



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0018465
(43) 공개일자 2019년02월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 49/12 (2006.01) C10G 45/04 (2006.01)
C10G 45/46 (2006.01) C10G 49/26 (2006.01)
C10G 65/00 (2006.01) C10G 75/00 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C10G 49/12 (2013.01)
C10G 45/04 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2019-7000164
- (22) 출원일자(국제) 2017년06월07일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2019년01월03일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2017/036324
- (87) 국제공개번호 WO 2017/214256
국제공개일자 2017년12월14일
- (30) 우선권주장
62/347,304 2016년06월08일 미국(US)
15/615,574 2017년06월06일 미국(US)

- (71) 출원인
하이드로카본 테크놀로지 앤 이노베이션, 엘엘씨
미국 08648 뉴저지주 로렌스빌 뉴욕 에비뉴 1501
- (72) 발명자
마운틴랜드, 데이비드
미국 08540 뉴저지주 프린스톤 서던 웨이 23
실버맨, 브렛 엠.
미국 84109 유타주 솔트 레이크 시티 2568 이스트
3020 사우스
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
임상엽

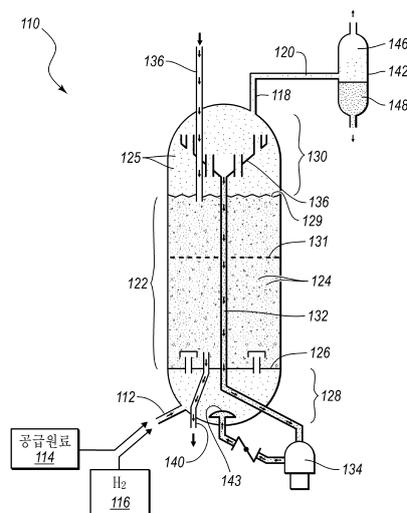
전체 청구항 수 : 총 35 항

(54) 발명의 명칭 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드를 업그레이드하기 위한 이원 촉매 시스템

(57) 요약

에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템은, 진공 잔사의 품질을 개선하기 위해 불균일 촉매 및 분산된 금속 설과이드 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 사용하여 업그레이드된다. 개선된 품질의 진공 잔사는 감소된 점도, 감소된 밀도 (증가된 API 비중), 감소된 아스팔텐 함량, 감소된 잔류 탄소 함량, 감소된 황 함량 및 감소된 침전물 중 하나 이상에 의해 제공될 수 있다. 개선된 품질의 진공 잔사는 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 동일하거나 더 높은 심각도, 온도, 처리량 및/또는 전환율에서 작동시키면서 생성될 수 있다. 유사하게는, 동일하거나 더 높은 품질의 진공 잔사는 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 더 높은 심각도, 온도, 처리량 및/또는 전환율에서 작동시키면서 생성될 수 있다.

대표도 - 도2b



(52) CPC특허분류

C10G 45/46 (2013.01)

C10G 49/26 (2013.01)

C10G 65/00 (2013.01)

C10G 75/00 (2013.01)

C10G 2300/201 (2013.01)

C10G 2300/205 (2013.01)

C10G 2300/301 (2013.01)

C10G 2300/70 (2013.01)

C10G 2300/703 (2013.01)

(72) 발명자

로이터, 마이클

미국 19462 펜실바니아주 폴리머스 미팅 메이든 레
인 350

스미스, 리

미국 84062 유타주 폴리젠트 그루브 2120 노스 600
웨스트

명세서

청구범위

청구항 1

진공 잔사(vacuum residue) 품질을 개선하기 위해 하나 이상의 에블레이티드 베드(ebullated bed) 반응기를 포함하는 에블레이티드 베드 수소첨가처리(hydroprocessing) 시스템을 업그레이드하는 방법으로서:

전환된 생성물의 초기 생성 속도에서 중유를 수소첨가처리하고 초기 속도 및 품질의 양금 생성물을 생성하기 위해 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 단계;

그 후, 분산된 금속 설과이드 촉매 입자 및 불균일 촉매로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하여 작동하도록 상기 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하는 단계; 및

적어도 초기 속도만큼 높은 속도로 전환된 생성물의 생성 속도에서 중유를 수소첨가처리하기 위해 이원 촉매 시스템을 사용하여 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키고, 초기 품질보다 높은 품질의 양금 생성물을 생성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 중유가 증질 원유, 오일 샌드 역청, 정제 공정의 잔사물, 적어도 343℃(650°F)의 공칭 비등점을 갖는 상압 탑 양금, 적어도 524℃(975°F)의 공칭 비등점을 갖는 진공 탑 양금, 열 분리기로부터의 레시드(resid), 레시드 피치(pitch), 용제 탈아스팔트화(deasphalting)로부터의 생성물, 또는 진공 잔사 중 적어도 하나를 포함하는, 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

양금 생성물이 진공 탑 양금 생성물(진공 잔사 생성물)인, 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서,

양금 생성물이 상압 탑 양금 생성물(상압 잔사 생성물)인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 초기 점도와 비교하여 감소된 점도를 갖는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물의 점도가 초기 점도보다 적어도 10% 더 낮거나, 적어도 25% 더 낮거나, 또는 적어도 40% 더 낮은, 방법.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 초

기 API 비중과 비교하여 증가된 API 비중을 갖는, 방법.

청구항 8

제7항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물의 API 비중이 초기 API 비중보다 적어도 0.1도(degree) API 더 높거나, 적어도 0.5도 API 더 높거나, 또는 적어도 1 API도 더 높은, 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 초기 아스팔텐 함량과 비교하여 감소된 아스팔텐 함량을 갖는, 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물의 아스팔텐 함량이 초기 아스팔텐 함량보다 적어도 10% 더 낮거나, 적어도 20% 더 낮거나, 또는 적어도 30% 더 낮은, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제10항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 초기 잔류 탄소 함량과 비교하여 감소된 잔류 탄소 함량을 갖는, 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물의 잔류 탄소 함량이 초기 잔류 탄소 함량보다 적어도 5% 더 낮거나, 적어도 10% 더 낮거나, 또는 적어도 20% 더 낮은, 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 초기 황 함량과 비교하여 감소된 황 함량을 갖는, 방법.

청구항 14

제13항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물의 황 함량이 초기 황 함량보다 적어도 10% 더 낮거나, 적어도 20% 더 낮거나, 또는 적어도 30% 더 낮은, 방법.

청구항 15

제1항 내지 제14항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 초기 침전물 함량과 비교하여 감소된 침전물 함량을 갖는, 방법.

청구항 16

제15항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기에 의해 생성된 상기 양금 생성물의 침전물 함량이 초기 침전물 함량보다 적어도 5% 더 낮거나, 적어도 10% 더 낮거나, 또는 적어도 20% 더 낮은, 방법.

청구항 17

제1항 내지 제16항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 분산된 금속 설파이드 촉매 입자의 크기가 1 μm 미만, 또는 크기가 약 500 nm 미만, 또는 크기가 약 100 nm 미만, 또는 크기가 약 25 nm 미만, 또는 크기가 약 10 nm 미만인, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

상기 분산된 금속 설파이드 촉매 입자가 촉매 전구체로부터 중유 내에서 인시츄 형성되는, 방법.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 촉매 전구체를 회석제 탄화수소와 혼합하여 회석된 전구체 혼합물을 형성하는 단계, 상기 회석된 전구체 혼합물을 중유와 블렌딩하여 컨디셔닝된 중유를 형성하는 단계, 및 상기 컨디셔닝된 중유를 가열하여 촉매 전구체를 분해하고 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 인시츄 형성하는 단계를 추가로 포함하는, 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 작동시키는 단계가 에블레이티드 베드를 초기에 작동시킬 때보다 동일하거나 높은 심각도에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 작동시키는 단계가 에블레이티드 베드를 초기에 작동시킬 때보다 동일하거나 높은 처리량에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 22

제1항 내지 제21항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 작동시키는 단계가 에블레이티드 베드를 초기에 작동시킬 때보다 동일하거나 높은 온도에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 23

제1항 내지 제22항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 작동시키는 단계가 에블레이티드 베드를 초기에 작동시킬 때보다 동일하거나 높은 전환율에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 24

진공 잔사 품질을 개선하기 위해 하나 이상의 에블레이티드 베드 반응기를 포함하는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하는 방법으로서:

전환된 생성물의 초기 생성 속도에서 중유를 수소첨가처리하고 초기 속도 및 품질의 양급 생성물을 생성하기 위해 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 단계;

그후, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자 및 불균일 촉매로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하여 작동하도록 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하는 단계; 및

초기 속도보다 높은, 전환된 생성물의 생성 속도에서 중유를 수소첨가처리하기 위해 이원 촉매 시스템을 사용하여 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키고, 초기 품질과 동일하거나 높은 품질의 양급 생성물을 생성하는 단계

를 포함하는, 방법.

청구항 25

제24항에 있어서,

양금 생성물이 진공 탑 양금 생성물(진공 잔사 생성물)인, 방법.

청구항 26

제24항에 있어서,

양금 생성물이 상압 탑 양금 생성물(상압 잔사 생성물)인, 방법.

