



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2008-0080618
 (43) 공개일자 2008년09월04일

- | | |
|---|--|
| <p>(51) Int. Cl.
 C10G 65/02 (2006.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2008-7016504
 (22) 출원일자 2008년07월07일
 심사청구일자 없음
 번역문제출일자 2008년07월07일</p> <p>(86) 국제출원번호 PCT/US2006/047007
 국제출원일자 2006년12월08일</p> <p>(87) 국제공개번호 WO 2007/078622
 국제공개일자 2007년07월12일</p> <p>(30) 우선권주장
 11/303,425 2006년03월20일 미국(US)
 (뒷면에 계속)</p> | <p>(71) 출원인
 세브란 유.에스.에이.인크.
 미합중국 94583 캘리포니아주 샌레몬 불링거 캐년
 로드 6001</p> <p>(72) 발명자
 파시드, 다르쉬
 미합중국 캘리포니아주 94939 라크스퍼 힐크레스
 트 애비뉴 19
 레이놀즈, 브루스
 미합중국 캘리포니아주 94533 마르티네즈 진 씨클
 1739</p> <p>(74) 대리인
 황주명, 성정현, 위병갑</p> |
|---|--|

전체 청구항 수 : 총 27 항

(54) 통합화된 중유개량방법과 내부수소화처리 방법

(57) 요약

촉매, 비전환 오일 및 전환 오일이 지속적인 혼합물 형태로 혼합물이 정체됨 없이 전체 반응기를 순환하도록 하는 신규의 부산물 완전 수소화전환 슬러리 반응기 시스템이 개발되었다. 전환 오일만을 제거하기 위해 혼합물은 반응기 사이에서 부분적으로 분리되는데 이때 비전환 오일과 슬러리 촉매는 다음 순행의 반응기로 이동한다. 다음 반응기에서는 비전환 오일의 일부는 증류점이 더욱 낮은 탄화수소로 전환되며, 다시 비전환 오일, 전환 오일 및 슬러리 촉매의 혼합물을 생성한다. 추가 수소화처리가 부속 반응기에서 일어날 수 있으며 이때 오일을 완전히 전환한다. 오일은 교대로 부분 전환될 수 있으며 비전환 오일내에 고도록 집중된 촉매를 남기는데 비전환 오일은 제 1 반응기로 직접 재순환할 수 있다. 완전히 전환된 오일은 뒤이어 황 및 질소와 같은 이원자의 거의 완벽한 제거를 위해 수소화처리된다.

(30) 우선권주장

11/305,377 2005년12월16일 미국(US)

11/305,378 2005년12월16일 미국(US)

11/410,826 2006년04월24일 미국(US)

특허청구의 범위

청구항 1

최종생성물에서 황과 질소를 거의 완전히 제거하는 결과를 내고, 최소 2 개 이상의 연속 상향 반응기와 각 반응기 사이에 위치하는 분리기를 사용하는 슬러리를 이용한 중유의 수소화전환 방법에서,

(a) 가열된 중유 원료, 활성화된 슬러리 촉매 조성물 및 수소를 함유한 가스를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

(b) (a) 단계의 혼합물을 상승 온도 및 압력을 포함한 슬러리 수소화전환 조건으로 유지되는 제 1 반응기의 하단으로 보내는 단계;

(c) 생성물, 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 함유한 증기 혼합물을 제 1 반응기의 상단에서 제거한 후 상기 제 1 분리기로 보내는 단계;

(d) 상기 제 1 분리기에서, 오버헤드 생성물과 가스를 포함한 증기 스트림을 회박유 접촉기로 제거하고, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 액상의 탑저 물질은 상승 온도 및 압력 상승을 포함한 수소화 조건으로 유지되는 제 2 반응기 하단으로 보내는 단계;

(e) 생성물, 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 함유한 증기 혼합물을 상기 제 2 반응기 상단에서 제거하고 제 2 분리기로 보내는 단계;

(f) 상기 제 2 분리기에서, 오버헤드 생성물 및 가스를 포함한 증기 스트림을 회박유 접촉기로 제거하고, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 액상의 탑저 물질은 추가 공정을 위해 보내는 단계;

(g) 생성물과 가스를 포함한 스트림을 회박유 접촉기의 회박유와 역행하여 접촉시키며, 상기 회박유 접촉기에서는 탑저 물질로 배출되는 회박유와의 접촉으로 인해 비말 촉매와 비전환 물질이 제거되는 반면, 생성물과 가스는 상단으로 보내어지는 단계; 및

(h) (g) 단계의 상단 물질을 황과 질소의 제거를 위해 수소화처리기로 보내는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 수소화처리기(hydroprocessing unit)는 수소화처리 (hydrofinishing) 조건하에서 작동하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 수소화처리기는 최소 1 개 이상의 촉매 베드를 포함한 고정 베드 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제2항에 있어서, 냉각(quench) 가스가 베드들 사이로 유입되어 베드 유입 온도를 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제3항에 있어서, 수소화처리기의 적어도 1 개의 촉매 베드는 수소화 처리 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제2항에 있어서, 수소화처리기 조건은 화씨 400도에서 800도 사이의 온도, 0.1 에서 3 LHSV 까지의 공간속도, 200 에서 3000 psig의 압력을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 수소화처리 촉매는 제올라이트 혹은 무정형 지지대의 코발트, 니켈 및 몰리브덴을 포함하는 그룹에서 선택된 것의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 상기 수소화처리기로의 유입온도는 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 상기 수소화처리기로의 유입온도를 조절하기 위해 증기 교환기가 채용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, (f) 단계의 탐저 물질은 (a) 단계로 재순환하며, (a) 단계의 혼합물은 재순환된 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, (f) 단계의 탐저 물질은 상승 온도 및 압력을 포함한 수소화전환 조건으로 유지되는 제 3 반응기의 하단으로 보내지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 적어도 한 개의 반응기는 액체 재순환 반응기인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 13

