

명세서

발명의 명칭: 방향족 화합물을 포함하는 유분으로부터 고부가 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 방향족 화합물을 포함하는 유분으로부터 방향족 제품(벤젠/톨루엔/자일렌(Benzene/Toluene/Xylene)) 및 올레핀을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 세계적으로 방향족, 즉 벤젠/톨루엔/자일렌의 수요가 연평균 4 내지 6%씩 증가하고 있다. 이는 GDP 증가율의 2배, 석유 제품 수요 증가율의 3배에 다다를 만큼 급격한 증가 추세를 보이고 있는 것이다. 이러한 증가는 특히 중국의 급격한 방향족 수요 증가에 기인한다.
- [3] 종래의 방향족 제품(벤젠/톨루엔/자일렌)은 나프타(Naphtha)를 원료로 한 나프타 열분해 공장에서 에틸렌, 프로필렌 등의 기초유분 주제품과 더불어 생산되는 열분해 가솔린(Pyrolysis gasoline)을 수소처리 및 추출하여 생산되거나, 나프타를 원료로 한 접촉 개질공정(Reformer)을 통해 접촉개질유 (Reformate)를 제조하고 이를 분리함으로써 생산되어 왔다.
- [4] 그러나, 이처럼 급격한 방향족 수요의 증가로 인하여 2007년을 기점으로 중국을 포함한 세계시장에서의 나프타 공급부족이 심해지고 있고, 상기 방향족 제품 제조 기술들은 원유의 상압 증류단계에서 생산되는 좁은 비점범위의 유분인 나프타만을 이용함으로써 수요 증대에 대응할 수 없는 문제점이 있었다. 따라서, 나프타를 대체할 수 있는 방향족 제품의 원료가 필요하게 되었다.
- [5] 한편, 유동층 접촉분해공정(FCC, Fluidized catalytic cracking)은 중질유로부터 휘발유를 생산하기 위한 대표적인 전환 공정이며, 최근 FCC 증설 규모는 폭발적으로 증가하고 있다.
- [6] FCC 공정을 통해 생산되는 생성물로는, 예를 들면 프로필렌, MTBE, Alkylate, LCN(Light Cracked Naphtha), HCN(Heavy Cracked Naphtha), LCO(Light Cycle Oil), 및 SLO(Slurry Oil) 등이 있으며, 이들은 각각 합성 수지의 원료, 휘발유용 합산소유분, 휘발유용 고옥탄 유분, 휘발유용 주요 배합제, 경유/중질유용 배합제, 중질유용 배합제, 및 중질유용 배합제 등으로 사용되고 있다.
- [7] 그러나 세계적으로 가솔린 및 디젤에 대한 품질 규격이 지속적으로 강화되고 있고, 디젤의 Aromatic 함량 규제가 강화됨에 따라 상기와 같은 FCC 반제품에 대한 2차 처리가 요구된다. 그러나, 이들 중에서 LCO의 경우, 1-ring 이상의 방향족 성분이 70% 이상 다량 함유되어 있어 2차 처리에 많은 수소 소모량을 요구함에 따라 소요 비용이 크게 증가한다.
- [8] 상기 LCO의 경우, 방향족 제품생산을 위한 나프타 대체원료의 가능성이

높으나, 2-ring 이상의 고 방향족 성분(heavy aromatics)의 1-ring 으로의 전환 및 유분 내 황 및 질소 성분과 같은 촉매 피독 성분의 처리가 요구되어 기존 나프타를 이용한 방향족 생산공정의 원료로 적합하지 않았다.

- [9] 그러나, 앞서 언급된 것처럼 방향족 수요의 급격한 증가와 나프타의 공급 부족을 고려할 때, 상기 FCC 공정에서 생산되는 LCO와 같은 방향족 화합물이 포함되어 있는 유분을 이용하여 방향족의 생산을 유도하는 것이 정유 및 방향족 산업의 당면 과제를 동시에 해결할 수 있을 것으로 기대된다.

- [10] 미국 특허 제4,585,545호에서는 옥탄가가 높은 가솔린을 제조하기 위하여 유동층 접촉 분해공정의 경질 사이클 오일을 원료로 방향족 성분이 많이 포함된 가솔린을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 그러나, 이러한 방법으로 제조된 가솔린에서 방향족 성분을 따로 분리한다고 하여도 가치가 적은 방향족 성분이 다량으로 포함되어 있으므로 부가가치 향상이 크지 않다. 또한, 최근에는 옥탄가를 높이는 것보다 환경 규제에 대한 이슈가 더 크므로 연료 개량 기술로서의 실효성이 없다.

- [11] 또한 미국특허 제6,565,739호는 유동층 접촉 분해공정의 경질 사이클 오일을 이용하여 나프타와 경질 올레핀을 제조하는 방법을 개시하고 있다. 상기 개시된 방법에서는, 중간 수소화공정에서 방향족 성분들을 완전포화시키므로 생산된 나프타에는 방향족 성분이 매우 적게 포함된다. 따라서, 상기 제시된 문제점들을 해결하는 방안으로는 적합하지 않다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [12] 이와 같은 상황에서, 본 발명자들은 LCO와 같은 방향족 화합물이 포함되어 있는 다양한 유분으로부터 수요가 증대하고 있는 벤젠, 톨루엔 또는 자일렌의 방향족 성분을 추출할 필요성이 존재하며, 이러한 필요성과 함께, 아울러 활용도 높은 고부가 올레핀의 분리 또한 가능한 공정에 대한 시장의 요구에 부합하기 위하여 본 발명을 안출하였다.

- [13] 본 발명의 목적은 기존 방향족 제품생산의 원료인 나프타를 대체한 새로운 원료로서, 방향족성(aromaticity)이 높은 성분이 다량 함유된 유동층 접촉 분해공정의 경질 사이클 오일(FCC Light cycle oil)을 비롯한 다양한 유분을 사용하여, 이로부터 고농도의 고부가 방향족 제품을 제조할 수 있도록 하는 새로운 방법을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [14] 상기와 같은 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는 (a) 경질 사이클 오일(light cycle oil)을 비롯한 방향족 화합물을 포함하는 유분을 촉매의 존재 하에서 수소처리 반응시키는 단계; (b) 상기 (a)단계에서 부분 포화된 성분을, 접촉 분해 촉매 하에서 분해시키는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 분해된 성분을 (i) 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 방향족 성분, (ii) 올레핀 성분, 및 (iii) 잔류 유분으로

