공정으로 처리되어 연료 가스를 제공하는 것이 좋다. 이러한 연료 가스는 증기 형성에 의해 또는 이 연료 가스의 연소에 의해 생산된 고온의 연도(flue) 가스의 형태로 공정 열을 제공하는데 사용되는 것이 바람직하다. 대안적으로, 메탄은 증기 개질로 처리되어 수소를 생산할 수도 있다.

[0114] 본 발명의 방법 또는 공정 장치에서 작동되는 여러 단위들은 나아가 특정 공정, 예컨대 올레핀 합성에서 생산된 수소를, 수소화분해와 같이 수소를 공급물로서 필요로 하는 공정들에 대한 공급물스트림으로 공급함으로써, 통합된다. 이러한 방법 및 공정 장치가 수소의 순수 소비자인 경우(즉, 방법 및 공정 장치의 개시 동안 또는 모든 수소 소비 공정들이 모든 수소 생산 공정들에 의해 생산된 수소보다 많은 수소를 소비함으로 인해), 본 발명의 방법 또는 공정 장치에 의해 생산된 연료 가스보다 더 많은 메탄 또는 연료 가스의 개질(reforming)이 필요할 수 있다.

[0115] 다음과 같은 도면 부호가 도 1 내지 5에 사용된다:

[0116] 10: 원유 증류 단위

[0117] 26: 개환 단위

[0118] 30: 올레핀 합성 단위

[0119] 31: 에탄 분해기

[0120] 34: 부탄 분해기

[0121] 35: 가스 분해기

[0122] 36: 액체 분해기

[0123] 37: 프로판 분해기

[0124] 38: 분리 단위

[0125] 40: 잔사유 업그레이드화 단위, 바람직하게는 잔사유 수소화분해기

[0126] 50: 가스 분리 단위

[0127] 70: 탈방향족화 단위

[0128] 80: 역이성체화 단위

[0129] 100: 원유

[0130] 200: 통합 방법에서 생산된 LPG

[0131] 214: 개환 단위에 의해 생산된 알칸

[0132] 215: 알칸

[0133] 216: n-알칸

[0134] 217: C4-C8 알칸

[0135] 220: 통합 방법에서 생산된 경질 가스 및 정제소 단위 유래의 LPG

[0136] 222: 개환에 의해 생산된 LPG

[0137] 323: 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 LPG

[0138] 230: 가스 유분

[0139] 240: 에탄

[0140] 250: 프로판

[0141] 260: 부탄

[0142] 303: 탈방향족화에 대한 탄화수소 공급물

[0143] 310: 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상

[0144] 313: 탈방향족화에 의해 생산된 알칸 농축된 스트림

[0145] 314: 탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐 농축된 스트림

[0146] 315: 개환에 의해 생산된 C4+ 알칸

[0147] 320: 통합 석유화학 공정 장치에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물

[0148] 329: 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 경질 증류물 및/또는 중간 증류물

[0149] 334: 분해 증류물 및/또는 카본 블랙 오일

[0150] 400: 잔사유

[0151] 401: 정제소 단위 유래의 중질 증류물

[0152] 420: 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 중질 증류물

[0153] 500: 올레핀

[0154] 501: 가스 분해기에 의해 생산된 올레핀

[0155] 502: 액체 분해기에 의해 생산된 올레핀

[0156] 504: 에틸렌

[0157] 505: 프로필렌

[0158] 506: 부틸렌

[0159] 600: BTX

[0160] 701: 가스 분리에 의해 생산된 메탄

[0161] 704: 메탄

[0162] 804: 수소

[0163] 본 발명은 예시의 목적으로 상세하게 설명했지만, 이러한 세부사항은 오로지 예시 목적이며 청구항에 정의된 바와 같은 본 발명의 취지 및 범위에서 벗어남이 없이 당업자에 의해 변형이 이루어질 수 있는 것으로 이해되어야

한다.

[0164] 또한, 본 발명은 본원에 기술된 특징들의 모든 가능한 조합, 바람직하게는 특히 청구항에 제시된 특징들의 조합에 관한 것임을 덧붙이는 바이다.