제13항에 있어서, 상기 재순환 반응기는 펌프를 채용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항에 있어서, 각 반응기에 채용된 수소화처리 조건은 총 압력 1500에서 3500 psia, 및 화씨 700도에서 900도의 범위의 온도를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제15항에 있어서, 상기 총 압력은 바람직하게는 2000에서 3000 psia 범위이며, 온도는 바람직하게 화씨 775도에서 850도 범위인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항에 있어서, 각 반응기 사이에 위치하는 분리기는 플래시 드럼인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제1항에 있어서, 상기 증류는 상압잔사유, 중질잔사유, 솔벤트 탈아스탈트체에서 나오는 타르, 대기경유, 감압경유 탈아스팔트화유, 올레핀, 역청탄 혹은 비투맨(bitumen)유래 오일, 석탄유래 오일, 중질원유, 피셔 트롭쉬(Fischer-Tropsch)공정을 거친 합성원유 및 재활용 오일 폐기물 및 중합물에서 유래한 오일을 포함하는 그룹에서 선택된 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제1항에 있어서, 상기 방법은 수소화분쇄, 수소화처리, 수소탈황반응(hydrodesulphurization), 수소탈질화(hydrodenitrification) 및 수소탈금속화(hydrodemetalization)를 포함하는 그룹에서 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제1항에 있어서, 상기 제1항의 활성화된 슬러리 촉매 조성물은 하기와 같이,

(a) VIB 족 금속산화물과 암모니아액을 혼합하여 VIB 족 금속 화합물 수용성 혼합물을 만드는 단계;

(b) 최초 반응구간에서 (a) 단계의 혼합액을 황화수소를 혼합한 가스로 황화하여 황화수소의 양이 VIB

족 금속 파운드 당 8 SCF 이상이 되도록 슬러리를 생성하는 단계;

(c) 슬러리를 VIII족 금속 화합물로 활성화하는 단계;

(d) (c) 단계의 슬러리를 최소 2 cSt@화씨 212도 이상의 점성을 가진 탄화수소 오일과 혼합하여 중간 생성 혼합물을 생성하는 단계;

(e) 제 2 반응 구역에서 중간 생성 혼합물을 수소 gas와 혼합하되, 중간 생성 혼합물의 물이 용액 상태의 조건하에서 혼합하여 탄화수소용액과 혼합된 활성화된 촉매 조성물을 생성하도록 하는 조건하에서 이루어지는 단계; 및

(f) 활성화된 촉매 조성물을 회수하는 단계로 제조되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제1항에 있어서, 약 98 중량%의 중질 원료가 경유 생성물로 전환되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

황과 질소를 최종 생성물에서 거의 완벽하게 제거하는 결과를 내고, 각각 그 내부에 분리가 위치한 최소 두 개 이상의 연속 상향류 반응기가 채용된, 슬러리를 사용하여 중유를 수소화전환하는 방법에서,

(a) 가열된 중질 원료, 활성화된 슬러리 촉매 조성물 및 수소를 함유한 가스를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

(b) (a) 단계의 혼합물을 상승 온도 및 압력을 포함한 슬러리 수소화전환 조건으로 유지되는 제 1 반응기의 하단으로 보내는 단계;

(c) 제 1 반응기에서 내부적으로 생성물, 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 스트림을 두 개의 스트림, 즉, 조성물, 수소 및 기타기체를 포함한 증기 스트림과 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 액체 스트림으로 분리하는 단계;

(d) (c) 단계 증기 스트림을 오버헤드로 희박유 접촉기로 보내고, 비전환 물질과 슬러리 촉매를 포함하는 액체 스트림을 상기 제 1 반응기로부터 탑저 스트림으로 보내는 단계;

(e) (d) 단계의 탑저 스트림을 부가 원유와 혼합하여 중간 혼합물을 얻어내는 단계;

(f) (e) 단계의 중간 혼합물을 상승 온도 및 압력을 포함한 수소화 조건으로 유지되는 제 2 반응기의 바닥으로 보내는 단계;

(g) 제 2 반응기에서 내부적으로 생성물, 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 스트림을 두 개의 스트림, 즉, 생성물, 수소 및 기타기체를 포함한 증기 스트림과, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 액체 스트림으로 분리하는 단계;

(h) 상단에 있는 (g) 단계의 증기 스트림을 오버헤드로 희박유 접촉기로 보내고, 상기 제 2 반응기의 스트림인 (g) 단계의 액체 스트림을 추가 공정을 위해 탑저 스트림으로 보내는 단계; 및

(i) (h) 단계의 희박유 오버헤드 유출물을 황과 질소 제거를 위해 수소화처리기로 보내는 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

중간단계의 분리 없이 적어도 2개의 연속 상향류 반응기를 채용하는 중유의 수소화전환을 위한 방법에서,

(a) 가열된 중질 원료, 활성화 슬러리 촉매 조성물 및 수소를 함유한 가스를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

(b) (a) 단계의 혼합물을 상승 온도 및 압력 상승을 포함한 수소화처리 조건으로 유지되는 제 1 반응기의 하단으로 보내는 단계; 및

(c) 생성물 및 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 스트림을 상기 제 1 반응기에서 수소화조건으로 유지되는 제 2 반응기로 보내어 추후 공정 및 황 및 질산의 제거 물질을 포함하는 증기 스트림의 수소화처

리를 통해 증기 및 액체 스트림으로 분리하는 후속 분리단계가 진행되도록 하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 23

제22항에 있어서, 부가적인 수소가 제 2 반응기로 들어가기 전에 (c) 단계의 스트림에 추가될 수 있음을 특징으로 하는 방법.