청구항 27

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 전환된 생성물의 더 높은 생성 속도에서 작동시키는 단계가, 유사한 처리량을 유지하면서도 더 높은 온도 및/또는 전환율에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 28

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 전환된 생성물의 더 높은 생성 속도에서 작동시키는 단계가, 유사한 전환율을 유지하면서도 더 높은 처리량 및/또는 온도에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 29

제24항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드를 전환된 생성물의 더 높은 생성 속도에서 작동시키는 단계가, 더 높은 온도, 처리량 및 전환율에서 작동시키는 단계를 포함하는, 방법.

청구항 30

제24항 내지 제29항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드에 의해 생성된 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 점도보다 높지 않은 점도를 갖는, 방법.

청구항 31

제24항 내지 제30항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드에 의해 생성된 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 아스팔텐 함량보다 높지 않은 아스팔텐 함량을 갖는, 방법.

청구항 32

제24항 내지 제31항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드에 의해 생성된 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 잔류 탄소 함량보다 높지 않은 잔류 탄소 함량을 갖는, 방법.

청구항 33

제24항 내지 제32항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드에 의해 생성된 양금 생성물이 초기 품질의 양금 생성물의 황 함량보다 높지 않은 황 함량을 갖는, 방법.

청구항 34

제24항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드에 의해 생성된 앙금 생성물이 초기 품질의 앙금 생성물의 API 비중만큼 적어도 높은 API 비중을 갖는, 방법.

청구항 35

제24항 내지 제34항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 업그레이드된 에블레이티드 베드에 의해 생성된 앙금 생성물이 초기 품질의 앙금 생성물의 침전물 함량보다 높지 않은 침전물 함량을 갖는, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 이원 촉매 시스템을 사용하여, 개선된 품질의 진공 잔사(vacuum residue) 생성물을 포함하여 업그레이드된 탄화수소 생성물을 생성하기 위한, 에블레이티드 베드 수소첨가처리(ebullated bed hydroprocessing) 방법 및 시스템과 같은, 중유 수소첨가처리 방법 및 시스템에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 저품질 중유 공급원료를 보다 효율적으로 사용하고 그로부터 연료 값을 추출하는 요구가 계속 증가하고 있다. 저품질 공급원료는 표면상 524°C(975°F) 이상에서 비등하는 탄화수소를 비교적 다량으로 포함하는 특성이 있다. 이들은 또한 비교적 높은 농도의 황, 질소 및/또는 금속을 함유한다. 이러한 저품질 공급원료로부터 유도된 고비등점 분획물은 전형적으로 고 분자량(종종 더 높은 밀도 및 점도로 표시됨) 및/또는 아스팔텐 및 잔류 탄소를 포함하는 고농도의 바람직하지 않은 성분의 존재와 관련된 낮은 수소/탄소 비율을 갖는다. 아스팔텐과 잔류 탄소는 가공하기가 어려우며, 코크스 및 침전물의 형성에 기여하기 때문에 일반적으로 통상적인 촉매 및 수소첨가처리 장비의 오염을 야기한다. 또한, 잔류 탄소는 코킹 공정을 위한 공급물로 사용될 때와 같이, 고비등점 분획물의 하류 처리에 한계가 있다.

[0003] 고농도의 아스팔텐, 잔류 탄소, 황, 질소 및 금속을 함유하는 저품질 중유 공급원료는 중질 원유, 오일 샌드 역청, 및 통상적인 제련 공정으로부터 남겨진 잔사유를 포함한다. 잔사유(또는 "레시드(resid)")는 상압 탑 앙금(tower bottom)과 진공 탑 앙금을 의미할 수 있다. 상압 탑 앙금은 비등점이 343°C(650°F)일 수 있지만, 절단점(cut point)은 정제소마다 다를 수 있으며, 380°C(716°F) 정도 될 수 있다. 진공 탑 앙금("잔사 피치" 또는 "진공 잔사"라고도 함)은 비등점이 524°C(975°F) 이상일 수 있지만, 절단점은 정제소마다 다를 수 있으며, 538°C(1000°F) 또는 심지어 565°C(1050°F)라고 이해된다.

[0004] 비교에 의하면, Alberta 경질 원유는 약 9 부피%의 진공 잔사를 함유하고, Lloydminster 중질 원유는 약 41 부피%의 진공 잔사를 함유하고, Cold Lake 역청은 약 50 부피%의 진공 잔사를 함유하고, Athabasca 역청은 약 51 부피%의 진공 잔사를 함유한다. 추가 비교에 따라, 북해 지역의 Dansk Blend와 같은 비교적 가벼운 오일은 약 15%의 진공 잔사만 함유하고 있는 반면, Ural과 같은 저품질 유럽 오일은 30% 이상의 진공 잔사를 함유하고, Arab 중간과 같은 오일은 심지어 약 40%의 진공 잔사로 더 많이 함유한다. 이러한 예는 저품질 원유를 사용할 때 진공 잔사를 전환할 수 있는 중요성을 강조한다.

[0005] 중유를 유용한 최종 생성물로 전환시키는 것은 중유의 비등점을 감소시키고, 수소 대 탄소 비율을 증가시키고, 금속, 황, 질소 및 코크스 전구체와 같은 불순물을 제거하는 것과 같은 광범위한 공정을 포함한다. 상압 탑 앙금을 업그레이드하기 위해 종래의 불균일 촉매를 사용하는 수소첨가분해 공정의 예는 고정층 수소첨가처리, 에블레이티드 베드 수소첨가처리 및 이동층(moving-bed) 수소첨가처리를 포함한다. 진공 탑 앙금을 업그레이드하기 위한 비촉매성 업그레이드 공정에는 지연 코킹, 플렉시코킹(flexicoking), 비스브레이킹(visbreaking) 및 용제 추출과 같은 열분해가 포함된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 명세서에는 중유로부터 탄화수소 생성물을 전환시키고 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해, 에

블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하는 방법이 개시되어 있다. 또한, 본 명세서에는 탄화수소 생성물을 전환시키고 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위한 방법 및 업그레이드된 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템이 개시되어 있다. 개시된 방법 및 시스템은 고체 지지된 촉매(예를 들어, 불균일한) 촉매 및 잘-분산된(예를 들어, 균일한) 촉매 입자로 구성된 이원 촉매 시스템의 사용을 포함한다. 이원 촉매 시스템은, 고체 지지된 에블레이티드 베드 촉매로 구성된 단일 촉매를 사용하는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하는 데 이용될 수 있다.

과제의 해결 수단

- [0007] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 포함하여 중유로부터 전환된 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하는 방법은: (1) 중유를 수소첨가처리하고 초기 품질의 진공 잔사 생성물을 포함하여 전환된 생성물을 생성하기 위해, 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 단계; (2) 그 후, 분산된 금속 설피라이드 촉매 입자 및 불균일 촉매로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하여 작동하도록 상기 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하는 단계; 및 (3) 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 포함하여 전환된 생성물을 생성하기 위해, 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 단계를 포함한다.
- [0008] 주어진 비등점 또는 범위의 진공 잔사 생성물의 품질은 전형적으로, 점도, 밀도, 아스팔텐 함량, 잔류 탄소 함량, 황 함량 및 침전물 함량의 기능인 것으로 이해된다. 또한, 이는 질소 함량 및 금속 함량을 수반할 수 있다. 본원에 개시된 방법 및 시스템은: (a) 감소된 점도, (b) 감소된 밀도(증가된 API 비중), (c) 감소된 아스팔텐 함량, (d) 감소된 잔류 탄소 함량, (e) 감소된 황 함량, (f) 감소된 질소 함량 및 (g) 감소된 침전물 함량 중 하나 이상에 의해 정의되는 바와 같은 개선된 품질을 갖는 진공 잔사 생성물을 생성한다. 일부 또는 대부분의 경우, 1개 초과 품질 인자가 개선되고, 많은 경우, 적어도 감소된 점도, 감소된 아스팔텐 함량, 감소된 잔류 탄소 함량, 감소된 황 함량 및 감소된 침전물 함량을 포함하여 대부분의 또는 모든 품질 인자들이 개선될 수 있다.
- [0009] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60% 또는 70%의 점도(예를 들어 300°F에서 브룩필드 점도에 의해 측정됨) 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0010] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, 15%, 20%, 25% 또는 30%의 아스팔텐 함량 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0011] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12.5%, 15% 또는 20%의 잔류 마이크로 탄소 함량(예를 들어 MCR 함량에 의해 측정됨) 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0012] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 5%, 7.5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 또는 35%의 황 함량 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0013] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.3, 1.6, 2.0, 2.5 또는 3.0의 ° API 비중 증가로서 표현될 수 있는 밀도 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0014] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12.5%, 15% 또는 20%의 침전물 함량 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0015] 일반적으로, 진공 잔사 생성물은 연료유, 용제 탈아스팔트, 코킹, 파워 플랜트 연료, 및/또는 부분 산화(예를 들어 수소를 발생시키기 위한 가스화)에 사용될 수 있다. 연료유 내에서 허용되는 오염물의 양에 제약이 있기 때문에, 본원에 개시된 이원 촉매 시스템 수소첨가처리 시스템을 사용하여 진공 잔사 생성물의 품질을 개선하는 것은, 진공 잔사를 사양 내로 맞추는 데 필요한 보다 고비용의 커터 스톡(cutter stock)의 양을 감소시킬 수 있다. 또한, 커터 스톡이 전반적인 수소첨가처리 시스템의 보다 효율적인 작동에 이용될 수 있는 전반적인 공정에 가해지는 부담을 감소시킬 수 있다.
- [0016] 일부 실시형태에서, 분산된 금속 설피라이드 촉매 입자는 크기가 1 μm 미만, 또는 크기가 약 500 nm 미만, 또는 크기가 약 250 nm 미만, 또는 크기가 약 100 nm 미만, 또는 크기가 약 50 nm 미만, 또는 크기가 약 25 nm 미만, 또는 크기가 약 10 nm 미만, 또는 크기가 약 5 nm 미만이다.