- [15] 본 발명의 일구체예에서, 상기 (a) 단계의 촉매는 알루미늄 또는 실리콘 중 하나 이상의 담체를 포함하고, 6족, 9족, 및 10족 금속 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [16] 본 발명의 일구체예에서, 상기 금속은 코발트, 니켈, 루테튬, 나켈 및 텅스텐 중 하나 이상인 것을 특징으로 한다.
- [17] 본 발명의 일구체예에서, 상기 방향족 화합물이 포함될 유분은 방향족을 5 중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [18] 본 발명의 일구체예에서, 상기 (b) 단계의 접촉 분해 촉매는 실리콘과 알루미늄 또는 알루미늄을 포함하는 무정형 고체 산 또는 Si/Al 몰 비 300 이하, 기공크기 4~10 Å(Angstrom)의 특성을 갖는 결정성 제올라이트 분자체를 포함하는 구형 성형 촉매인 것을 특징으로 한다.
- [19] 본 발명의 일구체예에서, 상기 접촉 분해 촉매는 FAU, MOR, 및 BEA로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 제올라이트 분자체 10~95 중량% 및, 알루미늄 또는 클레이 중에서 선택되는 무기 바인더 5~90 중량%를 포함하여 10~300 μm 의 함도로 분무 건조하여 성형시킨 것을 특징으로 한다.
- [20] 본 발명의 일구체예에서, 상기 (c) 단계에서의 잔류 유분은 i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소가 붙어 있는 1-ring 방향족 성분, 및 iii) Naphthene ring이 붙어 있는 1-ring 방향족 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [21] 본 발명의 일구체예에서, 상기 방법은 상기 (c) 단계에서 분리된 잔류 유분을 상기 (a) 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [22] 본 발명의 일구체예에서, 상기 (d) 단계는 실리콘/알루미늄의 몰비율이 20 내지 200의 범위로 조절된 모디나이트 또는 메타형 제올라이트 10 내지 95 중량% 및, 알루미늄, 카본, 및 클리노포털로나이트 및 몬트모릴로나이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기질 바인더 5 내지 90 중량%로 이루어진 담체에 수산화 금속으로써 상기 담체에 대하여 0.001 내지 0.5 중량부의 백금과 주석, 인듐 및 납으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 금속과의 혼합 금속이 지지된 것을 특징으로 하는 촉매가 사용된 것을 특징으로 한다.
- [23] 본 발명의 일구체예에서, 상기 방법은 상기 (d) 단계의 생성물 중 탄소수 11 이상의 방향족 성분을 상기 (b) 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [24] 본 발명의 일구체예에서, 상기 방법은 상기 용매된 성분에서 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌을 각각 분리 정제하여 재분화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.

- [25] 본 발명의 일구체예에서, 상기 트랜스 알킬화 시키는 단계 이후에 상기 트랜스 알킬화에서 생성된 혼합 자일렌으로부터 파라-자일렌을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [26] 본 발명의 일구체예에서, 상기 파라-자일렌을 분리하는 단계를 거친 혼합 자일렌을 혼합 자일렌(mixed xylene)을 이성화시키는 단계, 및 상기 혼합 자일렌을 이성화시키는 단계에서 생성된 생성물을 상기 트랜스알킬화 단계로 재순환 시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- [27] 본 발명의 일구체예에서, 상기 방향족 제품 및 올레핀 제품은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 나프탈렌류, 벤젠, 및 자일렌을 포함하는 것을 특징으로 한다.

발명의 효과

- [28] 본 발명에 따르면 기존 방향족 제품의 원료인 나프타를 대체하여, 유동층 접촉분해 공정의 경질 사이클 오일과 같은 방향족 화합물을 포함하는 유분으로부터 고농도의 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 제품 생산을 가능하게 함으로써, 방향족 생산물량의 한계를 뛰어넘을 수 있도록 하는 획기적인 방법을 제공한다.
- [29] 특히, 다양한 방향족/올레핀 제품 중에서 고부가 제품인 자일렌과 고부가 제품인 프로필렌을 선택적으로 제조하고, 상대적으로 가치가 적은 부산물들은 회수하여 재가공하여 가치를 높임으로써 최종제품의 부가가치 극대화를 이룰 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [30] 도 1은 본 발명에 따른 일구체예의 개략적인 흐름을 나타내는 개략도이다.
- [31] 도 2는 재순환 단계가 추가된 본 발명에 따른 일구체예의 개략적인 흐름을 나타내는 개략도이다.
- [32] 도 3은 재순환 단계가 추가된 본 발명에 따른 일구체예의 개략적인 흐름을 나타내는 개략도이다.
- [33] 도 4는 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌을 분리 정제하는 단계, 파라 자일렌을 분리하는 단계, 및 자일렌 이성화 단계가 추가된 본 발명에 따른 일구체예의 개략적인 흐름을 나타내는 개략도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

- [34] 본 발명의 목적, 특정한 장점들 및 신규한 특징들은 첨부된 도면들과 연관되어지는 이하의 상세한 설명과 바람직한 실시예들로부터 더욱 명백해질 것이다. 각 도면의 구성요소들에 참조번호를 부가함에 있어서, 동일한 구성 요소들에 한해서는 비록 다른 도면상에 표시되더라도 가능한 한 동일한 번호를 가지도록 하고 있음에 유의하여야 한다. 그리고 본 발명을 설명함에 있어서, 관련된 공지 기술에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우 그 상세한 설명은 생략한다.
- [35] 본 발명에서는 (a) 경질 사이클 오일(light cycle oil)을 비롯한 방향족 화합물을

포함하는 유분을 촉매의 존재 하에서 수소처리 반응시키는 단계; (b) 상기 (a) 단계에서 부분 포화된 성분을, 접촉 분해 촉매 하에서 분해시키는 단계; (c) 상기 (b) 단계에서 분해된 성분을 (i) 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 방향족 성분, (ii) 올레핀 성분, 및 (iii) 잔류 유분으로 분리시키는 단계; 및 (d) 상기 (c) 단계에서 분리된 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 성분을 트랜스알킬화시키는 단계;를 포함하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 제조하는 방법을 제공한다.

- [36] 원료로 사용되는 경질 사이클 오일(1)은 주로 유동층 접촉 분해 공정에서 발생하는 경질 사이클 오일을 사용하나 이에 한정되는 것은 아니며, 정유/석유화학 공정에서 방향족이 포함되는 모든 유분의 사용이 가능하다. 방향족이 포함되는 유분은 방향족 성분을 5 중량% 이상 포함하는 유분으로, 보다 바람직하게는 방향족 성분을 15 중량% 이상 포함하는 유분이다.
- [37] 예를 들면, 미처리 열분해 가솔린(raw pyrolysis gasoline)(RPG), 중질 미처리 열분해 가솔린(heavy raw pyrolysis gasoline)(heavy RPG), 처리된 열분해 가솔린(treated pyrolysis gasoline)(TPG), 리포메이트(reformate), 중질 방향족(heavy aromatics), 등유, 제트유, 상압가스오일(atmospheric gas oil), FCC 가솔린, 경질 분해 납사(light cracked naphtha), 중질 분해 납사(heavy cracked naphtha), FCC 데칸티드 오일(FCC decanted oil), 감압경질유분(vacuum gas oil), 코커 가스 오일(coker gas oil), 코커 디젤(coker diesel), 코커 납사(coker naphtha), 중질 및 환원된 석유 원유(heavy and reduced petroleum crude oil), 석유 상압 증류 하부유(petroleum atmospheric distillation bottom), 석유 감압 증류 하부유(petroleum vacuum distillation bottom), 피치(pitch), 아스팔트(asphalt), 비투멘(bitumen), 타르샌드유(tar sand oil), 셰일유(shale oil), 석탄 액화 공정으로부터 유도된 액상 제품(liquid products derived from coal liquefaction processes), 중 탄화수소 잔사유(heavy hydrocarbon residues), 및 이들의 조합에서 선택된 어느 것이라도 사용이 가능하다.
- [38] 다만, 이하에서는 설명을 위하여 경질 사이클 오일을 피드로 사용한 경우를 바탕으로 설명하나, 이에 본 발명이 제한되는 것은 아니다.
- [39] 상기 방법에 대한 개략적인 흐름도가 도 1에 도시되어 있다. 도 1을 참고하여 본 발명의 방법을 설명하면, 상기 경질 사이클 오일(1)이 수소처리 단계(2)로 도입된다.
- [40] 적합한 경질 사이클 오일을 얻기 위한 유동층 접촉 분해 공정의 원료로는 끓는 점이 480 내지 565 °C인 유분(Gas Oil), 및 끓는점이 565°C 이상인 유분이 사용될 수 있다.
- [41] 여기서 경질 사이클 오일은 통상적으로 70 내지 80%의 방향족 성분을 가지며, 170 내지 360 °C의 비점을 갖는 탄화수소 화합물이다. 경질 사이클 오일이 방향족 성분을 많이 가질수록 고부가의 방향족 제품을 만드는데 유리하다.
- [42] 상기 수소처리 단계(2)에서 상기, 경질 사이클 오일은 촉매의 존재 하에서