청구항 24

사이에 분리가 구비된 적어도 2개 이상의 연속 상향류 반응기를 채용하는 증유의 수소화전환 방법에서,

(a) 가열된 증유 원료, 활성화된 슬러리 촉매 조성물 및 수소를 함유한 가스를 혼합하여 혼합물을 만드는 단계;

(b) (a) 단계의 혼합물을 상승 온도 및 압력을 포함한 수소화처리 조건으로 유지되는 제 1 반응기의 하단으로 보내는 단계;

(c) 생성물, 수소, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 증기 스트림을 제 1 반응기의 꼭대기에서 제거하고 제 1 분리기로 보내는 단계;

(d) 제 1 분리기에서 내부적으로 추가 공정을 위해 생성물과 수소를 제거하고, 비전환 물질과 슬러리 촉매로 이루어진 액상의 탑저 스트림을 상승 온도 및 압력을 포함한 슬러리 수소화처리 조건으로 유지되는 제 2 반응기의 하단으로 보내는 단계;

(e) 생성물과 수소 비전환 물질을 포함하는 증기 스트림 및 슬러리 촉매를 상기 제 2 반응기의 꼭대기에서 제거하고 이를 제 2 분리기로 보내는 단계; 및

(f) 제 2 분리기에서, 추가 공정을 위해 오버헤드 생성물과 수소를 증기 스트림으로 제거하고, 비전환 물질과 슬러리 촉매를 포함한 탑저 스트림을 추가 공정을 위해 보내는 단계를 포함하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, (f) 단계의 탑저물질이 (a) 단계로 재순환되며, (a) 단계의 혼합물은 재순환하는 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 26

제24항에 있어서, (f) 단계의 탑저 물질은 상승 온도 및 압력을 포함한 수소화전환 조건으로 유지되는 제 3 반응기의 바닥으로 보내지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 27

사이에 분리가 구비된 적어도 2개 이상의 연속 상향류 반응기를 채용하는, 슬러리를 사용한 증유의 수소화 전환 방법에서,

(a) 가열된 증유 원료와 수소 가스를 혼합하여 혼합물을 만드는 단계;

(b) 사전 처리 조건하에서 적어도 1 개의 사전처리 반응기 내에 혼합물을 접촉하는 단계;

(c) (b) 단계의 유출물을 후-처리 분리기로 보내는 단계;

(d) 오버헤드 생성물과 수소를 사후 처리 분리기에서 보내고, 사후 처리 분리기의 탑저물을 활성화된 슬러리 촉매 조성물과 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

(e) (d) 단계의 혼합물을 상승 온도 및 압력을 포함한 슬러리 수소화전환 조건으로 유지되는 제 1 반응기의 하단으로 보내는 단계;

(f) 생성물, 수소, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 증기 스트림을 제 1 반응기의 상단에서 제거하고 이를 분리기로 보내는 단계;

(g) (f) 단계의 분리기에서, 오버헤드 생성물과 수소를 포함한 증기 스트림을 추가 공정을 위해 제거하고, 비전환 물질과 슬러리 촉매를 포함한 액상의 탑저 스트림을 상승 온도 및 압력을 포함한 수소화전환 조건으로

로 유지되는 제 2 반응기의 하단으로 보내는 단계;

(h) 생성물과 수소, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 증기스트림을 제 2 반응기의 상단에서 제거하고 제 2 분리기로 보내는 단계; 및

(i) 제 2 분리기에서, 생성물과 수소를 포함한 증기 스트림을 추가 공정을 위해 상단에서 제거하고, 비전환 물질과 슬러리 촉매를 포함한 스트림을 추가 공정을 위해 보내는 단계를 포함하는 방법.

명세서

기술분야

<1> 본 발명은 슬러리 촉매 조성물을 사용하여 중유를 고도화시키는 방법에 관한 것이다. 한 실시 예에서 고도화 과정은 수소화처리방법에 따라 이루어진다.

배경기술

<2> 석유제품에 대해 세계적으로 소비가 커짐에 따라 중유처리과정에 대한 관심이 증가하고 있다. 캐나다와 베네수엘라는 중유 원산지이다. 중유원료를 유용한 제품으로 완전하게 전환하는 방법은 특히 관심을 받고 있다.

<3> 참고문헌으로 포함된 하기 특허들은 고효율 슬러리 촉매 조성물의 제조와 중유고도화처리 과정에 관한 것이다.

<4> 미국 특허 출원 10/938,202는 중유의 수소화전환에 바람직한 촉매조성물 제조법에 관한 것이다. 촉매조성물은 다음과 같은 과정을 거쳐 제조된다. VIB족 금속 산화물과 암모니아수를 혼합하여 수용성 혼합물을 형성하고 그 혼합물을 황화 처리하여 슬러리를 만든다. 제조된 슬러리는 VIII족 금속으로 활성화된다. 뒤이어 활성화된 슬러리를 탄화수소 오일에 혼합한 후 그 혼합물을 수소 가스와 1차 탄화수소 오일보다 더 낮은 점성을 가진 2차 탄화수소 오일과 섞는다. 이로써 활성화된 촉매조성물이 형성된다.

<5> 미국 특허 출원 10/938,003은 슬러리 촉매 조성물의 제조에 관한 것이다. 슬러리 촉매 조성물은 다음과 같은 단계를 거쳐 형성된다. VIB족 금속 산화물과 암모니아수를 혼합하여 수용성 혼합물을 형성하고 그 혼합물을 황화 처리하여 슬러리를 만든다. 슬러리는 VIII족 금속으로 활성화된다. 활성화된 슬러리를 탄화수소 오일과 혼합하고 그 혼합물에 수소 가스 - 물이 용액상태인 조건하에서 -를 섞어 활성화된 슬러리 촉매를 제조한다.

<6> 미국 특허 출원 10/938,438은 슬러리 촉매 조성물을 사용하여 중유를 고도화하는 방법에 관한 것이다. 슬러리 촉매 조성물은 침전하는 것을 방지하여 가능한 비활성화상태로 둔다. 슬러리는 재사용을 위해 고도화 반응기를 순환하고 생성물은 촉매 제거를 위한 별도과정을 요하지 않는다.