[0017] 일부 실시형태에서, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자는 촉매 전구체로부터의 중유 내에서 인시츄 형성된다. 예를 들어 비제한적으로, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자는 촉매 전구체의 열분해 및 활성화 금속 설파이드 촉매 입자의 형성 전에 촉매 전구체를 중유 전체에 블렌딩함으로써 형성될 수 있다. 추가 예로서, 방법은 촉매 전구체를 희석제 탄화수소와 혼합하여 희석된 전구체 혼합물을 형성하는 단계, 희석된 전구체 혼합물을 중유와 블렌딩하여 컨디셔닝된 중유를 형성하는 단계 및 컨디셔닝된 중유를 가열하여 촉매 전구체를 분해하고, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 중유 내에서 인시츄 형성하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 본 발명의 상기 및 다른 이점들 및 특징들은 이하의 설명 및 첨부된 청구범위로부터 보다 완전히 명백해질 것이며, 또는 후술되는 본 발명의 실시예 의해 알 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

[0019] 본 발명의 상기 및 다른 이점들 및 특징들을 더 명확히 하기 위해, 첨부된 도면들에 도시된 특정 실시형태들을 참조하여 본 발명의 보다 구체적인 설명이 제공될 것이다. 이들 도면은 본 발명의 전형적인 실시형태를 도시한 것일 뿐, 따라서 본 발명의 범주를 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 본 발명은 첨부된 도면의 사용을 통해 추가의 특이성 및 세부사항으로 기술되고 설명될 것이다:

도 1은 아스팔텐의 가설적인 분자 구조를 도시하며;

도 2a 및 2b는 예시적인 에블레이티드 베드 반응기를 개략적으로 도시하며;

도 2c는 다수의 에블레이티드 베드 반응기를 포함하는 예시적인 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 개략적으로 도시하며;

도 2d는 다수의 에블레이티드 베드 반응기 및 2개의 반응기 사이의 스테이지간 분리기(interstage separator)를 포함하는 예시적인 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 개략적으로 도시하며;

도 3a는 반응기를 유사하거나 더 높은 심각도(severity)에서 작동시키는 한편, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하기 위한 예시적인 방법을 도시하는 흐름도이며;

도 3b는 반응기를 유사하거나 더 높은 처리량에서 작동시키는 한편, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하기 위한 예시적인 방법을 도시하는 흐름도이며;

도 3c는 반응기를 유사하거나 더 높은 전환율에서 작동시키는 한편, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하기 위한 예시적인 방법을 도시하는 흐름도이며;

도 3d는 반응기를 더 높은 심각도, 처리량 및/또는 전환율에서 작동시키는 한편, 동일하거나 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하기 위한 예시적인 방법을 도시하는 흐름도이며;

도 4는 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 사용하는 예시적인 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 개략적으로 도시하며;

도 5는 불균일 촉매 단독, 또는 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 사용하도록 구성된 파일럿 스케일 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 개략적으로 도시하며;

도 6은 실시예 1 내지 6에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설파이드 촉매 입자 농도를 사용하여 중유 공급원료(Ural 진공 잔사)를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538°C)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 브룩필드 점도(300°F(149°C)에서 측정됨)의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 7은 실시예 1 내지 6에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설파이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Ural 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538°C)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 황 함량의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 8은 실시예 1 내지 6에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설파이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Ural 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538°C)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 C₇ 아스팔텐 함량의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 9는 실시예 1 내지 6에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설파이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Ural 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538°C)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 잔

류 탄소 함량(MCR에 의함)의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 10은 실시예 7 내지 13에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 중유 공급원료(Arab Medium 진공 잔사)를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 ° API 비중의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 11은 실시예 7 내지 13에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Arab Medium 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 황 함량의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 12는 실시예 7 내지 13에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Arab Medium 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 1000°F+(538℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 브룩필드 점도(300°F(149℃)에서 측정됨)의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 13은 실시예 14 내지 19에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 중유 공급원료(Athabasca 진공 잔사)를 수소첨가처리할 때 생성된 975°F+(524℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 ° API 비중의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 14는 실시예 14 내지 19에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Athabasca 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 975°F+(524℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 황 함량의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 15는 실시예 16 내지 19에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Athabasca 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 975°F+(524℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 브룩필드 점도(300°F(149℃)에서 측정됨)의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이며;

도 16은 실시예 16 내지 19에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Athabasca 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 975°F+(524℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 헵탄 불용물 함량의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이고;

도 17은 실시예 16 내지 19에 따라 상이한 레시드 전환율에서 상이한 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 농도를 사용하여 Athabasca 중유 공급원료를 수소첨가처리할 때 생성된 975°F+(524℃+)의 비등점을 갖는 진공 잔사 생성물의 잔류 탄소(MCR) 함량의 차이를 그래프로 나타내는 선 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020]

I. 도입 및 정의

[0021]

본 발명은 중유로부터 전환된 탄화수소 생성물 및 또한 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템에서 이원 촉매 시스템을 사용하기 위한 방법 및 시스템에 관한 것이다. 상기 방법 및 시스템은 고체 지지된(즉, 불균일한) 촉매 및 잘-분산된(예를 들어 균일한) 촉매 입자로 구성된 이원 촉매 시스템의 사용을 포함한다. 이원 촉매 시스템은 고체 지지된 에블레이티드 베드 촉매로 구성된 단일 촉매를 이용하는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하기 위해 이용될 수 있다.

[0022]

예를 들어, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 포함하여, 중유로부터 전환된 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하는 방법은: (1) 중유를 수소첨가처리하고 초기 품질의 진공 잔사 생성물을 포함하여 전환된 생성물을 생성하기 위해, 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 단계; (2) 그 후, 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자 및 불균일 촉매로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하여 작동하도록 상기 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하는 단계; 및 (3) 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 포함하여 전환된 생성물을 생성하기 위해, 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 단계를 포함한다.

[0023]

용어 "중유 공급원료"는 중질원유, 오일 샌드 역청, 제련 공정의 잔사 및 배럴의 앙금(예를 들어, 비스브레이커 앙금들) 및 상당량의 고비등점 탄화수소 분획물을 함유하고/하거나, 불균일 촉매를 불활성화시킬 수 있고/있거나 코크스 전구체 및 침전물의 형성을 야기하거나 초래할 수 있는 상당한 양의 아스팔텐을 포함하는 임의의 다른 저품질 재료를 지칭한다. 중유 공급원료의 예로는 Lloydminster 중유, Cold Lake 역청, Athabasca 역청, 상압 탑 앙금, 진공 탑 앙금, 잔사유(또는 "레시드"), 레시드 피치, 진공 잔사(예를 들어, Ural VR, Arab 중간 VR, Athabasca VR, Cold Lake VR, Maya VR 및 Chichimene VR), 용제 탈아스팔텐화에 의해 수득된 탈아스팔텐화

액체, 탈아스팔텐화의 부산물로서 수득된 아스팔텐 액체 및, 원유, 타르 샌드로부터의 역청, 액화 석탄, 오일 세일 또는 석탄 타르 공급원료를 증류, 고온 분리, 용제 추출 등에 적용한 후 남은 비휘발성 액체 분획물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는다. 추가 예로서, 상압 탑 앙금(ATB)은 표면상 비등점이 적어도 343°C(650°F)일 수 있지만, 절단점이 정제소마다 다를 수 있으며, 380°C(716°F) 정도 될 수 있다는 것을 이해해야 한다. 진공 탑 앙금은 적어도 524°C(975°F)의 표면상 비등점을 가질 수 있지만, 절단점은 정제소마다 다를 수 있으며, 538°C(1000°F) 또는 심지어 565°C(1050°F) 정도 될 수 있다고 이해된다.