- 수소처리된다. 상기 수소처리 반응에 의하여 두 개 이상의 방향족 고리를 포함한 혼합 방향족 성분이 부분 포화된다. 이러한 수소처리 단계에서는 1개의 방향족 고리를 갖는 방향족 성분은 포화시키지 않아야하는데, 이는 1개의 방향족 고리를 갖는 방향족 성분은 고부가 방향족 성분이거나 이후에 설명될 트랜스알킬화 공정 등에서 고부가 방향족 성분으로 전환될 수 있기 때문이다.
- [43] 상기 수소처리 단계에서 두 개 이상의 방향족 고리를 포함하는 방향족 성분은 1개의 방향족 고리만을 남겨두고 모두 포화되는 것이 바람직하다. 이는 이어지는 분해 공정에서는 불필요한 방향족 고리의 분해가 쉽지 않기 때문이다.
- [44] 수소처리 단계에서 사용되는 촉매는 알루미나 또는 실리카 중 하나 이상의 담체를 포함하는 것을 특징으로 한다. 또한, 6족, 9족, 및 10족 금속 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 한다. 바람직하게는, 상기 금속은 코발트, 몰리브덴, 니켈 및 텅스텐 중 하나 이상이 선택된다.
- [45] 상기 수소처리 단계에서는 방향족 고리의 부분 포화 반응뿐만 아니라 유분 내의 황화물이나 질소화합물과 같은 불순물을 제거하는 탈질 및 탈황 반응도 일어나므로 추가적인 불순물 제거 단계가 없이도 유분 내의 불순물을 쉽게 제거시킬 수 있다.
- [46] 상기 수소처리 단계로 도입되는 피드(feed), 즉 경질 사이클 오일은 2-ring 이상의 방향족이 약 45 내지 65 중량% 포함된다. 또한 상기 2-ring 이상의 방향족의 약 60 내지 75 중량%는 다른 성분, 즉 대부분은 고부가 방향족 성분, 또는 1-ring 방향족 성분으로 전환된다.
- [47] 상기 수소처리 단계에서 부분 포화된 피드(3)가 접촉 분해 공정(4)으로 도입된다. 여기서 접촉 분해 촉매로는 1종 이상의 다공성 고체산을 포함하는 고형의 성형촉매가 사용될 수 있다. 상기 고체산은 실리카, 알루미나 또는 실리카-알루미나로 대표되는 무정형 고체산, 또는 Si/Al 몰 비가 300 이하이고 기공크기 4 내지 10A(Angstrom) 이상인 결정성 제올라이트 분자체일 수 있다.
- [48] 바람직하게는 상기 결정성 제올라이트 분자체는 방향족 성분이 세공 내에서 반응할 수 있도록 기공크기가 6.5A 이상인 대구경 제올라이트 분자체로 대표되는 FAU, MOR, 및 BEA로부터 선택되는 하나의 제올라이트 분자체와, 기공크기가 5 내지 6.5 A인 중구경 제올라이트 분자체로 MFI, MEL, FER로부터 선택되는 하나의 제올라이트의 조합으로 사용될 수 있다. 여기서 대구경 제올라이트 분자체 대 중구경 제올라이트 분자체의 비는 중량비로 5/95 내지 95/5이며, 바람직하게는 50/50 내지 95/5이다.
- [49] 상기 접촉 분해 촉매는 FAU, MOR, 및 BEA로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 제올라이트 분자체 10~95 중량% 및, 알루미나 또는 클레이 중에서 선택되는 무기 바인더 5~90 중량%를 혼합하여 10~300 micron의 입도로 분무 건조하여 제조될 수 있다.
- [50] 상기 접촉 분해 촉매의 존재하의 분해단계는 1-ring 방향족에 붙은 두 개 이상의 탄소를 갖는 긴 가지나 naphthenic ring을 끊는 역할을 한다. 상기 수소처리

단계에서 두 개 이상의 방향족 고리를 갖는 방향족 성분에서 한 개의 방향족 고리를 남겨두고 나머지 방향족 고리는 부분 포화시키는데, 이렇게 부분포화되어 Naphthenic ring이 된 것을 끊어 주어 고부가 방향족 성분으로 만들거나, 이후에 방향족 성분의 원료가 될 수 있도록 만들어 주는 것이다.

- [51] 상기 단계의 분해 능력이 너무 큰 경우, 두 개 이상의 탄소를 갖는 긴 가지나 Naphthenic ring뿐만이 아닌 한 개의 탄소를 갖는 짧은 가지 모두가 잘라져서 고부가 방향족 성분이 값싼 성분으로 전화되어 버리고, 1-ring 방향족 성분은 Coke로 전화되어 가치를 잃는다. 따라서 원치 않는 부분까지 분해되지 않도록 반응온도를 349°C에서 749°C의 범위에서 Cat/Oil ratio를 3~15로 하여 분해능력을 알맞게 조절해 주어야 한다.
- [52] 탄소수가 10 이상인 1-ring 방향족은 수소처리 단계를 거쳐 도입되는 피드의 약 15.7 중량% 정도이다. 이중 약 66.6 중량%가 (b) 단계에서 분해되어 다른 성분으로 전환된다. 전환되는 대부분의 양은 고부가 방향족 성분, 또는 고부가 방향족으로 전환될 수 있는 성분이 된다.
- [53] 또한, 도입되는 피드의 약 46.3 중량%는 Naphthenic ring을 갖는 1-ring 방향족으로, 이중 약 92%가 고부가 방향족 성분, 또는 고부가 방향족으로 전환될 수 있는 성분으로 전환된다.
- [54] 이러한 분해과정에서 일부 방향족 고리의 불가피한 손실이 있을 수 있으므로, 이를 조절하기 위하여 반응 조건을 적절히 조절해 주어야 한다.
- [55] 상기 접촉 분해 촉매를 이용한 분해 단계를 거친 피드(5)는 (i) 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 방향족 성분, (ii) 올레핀 성분, 및 (iii) 잔류 유분으로 분리시키는 분리 단계(6)를 거친다.
- [56] 고부가 경질 올레핀인 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 성분은 상기 분리 단계에서 바로 제품으로 회수된다. 또한, 분해 단계를 거친 피드는 다량의 나프탈렌류를 함유하고 있다. 상기 나프탈렌류는 메틸 나프탈렌(Methyl Naphthalene), 디메틸 나프탈렌(Dimethyl Naphthalene) 등을 포함한다.
- [57] 이러한 나프탈렌류는 하기에서 설명되는 바와 같이 잔류 유분과 함께 수소처리 단계로 재순환될 수도 있으며, 별도로 분리하여 추가적인 처리를 거쳐 다른 용도로의 이용이 가능하다.
- [58] 벤젠, 자일렌 등의 고부가 방향족 성분과 고부가 방향족 성분의 원료가 되는 톨루엔, 탄소수 9~10의 성분은 이후 설명될 트랜스알킬화 단계로 보내져 고부가 방향족 성분으로 전환된다.
- [59] 잔류 유분은 상기 성분들과 별도로 분리된다. 상기 잔류 유분은 의도치 않은 성분으로서 i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 1-ring 방향족이지만 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있어 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, iii) 1-ring 방향족이지만 Naphtheinc ring이 붙어 있어 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, 및 iv) 이들 이외에 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분을