<7> 미국 특허 출원 10/938,200은 슬러리 조성물을 사용하여 중유를 고도화하는 방법에 관한 것이다. 슬러리 조성물은 다음과 같은 단계를 거쳐 형성된다. VIB족 금속 산화물을 암모니아수와 혼합하여 수용성 혼합물을 생성하고 그 혼합물은 황화 처리하여 슬러리를 만든다. 제조된 슬러리는 VIII족 금속 화합물로 활성화된다. 활성화된 슬러리는 탄화수소 오일과 섞고 이 혼합물을 수소 가스 - 물이 용액상태인 조건하에서 -와 혼합하여 활성화된 슬러리 촉매를 제조한다.

<8> 미국 특허 출원 10/938,269 은 슬러리 조성물을 사용하여 중유를 고도화하는 방법에 관한 것이다. 슬러리 조성물은 다음과 같은 단계를 거쳐 제조된다. VIB족 금속 산화물과 암모니아수를 혼합하여 수용성 혼합물을 생성하고 이 혼합물을 황화 처리하여 슬러리를 만든다. 제조된 슬러리는 VIII족 금속으로 활성화된다. 활성화된 슬러리를 탄화수소 오일과 섞고 이 혼합물을 수소 가스와 1차 탄화수소 오일보다 점성이 낮은 2차 탄화수소 오일과 혼합한다. 이 과정으로 활성화된 촉매 조성물이 형성된다.

발명의 상세한 설명

<9> 황산 혹은 질소를 최종 생성물에서 거의 완전하게 제거하는 결과를 내고, 각각의 사이에 분리를 선택적으로 구비하는 적어도 두 개 이상의 연속 상향류 반응기를 채용하는, 슬러리를 사용한 중유 수소전환방법은,

<10> (a) 가열한 중유 원료, 활성화된 슬러리 촉매 조성물 및 수소를 함유한 가스를 혼합하여 혼합물을 만드는 단계;

<11> (b) (a)단계에서 생성된 혼합물을 상승 온도와 압력을 포함한 슬러리 수소화전환 조건으로 유지되는 제 1 반응기 하단으로 보내는 단계;

<12> (c) 상기 제 1 반응기 상단에서 생성물, 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 함유한 증기 혼합물을 제거하고

제1 분리기로 보내는 단계;

- <13> (d) 상기 제 1 분리기에서 오버헤드 생성물과 가스를 포함한 증기류를 회박유 접촉기로 제거하고, 비전환 물질과 슬러리 촉매를 포함한 액상의 탐저 물질을 상승 온도와 압력을 포함한 수소화전환 조건이 유지되는 제2 반응기 하단에 보내는 단계;
- <14> (e) 상기 제 2 반응기의 상단에서 생성물, 가스, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 증기류를 제거하고 제 2 분리기로 보내는 단계;
- <15> (f) 제 2 분리기에서, 오버헤드 생성물과 가스를 포함한 증기류를 제거하고, 비전환 물질 및 슬러리 촉매를 포함한 액상의 탐저 물질을 추가 공정을 위해 상기 회박유 접촉기로 보내는 단계;
- <16> (g) 생성물과 가스를 포함한 스트림을 회박유 접촉기의 회박유에 역행하여 접촉하여, 상기 회박유 접촉기에서 오버헤드 비말촉매와 비전환 물질이 탐저로 배출되는 회박유와의 접촉으로 인해 제거되는 반면, 생성물과 가스가 오버헤드로 보내어지는 단계;
- <17> (h) (g) 단계의 오버헤드 물질을 황산과 질소의 제거를 위한 수소화처리기로 보내는 단계를 포함한다.
- <18> 본 발명의 슬러리 고도화 방법은 98%에 가까운 중질잔사유를 경유로 전환한다(화씨 1000도 미만의 증류범위에서). 일부 생성물은 추가공정을 요하는데 낮은 API뿐 아니라 질소, 황산 및 방향족 화합물의 고농도 때문이다. 본 발명은 슬러리 고도화 방법의 수소화처리 하류를 사용하여 최종 생성물에서 황산과 질소가 거의 완전하게 제거된 효과를 갖는다.