[0024] 용어 "아스팔텐" 및 "아스팔텐들"은 전형적으로 프로판, 부탄, 펜탄, 헥산 및 헵탄과 같은 파라핀계 용제에 불용성인 중유 공급원료의 물질을 지칭한다. 아스팔텐은 황, 질소, 산소 및 금속과 같은 헤테로원자에 의해 함께 결합된 응축된 고리 화합물의 시트를 포함할 수 있다. 아스팔텐은 넓게는 80 내지 1200개의 탄소 원자를 갖는 광범위한 착체 화합물을 포함하며, 용액 기술에 의해 결정된 바와 같이, 분자량이 1200 내지 16,900 범위에서 우세하다. 원유 중 금속의 약 80 내지 90%는 더 높은 농도의 비금속 헤테로원자와 함께 아스팔텐 분자가 원유의 다른 탄화수소보다 더 친수성이고 덜 소수성이 되도록 하는 아스팔텐 분획에 포함되어 있다. Chevron의 A.G. Bridge 및 공동 연구원이 개발한 가상의 아스팔텐 분자 구조가 도 1에 도시되어 있다. 일반적으로, 아스팔텐은 전형적으로 불용성 방법의 결과를 기초로 하여 정의되며, 아스팔텐의 정의는 1개 이상 사용될 수 있다. 구체적으로, 아스팔텐의 일반적으로 사용되는 정의는 헵탄 불용물에서 톨루엔 불용물을 뺀 것(즉, 아스팔텐은 톨루엔에 용해성이고; 톨루엔에 불용성인 침전물 및 잔사는 아스팔텐으로 간주되지 않음)이다. 이러한 방식으로 정의된 아스팔텐은 "C₇ 아스팔텐"으로 지칭될 수 있다. 그러나 펜탄 불용물에서 톨루엔 불용물을 뺀 것과 같이 측정된, 동일한 유효성으로 대체 정의가 사용될 수 있으며, 일반적으로 "C₅ 아스팔텐"이라고 지칭된다. 본 발명의 실시예에서는 C₇ 아스팔텐 정의가 사용되지만, C₅ 아스팔텐의 정의가 용이하게 치환될 수 있다.

[0025] "수소첨가분해" 및 "수소화 전환"이라는 용어는 중유 공급원료의 비등 범위를 감소시키는 것이 주 목적이고, 공급원료의 실질적인 부분이 원래 공급원료보다 비등 범위가 낮은 생성물로 전환되는 공정을 의미한다. 수소첨가분해 또는 수소화 전환은 일반적으로 더 큰 탄화수소 분자를 보다 적은 수의 탄소 원자 및 보다 높은 수소 대 탄소 비율을 갖는 보다 작은 분자 단편으로 단편화하는 것을 포함한다. 수소첨가분해가 일어나는 기작은 전형적으로 열 단편화동안 탄화수소 자유 라디칼의 형성후, 자유 라디칼 말단 또는 모이머티를 수소로 캡핑하는 것을 포함한다. 수소첨가분해동안 탄화수소 자유 라디칼과 반응하는 라디칼 또는 수소원자는 활성 촉매 부위에서 또는 활성 촉매 부위에 의해 생성될 수 있다.

[0026] 용어 "수소첨가처리"는 공급원료로부터 황, 질소, 산소, 할로겐화물 및 미량 금속과 같은 불순물을 제거하고, 올레핀을 포화시키고, 및/또는 탄화수소 유리 라디칼을 그들 자신과 반응하도록 허용하기보다는 수소와 반응시킴으로써 안정화시키는 것을 주된 목적으로하는 작동을 의미한다. 상기 주된 목적은 공급원료의 비등 범위를 변경하지 않는 것이다. 수소첨가처리는 고정층 반응기를 사용하여 수행되는 것이 가장 일반적이지만, 다른 수소첨가처리 반응기도 수소첨가처리에 사용될 수도 있으며, 이의 예로는 에블레이티드 베드 수소처리기가 있다.

[0027] 물론, "수소첨가분해" 또는 "수소화 전환"은 또한 올레핀 포화 및 "수소처리"와 통상적으로 연합된 다른 반응뿐만 아니라 공급원료로부터 황 및 질소를 제거하는 것을 포함할 수 있다. "수소처리" 및 "수소화 전환"이라는 용어는 넓게는 "수소첨가분해" 및 "수소첨가처리" 공정을 모두 지칭하며, 이는 스펙트럼의 반대쪽 끝을 정의하고, 스펙트럼을 따라 모든 것을 의미한다.

[0028] 용어 "수소첨가분해 반응기"는 수소 및 수소첨가분해 촉매의 존재하에 공급원료의 수소첨가분해(즉, 비등 범위 감소)가 주 목적인 임의의 용기를 지칭한다. 수소첨가분해 반응기는 중유 공급원료 및 수소가 도입될 수 있는 유입구, 업그레이드된 공급원료 또는 물질이 배출될 수 있는 배출구 및, 큰 탄화수소 분자를 더 작은 분자로 단편화시키도록 탄화수소 자유 라디칼을 형성하기 위한 충분한 열 에너지를 갖는 것을 특징으로 한다. 수소첨가분해 반응기의 예는 슬러리 상 반응기(즉, 2상, 기체-액체 시스템), 에블레이티드 베드 반응기(즉, 3상, 기체-액체-고체 시스템), 고정층 반응기(즉, 일반적으로 수소를 중유에 병류로, 그러나 가능하게는 역류 유동시키는, 고정 불균일 촉매의 고정층을 통해 하향 유동 또는 상향 유동하는 액체 공급물을 포함하는 3상 시스템)를 포함하지만, 이에 한정되지는 않는다.

[0029] 용어 "수소첨가분해 온도"는 중유 공급원료의 현저한 수소첨가분해를 일으키는데 필요한 최소 온도를 지칭한다. 일반적으로, 수소첨가분해 온도는 바람직하게는 약 399°C(750°F) 내지 약 460°C(860°F)의 범위, 더욱 바람직하게는 약 418°C(785°F) 내지 약 443°C(830°F)의 범위, 및 가장 바람직하게는 약 421°C(790°F) 내지 약 440°C(825°F)의 범위에 속할 것이다.

- [0030] 용어 "기체-액체 슬러리 상 수소첨가분해 반응기"는 연속 액상 및, 액상 내에 기상 기포의 "슬러리"를 형성하는 기체 분산 상을 포함하는 수소첨가처리 반응기를 지칭한다. 액상은 전형적으로 저농도의 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자를 함유할 수 있는 탄화수소 공급원료를 포함하고, 기상은 전형적으로 수소 가스, 황화수소 및 기화된 저비등점 탄화수소 생성물을 포함한다. 액상은 선택적으로 수소 공여체 용체를 포함할 수 있다. "기체-액체-고체, 3상 슬러리 수소첨가분해 반응기"라는 용어는 액체 및 기체와 함께 고체 촉매가 사용되는 경우에 사용된다. 기체는 수소, 황화수소 및 기화된 저비등점 탄화수소 생성물을 함유할 수 있다. "슬러리 상 반응기"라는 용어는 두 유형의 반응기(예를 들어, 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자를 갖는 입자, 마이크론-크기 이상의 입자 촉매를 갖는 입자 및 이들 모두를 포함하는 입자) 모두를 광범위하게 의미한다.
- [0031] 용어 "고체 불균일 촉매", "불균일 촉매" 및 "지지된 촉매"는 주로 수소첨가분해, 수소화 전환, 수소첨가탈금속화(hydrodemetallization) 및/또는 수소처리를 위해 고안된 촉매를 비롯한 예블레이티드 베드 및 고정층 수소첨가처리 시스템에서 전형적으로 사용되는 촉매를 지칭한다. 불균일 촉매는 전형적으로: (i) 큰 표면적 및 상호연결된 채널 또는 공극을 갖는 촉매 지지체; 및 (ii) 채널 또는 공극 내에 분산된 코발트, 니켈, 텅스텐 및 몰리브덴의 설피아이드와 같은 미세 활성 촉매 입자를 포함한다. 지지체의 공극은 전형적으로 불균일 촉매의 기계적 완전성을 유지하고, 반응기 내의 과도한 미립자의 파괴 및 형성을 방지하기 위해 제한된 크기를 갖는다. 불균일 촉매는 원통형 펠릿, 원통형 압출물, 다른 모양, 예컨대 트리로브(trilobe), 고리(ring), 안장(saddle) 등 또는 구형 고체로 제조될 수 있다.
- [0032] 용어 "분산된 금속 설피아이드 촉매 입자" 및 "분산된 촉매"는 1 μm 미만인 입자 크기, 예를 들어, 직경이 약 500 nm 미만, 또는 직경이 약 250 nm 미만, 또는 직경이 약 100 nm 미만, 또는 직경이 약 50 nm 미만, 또는 직경이 약 25 nm 미만, 또는 직경이 약 10 nm 미만 또는 직경이 약 5 nm 미만인 입자 크기를 갖는 촉매 입자를 지칭한다. 용어 "분산된 금속 설피아이드 촉매 입자"는 분자 또는 분자적으로 분산된 촉매 화합물을 포함할 수 있다. 용어 "분산된 금속 설피아이드 촉매 입자"는 1 μm 보다 큰 금속 설피아이드 입자 및 금속 설피아이드 입자들의 응집물을 배제한다.
- [0033] 용어 "분자적으로 분산된 촉매"는 탄화수소 공급원료 또는 적합한 회석제 내의 다른 촉매 화합물 또는 분자로부터 분질적으로 "용해"되거나 해리되는 촉매 화합물을 지칭한다. 그것은 함께 결합된 약간의 촉매 분자(예를 들어, 15 분자 이하)를 함유하는 매우 작은 촉매 입자를 포함할 수 있다.
- [0034] 용어 "잔사 촉매 입자"는 한 용기에서 다른 용기로 (예를 들어, 수소첨가처리 반응기로부터 분리 및/또는 다른 수소첨가처리 반응기로) 전달될 때 업그레이드된 물질로 남아있는 촉매 입자를 지칭한다.
- [0035] 용어 "컨디셔닝된 공급원료"는 촉매 전구체가 결합되어 충분히 혼합되어 촉매 전구체의 분해 및 활성 촉매의 형성시 촉매가 공급원료 내 인시츄 형성된 분산된 금속 설피아이드 촉매 입자를 포함할 수 있는 탄화수소 공급원료를 지칭한다.
- [0036] 용어 "업그레이드", "업그레이드하는" 및 "업그레이드했다"는 수소첨가처리되는 중이거나 수소첨가처리된 공급원료, 또는 얻은 물질 또는 생성물을 기술하기 위해 사용될 때, 공급원료의 분자량 감소, 공급원료의 비등점 범위의 감소, 공급원료의 비중 감소, 아스팔텐의 농도 감소, 탄화수소 자유 라디칼의 농도 감소, 및/또는 불순물, 예컨대 황, 질소, 산소, 할로겐화물 및/또는 금속의 양의 감소 중 하나 이상을 지칭한다.
- [0037] 용어 "심각도"는 일반적으로 수소첨가처리 동안 중유에 도입되는 에너지의 양을 지칭하며, 종종 상기 온도 노출 지속과 조합하여, 수소첨가처리 반응기의 작동 온도와 관련된다(즉, 고온은 더 높은 심각도와 관련되며; 저온은 더 낮은 심각도와 관련됨). 심각도 증가는 일반적으로 바람직한 생성물 및 바람직하지 않은 전환 생성물을 포함하여 수소첨가처리 반응기에 의해 생성된 전환 생성물의 양을 증가시킨다. 바람직한 전환 생성물은 나프타, 디젤, 제트 연료, 등유, 왁스, 연료유 등과 같은 최종 생성물을 포함할 수 있는, 감소된 분자량, 비등점 및 비중을 갖는 탄화수소를 포함한다. 다른 바람직한 전환 생성물은 통상적인 정제 및/또는 증류 공정을 사용하여 추가로 처리될 수 있는 고비점 탄화수소를 포함한다. 바람직하지 않은 전환 생성물에는 코크스, 침전물, 금속 및, 반응기, 분리기, 필터, 파이프, 탭, 열 교환기의 내부 성분들 및 불균일 촉매와 같이 수소첨가처리 장비에 부착되어 오염을 유발할 수 있는 기타 고체 물질이 포함된다. 바람직하지 않은 전환 생성물은 상압 탭 앙금("ATB") 또는 진공 탭 앙금("VTB")과 같이 증류 후 남은 전환되지 않은 레시드를 의미할 수도 있다. 바람직하지 않은 전환 생성물을 최소화하면, 장비 오염 및, 장비를 세척하는데 필요한 섯다운이 감소된다. 그럼에도 불구하고, 하류의 분리 장비가 적절히 기능하기 위해 및/또는 장비 상에 증착하고, 오염시키지만 남은 레시드에 의해 수송될 수 있는 코크스, 침전물, 금속 및 기타 고체 물질을 함유하기 위한 액체 수송 매질을 제공하기 위해 바람직한