포함한다.

- [60] 상기 분리 단계(6)에서 분리된 ii) 고부가 방향족 성분 및 고부가 방향족 제품의 원료가 되는 성분은 트랜스알킬화 단계(7)로 도입된다.
- [61] 상기 트랜스알킬화 단계(7)에서는, 촉매 상에서 톨루엔간의 불균등화 반응, 톨루엔과 C9 방향족 화합물의 트랜스알킬화 반응과 함께 C9 이상의 알킬방향족 화합물의 탈알킬화 반응 및 벤젠과 C9 이상의 방향족 화합물간의 트랜스알킬화 반응 등이 동시에 일어나게 된다.
- [62] 이러한 탈알킬화 반응은 불균등화/트랜스알킬화 반응에 소요되는 톨루엔을 생성시키는 중요한 반응이다. 그리고 벤젠과 C9이상의 방향족 화합물간의 트랜스 알킬화 반응도 톨루엔 및 혼합 자일렌을 생성시키는 중요한 반응이다.
- [63] 한편, 탈알킬화 반응에 의해 생성되는 에틸렌, 프로필렌 등의 올레핀은 신속하게 수소화시키는 것이 매우 중요하다. 이러한 올레핀들이 신속하게 수소화되지 않을 경우, 다시 방향족 화합물로 재알킬화되어 궁극적으로 C9 이상 방향족 화합물의 전환율을 감소시키는 결과를 초래하고, 또한 올레핀 자체가 중합반응 등을 일으켜 촉매의 비활성화를 야기시키는 코크의 생성을 촉진하는 결과를 초래한다.
- [64] 상기 트랜스알킬화 단계에서 사용되는 촉매는 한정되는 것은 아니나, 본 출원인의 미국특허 제6,867,340호에서 언급된 촉매를 사용하는 것이 바람직하다.
- [65] 즉, 상기 트랜스알킬화 단계는 실리카/알루미나의 몰비율이 20 내지 200의 범위로 조절된 모더나이트 또는 베타형 제올라이트 10 내지 95 중량% 및 감마 알루미나, 실리카, 실리카 알루미나, 벤토나이트, 카올린, 클리노프틸로라이트 및 몬트모릴로나이트로 이루어진 군으로부터 선택된 하나 이상의 무기질 바인더 5 내지 90 중량%로 이루어진 담체에 수소화 금속으로써 상기 담체량에 대하여 0.001 내지 0.5 중량부의 백금과 주석, 인듐 및 납으로 이루어진 군으로부터 선택된 하나의 금속과의 혼합 금속이 지지된 것을 특징으로 하는 촉매가 사용될 수 있다. 상기 촉매의 다른 특징은 상기 문헌을 참고한다.
- [66] 상기 단계에서 생성된 고부가 방향족 성분, 즉 벤젠/자일렌은 회수되어 제품화된다.
- [67] 도 2에서는 상기 분리 단계(6)에서 분리된 성분 중, 잔류 유분, 즉, i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 1-ring 방향족이지만 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있어 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, iii) 1-ring 방향족이지만 Naphtheinc ring이 붙어 있어 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, 및 iv) 이들 이외에 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분을 재순환시키는 단계, 및 상기 트랜스알킬화 단계(7) 이후의 고부가 방향족 성분의 원료가 되지 못하는 탄소수 11 이상의 방향족 성분을 재순환시키는 단계를 더 포함하는 방법의 개략적인 흐름도를 도시한다.

- [68] 상기 도 1에서와 마찬가지로 본 구체예에서도, 경질 사이클 오일(1)이 수소처리 단계(2)로 도입된다. 상기 수소처리 단계(2)에서 부분 포화된 경질 사이클 오일(3)은 접촉 분해 단계(4)를 거치고, (i) 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 성분, (ii) 올레핀 성분, 및 (iii) 잔류 유분으로의 분리를 위하여 분리 단계(5)로 도입된다.
- [69] 상기 분리 단계에서 분리된 (iii) 잔류 유분(6)은 상기 경질 사이클 오일(1)과 혼합되어 상기 수소처리 단계(2)로 도입되도록 재순환된다.
- [70] 이러한 재순환에 의하여 2-ring 이상의 방향족 성분은 수소처리 및 접촉 촉매를 이용한 분해 단계를 거쳐, 1-ring 방향족 성분으로 분해될 수 있고, 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기나 Naphthenic ring 또한 분해되어 고부가 방향족 성분 또는 고부가 방향족 성분의 원료로 전환될 수 있다.
- [71] 이러한 재순환 단계를 구비하지 않는 경우, 수소처리 단계로 도입되는 피드 기준의 약 23.2%가 고부가 방향족, 또는 고부가 방향족 제품이 될 수 있는 원료로 전환되었다. 그러나, 이러한 재순환 단계를 도입함으로써, 수소처리 단계로 도입되는 피드의 약 34.5 중량% 정도가 고부가 방향족, 또는 고부가 방향족 제품이 될 수 있는 원료로 전환되어, 약 49.2 중량%의 증가 효과를 얻을 수 있다. 이러한 증가된 고부가 방향족, 및 고부가 방향족 원료로의 전환률은 최종 고부가 방향족 생산 제품을 약 38 중량% 가량 증가시킬 수 있다.
- [72] 즉, 재순환 단계의 도입에 의하여 본 발명에 따른 방법에 의하여 방향족 제품의 생산을 극대화할 수 있는 바, 본 단계를 추가하여 실시하는 것이 바람직하나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.
- [73] 도 3에서는 상기 잔류 유분의 다른 재순환 단계가 포함된 본 발명의 일구체예를 개략적으로 도시하고 있다.
- [74] 도 3에서 보이는 바와 같이, 상기 잔류 유분(6)은 상기 접촉 분해 단계(4)로 도입되는 부분포화된 피드(3)와 혼합되어 접촉분해단계(4)로 재순환된다.
- [75] 이러한 재순환에 의하여 상기 잔류 유분(6)이 접촉 분해 단계에서, Naphthenic ring이나 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있는 1-ring 방향족 성분의 Naphthenic ring이나 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 분해 되어 고부가 방향족 성분 또는 고부가 방향족 성분의 원료로 전환될 수 있다.
- [76] 또한, 상기 분리 단계(4)에서 분리된 성분 중 i) 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 성분은 트랜스알킬화 단계(5)로 도입된다.
- [77] 상기 트랜스알킬화 단계(5) 이후에, 고부가 방향족 성분의 원료가 되지 못하는 탄소수 11 이상의 방향족 성분은 회수되어 상기 접촉 촉매를 이용한 분해공정(3)으로 도입될 수 있다. 즉, 탄소수 11 이상의 방향족 성분은 상기 수소처리 단계를 거친 부분 포화된 경질 사이클 오일과 혼합되어 접촉 촉매를 이용한 분해공정(3)으로 도입된다.
- [78] 상기 트랜스알킬화 단계에서 생성되거나, 상기 분리 단계에서 일부 트랜스 알킬화단계로 도입된 고부가 방향족 성분의 원료가 되지 못하는 성분, 즉, i)