실시예

- <22> 본 발명은 도 1에서 도시된 바와 같이 촉매 활성화 슬러리 수소화 분해공정을 위한 방법에 관한 것이다. 스트림(1)은 중질잔사유와 같은 중질 원료로 구성되어 있다. 본 원료는 가열관(80)으로 보내져 가열된 후 스트림(4)로 빠져나간다. 스트림(4)은 수소를 함유한 가스(스트림(2)) 및 활성화된 슬러리 조성물(스트림(23))을 포함한 스트림과 혼합물을 형성한다(스트림(24)). 스트림(24)은 제 1 반응기(10)의 하단으로 들어간다. 증기스트림(5)은 제 1 반응기의 꼭대기에서 나오며 생성물, 가스, 슬러리, 비전환 물질을 포함한다. 스트림(5)은 고온고압의 분리기(40)를 지나는데 이 분리는 바람직하게는 플래시 드럼(flash drum)이다. 생성물과 가스를 포함한 증기류는 상단에서 제거되는데 이것이 스트림(6)이다. 스트림(6)은 추가 공정을 위해 회박유 접촉기를 지난다. 액체 스트림(7)은 분리기(40) 하단을 통과하며 제거된다. 스트림(7)은 비전환 오일과 혼합된 슬러리를 함유하고 있다.
- <23> 스트림(7)은 수소를 함유한 가스 스트림(스트림(15))과 혼합되어 스트림(25)을 형성한다. 스트림(25)은 제 2 반응기(20) 하단으로 들어간다. 생성물, 가스, 슬러리 및 비전환 물질을 포함한 증기 스트림(8)은 제 2 반응기 상단을 빠져 나와 분리기(50)를 지난다. 이때 분리는 바람직하게는 플래시 드럼이다. 생성물과 가스는 상단에서 제거되어 스트림(9)을 형성하고 이 스트림은 추가 공정을 위해 회박유 접촉기를 지난다. 액체 스트림(11)은 플래시 드럼의 하단을 통과하며 제거된다. 스트림(11)은 비전환 오일과 혼합된 슬러리를 함유하고 있다.
- <24> 스트림(11)은 수소를 함유한 가스 스트림(스트림(16))과 혼합되어 스트림(26)을 형성한다. 스트림(26)은 제 3 반응기(30)의 하단으로 들어간다. 스트림(12)은 제 3 반응기(30)에서 빠져나와 분리기(60)로 들어가며 이때 분리는 바람직하게는 플래시 드럼이다. 생성물과 가스는 분리기(60)의 상단에서 제거되어 스트림(13)을 형성한다. 액체 스트림(17)은 분리기(60) 하단을 통과하며 제거된다. 스트림(17)은 비전환 오일과 혼합된 슬러리를 포함한다. 스트림 17의 일부는 스트림(18)로 빠져나갈 수 있다.
- <25> 오버헤드 증기 스트림(6,9,13)은 스트림(14)를 형성하여 회박유 접촉기(70)를 지난다. 중질잔사유와 같은 회박유를 함유한 스트림(22)은 회박유 접촉기(70)의 상단 일부에 들어가 아래로 흐르며 이때 (a)가능한 비말촉매를 제거하고 (b)중질 물질(소량의 중질잔사유를 함유한 고증류범위를 지닌 오일)을 제거한다.
- <26> 생성물과 가스(증기 스트림(21))는 회박유 접촉기(70) 상단을 빠져나오는데 이때 액체 스트림(19)은 하단을 빠져나간다. 스트림(19)은 슬러리와 비전환 오일의 혼합물을 포함한다. 스트림(19)은 스트림(17)과 혼합되는데 이 혼합물은 슬러리와 비전환 오일의 혼합물을 포함한다. 생성된 슬러리는 스트림 3에 추가되며 스트림(23)가성된다. 스트림(23)은 제 1 반응기(10)의 원료와 혼합한다.
- <27> 스트림(21)은 수소화 처리전에 냉각을 위해 증기 교환기(혹은 생성기)(90)로 들어간다. 본 증기 교환기의 목적은 필요시 수소처리 반응기 입구의 온도를 조절하는 것이다. 스트림(21)은 수소처리(100)의 꼭대기 단, 즉 고

정단으로 들어가는데 이 수소처리기는 활성화된 수소처리 촉매의 다중단을 갖고 있는 것이 바람직하다. 수소(스트림(27))는 다중단이 사용될 경우 중간단 냉각용(quench)으로 삽입된다. 수소처리된 생성물이 제거되어 스트림(28)가 생성된다.

- <28> 수소처리기는 슬러리 고도화기에서 불순물을 제거하고 포화로 생성물을 안정화함으로써 고품질 생성물로 더욱 정제한다. 99 중량%이상의 황산과 질소를 제거할 수 있다. 반응기 유출물은 폐열회수법으로 냉각시켜 기존의 수소화처리기처럼 생성물 회수부분으로 보낸다.
- <29> 수소화처리용 탄화수소의 조건은 당업자에게 널리 알려져 있다. 일반적인 조건은 화씨 400도에서 800도, 0.1 에서 3 LHSV (액체공급속도, liquid hourly space velocity) 및 200에서 3000 psig이다. 수소화처리 반응에서 쓰이는 촉매는 바람직하게는 지지대의 니켈, 코발트 및 몰리브덴의 혼합이다