양의 전환되지 않은 레시드가 존재할 수 있다.

- [0038] 비전환된 잔사물 또한, 도로 건설에 유용한 생성물, 예컨대 연료유 및 아스팔트일 수 있다. 잔사물이 연료유에 사용되는 경우, 연료의 품질은 점도, 비중, 아스팔텐 함량, 탄소 함량, 황 함량 및 침전물과 같은 하나 이상의 특성에 의해 측정될 수 있으며, 이때, 더 낮은 각각의 값은 일반적으로 더 높은 품질의 연료유에 상응한다. 예를 들어, 연료유로서 사용되도록 지정된 진공 잔사는, 점도가 더 낮을 때 더 높은 품질을 가질 것이다(예를 들어, 유동하고 취급되기 위해서는 더 적은 커터 스톱(예를 들어 진공 가스 오일 또는 사이클 오일)을 필요로 할 것이기 때문임). 유사하게는, 진공 잔사의 황 함량 감소는 최대 황 함량에 대한 사양을 충족시키기 위해 더 높은 값의 커터 스톱을 사용하여 덜 희석될 필요가 있다. 아스팔텐, 침전물 및/또는 탄소 함량의 감소는 연료유의 안정성을 개선할 수 있다.
- [0039] 온도 이외에, "심각도"는 "전환율" 및 "처리량"중 하나 또는 둘 모두와 관련될 수 있다. 증가된 심각도가 증가된 전환율 및/또는 증가 또는 감소된 처리량을 포함하는지 여부는 증류 공급원료의 품질 및/또는 전체 수소첨가처리 시스템의 물질 밸런스(mass balance)에 의존할 수 있다. 예를 들어, 더 많은 양의 공급 재료를 전환시키고/시키거나 더 많은 양의 재료를 하류 장비에 제공하고자 하는 경우, 증가된 심각도는 분획물 전환을 반드시 증가시키지 않으면서 주로 처리량 증가를 포함할 수 있다. 이것은 레시드 분획물(ATB 및/또는 VTB)이 연료유로서 판매되고 증가된 처리량없이 전환율이 증가하면 이 제품의 양이 감소할 수 있는 경우를 포함할 수 있다. 업그레이드된 물질 대 레시드 분획물의 비율을 증가시키고자 하는 경우, 처리량을 반드시 증가시키지 않으면서 주로 전환율을 증가시키는 것이 바람직할 수 있다. 수소첨가처리 반응기에 도입되는 증류의 품질이 변동하는 경우, 업그레이드된 물질 대 레시드 분획물의 원하는 비율 및/또는 생성된 최종 생성물(들)의 원하는 절대 정량(들)을 유지하기 위해 전환율 및 처리량 중 하나 또는 둘 다를 선택적으로 증가 또는 감소시키는 것이 바람직할 수 있다.
- [0040] 용어 "전환율" 및 "분획물 전환율"은 저비등점 및/또는 저분자량 물질로 유익하게 전환되는 증류의 비율(종종 백분율로 표시됨)을 의미한다. 전환율은 정의된 절단점보다 낮은 비등점을 갖는 생성물로 전환되는 초기 레시드 함유물(즉, 정의된 잔사 절단점보다 높은 비등점을 갖는 성분)의 백분율로 표현된다. 잔사 절단점의 정의는 다양할 수 있으며, 표면상 524°C(975°F), 538°C(1000°F), 565°C(1050°F) 등을 포함할 수 있다. 규정된 절단점보다 높은 비등점을 갖는 성분의 농도를 결정하기 위해 공급물 및 생성물 스트림의 증류 분석에 의해 측정할 수 있다. 분획물 전환율은 (F-P)/F로 표현되며, 여기서 F는 조합된 공급물 스트림내 레시드의 양이고, P는 조합된 생성물 스트림의 양이며, 공급물 및 생성물 레시드 모두가 동일한 절단점 정의에 기반을 두고 있다. 레시드의 양은 정의된 절단점보다 높은 비등점을 갖는 성분의 질량을 기준으로 정의되지만, 체적 또는 몰의 정의도 사용할 수 있다.
- [0041] 용어 "처리량"은 시간의 함수로서 수소첨가처리 반응기에 도입되는 공급 재료의 양을 지칭한다. 이는 또한 수소첨가처리 반응기에서 제거된 전환 생성물의 총량과 관련되어 있으며, 바람직한 생성물과 바람직하지 않은 생성물의 조합된 양을 포함한다. 처리량은 1일당 배럴과 같은 용적 용어 또는 시간당 미터톤과 같은 질량 용어로 표시될 수 있다. 일반적인 용도로 처리량은 오로지 증류 공급원료 그 자체(예를 들어, 진공 탑 앙금 등)의 질량 또는 용적 공급 속도로 정의된다. 이 정의에는 일반적으로 수소화 전환 단위에 대한 전체 공급물에 때때로 포함될 수 있는 다른 성분 또는 희석제의 양이 포함되지 않지만, 다른 성분을 포함하는 정의도 사용될 수 있다.
- [0042] "침전물"이란 용어는 침전될 수 있는 액체 스트림에 형성된 고형물을 의미한다. 침전물에는 전환 후 침전되는 무기물, 코크스 또는 불용성 아스팔텐이 포함될 수 있다. 석유 제품의 침전물은 일반적으로 ISO 10307 및 ASTM D4870의 일부로 게시된 잔사 연료 오일의 총 침전물에 대한 IP-375 고온 여과 시험 절차를 사용하여 측정된다. 다른 테스트에는 IP-390 침전물 테스트와 셀 고온 여과 테스트가 포함된다. 침전물은 가공 및 취급 동안 고형물을 형성하는 경향이 있는 오일 성분과 관련된다. 이러한 고체-형성 성분은 제품의 품질 저하 및 장비 오염과 관련된 작동성 문제를 포함하여, 수소화전환 공정에서 다수의 바람직하지 못한 영향을 미친다. 침전물의 엄격한 정의는 침전물 시험에서 고형물의 측정에 근거하고 있지만, 용어가, 오일 내에서 실제 고형물로서 존재할 수 없으나 소정의 조건 하에 고형물 형성에 기여하는 오일 자체의 고형물-형성 구성요소를 언급하는데 더 느슨하게 사용되는 것이 일반적임을 유념해야 한다.
- [0043] 용어 "오염(fouling)"은 가공을 방해하는 바람직하지 않은 상(오염 물질)의 형성을 의미한다. 오염 물질은 일반적으로 처리 장비 내에 퇴적되어 수집되는 탄소 함유 물질 또는 고체이다. 장비 오염은 장비 섀다운으로 인한 생산 손실, 장비 성능의 저하, 열교환기 또는 히터에서의 오염 침전물질의 절연 효과로 인한 에너지 소비 증가, 장비 세척을 위한 유지보수 비용 증가, 분획기 효율 감소 및 불균일 촉매의 반응성 감소를 야기할 수 있다.