2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 1-ring 방향족이지만 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있어 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, iii) 1-ring 방향족이나 Naphtheinc ring이 붙어 있어 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, 및 iv) 이들 이외에 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분은 고부가 방향족 성분의 원료가 되도록 재분해될 필요성이 있다.

- [79] 따라서 상기 성분의 재분해를 위하여, 상기 성분을 상기 접촉 촉매를 이용한 분해 단계로 재순환 시킬 수 있다. 상기 재순환 단계를 추가함에 의하여 상기 트랜스알킬화 단계에 불필요한 성분이 축적되는 것을 막아주고, 상기 고부가 방향족 성분의 원료가 되지 못하는 성분을 고부가 방향족으로 전환될 수 있도록 하여 고부가 방향족의 수율을 높일 수 있다. 이러한 재순환에 따른 효과는 이하에서 설명될 실시예에서 보다 구체적으로 나타내진다.
- [80] 일정 구체예에서, 이러한 재순환을 통하여 고부가 방향족 성분인 벤젠 및 자일렌의 수율이 늘어난다.
- [81] 도 4에서 본 발명의 일구체예가 도시되어 있다. 도 4에서 보는 바와 같이, 본 발명의 방법은 분리 단계(4) 즉 메인 컬럼 후단에 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌을 각각 분리/정제하여 제품화하는 단계(8)를 더 포함할 수 있다.
- [82] 또한, 트랜스알킬화 단계(5) 후단에 상기 트랜스 알킬화 단계(5)에서 생성된 혼합 자일렌(mixed xylene)에서 파라-자일렌(para-xylene)만을 분리하는 단계(9)를 더 포함할 수 있다. 파라-자일렌만을 분리하는 방법으로는 흡착, 결정화 등의 적합한 기술이 사용될 수 있다.
- [83] 파라-자일렌은 올소-자일렌(ortho-xylene)이나 메타-자일렌과 비교하여 부가가치가 크기 때문에, 파라-자일렌만을 분리하여 수득하는 것이 유리하다.
- [84] 파라-자일렌을 제외한 올소-자일렌(ortho-xylene) 및 혼합 자일렌은 자일렌 이성화단계(10)로 보내질 수 있다. 상기 트랜스 알킬화 단계(5)에서 생성된 혼합 자일렌의 파라-자일렌, 메타-자일렌, 올소-자일렌은 평형관계에 있는데 상기 분리단계에서 파라-자일렌만을 분리하였으므로, 상기 파라 자일렌이 분리된 혼합 자일렌을 촉매를 통하여 평형으로 보내면 추가적으로 경제적 가치가 높은 파라-자일렌을 얻을 수 있다.
- [85] 이 과정에서 벤젠, 및 톨루엔이 생성되는데 이는 다시 트랜스알킬화 단계로 재순환될 수 있다(11). 상기 트랜스알킬화 단계에서 상기 벤젠 및 톨루엔은 자일렌으로 전환될 수 있다. 따라서, 자일렌 이성화 단계에서 나온 모든 유분은 트랜스알킬화 단계로 재순환되어 추가적으로 파라-자일렌을 수득할 수 있게 된다.
- [86]
- [87] 즉, 파라-자일렌 분리 단계 및 자일렌 이성화 단계를 추가하지 않은 경우에는 혼합 자일렌이 생성되었으나, 상기 단계들을 추가함으로써 메타-자일렌 및 올소-자일렌은 생성되지 않고, 부가가치가 높은 파라-자일렌만은 수득할 수 있는

효과를 거둘 수 있다.

본 발명의 원리를 추가적으로 설명하기 위하여, 이어지는 실시예가 당업자에게 완전한 개시 및 어떻게 본 명세서에서 청구된 방법의 설명을 제공하기 위하여 제시된다. 이는 본 발명의 순수한 대표예이지, 본 발명자들이 고려하는 발명의 범위를 제한하기 위함이 아니다.

실시예 1

본 발명의 방법에 사용되는 경질 사이클 오일로서, 하기 표에 나타난 바와 같이 유동층 접촉 분해 유분 중 비점 범위가 170 내지 360 °C 범위에 속하는 경질 사이클 오일을 준비하였다.

표 1

	비드
Paraffin + Olefin	4.680
Ethylene	-
Propylene	-
Butylene	-
Naphthene	0.502
방향족 합계	84.121
1-ring 방향족	39.024
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951
BTX + C9	9.431
B + X	1.473
T + C9	7.958
B	0.024
T	0.344
X	1.449
C9	7.614
1 Naphthenic ring을 갖는 1-ring	12.072
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-
2-ring 방향족	40.975
2-ring	38.398
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	2.577
2 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	-
3-ring 방향족	4.123
기타	10.697

본 실시예에서 사용된 경질 사이클 오일은 유동층 접촉 분해 공정의 분해 유분을 사용하였는바, 유동층 접촉 분해 공정 원료의 종류 및 공정 운전 조건에 따라 제조되는 유동층 접촉 분해 유분의 물성, 조성 및 수율에 차이가 있을 수 있다.

상기 원료를 수소처리 공정으로 도입하였다. 상기 수소처리 공정은 니켈-몰리브덴 조합 촉매를 사용하여 고정층 반응기에서 수행되었다. 수소처리 공정의 반응 조건을 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

촉매 종류 및 충전량	NiMo/Al ₂ O ₃ /75cc
운전조건	
반응압력, kg/cm ²	60
Gas/Oil, Nm ³ /kl	500
LHSV, hr ⁻¹	1.5
반응 온도, °C	300

[102]

[103] 상기 수소처리 공정에서의 수소 소모량은 피드 중량 100 기준으로 1.186이었다.

[104] 상기 수소처리 공정 이전과 이후의 조성을 하기 표 3에 나타내었다.