[0165] "함유하는"이란 용어는 다른 구성요소들의 존재를 배제하지 않는다는 점도 유념해야 한다. 또한, 특정 성분들을 포함하는 산물에 대한 설명은 이 성분들로 이루어진 산물도 개시하는 것으로 이해되어야 한다. 이와 마찬가지로, 특정 단계들을 포함하는 방법에 대한 설명은 이 단계들로 이루어진 방법도 개시하는 것으로 이해되어야 한다.

[0166] 이제, 본 발명은 이하의 비제한적 실시예들을 통해 더 상세하게 설명될 것이다.

[0167] **비교예 1**

[0168] 본원에 제시된 실험 데이터는 Aspen Plus에서 모델링한 작업공정도(flowsheet)를 사용하여 수득했다. 증기분해 동역학을 엄격하게 감안했다(증기 분해기 산물 슬레이트 계산용 소프트웨어). 다음과 같은 증기 분해기 노의 조건을 적용했다: 에탄 및 프로판 노: COT(코일 배출구 온도) = 845℃ 및 증기-오일 비 = 0.37, C4 노 및 액체 노: COT = 820℃ 및 증기-오일 비 = 0.37. 탈방향족화 단위는 2개의 스트림, 즉 모든 방향족물질 및 나프텐계 성분을 포함하는 하나의 스트림 및 모든 노르말 파라핀 및 이소 파라핀계 성분을 포함하는 다른 스트림으로 분리하는 분배기(splitter)로 모델링했다.

[0169] 개환을 위해서는 모든 방향족물질, 나프텐계 및 파라핀계 화합물들이 LPG로 변환되는 반응식을 사용했다.

[0170] 역이성체화 단위는 모든 이소파라핀계 성분이 노르말 파라핀계 역방향 성분으로 변환되는 반응식으로 모델링했다.

[0171] 잔사유 수소화분해기 단위는 문헌의 데이터를 기반으로 하여 모델링했다.

[0172] 비교예 1에서는 아라비아 경질 원유를 상압 증류 단위에서 증류시켰다. 잔사유를 제외한 모든 유분은 증기 분해했다. 증기 분해기로 이송된 유분은 LPG, 나프타, 등유 및 가스유 유분을 포함한다. 잔사유의 구분점(cut point)은 350℃이다. 증기 분해기로 이송되는 원유의 총 유분은 원유의 52wt%에 달한다. 증기 분해기에서 전술한 원유 유분은 노에서 분해된다. 결과는 이하에 제시된 바와 같은 표 1에 제공했다.

[0173] 원유 유래의 산물은 석유화학물질(올레핀 및 BTXE (BTX + 에틸벤젠의 약어)) 및 기타 산물(수소, 메탄 및 C9 수지 공급물, 분해 증류물, 카본블랙 오일 및 잔사유를 포함하는 중질 유분)로 나뉜다. 잔사유가 감안되는 바, 총량은 총 원유의 100%에 이른다. 원유의 산물 슬레이트로부터 탄소 효율은 다음과 같이 측정한다:

[0174] (석유화학물질 중의 총 탄소 중량)/(원유 중의 총 탄소 중량)

[0175] 이 비교예의 에틸렌 수율은 총 원유의 15wt%이다.

[0176] **실시예 1**

[0177] 실시예 1은 다음을 제외하고는 비교예와 동일하다:

[0178] 원유 증류의 나프타, 등유 및 가스유 유분(구분점 350℃)은 탈방향족화 단위에서 2개의 스트림, 즉 모든 방향족물질 및 나프텐계 성분을 포함하는 하나의 스트림 및 모든 이소 알칸 및 노르말 알칸을 포함하는 다른 스트림으로 재분배했다. 방향족 성분 및 나프텐계 성분의 스트림은 개환 단위로 제공하고, 이 단위는 모든 방향족 고리를 개방시키고 남아 있는 알칸 및 나프텐을 LPG(중간체)로 변환시키는 공정 조건 하에서 작동한다. 이 LPG는 증기 분해되는, 에탄 유분, 프로판 유분 및 부탄 유분으로 분리된다. 탈방향족화 단위 유래의 알칸 스트림도 역시 증기 분해된다.