- [0044] II. 에블레이티드 베드 수소첨가처리 반응기 및 시스템
- [0045] 도 2a 내지 도 2d는 본 발명에 따른 이원 촉매 시스템을 사용하기 위해 업그레이드될 수 있는 증유와 같은 탄화수소 공급원료를 수소첨가처리하는데 사용되는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 반응기 및 시스템의 비제한적인 예를 개략적으로 도시한다. 예시적인 에블레이티드 베드 수소첨가처리 반응기 및 시스템은 스테이지간 분리, 일체형 수소처리 및/또는 일체형 수소첨가분해를 포함할 수 있음을 이해할 것이다.
- [0046] 도 2a는 C-E Lummus에 의해 개발된 LC-정련 수소첨가분해 시스템에 사용되는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 반응기(10)를 개략적으로 도시한다. 에블레이티드 베드 반응기(10)는 공급원료(14) 및 가압 수소 가스(16)가 도입되는 바닥 근처의 유입구(12)와, 수소첨가처리 물질(20)이 배출되는 상부의 배출구(18)를 포함한다.
- [0047] 반응기(10)는 에블레이티드 베드 반응기(10)를 통해 액체 탄화수소 및 가스(기포(25)로 개략적으로 도시됨)의 상향 운동에 의해 비중에 대하여 확장되거나 유동화된 상태로 유지되는 불균일 촉매(24)를 포함하는 확장된 촉매 구역(22)을 추가로 포함한다. 확장된 촉매 구역(22)의 하단부는 확장된 촉매 구역(22)을 에블레이티드 베드 반응기(10)의 바닥과 분배기 격자 플레이트(26) 사이에 위치한 하부의 불균일 촉매 자유 구역(28)으로부터 분리시키는, 분배기 격자 플레이트(26)에 의해 정의된다. 분배기 격자 플레이트(26)는 반응기를 가로질러 수소 가스 및 탄화수소를 균일하게 분포시키도록 구성되고, 불균일 촉매(24)가 비중의 힘에 의해 하부 불균일 촉매 자유 구역(28)으로 떨어지는 것을 방지한다. 불균일 촉매(24)가 주어진 수준의 확장 또는 분리에 도달함에 따라, 확장된 촉매 구역(22)의 상단은 비중의 하강력이, 에블레이티드 베드 반응기(10)를 통과하는, 윗쪽으로 이동하는 공급원료 및 가스의 상승력과 같거나 이를 초과하기 시작하는 높이에 있다. 상기 확장된 촉매 구역(22)은 상부 불균일 촉매 자유 구역(30)이다.
- [0048] 에블레이티드 베드 반응기(10) 내의 탄화수소 및 다른 물질은 상부 불균일 촉매 자유 구역(30)으로부터 에블레이티드 베드 반응기(10)의 바닥의 에블레이팅(ebullating) 펌프(34)에 연결된 에블레이티드 베드 반응기(10)의 중심에 위치한 재순환 채널(32)에 의해 하부 불균일 촉매 자유 구역(28)으로 연속적으로 재순환된다. 재순환 채널(32)의 상부에는 공급원료가 상부 불균일 촉매 자유 구역(30)으로부터 배출되는 깔때기 형상의 재순환 컵(36)이 있다. 재순환 채널(32)을 통해 아래쪽으로 유도된 재료는 하부 촉매 자유 구역(28)으로 들어간 후, 분배기 격자 플레이트(26)를 통해 윗쪽으로 통과하고, 확장된 촉매 구역(22)으로 통과하며, 여기에서 유입구(12)를 통해 에블레이티드 베드 반응기(10)에 들어가는 새로 첨가된 공급원료(14) 및 수소 가스(16)와 혼합된다. 혼합된 재료들을 에블레이티드 베드 반응기(10)를 통해 윗쪽으로 연속순환시키면, 확장된 촉매 구역(22) 내에서 불균일 촉매(24)를 확장되거나 유동화된 상태로 유지시키며, 채널링을 최소화하고, 반응 속도를 제어하고, 발열 수소화 반응에 의해 방출되는 열을 안전한 수준으로 유지시킨다.
- [0049] 새로운 불균일 촉매(24)는 촉매 입구 튜브(38)를 통해 확장된 촉매 구역(22)과 같은 에블레이티드 베드 반응기(10)로 도입되고, 에블레이티드 베드 반응기(10)의 상부를 통과하여 확장된 촉매 구역(22)으로 직접 도입된다. 사용된 불균일 촉매(24)는 확장된 촉매 구역(22)의 하단부로부터 분배기 격자 플레이트(26) 및 에블레이티드 베드 반응기(10)를 통과하는 촉매 회수 튜브(40)를 통해, 확장된 촉매 구역(22)으로부터 배출된다. 불균일 촉매(24)의 무작위 분포가 전형적으로 "소비된" 촉매로서 에블레이티드 베드 반응기(10)로부터 회수되도록, 촉매 회수 튜브(40)는 완전히 소비된 촉매, 부분적으로 소비되었지만 활성인 촉매, 및 새로 첨가된 촉매를 구별할 수 없을 것이다.
- [0050] 에블레이티드 베드 반응기(10)로부터 회수된 업그레이드된 재료(20)는 분리기(42)(예를 들어 고온 분리기, 스테이지간 차압 분리기 또는, 증류탑, 예컨대 대기 또는 진공)로 도입될 수 있다. 분리기(42)는 하나 이상의 휘발성 분획물(46)을 비-휘발성 분획물(48)로부터 분리한다.
- [0051] 도 2b는 하이드로카본 리서치 인코포레이티드(Hydrocarbon Research Incorporated)에 의해 개발되고 현재 액센(Axens)에 의해 인가된 H-오일 수소첨가분해 시스템에 사용되는 에블레이티드 베드 반응기(110)를 개략적으로 도시한다. 에블레이티드 베드 반응기(110)는 증유 공급원료(114) 및 가압 수소 가스(116)가 도입되는 유입구(112) 및 업그레이드된 재료(120)가 배출되는 배출구(118)를 포함한다. 불균일 촉매(124)를 포함하는 확장된 촉매 구역(122)은 반응기(110)의 바닥과 분배기 격자 플레이트(126) 사이의 하부 촉매 자유 구역(128)으로부터 확장된 촉매 구역(122)을 분리하는 분배기 격자 플레이트(126), 및 확장된 촉매 구역(122)과 상부 촉매 자유 구역(130) 사이의 대략적인 경계를 한정하는 상단(129)에 의해 경계된다. 점선으로 표시된 경계선(131)은 확장되거나 유동화되지 않은 상태에서의 불균일 촉매(124)의 대략적인 수준을 개략적으로 도시한다.
- [0052] 물질은 반응기(110)의 외부에 위치한 에블레이팅 펌프(134)에 연결된 순환 채널(132)에 의해 반응기(110) 내에

서 연속적으로 재순환된다. 상부 촉매 자유 구역(130)으로부터 깔때기 형상의 재순환 컵(136)을 통해 재료들이 추출된다. 재순환 컵(136)은 나선형 모양이며, 이는 에블레이팅 펌프(134)의 캐비테이션(cavitation)을 방지하기 위해 수소 기포(125)를 재순환 재료(132)로부터 분리시키는 것을 돕는다. 재순환된 물질(132)은 새로운 공급 원료(116) 및 수소 기체(118)와 블렌딩되는 하부 촉매 자유 구역(128)에 들어가고, 그 혼합물이 분배기 격자 플레이트(126)를 통해, 확장된 촉매 구역(122)으로 들어간다. 새로운 촉매(124)는 촉매 입구 튜브(136)를 통해 확장된 촉매 구역(122) 내로 도입되고, 소비된 촉매(124)는 촉매 배출 튜브(140)를 통해 확장된 촉매 구역(122)으로부터 배출된다.