[105]

[106] 표 3

[107]

	피드	수소처리 이후
H ₂ 소모량		1.186
Coke		-
H ₂ S		0.417
H ₂		-
Paraffin + Olefin	4.680	5.376
Ethylene	-	-
Propylene	-	-
Butylene	-	-
Naphthene	0.502	1.744
방향족 합계	84.121	80.020
1-ring 방향족	39.024	71.331
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951	27.281
BTX + C9	9.431	5.904
B + X	1.473	0.723
T + C9	7.958	5.180
B	0.024	-
T	0.344	0.097
X	1.449	0.723
C9	7.614	5.084
1 Naphthenic ring을 갖는 1-ring	12.072	39.892
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-	4.157
2-ring 방향족	40.975	8.027
2-ring	38.398	4.295
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	2.577	3.599
2 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	-	0.134
3-ring 방향족	4.123	0.662
기타	10.697	13.630

[108]

[109] 상기 표에서 알 수 있듯이 수소처리 단계 이전에는 2-ring 이상의 방향족을 포함하는 성분이 상당량 존재하였으나, 상기 수소처리 단계 이후에는 급격히 감소한 것을 알 수 있다. 또한 1-ring 방향족 성분이 두 배 가까이 증가하였으며, 그 중 Naphthenic ring 가진 1-ring 방향족 성분은 피드 100기준으로 약 12정도 포함되어 있었으나 약 40정도로 3배 이상 증가하였다. Naphthenic ring을 가지는 1-ring 방향족 성분은 후단의 유동층 접촉 분해 반응에서 Naphthenic ring이 끊어져 고부가 가치 방향족 성분이 되거나 고부가 가치 방향족 성분의 직접적인 원료가 된다.

[110]

[111] 상기 수소처리 공정에서 생성된 피드를 유동층 접촉 분해 반응기로

도입하였다. 여기서 촉매는 상업적으로 용이하게 얻을 수 있는 Y형 제올라이트를 함유하는 실리카 알루미나 촉매(알루미나 49%, 실리카 33%, 희토류 2% 및 이외의 무기질 바인더로 구성됨)이다. 반응 온도는 549°C였고, 반응 압력은 25.3 psig, Cat/Oil ratio는 8, WHSV는 27.2 hr⁻¹였다. 또한 촉매의 반응 및 비활성화된 촉매의 연속재생이 가능한 촉매 순환 유동층 반응 장치를 사용하여 반응 실험을 수행하였다.

[112] 상기 유동층 접촉 분해 반응 이전 및 이후의 피드 성분을 비교한 것을 표 4에 나타내었다.

[113]

[114] 표 4

[115]

	피드	수소처리	유동층 접촉 분해반응
H ₂ 소모량		1.186	-
Coke		-	11.027
H ₂ S		0.417	0.420
H ₂		-	0.065
Paraffin + Olefin	4.680	5.376	24.745
Ethylene	-	-	1.766
Propylene	-	-	4.119
Butylene	-	-	2.124
Naphthene	0.502	1.744	0.493
방향족 합계	84.121	80.020	56.661
1-ring 방향족	39.024	71.331	28.561
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951	27.281	25.404
BTX + C9	9.431	5.904	18.428
B + X	1.473	0.723	6.941
T + C9	7.958	5.180	11.487
B	0.024	-	0.686
T	0.344	0.097	3.557
X	1.449	0.723	6.255
C9	7.614	5.084	7.930
1 Naphthenic ring을 갖는 1-ring	12.072	39.892	3.157
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-	4.157	-
2-ring 방향족	40.975	8.027	25.123
2-ring	38.398	4.295	23.590
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	2.577	3.599	1.533
2 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	-	0.134	-
3-ring 방향족	4.123	0.662	2.977
기타	10.697	13.630	1.890

[116]

[117] 상기 표 4에서 알 수 있듯이, 최초의 피드에 비하여 고부가 방향족 성분인 벤젠/자일렌이 최초의 피드와 비교하여 859.9% 더 증가하였다. 또한 이후의 트랜스알킬화를 통하여 벤젠/자일렌 생산의 원료가 되는 톨루엔 및 C9도 약 121.7% 증가하였다.

[118] 유동층 접촉 분해 반응 이전의 피드, 즉 수소처리 단계 이후의 피드와 비교해보면 고부가 방향족 성분인 벤젠/자일렌이 95.4% 더 증가하였다. 또한 이후의 트랜스알킬화를 통하여 벤젠/자일렌 생산의 원료가 되는 톨루엔 및 C9도 약 371.2% 증가하였다.

[119] 여기에 추가적으로, 유입되는 피드에는 존재하지 않았던 경질 올레핀이 Feed 100을 기준으로 에틸렌 1.766, 프로필렌 4.119, 부틸렌 2.124가 생산되었다.

[120] 상기 유동층 접촉 분해 반응에서 생성된 성분 중에서 상기 경질 올레핀을 회수하고, 나머지 성분을 트랜스알킬화 단계로 도입시켰다.

[121] 하기 표 5에서 트랜스알킬화 단계 이후의 수율을 이전 단계들과 비교하여 나타내었다.

[122]

[123] 표 5

[124]

	피드	수소처리	유동층 접촉 분해반응	트랜스알킬화
H ₂ 소모량		1.186	-	0.224
Coke		-	11.027	11.027
H ₂ S		0.417	0.420	0.420
H ₂		-	0.065	0.065
Paraffin + Olefin	4.680	5.376	24.745	27.575
Ethylene	-	-	1.766	1.766
Propylene	-	-	4.119	4.119
Butylene	-	-	2.124	2.124
Naphthene	0.502	1.744	0.493	0.179
방향족 한계	84.121	80.020	56.661	54.360
1-ring 방향족	39.024	71.331	28.561	26.260
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951	27.281	25.404	24.031
BTX + C9	9.431	5.904	18.428	20.070
B + X	1.473	0.723	6.941	20.070
T + C9	7.958	5.180	11.487	-
B	0.024	-	0.686	2.649
T	0.344	0.097	3.557	-
X	1.449	0.723	6.255	17.421
C9	7.614	5.084	7.930	-
1 Naphthenic ring을 갖는 1- ring	12.072	39.892	3.157	2.228
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-	4.157	-	-
2-ring 방향족	40.975	8.027	25.123	25.123
2-ring	38.398	4.295	23.590	23.590
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	2.577	3.599	1.533	1.533
2 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	-	0.134	-	-
3-ring 방향족	4.123	0.662	2.977	2.977
기타	10.697	13.630	1.890	1.890

[125]

[126] 상기 표 5에서 알 수 있듯이, 상기 트랜스알킬화 단계를 거친 피드는 트랜스알킬화 직전의 피드와 비교하여 고부가 방향족 성분인 벤젠이 285.5% 증가하였으며, 자일렌이 178.5% 더 증가하였다. 벤젠과 자일렌 성분의 총합은 트랜스알킬화 전과 비교하여 약 189.1% 증가하였다.

[127] 상기 트랜스알킬화는 분해 공정이 아니므로 추가적인 올레핀 생산량의 증가는 없었다.

[128]

[129] **실시예 2**

[130] 실시예 2는 상기 실시예 1과 동일한 원료 및 반응 조건을 사용하여 동일한 실시를 반복하였다.

[131] 다만, 상기 실시예 1에서, 상기 수소처리 단계 이후의 유동층 접촉 분해

단계에서 생성된 성분 중 i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 1-ring 방향족이지만 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있어 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, iii) 1-ring 방향족이나 Naphtheinc ring이 붙어 있어 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, 및 iv) 이들 이외에 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분 등을 수소처리 단계로 도입되는 경질 사이클 오일과 혼합되도록 재순환시켰다.