[0179] 이하에 제시되는 표 1은 증기 분해기 유래의 총 산물 슬레이트를 총 원유의 wt%로 보여준다. 또한, 이 표는 나머지 상압 잔사유 유분도 포함한다.

[0180] 실시예 1에서 에틸렌 수율은 총 원유의 25wt%이다.

[0181] **실시예 2**

[0182] 실시예 2는 다음을 제외하고는 실시예 1과 동일하다:

[0183] 먼저, 잔사유는 잔사유 수소화분해기에서 업그레이드하여 가스, 경질 증류물 및 중간 증류물을 생산했다. 잔사

유 수소화분해에서의 최고 변환은 완전 변환에 가깝다(잔사유 수소화분해기의 피치는 원유의 2wt%이다). 잔사유 수소화분해에 의해 생산된 가스는 증기 분해된다.

[0184] 잔사유 수소화분해에 의해 생산된 경질 증류물 및 중간 증류물은 탈방향족화 단위에서 2개의 스트림, 즉 모든 방향족물질 및 나프텐계 성분을 포함하는 하나의 스트림 및 모든 이소 알칸 및 노르말 알칸을 포함하는 다른 스트림으로 재분배했다. 방향족 성분 및 나프텐계 성분의 스트림은 개환 단위로 제공하고, 이 단위는 모든 방향족 고리를 개방시키고 남아 있는 알칸 및 나프텐을 LPG(중간체)로 변환시키는 공정 조건 하에서 작동한다. 이 LPG는 증기 분해되는, 에탄 유분, 프로판 유분 및 부탄 유분으로 분리된다. 탈방향족화 단위 유래의 파라핀계 스트림도 역시 증기 분해된다.

[0185] 더구나, 분해기 유출물의 중질 부분(C9 수지 공급물, 분해 증류물 및 카본 블랙 오일)은 탈방향족화 단위로 재순환된다.

[0186] 이하에 제시된 표 1은 증기 분해기 유래의 총 산물 슬레이트를 총 원유의 wt%로 보여준다. 또한, 산물 슬레이트는 수소화분해기의 피치(원유의 2wt%)도 포함한다.

[0187] 실시예 2에서 에틸렌 수율은 총 원유의 46wt%이다.

[0188] **실시예 3**

[0189] 실시예 3은 다음을 제외하고는 실시예 2와 동일하다:

[0190] 탈방향족화 단위 유래의 파라핀계 스트림 및 개환 단위 유래의 C4 유분은 증기 분해 전에 역이성체화로 처리된다. 역이성체화 단위에서 모든 이소알칸은 노르말 알칸으로 변환된다.

[0191] 이하에 제시된 표 1은 증기 분해기 유래의 총 산물 슬레이트를 총 원유의 wt%로 보여준다. 또한, 산물 슬레이트는 수소화분해기의 피치(원유의 2wt%)도 포함한다.

[0192] 실시예 3에서 에틸렌 수율은 총 원유의 49wt%이다.

표 1

[0193]

	비교예	실시예 1	실시예 2	실시예 3
석유화학물질 (원유의 wt%)				
에틸렌	**15%**	**25%**	**46%**	**49%**
프로필렌	8%	9%	18%	17%
부타디엔	2%	2%	4%	4%
1-부텐	1%	1%	1%	2%
이소부텐	1%	1%	1%	0%
이소프렌	0%	0%	0%	0%
사이클로펜타디엔	1%	1%	1%	1%
벤젠	4%	2%	4%	4%
톨루엔	2%	1%	1%	1%
자일렌	1%	0%	0%	0%
에틸벤젠	1%	0%	0%	0%
기타 성분들 (원유의 wt%)				
수소	1%	1%	2%	2%
메탄	7%	10%	18%	17%
중질 성분	56%	48%	0%	0%
RHC 피치 및 FCC 코크스	0%	0%	2%	2%
탄소 효율	**38.0%**	**42.4%**	**81.6%**	**82.4%**

[0194] **실시예 4**

[0195] 본 실시예는 방향족 탄화수소 및 나프텐계 탄화수소가 농축된 제1 스트림 및 알칸이 농축된 제2 스트림을 생산하는 탈방향족화를 더 구체적으로 설명한다.