[0053] H-오일 에블레이티드 베드 반응기(110)와 LC-정련 에블레이티드 베드 반응기(10) 사이의 주된 차이점은 에블레이팅 펌프의 위치이다. H-오일 반응기(110)에서의 에블레이팅 펌프(134)는 반응 챔버의 외부에 위치한다. 반응기(110)의 바닥의 재순환 포트(141)를 통해 재순환 공급원료가 도입된다. 재순환 포트(141)는 하부 촉매 자유 구역(128)을 통해 재료를 균일하게 분배하는 것을 돕는 분배기(143)를 포함한다. 업그레이드된 재료(120)는 분리기(142)로 보내지는 것으로 보여지며, 이는 하나 이상의 휘발성 분획물(146)을 비휘발성 분획물(148)로부터 분리시킨다.

[0054] 도 2c는 다중 에블레이티드 베드 반응기를 포함하는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템(200)을 개략적으로 도시한다. LC-정련 수소첨가처리 유닛의 실레인 수소첨가처리 시스템(200)은 공급원료(214)를 업그레이드하기 위한 일련의 3개의 에블레이티드 베드 반응기(210)를 포함할 수 있다. 공급원료(214)는 수소 가스(216)와 함께 제1 에블레이티드 베드 반응기(210a)에 도입되고, 이들은 모두 반응기에 들어가기 전에 각 히터를 통과한다. 제1 에블레이티드 베드 반응기(210a)로부터의 업그레이드된 재료(220a)는 추가의 수소 가스(216)와 함께 제2 에블레이티드 베드 반응기(210b)로 도입된다. 제2의 에블레이티드 베드 반응기(210b)로부터의 업그레이드된 물질(220b)은 추가의 수소 가스(216)와 함께 제3 에블레이티드 베드 반응기(210c)로 도입된다.

[0055] 액체 탄화수소 및 잔사 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 함유하는 비휘발성 분획물로부터 저 비등점 분획물 및 가스를 제거하기 위해, 제1 및 제2 반응기(210a, 210b) 및/또는 제2 및 제3 반응기(210b, 210c) 사이에 하나 이상의 스테이지간 분리기가 임의로 삽입될 수 있음을 이해해야 한다. 가치있는 연료 생성물이지만, 아스팔텐에 대하여는 좋지 않은 용제인, 헥산 및 헵탄과 같은 저품질 알칸을 제거하는 것이 바람직할 수 있다. 다수의 반응기 사이에서 휘발성 재료를 제거하는 것은 가치있는 생성물의 생성을 향상시키고, 다운스트림 반응기(들)에 공급되는 탄화수소 액체 분획물내 아스팔텐의 용해도를 증가시킨다. 둘 다 전체 수소첨가처리 시스템의 효율을 높인다.

[0056] 제3 에블레이티드 베드 반응기(210c)로부터의 업그레이드된 재료(220c)는 고온 분리기(242a)로 보내져서, 휘발성 및 비휘발성 분획물을 분리한다. 휘발성 분획물(246a)은 열교환기(250)를 통과하며, 이는 제1 에블레이티드 베드 반응기(210a)로 도입되기 전에 수소 가스(216)를 예열한다. 다소 냉각된 휘발성 분획물(246a)은 중간 온도 분리기(242b)로 보내지고, 이는 열교환기(250)에 의한 냉각의 결과로서 형성되는 결과적으로 얻은 액체 분획물(248b)로부터 남은 휘발성 분획물(246b)을 분리한다. 남은 휘발성 분획물(246b)은 가스 분획물(252c) 및 탈기된 액체 분획물(248c)로 더 분리하기 위한 저온 분리기(246c)로 하류 보내진다.

[0057] 고온 분리기(242a)로부터의 액체 분획물(248a)은 중간 온도 분리기(242b)로부터 생성된 액체 분획물(248b)과 함께 저압 분리기(242d)로 보내지며, 이는 탈기된 액체 분획물(248d)로부터 수소 풍부 가스(252d)를 분리하고, 저온 분리기(242c)로부터 탈기된 액체 분획물(248c)과 함께 혼합되어, 생성물로 분별된다. 저온 분리기(242c)로부터의 가스 분획물(252c)은 오프 가스, 퍼지 가스 및 수소 가스(216)로 정제된다. 수소 가스(216)는 압축되어 보충 수소 가스(216a)와 혼합되고, 열교환기(250)를 통과하여 공급원료(216)와 함께 제1 에블레이티드 베드 반응기(210a)로 도입되거나, 제2 및 제3 에블레이티드 베드 반응기(210b 및 210c)로 직접 도입된다.

[0058] 도 2d는 도 2c에 도시된 시스템과 유사하지만, (스테이지간 분리기(221)가 제1 및 제2 반응기(210a, 210b) 사이에 개재될 수 있음에도 불구하고) 제2 및 제3 반응기(210b, 210c) 사이에 개재된 스테이지간 분리기(221)를 도시하는, 다수의 에블레이티드 베드 반응기를 포함하는 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템(200)을 개략적으로 도시한다. 도시된 바와 같이, 제2-스테이지 반응기(210b)로부터의 유출물은 고압, 고온 분리기일 수 있는 스테이지간 분리기(221)로 유입된다. 분리기(221)로부터의 액체 분획물은 라인(216)으로부터의 재순환 수소의 일부와 조합된 다음 제3-스테이지 반응기(210c)로 유입된다. 스테이지간 분리기(221)로부터의 증기 분획물은 제3-스테이지 반응기(210c)를 우회하고, 제3-스테이지 반응기(210c)로부터의 유출물과 혼합한 다음, 고압, 고온 분리기(242a)로 통과한다.

[0059] 이는 제1 두개의 반응기 스테이지에서 형성된 보다 가벼운, 보다 포화된 성분이 제3 스테이지 반응기(210c)를

우회하도록 한다. 이것의 이점은 (1) 나머지 무거운 성분을 전환시키기 위한 제3-스테이지 반응기의 부피 이용을 증가시키는, 제3-스테이지 반응기의 증기 부하 감소, 및 (2) 제3-스테이지 반응기(210c)에서 아스팔텐을 불안정화시킬 수 있는, "반-용제" 성분의 농도 감소(포화)이다.

[0060] 바람직한 실시형태에서, 수소첨가처리 시스템은 단순한 수소처리보다는 수소첨가분해 반응을 촉진시키도록 구성되고 작동되며, 덜 심각한 형태의 수소첨가처리이다. 수소첨가분해는 보다 큰 탄화수소 분자의 분자량 감소 및/또는 방향족 화합물의 개환과 같은, 탄소-탄소 분자 결합의 파괴를 수반한다. 한편, 수소처리는 주로 불포화 탄화수소의 수소화를 포함하며, 탄소-탄소 분자 결합의 파괴가 거의 없거나 전혀 없다. 단순한 수소처리 반응보다는 수소첨가분해를 촉진시키기 위해, 수소첨가처리 반응기(들)은 바람직하게는 약 750°F(399°C) 내지 약 860°F(460°C) 범위, 보다 바람직하게는 약 780°F(약 416°C) 내지 약 830°F(약 443°C)의 범위의 온도에서 작동하며, 바람직하게는 약 1000 psig(6.9 MPa) 내지 약 3000 psig(20.7 MPa)의 범위, 보다 바람직하게는 약 1500 psig(10.3 MPa) 내지 약 2500 psig(17.2 MPa)의 범위의 압력에서 작동하며, 바람직하게는 약 0.05 hr⁻¹ 내지 약 0.45 hr⁻¹의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.15 hr⁻¹ 내지 약 0.35 hr⁻¹의 범위의 공간 속도(예를 들어, 시간 당 반응기 부피에 대한 공급물 부피의 비로서 정의되는, 액체 시간 공간 속도 또는 LHSV)에서 작동한다. 수소첨가분해와 수소처리의 차이는 또한 레시드 전환의 관점에서 표현될 수 있다(수소첨가분해는 보다 높은 비등점에서 낮은 비등점의 탄화수소로의 실질적인 전환에서 일어나지만, 수소처리는 일어나지 않음). 본원에 개시된 수소첨가처리 시스템은 약 40% 내지 약 90%의 범위, 바람직하게는 약 55% 내지 약 80%의 범위에서 레시드 전환을 초래할 수 있다. 바람직한 전환 범위는 일반적으로 상이한 공급원료 사이의 가공 난이도의 차이 때문에 공급원료의 유형에 의존한다. 전형적으로, 본원에 개시된 바와 같이 이원 촉매 시스템을 사용하기 위해 업그레이드하기 전에 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 것과 비교하여, 전환율은 적어도 약 5% 이상, 바람직하게는 적어도 약 10% 이상 높을 것이다.

[0061] III. 에블레이티드 베드 수소첨가처리 반응기 업그레이드

[0062] 도 3a, 3b, 3c 및 3d는 이원 촉매 시스템을 사용하고 개선된 품질(예를 들어 감소된 점도, 감소된 비중, 감소된 아스팔텐 함량, 감소된 탄소 함량, 감소된 황 함량 및 감소된 침전물 함량 중 하나 이상으로서 측정됨)의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하기 위한 예시적인 방법을 예시하는 흐름도이다.