- <30> 도시되지 않은 대체 실시예에서는 반응기에 이어 외부 분리기 혹은 플래시 드럼보다는 하나 혹은 그 이상의 반응기가 내부 분리방법을 갖는 일련의 반응기를 포함하고 있다. 또 다른 실시예에서는 일련의 반응기의 하나 혹은 그 이상의 반응기 사이에 단간 분리는 없다.
- <31> 본 발명에 쓰인 촉매 슬러리 조성물을 제조하는 방법은 미국 특허 출원 10/938003 및 미국 특허 출원 10/938202 에서 개시되었으며, 참고문헌으로 인용된다. 촉매 조성물이 사용되나 열수소화분해(thermal hydrocracking), 수소화처리(hydrotreating), 수소탈황반응(hydrodesulphurization), 수소탈질화(hydrodenitrification) 및 수소탈금속화(hydrodemetalization)와 같은 수소첨가 고도화 공정에만 국한되는 것은 아니다.
- <32> 본 발명에서 사용되는 원료는 미국 출원 번호 10/938269에서 개시되었으며 상압잔사유, 중질잔사유, 솔벤트 탈아스팔트체에서 나오는 타르, 대기경유, 감압경유 탈아스팔트화유, 올레핀, 역청탄 혹은 비투멘(bitumen)유래 오일, 석탄유래 오일, 중질원유, 피셔 트롭쉬(Fischer-Tropsch)공정을 거친 합성원유 및 재활용 오일 폐기물 및 중합물에서 유래한 오일을 함유하고 있다. 바람직한 원료는 또한 상압잔사유, 중질잔사유 및 솔벤트 탈아스팔트체에서 나오는 타르를 포함한다.
- <33> 다른 상향 반응기 유형이 사용될 수 있으나 본 발명에 바람직한 반응기 유형은 재순환하는 액체반응기이다. 액체 순환 반응기는 동시계속출원 11/305359에서 더 자세하게 논의되며 이는 참고문헌으로 인용된다.
- <34> 액체 재순환 반응기는 슬러리 촉매와 수소가 풍부한 가스가 혼합된 중질 탄화수소 오일을 수소화전환을 위해 상송하는 온도와 압력에서 공급한다.
- <35> 수소화전환은 수소화분해 및 이원자 오염물질(황산 및 질소)의 제거와 같은 공정을 포함한다. 슬러리 촉매사용에서 촉매입자는 매우 작다(1-10 마이크로). 재순환을 위해 펌프를 사용할 수 있지만 일반적으로 필요하지는 않다. 충분한 촉매운동은 흔히 펌프 없이도 이루어진다.
- <36> 도 2는 촉매 활성화 슬러리 수소화분해 방법에 관한 또 다른 사례의 도시이다. 스트림(1)는 중질잔사유와 같은 중질 원료를 포함한다. 이 원료는 가열관(80)으로 들어가 가열되며 스트림(4)로 빠져나온다. 스트림(4)는 수소를 함유한 가스(스트림(2)) 및 활성화 슬러리 조성물을 포함한 스트림 (스트림(23))와 혼합되어 혼합물(스트림(24))을 생성하는 효과를 갖는다. 스트림(24)는 제 1 반응기(10)의 하단으로 들어간다. 증기 스트림(5)는 반응기(10)의 상단으로 빠져나오는데 슬러리, 생성물 및 수소, 그리고 비전환 물질로 구성되어 있다. 스트림(5)는 분리기(40)를 지나는데 분리는 플래시 드럼이 바람직하다. 생성물과 수소는 상단에서 제거되어 스트림(6)가 된다. 액체 스트림(7)는 플래시 드럼의 하단을 통과하며 제거된다. 스트림(7)는 비전환 오일과 혼합되어 있는 슬러리를 함유하고 있다.
- <37> 스트림(7)는 수소를 포함한 가스 스트림(스트림(15))와 혼합되어 스트림(25)를 생성한다. 스트림(25)는 제 2 반응기(20)의 하단으로 들어간다. 생성물, 수소, 슬러리 및 비전환 물질을 포함한 증기 스트림(8)는 분리기(50)를 지나는데 이 분리는 바람직하게는 플래시 드럼이다. 증기 스트림의 생성물과 수소는 상단에서 제거되어 스트림(9)가 된다. 액체 스트림(11)는 플래시 드럼의 하단을 통과하며 제거된다. 스트림(11)는 비전환 오일과 혼합된 슬러리를 함유하고 있다.
- <38> 스트림(11)는 수소를 포함한 가스 스트림 (스트림(16))와 혼합되어 스트림(26)를 생성한다. 스트림(26)는 제 3 반응기(30)의 하단으로 들어간다.
- <39> 생성물, 수소, 슬러리 및 비전환 물질을 포함한 증기 스트림(12)는 반응기(30) 상단에서 분리기(60)로 지나가며, 여기서 분리는 바람직하게는 플래시 드럼이다. 생성물과 수소가 상단에서 제거되어 증기 스트림(13)가 된다. 액체 스트림(17)는 플래시 드럼 하부를 통과하며 제거된다. 스트림(17)는 비전환 오일과 혼합되어