[0196] 본 실시예에서 탈방향족화에 대한 탄화수소 공급물은 다음과 같은 조성의 직류 나프타이다: 69.16wt% 파라핀(노르말 파라핀 및 이소 파라핀), 23.73wt% 나프텐 및 7.11wt% 방향족물질. 탈방향족화에 대한 탄화수소 공급물은 3개의 주요 탄화수소 가공처리 컬럼, 즉 용매 추출 컬럼, 스트리퍼(stripper) 컬럼 및 추출물 컬럼을 포함하는

용매 추출 단위에서 가공처리한다. 본 실시예에는 통상의 용매, N-메틸피롤리돈(NMP)과 2wt% 물이 사용된다. 방향족물질의 추출에 선택적인 NMP는 또한 경질의 나프텐 종 및 이보다 적은 정도로 경질 파라핀 종을 용해시키는 데에도 선택적이어서, 용매 추출 컬럼의 기저에서 배출되는 스트림은 용매 및 이와 함께 용해된 방향족, 나프텐계 및 경질 파라핀계 종을 포함한다. 용매 추출 컬럼의 상단에서 배출되는 스트림(라피네이트 스트림)은 비교적 불용성의 파라핀계 종을 포함한다. 용매 추출 컬럼의 기저에서 배출되는 스트림은 그 다음 증류 컬럼에서 증발적 스트리핑으로 처리되어, 여기서 용매의 존재 하에 상대적 휘발성이 근저하여 종들이 분리된다. 용매의 존재 하에, 경질 파라핀계 종은 나프텐계 종보다 상대적 휘발성이 더 높고, 특히 동일한 탄소 원자 수의 방향족 종보다 더 높아서, 경질 파라핀계 종의 대부분은 증발적 스트리핑 컬럼 유래의 오버헤드 스트림에 농축된다. 이 스트림은 용매 추출 컬럼 유래의 라피네이트 스트림과 합쳐지거나 또는 별개의 경질 탄화수소 스트림으로 수집될 수도 있다. 나프텐 종 및 특히 방향족 종의 대부분은 비교적 낮은 휘발성으로 인해, 이 컬럼의 기저에서 배출되는 합쳐진 용매 및 용해된 탄화수소 스트림에 계속 남는다. 추출 단위의 최종 탄화수소 가공처리 컬럼에서 용매는 증류에 의해 용해된 탄화수소 종으로부터 분리된다. 이 단계에서, 비등점이 비교적 높은 용매는 컬럼으로부터 기저 스트림으로 회수되고, 반면 주로 방향족 및 나프텐계 종을 포함하는 용해된 탄화수소는 컬럼의 상단에서 배출되는 증기 스트림으로써 회수된다. 이 후자의 스트림을 추출물이라 한다.

[0197] 본 실시예에서 추출기 컬럼의 조건은 다음과 같이 사용되었다:

[0198] 용매: NMP와 2wt% 물

[0199] 추출 컬럼 중의 용매:공급물 비(질량) : 5:1

[0200] 오버헤드 압력: 5.5 BarG

[0201] 컬럼 기저 압력: 6.5 BarG

[0202] 공급물 온도: 50℃

[0203] 용매 온도: 60℃

[0204] 오버헤드 온도: 60℃

[0205] 기저 온도: 50℃

[0206] 추출기 컬럼 오버헤드 스트림은 다음과 같은 조성을 보유할 수 있다:

표 2

[0207]

성분 종류	wt%	성분 종류의 비율
파라핀(노르말 및 이소)	81%	68%
나프텐	19%	48%
방향족물질	>1%	>1%

[0208] 추출기 컬럼 바닥 스트림은 다음과 같은 조성을 보유할 수 있다: (용매 제외).

표 3

[0209]

성분 종류	wt%	성분 종류의 비율
파라핀(노르말 및 이소)	53%	32%
나프텐	30%	52%
방향족물질	17%	100%

[0210] 주: 추출기 컬럼 기저는 스트리퍼 컬럼의 공급물이다.