[132] 하기 표 6에서는 원료로 사용된 경질 사이클 오일, 실시예 1 및 실시예 2의 성분을 나타내었다.

[133]

[134] 표 6

[135]

	피드	실시예 1	실시예 2
H ₂ 소모량		1.410	2.159
Coke		11.027	18.806
H ₂ S		0.420	0.420
H ₂		0.065	0.110
Paraffin + Olefin	4.680	27.575	39.791
Ethylene	-	1.766	2.852
Propylene	-	4.119	6.840
Butylene	-	2.124	2.556
Naphthene	0.502	0.179	0.296
방향족 합계	84.121	54.360	33.044
1-ring 방향족	39.024	26.260	33.044
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951	24.031	33.044
BTX + C9	9.431	20.070	
B + X	1.473	20.070	
T + C9	7.958	-	
B	0.024	2.649	4.209
T	0.344	-	-
X	1.449	17.421	25.978
C9	7.614	-	
1 Naphthenic ring을 갖는 1-ring	12.072	2.228	-
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-	-	-
2-ring 방향족	40.975	25.123	-
2-ring	38.398	23.590	-
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	2.577	1.533	-
2 Naphthenic rings을 갖는 2-ring	-	-	-
3-ring 방향족	4.123	2.977	-
기타	10.697	1.890	-

[136]

[137] 상기 표 6에서 나타난 바와 같이, 재순환 단계를 추가함으로써 2-ring 이상을 갖는 방향족 성분을 거의 포함하지 않게 되었고, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 등의 올레핀의 수율이 상당히 상승하였음을 알 수 있다. 또한, 벤젠 및 자일렌과 같은 방향족의 수득율도 재순환 단계를 포함하지 않은 실시예 1에 비하여 매우 큰 향상을 보임을 알 수 있다.

[138] 결국, 재순환 단계에 의하여 고부가 방향족 및 올레핀을 보다 높은 수율로 얻을 수 있는 장점을 갖게 된다.

[139] **실시예 3**

[140] 실시예 3은 상기 실시예 1과 동일한 원료 및 반응 조건을 사용하여 동일한

실시를 반복하였다.

- [141] 다만, 상기 실시예 1에, 상기 수소처리 단계 이후의 유동층 접촉 분해 단계에서 생성된 성분 중 i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 1-ring 방향족이지만 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있어 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, iii) 1-ring 방향족이나 Naphthene ring이 붙어 있어 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, 및 iv) 이들 이외에 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분 등을 수소처리 단계로 도입되는 경질 사이클 오일과 혼합되도록 재순환 시키는 단계, 및 상기 트랜스알킬화 단계를 거친 생성물 중 재분해가 필요한 성분을 상기 유동층 접촉 분해 단계로 도입되는 부분 포화된 경질 사이클 오일과 혼합되도록 재순환 시키는 단계를 추가하여 동일한 실시를 반복하였다.
- [142] 하기 표 7에서는 원료로 사용된 경질 사이클 오일, 실시예 1, 실시예 2, 및 실시예 3의 성분을 나타내었다.

[143]

[144] 표 7

[145]

	피드	실시예 1	실시예 2	실시예 3
H ₂ 소모량		1.410	2.159	2.163
Coke		11.027	18.806	18.806
H ₂ S		0.420	0.420	0.420
H ₂		0.065	0.110	0.110
Paraffin + Olefin	4.680	27.575	39.791	39.855
Ethylene	-	1.766	2.852	2.852
Propylene	-	4.119	6.840	6.840
Butylene	-	2.124	2.556	2.556
Naphthene	0.502	0.179	0.296	0.296
방향족 합계	84.121	54.360	33.044	32.981
1-ring 방향족	39.024	26.260	33.044	32.981
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951	24.031	33.044	32.981
BTX + C9	9.431	20.070	30.187	30.366
B + X	1.473	20.070	30.187	30.366
T + C9	7.958	-	-	-
B	0.024	2.649	4.209	4.217
T	0.344	-	-	-
X	1.449	17.421	25.978	26.148
C9	7.614	-	-	-
1 Naphthenic ring을 갖는 1-ring	12.072	2.228	-	-
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-	-	-	-
2-ring 방향족	40.975	25.123	-	-
2-ring	38.398	23.590	-	-
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	2.577	1.533	-	-
2 Naphthenic ring을 갖는 2-ring	-	-	-	-
3-ring 방향족	4.123	2.977	-	-
기타	10.697	1.890	-	-

[146]

- [147] 상기 표 7에서 알 수 있듯이, 실시예 3에서 두 가지 재순환 단계를 더 포함함으로써, 실시예 1에 비하여 에틸렌이 61.5%, 프로필렌이 57.3%, 부틸렌이

20.3% 각각 더 증가하였다. 또한, 고부가 방향족인 벤젠 및 자일렌도 각각 약 159%, 및 약 150%로 큰 증가를 보였다.

[148]

[149] **비교예 1**

[150] 상기 실시예 1에서와 동일한 피드를 사용하였고, 상기 피드를 수소처리 단계, 유동층 촉매 분해 단계, 및 분리 단계를 거치도록 하였다.

[151] 여기서 각 단계에 적용된 공정 조건은 실시예 1과 동일하였다.

[152] **비교예 2**

[153] 분리 단계에서 i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 1-ring 방향족이지만 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있어 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, iii) 1-ring 방향족이나 Naphtheinc ring이 붙어 있어 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분, 및 iv) 이들 이외에 고부가 방향족 제품이 아니며 고부가 방향족 제품의 원료가 되지 못하는 성분 등을 수소처리 단계로 재순환시키는 단계를 추가한 것을 제외하고는, 상기 비교예 1에서와 동일한 실시를 반복하였다.

[154]

[155] 상기 비교예 1 및 2와 상기 실시예 1 및 2의 비교가 하기 표 8에 나타나 있다.

[156]

[157] 표 8

[158]

	피드	실시에 1	실시에 2	실시에 3	비교예 1	비교예 2
H ₂ 소모량		1.410	2.159	2.163	1.186	1.830
Coke		11.027	18.806	18.806	11.076	18.806
H ₂ S		0.420	0.420	0.420	0.004	0.420
H ₂		0.065	0.110	0.110	0.066	0.110
Paraffin + Olefin	4.680	27.575	39.791	39.855	24.824	35.573
Ethylene	-	1.766	2.852	2.852	1.773	2.852
Propylene	-	4.119	6.840	6.840	4.137	6.840
Butylene	-	2.124	2.556	2.556	2.134	2.556
Naphthene	0.502	0.179	0.296	0.296	0.495	0.841
방향족 합계	84.121	54.360	33.044	32.981	56.913	36.387
1-ring 방향족	39.024	26.260	33.044	32.981	28.688	36.387
Naphthenic ring을 갖지 않는 1-ring	26.951	24.031	33.044	32.981	25.517	34.755
BTX + C9	0.024	20.070	30.187	30.366	18.510	27.908
B + X	0.344	20.070	30.187	30.366	6.972	10.768
T + C9	1.449	-	-	-	11.538	17.140
B	12.072	2.649	4.209	4.217	0.689	1.164
T	-	-	-	-	3.573	6.116
X	40.975	17.421	25.978	26.148	6.282	9.604
C9	38.398	-	-	-	7.966	11.024
1 Naphthenic ring을 갖는 1-ring	2.577	2.228	-	-	3.171	1.632
2 Naphthenic rings을 갖는 1-ring	-	-	-	-	-	-
2-ring 방향족	4.123	25.123	-	-	25.234	-
2-ring	10.697	23.590	-	-	23.695	-
1 Naphthenic ring을 갖는 2-ring		1.533	-	-	1.539	-
2 Naphthenic ring을 갖는 2-ring		-	-	-	-	-
3-ring 방향족		2.977	-	-	2.991	-
기타		1.890	-	-	1.898	-

[159] 상기 표 7에서 알 수 있듯이, 본 발명에 따라 경질 사이클 오일을 처리한 실시예들이, 고부가 방향족인 벤젠 및 자일렌의 수율이 비교예에 비하여 월등히 향상된 것을 알 수 있다.