있는 슬러리를 함유하고 있다. 이 스트림의 일부분은 스트림(18)를 통해 버려질 수 있다.

- <40> 상단 스트림 (6, 9, 13)은 스트림(14)를 생성하고 고압 분리기(70)를 지난다. 감압경유와 같은 회박유를 포함한 스트림(21)는 고압 분리기(70)의 상층부로 들어간다. 생성물과 수소는 회박유 접촉기(70) 상단으로 빠져나와 증기 스트림(22)를 생성하며 이때 스트림(19)는 하단에서 빠져나온다. 스트림(19)는 슬러리와 비전환 오일의 혼합물을 포함한다. 스트림(19)는 스트림(17)과 혼합되며 또한 슬러리와 비전환 오일의 혼합물을 포함한다. 초기 슬러리가 스트림(3)에 첨가되며 스트림(23)이 생성된다. 스트림(23)은 제 1 반응기(10)의 원료와 혼합한다.
- <41> 본 발명은 도 3에 도시된 바와 같이 상향 인라인(in-line) 사전처리로 촉매 활성화 슬러리 수소화분해를 위한 방법에 관한 것이다. 스트림(1)는 중질잔사유와 같은 중질 원료로 구성되어 있다. 본 원료는 가열관(80)으로 들어가 가열되며 스트림 (4)로 빠져나온다. 스트림(4)는 수소를 함유한 가스 (스트림(2))와 혼합되어 혼합물을 생성한다(스트림(101)). 스트림(101)는 사전 처리 반응기(100)의 상부로 들어간다. 사전처리기는 고정단 수소화처리기가거나 탈아스팔트화기이다. 탈아스팔트화기에서 솔벤트는 일반적으로 원료에 역행하여 흐른다. 탈아스팔트화는 여기 도시되지 않았다. 스트림(102)는 사전처리기 하단에서 나와 뜨거운 고압분리기(110)로 가는데, 여기서 분리는 바람직하게는 플래시 드럼이다. 생성물과 수소는 상단에서 제거되어 증기 스트림, 즉 스트림(103)을 생성한다. 스트림(103)은 스트림(22)와 함유한다. 비전환 물질은 플래시 드럼(110)의 하단에서 빠져 나와 액체 스트림(104)을 생성한다. 스트림(104)은 스트림(106)과 혼합한다. 스트림(106)은 보충 슬러리 촉매(스트림(3)) 뿐 아니라 재순환 슬러리 촉매(스트림(19))로도 구성된다. 스트림(104) 및 스트림(106)가 혼합하여 스트림(107)을 생성한다.
- <42> 스트림(107)은 상향 반응기(10)의 하단으로 들어가는데, 이때 반응기는 액체 재순환 반응기가 바람직하다. 스트림(5), 즉 증기 스트림은 반응기 상단에서 빠져나와 슬러리, 생성물, 수소 및 비전환 물질을 포함한다. 스트림(5)는 뜨거운 고압 분리기(40)를 지나는데 이때 분리는 플래시 드럼이 바람직하다. 생성물과 수소는 증기 스트림인 스트림(6)의 상단에서 제거된다. 액체 스트림(7)은 플래시 드럼의 하단을 거쳐 제거된다. 스트림(7)도 슬러리와 비전환 오일의 혼합을 함유하고 있다.
- <43> 스트림(7)은 수소(스트림(15))를 포함한 가스상태의 스트림과 혼합되어 스트림(25)을 생성한다. 스트림(25)은 제 2 반응기(20)의 하단으로 들어간다. 스트림(8), 즉 슬러리, 생성물, 수소 및 비전환 물질을 포함한 증기 스트림은 반응기(20)의 상단을 거쳐 분리기(50)로 가는데 분리는 플래시 드럼이 바람직하다. 생성물 및 수소는 상단에서 제거되어 증기 스트림(9)가 된다. 액체 스트림(11)은 플래시 드럼의 하단을 거쳐 제거된다. 스트림(11)은 비전환 오일과 혼합한 슬러리를 함유하고 있다. 스트림(11)은 수소 (스트림(16))를 포함한 가스상태의 스트림과 혼합하여 스트림(26)을 생성한다. 스트림(26)은 제 2 반응기(30)의 하단으로 들어간다. 증기 스트림(12)는 상단을 거쳐 반응기(30)에서 뜨거운 고압 분리기(60)로 가는데 분리는 플래시 드럼이 바람직하다. 생성물과 수소는 상단에서 제거되어 증기 스트림(13)을 생성한다. 스트림(17)은 플래시 드럼(60)의 하단을 거쳐 제거된다. 액체 유체(17)는 비전환 오일과 혼합된 슬러리를 함유하고 있다. 본 스트림의 일부분은 스트림(18)를 통해 버려질 수 있다.
- <44> 오버헤드 증기 스트림(6, 9, 13)은 스트림(14)를 생성하고 회박유 접촉기(70)를 지나간다. 감압경유와 같은 회박유를 함유한 스트림(22)는 회박유 접촉기(70)의 상단부분으로 들어가 아래로 흐르며 (a) 가능한 비말 촉매를 제거하고 (b) 중질 물질 - 중질잔사유 소량을 함유한 높은 증류범위의 오일- 을 제거한다. 생성물과 수소 (스트림(21))는 오버헤드 증기로 회박유 접촉기(70)를 빠져나오는 동안 액체 스트림(19)는 하단으로 빠져나온다. 스트림(21)은 생성 스트림(103)과 혼합하여 스트림(22)를 생성하며 스트림(22)는 수소화처리를 위해 보내진다.
- <45> 스트림(19)는 슬러리와 비전환 오일의 혼합을 포함한다. 스트림(19)는 스트림(17)과 혼합되며 또한 슬러리와 비전환 오일의 혼합물을 포함한다. 초기 슬러리가 스트림(3)에 추가되며 스트림(106)이 생성된다. 스트림(106)은 제 1 반응기(10) (스트림 (104))에 혼합되어 스트림(107)을 생성한다.
- <46> 중질 생성물 일부분이 잔존 올레핀을 제거하기 위해 수소화처리된다. 수소화 처리기는 불순물을 제거하고 생성물을 안정화하여 슬러리 고도화기의 생성물을 고품질 생성물로 더욱 정제한다. 99 중량% 이상의 황산과 질소 제거가 이루어질 수 있다. 반응기 유출물은 폐열회수법으로 냉각시켜 기존의 수소화처리기처럼 생성물 회수부분으로 보낸다.
- <47> 탄화수소를 사전처리하는 조건은 당업자에게 잘 알려져 있다. 사전처리는 수소화처리 혹은 탈아스팔트화를 포함할 수 있다. 수소화처리는 잘 알려진 원료 사전처리의 방법으로 흔히 한 개 혹은 그 이상의 단을 갖는 고정단 수소화처리 반응기에서 일어난다. 수소화처리는 일반적으로 미국 특허 6,890,423에 명시되어 있으며 Gary 와

Handwerk의 저서 Petroleum Refining (2판, 1984)에서 논하고 있다. 전형적인 수소화처리 조건은 넓은 범위에 걸쳐 다양하다. 일반적으로 대략적인 LHSV는 0.25에서 2.0이며 약 0.5에서 1.0이 바람직하다. 수소 부분압은 200psia이상으로 약 500 psia에서 약 2000 psia의 범위가 바람직하다. 수소 재순환률은 보통 50 SCF/Bbl이상으로 1000에서 5000 SCF/Bbl사이가 바람직하다. 온도는 대략 화씨 300도에서 약 화씨 750도사이를 생성하며 화씨 450도에서 화씨 600도가 바람직하다. 수소화처리 작업에 사용되는 촉매는 업계에 잘 알려져 있다. 적당한 촉매는 - 1975년 순수 및 응용화학 국제 연합 규정에 따르면 - 알루미늄이나 혹은 규산화질상의 백금 혹은 팔라듐 같은 VIIIA족의 귀금속과 알루미늄이나 혹은 규산화질상의 니켈-몰리브덴 혹은 니켈-주석과 같은 비황화물 VIIIA족 및 VIB족의 귀금속을 포함한다. 비귀금속 - 니켈-몰리브덴 같은- 수소첨가 금속은 최종 촉매 조성물로 산화물, 더욱 바람직하거나 가능한 것은, 황화물의 형태로 존재하는데 이러한 화합물은 손쉽게 함유된 특정 금속에서 생성할 수 있을 때 그러하다. 바람직한 비귀금속 촉매 조성물은 약 5 중량%를 초과하여 함유하며 바람직하게는 5에서 40 중량% 몰리브덴 혹은/및 텅스텐 그리고 최소 약 0.5, 그리고 일반적으로 약 1에서 약 15중량%의 대용산화물로 결정된 니켈 혹은/및 코발트를 함유한다. 귀금속 - 백금 같은 - 촉매는 0.01%를 초과한 금속을 함유할 수 있으며 바람직하게는 0.1%에서 1.0% 금속을 함유한다. 백금과 팔라듐의 혼합물과 같은 귀금속의 혼합물 또한 사용될 수 있다.