[0211] 본 실시예에서, 스트리퍼 컬럼의 조건은 다음과 같이 사용했다:

[0212] 오버헤드 압력: 1.52 BarG

[0213] 컬럼 기저 압력: 1.77 BarG

[0214] 오버헤드 온도: 94.11℃

[0215] 컬럼 기저 온도: 175℃

[0216] 스트리퍼 컬럼 오버헤드 스트림은 다음과 같은 조성을 보유할 수 있다:

표 4

[0217]

성분 종류	wt%	성분 종류의 비율
파라핀(노르말 및 이소)	91%	21%
나프텐	8%	6%
방향족물질	>1%	<1%

[0218] 스트리퍼 컬럼 바닥 스트림은 다음과 같은 조성을 보유할 수 있다(용매 제외):

표 5

[0219]

성분 종류	추출물 중의 wt%	추출물 중의 성분 비율
파라핀(노르말 및 이소)	29%	11%
나프텐	43%	47%
방향족물질	28%	>99%

[0220] 추출물:

[0221] 추출물 컬럼 오버헤드 스트림/ 추출물 스트림은 다음과 같은 조성을 보유할 수 있다(용매 제외):

표 6

[0222]

성분 종류	추출물 중의 wt%	추출물 중의 성분 비율
파라핀(노르말 및 이소)	29%	11%
나프텐	43%	47%
방향족물질	28%	>99%

[0223] 주: 추출물 컬럼 오버헤드 조성물은 스트리퍼 컬럼 바닥 스트림의 무용매 조성물과 동일하다.

[0224] 합쳐진 라피네이트 스트림(추출기 컬럼 오버헤드와 스트리퍼 컬럼 오버헤드의 합산)은 다음과 같은 조성을 보유할 수 있다(용매 제외):

표 7

[0225]

성분 종류	추출물 중의 wt%	추출물 중의 성분 비율
파라핀(노르말 및 이소)	83%	89%
나프텐	17%	53%
방향족물질	<1%	<1%

[0226] 정리하면, 3가지 주요 탄화수소 가공처리 컬럼(용매 추출 컬럼, 스트리퍼 컬럼 및 추출물 컬럼)을 포함하는 용매 추출 단위에서 용매로서 NMP + 2wt% 물을 사용하면, 탄화수소 스트림(이 경우, 직류 나프타)을 라피네이트 스트림(공급물에 비해 파라핀이 풍부하고, 나프텐이 비교적 희박하며, 본질적으로 방향족물질이 없는 것), 및 별개의 추출물 스트림(공급물에 비해 파라핀이 희박하고 나프텐 및 방향족물질이 비교적 풍부한 것)으로 분리하는 것이 가능하다.