[160] 특히, 두 가지 재순환 단계를 포함하는 실시예 3의 경우는 2-ring 이상을 포함하는 방향족 성분이 거의 존재하지 않았으며, 고부가 올레핀 및 고부가 방향족의 수율이 비교예 1 및 2와 비교하여 월등히 높음을 알 수 있다.

[161]

[162] 한편 본 발명은 기재된 설명에 의하여 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형을 할 수 있음은 이 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다. 따라서 그러한 변형예 또는 수정예들 역시 본 발명의 특허청구범위에 속하는 것으로 보아야 한다.

[163]

[164]

청구범위

- [청구항 1] (a) 방향족 화합물이 포함된 유분을 촉매의 존재 하에서 수소처리 반응시키는 단계;
 (b) 상기 (a) 단계에서 부분 포화된 성분을, 접촉 분해 촉매 하에서 접촉 분해시키는 단계;
 (c) 상기 (b) 단계에서 분해된 성분을 (i) 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 방향족 성분, (ii) 올레핀 성분, 및 (iii) 잔류 유분으로 분리시키는 단계; 및
 (d) 상기 (c) 단계에서 분리된 벤젠, 톨루엔, 및 탄소수 9 이상인 방향족 성분을 트랜스알킬화시키는 단계;
 를 포함하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 제조하는 방법.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 (a) 단계의 촉매는 알루미나 또는 실리카 중 하나 이상의 담체를 포함하고, 6족, 9족, 및 10족 금속 성분 중에서 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 제조하는 방법.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 금속은 코발트, 몰리브덴, 니켈 및 텅스텐 중 하나 이상인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 제조하는 방법.
- [청구항 4] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족 화합물이 포함된 유분은 방향족을 5 중량% 이상 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 제조하는 방법.
- [청구항 5] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족 화합물이 포함된 유분은 미처리 열분해 가솔린(raw pyrolysis gasoline)(RPG), 중질 미처리 열분해 가솔린(heavy raw pyrolysis gasoline)(heavy RPG), 처리된 열분해 가솔린(treated pyrolysis gasoline)(TPG), 리포메이트(reformate), 중질 방향족(heavy aromatics), 등유, 제트유, 상압가스오일(atmospheric gas oil), FCC 가솔린, 경질 분해 납사(light cracked naphtha), 중질 분해 납사(heavy cracked naphtha), FCC 데칸티드 오일(FCC decanted oil), 감압경질유분(vacuum gas oil), 코커 가스 오일(coker gas oil), 코커 디젤(coker diesel), 코커 납사(coker naphtha), 중질 및 환원된 석유 원유(heavy and reduced petroleum crude oil), 석유 상압 증류 하부유(petroleum atmospheric distillation bottom), 석유 감압 증류 하부유(petroleum vacuum

distillation bottom), 피치(pitch), 아스팔트(asphalt), 비투멘(bitumen), 타르샌드유(tar sand oil), 셰일유(shale oil), 석탄 액화 공정으로부터 유도된 액상 제품(liquid products derived from coal liquefaction processes), 중 탄화수소 잔사유(heavy hydrocarbon residues), 및 이들의 조합에서 선택된 어느 하나인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 제조하는 방법.

[청구항 6]

청구항 1에 있어서, 상기 (b) 단계의 접촉 분해 촉매는 실리카와 알루미나를 포함하는 무정형 고체산 또는 Si/Al 몰 비 300 이하, 기공크기 4~10 Å(Angstrom)의 특성을 갖는 결정성 제올라이트 분자체를 포함하는 구형 성형 촉매인 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 7]

청구항 6에 있어서, 상기 접촉 분해 촉매는 FAU, MOR, 및 BEA로 구성된 군으로부터 선택된 1종 이상의 제올라이트 분자체 10~95 중량% 및, 알루미나 또는 클레이 중에서 선택되는 무기 바인더 5~90 중량%를 혼합하여 10~300 micron의 입도로 분무 건조하여 성형 시킨 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 8]

청구항 1에 있어서, 상기 (c) 단계에서의 잔류 유분은 i) 2-ring 이상의 방향족 성분, ii) 두 개 이상의 탄소를 갖는 탄화수소기가 붙어 있는 1-ring 방향족 성분, 및 iii) Naphthene ring이 붙어 있는 1-ring 방향족 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 9]

청구항 1에 있어서, 상기 방법은 상기 (c) 단계에서 분리된 잔류 유분을 상기 (a) 단계로 재순환 시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 10]

청구항 1 또는 9에 있어서, 상기 잔류 유분에서 나프탈렌류를 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 11]

청구항 1에 있어서, 상기 방법은 상기 (c) 단계에서 분리된 잔류 유분을 상기 (b) 단계로 재순환 시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 12]

청구항 1, 9, 및 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 (d)

단계의 생성물 중 탄소수 11 이상의 방향족 성분을 상기 (b) 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 13] 청구항 1, 9, 및 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 방법은 상기 올레핀 성분에서 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌을 각각 분리 정제하여 제품화하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 14] 청구항 1, 9, 및 11 중 어느 한 항에 있어서, 상기 트랜스 알킬화시키는 단계 이후에 상기 트랜스 알킬화에서 생성된 혼합 자일렌으로부터 파라-자일렌을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 15] 청구항 13에 있어서, 상기 트랜스 알킬화시키는 단계 이후에 상기 트랜스 알킬화에서 생성된 혼합 자일렌으로부터 파라-자일렌을 분리하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 16] 청구항 14에 있어서, 상기 파라-자일렌을 분리하는 단계를 거친 혼합 자일렌을 혼합 자일렌(mixed xylene)을 이성화시키는 단계, 및 상기 혼합 자일렌을 이성화시키는 단계에서 생성된 생성물을 상기 트랜스알킬화 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 17] 청구항 15에 있어서, 상기 파라-자일렌을 분리하는 단계를 거친 혼합 자일렌을 혼합 자일렌(mixed xylene)을 이성화시키는 단계, 및 상기 혼합 자일렌을 이성화시키는 단계에서 생성된 생성물을 상기 트랜스알킬화 단계로 재순환시키는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.

[청구항 18] 청구항 1에 있어서, 상기 방향족 제품 및 올레핀 제품은 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌, 나프탈렌류, 벤젠, 및 자일렌을 포함하는 것을 특징으로 하는 방향족 화합물이 포함된 유분으로부터 방향족 제품 및 올레핀 제품을 생산하는 방법.