- <48> 만약 사용 원료가 아스팔트를 함유하였다면 사전처리법의 대체방법으로 탈아스팔트화법을 사용할 수 있다. 다른 용매는 더 낮은 증류점을 지닌 파라핀 탄화수소 - 에탄, 부탄 혹은 펜탄과 같은 - 를 함유할 수 있음에도 불구하고 탈아스팔트법은 흔히 프로판을 용매로 사용한다. 탈아스팔트화 기술은 정제기술분야에서 잘 알려져 있으나 Petroleum Refining 저서에서 논하고 있다. 탈아스팔트법은 미국 특허 6,264,826과 5,993,644에 기술되어 있다.
- <49> 도시되지는 않았으나 슬러리 반응기 시스템의 대체 실시예로 반응기 연속 외부 분리기나 플래시 드럼보다는 하나 혹은 그 이상의 반응기가 내부 분리법을 포함하고 있는 연속반응기를 포함하는 경우가 있다.

<50> 인라인(In-line) 수소화처리 실험

<51>

	슬러리 수소화분기에 서 수소화처리로 가 는 원료	수소화처리기의 생성 물 전범위	수소화처리기의 제트 연료 컷 (Jet Fuel Cut)	수소화처리기의 디젤 컷 (Diesel Cut)
API	34.8	38.9		
황산 (wppm)	3300	6	<2	3
질소 (wppm)	2500	23	6	8
연접 (mm)			19	
세탄지수				44

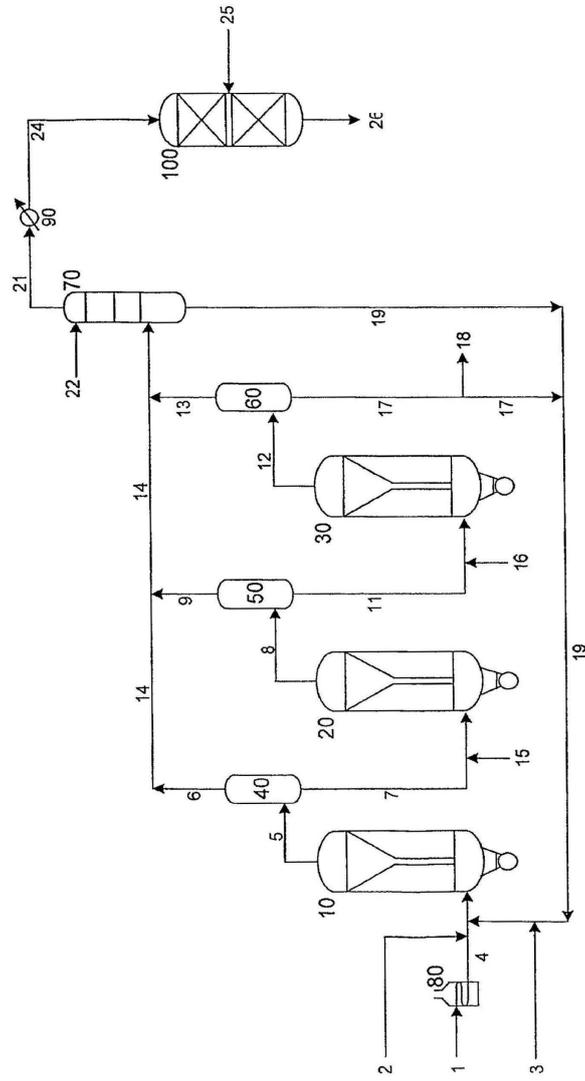
- <52>
- <53> 상기 표에서 보는 바와 같이 슬러리 수소화분해기의 생성물의 수소화처리시 전범위의 두생성물 및 제트 연료와 디젤의 개별생성물에서 황과 질소함량이 대폭 줄어들음을 알 수 있다.

도면의 간단한 설명

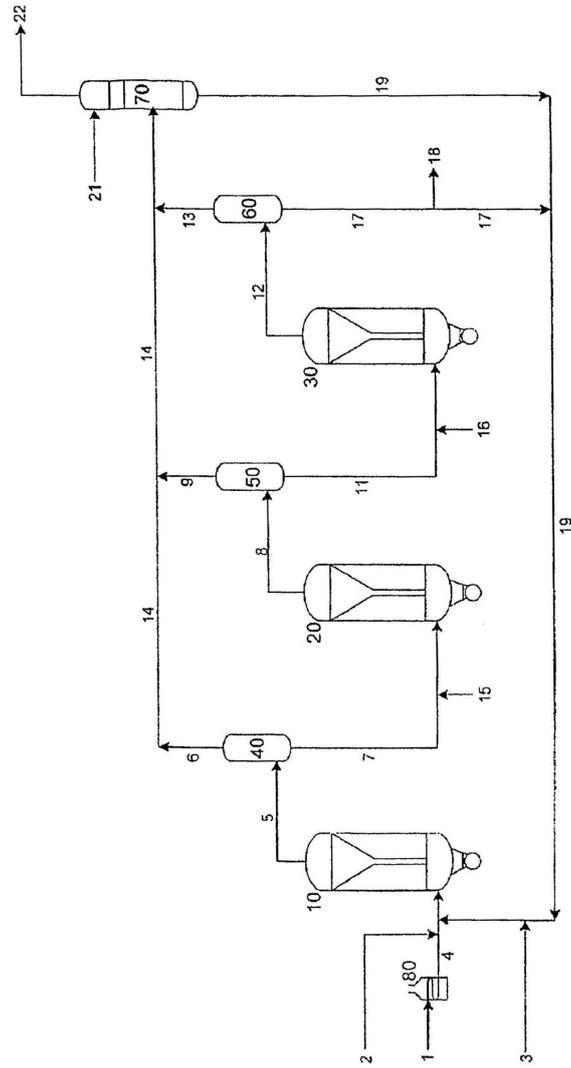
- <19> 도 1은 수소처리 반응기에 이어 세 반응기를 사용하는 방법 발명의 도시이다.
- <20> 도 2는 세 반응기를 사용하는 본 방법발명의 도시이다.
- <21> 도 3은 동일한 공정 순환내에서 촉매 슬러리를 사용하는 세 반응기의 반응기 상향류를 사전 처리하는 고정대를 사용하는 방법의 도시이다.

도면

도면1



도면2



도면3