부호의 설명

[0227] 10: 원유 증류 단위

26: 개환 단위

30: 올레핀 합성 단위

31: 에탄 분해기

34: 부탄 분해기

35: 가스 분해기

36: 액체 분해기

37: 프로판 분해기

38: 분리 단위

40: 잔사유 업그레이드화 단위, 바람직하게는 잔사유 수소화분해기

50: 가스 분리 단위

70: 탈방향족화 단위

80: 역이성체화 단위

100: 원유

200: 통합 방법에서 생산된 LPG

214: 개환 단위에 의해 생산된 알칸

215: 알칸

216: n-알칸

217: C4-C8 알칸

220: 통합 방법에서 생산된 경질 가스 및 정제소 단위 유래의 LPG

222: 개환에 의해 생산된 LPG

323: 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 LPG

230: 가스 유분

240: 에탄

250: 프로판

260: 부탄

303: 탈방향족화에 대한 탄화수소 공급물

310: 나프타, 등유 및 가스유 중 하나 이상

313: 탈방향족화에 의해 생산된 알칸 농축된 스트림

314: 탈방향족화에 의해 생산된 방향족물질 및 나프텐 농축된 스트림

315: 개환에 의해 생산된 C4+ 알칸

320: 통합 석유화학 공정 장치에서 생산된 정제소 단위 유래의 경질 증류물 및/또는 정제소 단위 유래의 중간 증류물

329: 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 경질 증류물 및/또는 중간 증류물

334: 분해 증류물 및/또는 카본 블랙 오일

400: 잔사유

401: 정제소 단위 유래의 중질 증류물

420: 잔사유 업그레이드화에 의해 생산된 중질 증류물

500: 올레핀

501: 가스 분해기에 의해 생산된 올레핀

502: 액체 분해기에 의해 생산된 올레핀

504: 에틸렌

505: 프로필렌

506: 부틸렌

600: BTX

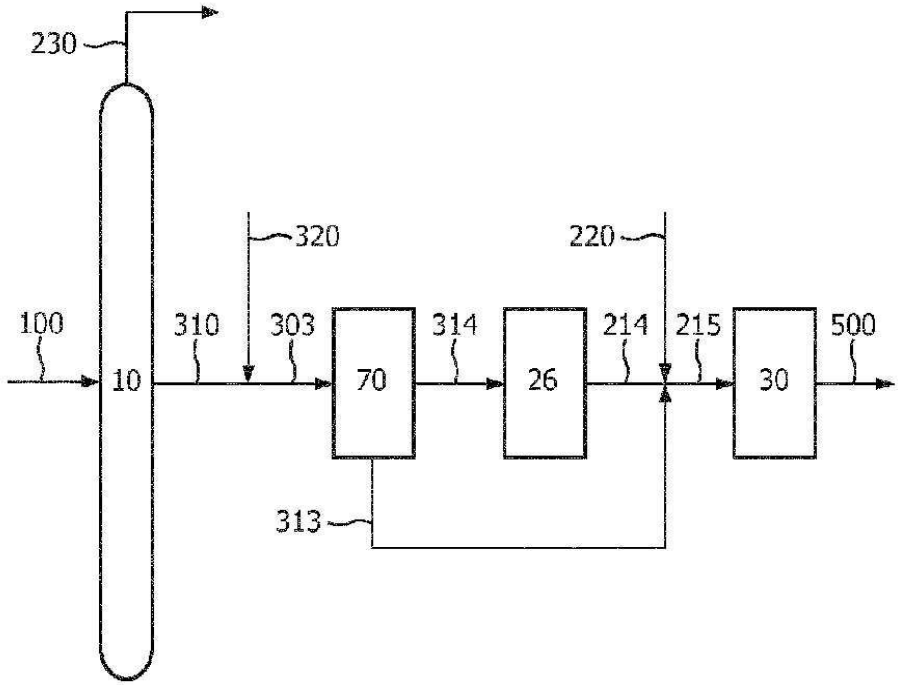
701: 가스 분리에 의해 생산된 메탄

704: 메탄

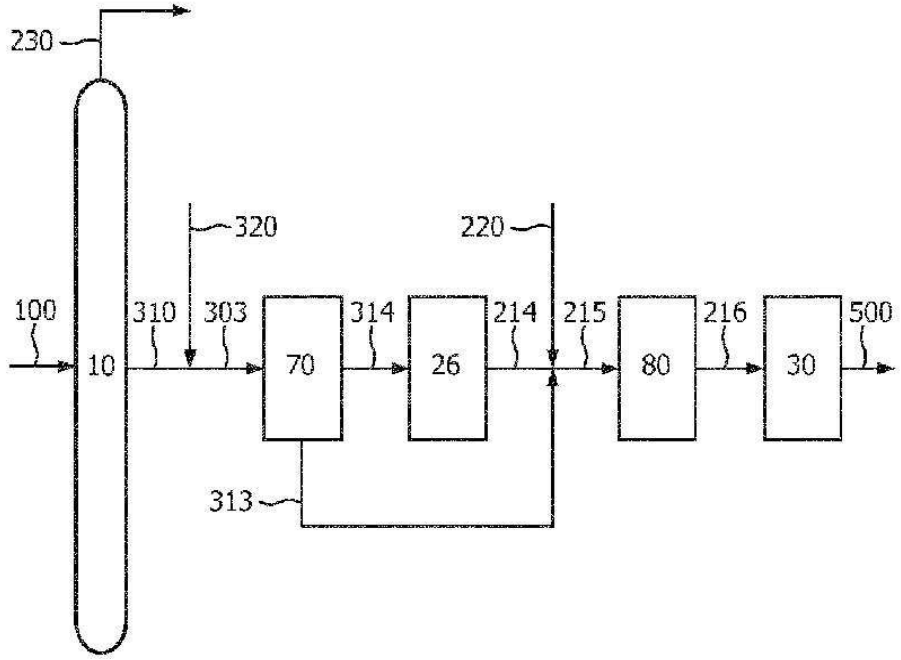
804: 수소

도면

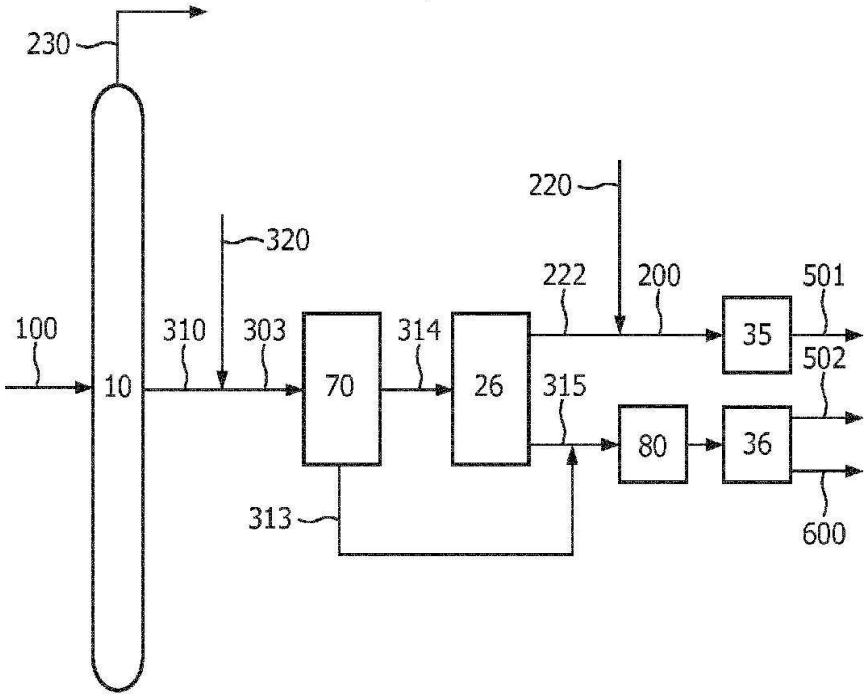
도면1



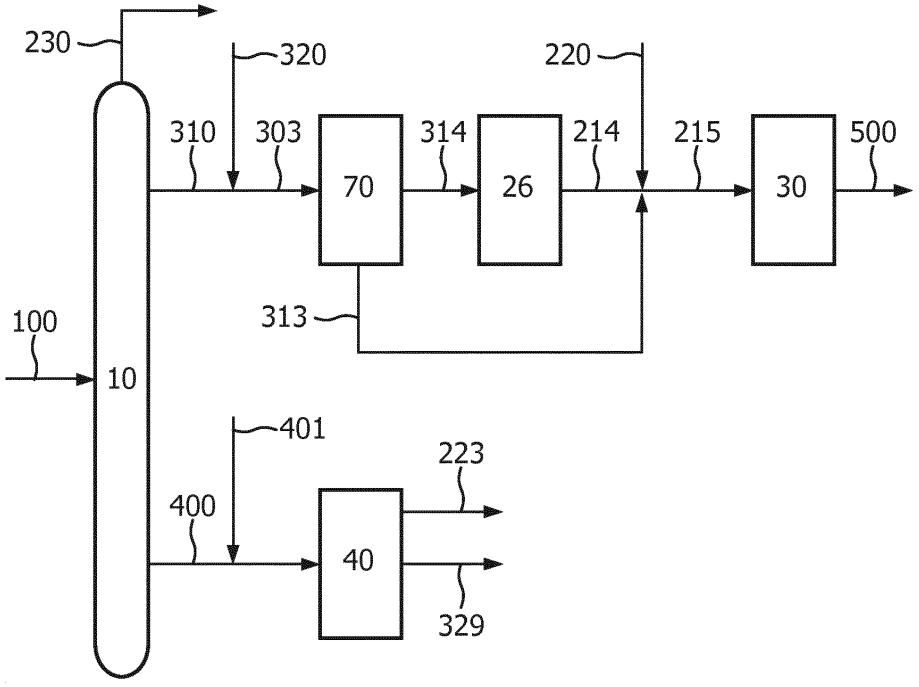
도면2


230
320
220
100
310
303
314
214
215
216
500
10
70
26
80
30
313

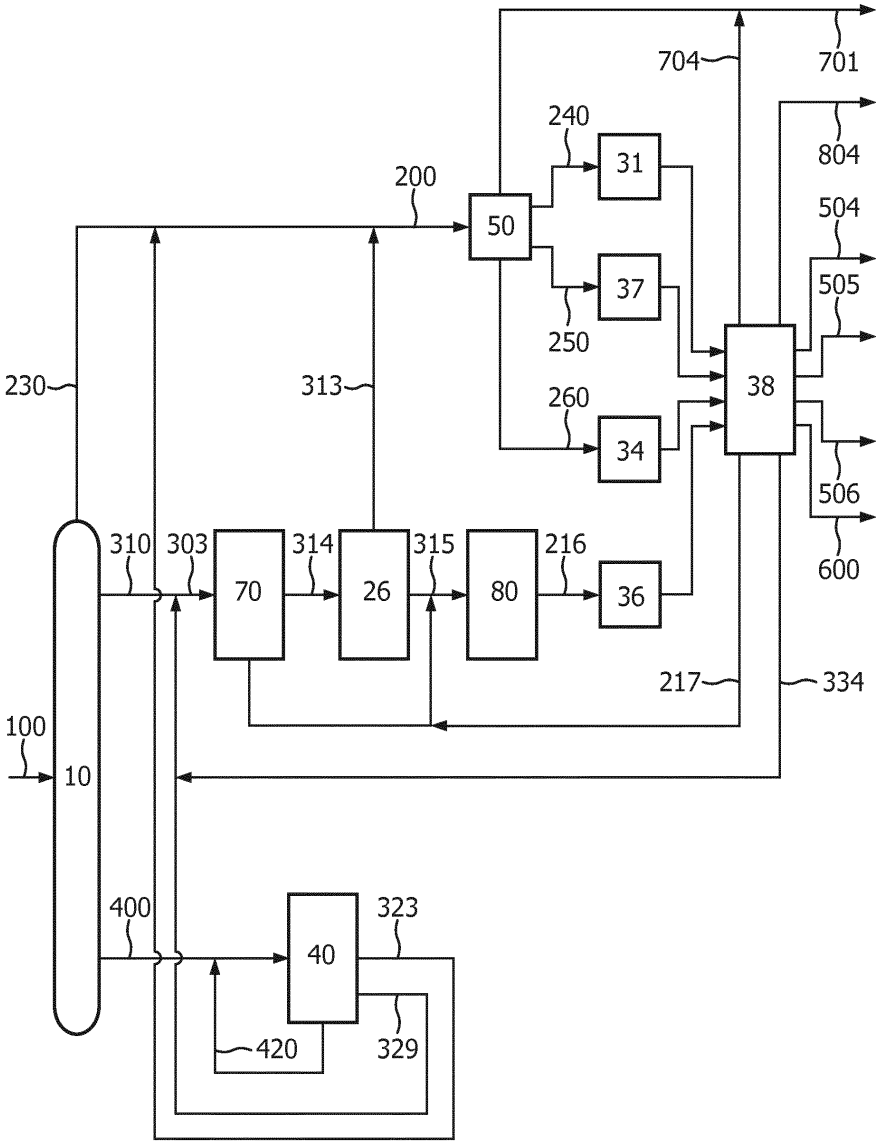
도면3


230
220
320
222
200
501
100
310
303
314
35
502
10
70
26
315
80
36
313
600

도면4


230
320
220
310
303
314
214
215
500
70
26
30
313
100
10
401
223
400
40
329

도면5


704
701
240
804
200
31
50
504
37
505
250
230
313
38
260
34
506
310
303
314
315
216
600
70
26
80
36
217
334
100
10
400
323
40
420
329