[0063] 도 3a는 (1) 초기 조건에서 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시켜 중유를 수소첨가처리하고, 초기 품질의 진공 잔사물을 생성하는 단계; (2) 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 상기 에블레이티드 베드 반응기에 첨가하여, 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 갖는 업그레이드된 반응기를 형성하는 단계; 및 (3) 유사하거나 더 높은 심각도에서 상기 이원 촉매 시스템을 사용하여 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키고, 초기 조건에서 작동될 때보다 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하는 단계를 포함하는 방법을 예시하는 흐름도이다.

[0064] 일부 실시형태에 따라, 초기 조건에서 에블레이티드 베드 반응기를 초기 작동시킬 때 사용되는 불균일 촉매는 에블레이티드 베드 반응기에서 전형적으로 사용되는 상업적으로 입수가능한 촉매이다. 효율을 최대화하기 위해, 초기 반응기 조건은 유리하게는, 침전물 형성 및 오염이 허용가능한 수준으로 유지되는 반응기 심각도에 있을 수 있다. 따라서, 이원 촉매 시스템을 사용하기 위해 에블레이티드 반응기를 업그레이드하지 않으면서 반응기 심각도를 증가시키면, 과량의 침전물이 형성되고, 바람직하지 않은 장비 오염이 증가되어, 수소첨가처리 반응기 및 관련 장비, 예컨대 파이프, 탭, 히터, 불균일 촉매 및/또는 분리 장비의 섯다운 및 세척을 보다 자주 필요로 할 수 있다.

[0065] 유사하거나 증가된 심각도에서 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키면서도, 생성되는 진공 잔사의 품질을 개선하기 위해, 에블레이티드 베드 반응기가, 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 사용하여 업그레이드된다. 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은 감소된 점도, 감소된 비중, 감소된 아스팔텐 함량, 감소된 탄소 함량, 감소된 황 함량 및 감소된 침전물 중 하나 이상을 특징으로 한다.

[0066] 도 3b는 (1) 초기 조건에서 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시켜 중유를 수소첨가처리하고, 초기 품질의 진공 잔사물을 생성하는 단계; (2) 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 상기 에블레이티드 베드 반응기에 첨가하여, 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 갖는 업그레이드된 반응기를 형성하는 단계; 및 (3) 유사하거나 더 높은 처리량에서 상기 이원 촉매 시스템을 사용하여 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키고, 초기 조건에서 작동될 때보다 개선된

품질의 진공 잔사 생성물을 생성하는 단계를 포함하는 방법을 예시하는 흐름도이다.

- [0067] 도 3c는 (1) 초기 조건에서 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시켜 중유를 수소 첨가처리하고, 초기 품질의 진공 잔사물을 생성하는 단계; (2) 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 상기 에블레이티드 베드 반응기에 첨가하여, 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 갖는 업그레이드된 반응기를 형성하는 단계; 및 (3) 유사하거나 더 높은 전환율에서 상기 이원 촉매 시스템을 사용하여 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키고, 초기 조건에서 작동될 때보다 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하는 단계를 포함하는 방법을 예시하는 흐름도이다.
- [0068] 도 3d는 (1) 초기 조건에서 불균일 촉매를 사용하여 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시켜 중유를 수소 첨가처리하고, 초기 품질의 진공 잔사물을 생성하는 단계; (2) 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 상기 에블레이티드 베드 반응기에 첨가하여, 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 갖는 업그레이드된 반응기를 형성하는 단계; 및 (3) 더 높은 심각도, 처리량 및/또는 전환율에서 상기 이원 촉매 시스템을 사용하여 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키고, 초기 조건에서 작동될 때와 동일하거나 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하는 단계를 포함하는 방법을 예시하는 흐름도이다.
- [0069] 분산된 금속 설파이드 촉매 입자는 별도로 생성될 수 있고, 이원 촉매 시스템을 형성할 때 에블레이티드 베드 반응기에 첨가될 수 있다. 대안적으로 또는 부가적으로, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자의 적어도 일부가 상기 에블레이티드 베드 반응기 내에서 중유 내에서 인시츄 생성될 수 있다.
- [0070] 일부 실시형태에서, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자는 유리하게는 중유 공급원료 전체 내에 인시츄 형성된다. 이는 초기에 촉매 전구체를 전체 중유 공급원료와 혼합하여 컨디셔닝된 공급원료를 형성시키고, 이후 컨디셔닝된 공급원료를 가열하여 촉매 전구체를 분해하고, 촉매 금속을 중유내 황 및/또는 황-함유 분자 및/또는 중유에 첨가된 황 및/또는 황-함유 분자와 반응시켜, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 형성함으로써 달성될 수 있다.
- [0071] 촉매 전구체는 유용성일 수 있고, 약 100°C(212°F) 내지 약 350°C(662°F)의 범위, 또는 약 150°C(302°F) 내지 약 300°C(572°F)의 범위, 또는 약 175°C(347°F) 내지 약 250°C(482°F)의 범위에서의 분해 온도를 갖는다. 예시적인 촉매 전구체는 적당한 혼합 조건하에 중유 공급원료와 혼합될 때 실질적인 분해를 피하는데 충분히 높은 분해 온도 또는 범위를 갖는, 유기금속 착화합물 또는 화합물, 보다 구체적으로 유용성 화합물 또는 전이 금속과 유기산의 착화합물을 포함한다. 촉매 전구체를 탄화수소 오일 희석제와 혼합하는 경우, 촉매 전구체의 현저한 분해가 발생하는 온도 이하에서 희석제를 유지하는 것이 유리하다. 이하에서, 당업자는 본원에 따라 분산된 금속 설파이드 촉매 입자의 형성 전에 실질적인 분해 없이 선택된 전구체 조성물의 친밀한 혼합을 초래하는 혼합 온도 프로파일을 선택할 수 있다.
- [0072] 촉매 전구체의 예로는 몰리브덴 2-에틸헥사노에이트, 몰리브덴 옥토에이트, 몰리브덴 나프타네이트, 바나듐 나프타네이트, 바나듐 옥토에이트, 몰리브덴 헥사카르보닐, 바나듐 헥사카르보닐 및 철 펜타카르보닐이 있다. 다른 촉매 전구체는 (a) 방향족, (b) 지환족 또는 (c) 분지된, 불포화된, 지방족 중 적어도 하나인 8개 이상의 탄소 원자의 복수의 양이온성 몰리브덴 원자 및 복수의 카르복실레이트 음이온을 포함하는 몰리브덴 염을 포함한다. 예로서, 각각의 카르복실레이트 음이온은 8 내지 17개의 탄소 원자 또는 11 내지 15개의 탄소 원자를 가질 수 있다. 상기 범주들 중 하나 이상에 부합하는 카르복실레이트 음이온의 예로는 3-시클로펜틸프로피온산, 시클로헥산부티르산, 비페닐-2-카르복실산, 4-헵틸벤조산, 5-페닐발레르산, 게라닌산(3,7-디메틸-2,6-옥타디엔산) 및 이들의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 카르복시산으로부터 유도된 카르복실레이트 음이온들을 포함한다.
- [0073] 다른 실시형태에서, 유용성, 열적으로 안정한 몰리브덴 촉매 전구체 화합물을 제조하는데 사용하기 위한 카르복실레이트 음이온은 3-시클로펜틸프로피온산, 시클로헥산부티르산, 비페닐-2-카르복실산, 4-헵틸벤조산, 5-페닐발레르산, 게라닌산(3,7-디메틸-2,6-옥타디엔산), 10-운데센산, 도데칸산 및 이들의 조합물로 구성된 그룹으로부터 선택된 카르복실산으로부터 유도된다. 상기 카르복실산으로부터 유도된 카르복실레이트 음이온을 사용하여 제조된 몰리브덴 촉매 전구체는 향상된 열 안정성을 보유한다는 것이 밝혀졌다.
- [0074] 보다 높은 열 안정성을 갖는 촉매 전구체는 210°C보다 높고, 약 225°C보다 높으며, 약 230°C보다 높고, 약 240°C보다 높고, 약 275°C보다 높거나 또는 약 290°C보다 높은 제1 분해 온도를 가질 수 있다. 상기 촉매 전구체는 250°C보다 높거나, 약 260°C보다 높거나, 약 270°C보다 높거나, 약 280°C보다 높거나, 약 290°C보다 높거나, 약 330°C보다 높은 피크 분해 온도를 가질 수 있다.
- [0075] 당업자는 본원에 따라 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 형성하기 전에 실질적인 분해없이 선택된 전구체 조성

물의 친밀한 혼합을 초래하는 혼합 온도 프로필을 선택할 수 있다.

- [0076] 촉매 전구체 조성물을 중유 공급원료와 직접 혼합하는 것이 본 발명의 범주 내에 있는 반면에, 이러한 경우 전구체 조성물의 실질적인 분해가 일어나기 전에 공급원료 내의 전구체 조성물을 완전히 혼합하기에 충분한 시간 동안 성분을 혼합하는데 주의를 기울여야 한다. 예를 들어, 개시내용이 이후에 참고로 포함되는, Cyr 등의 미국 특허 제5,578,197호는 몰리브덴 2-에틸 헥사노에이트를 역청 진공 탑 잔사물과 24시간 동안 혼합한 후, 생성된 혼합물을 반응 용기 내에서 가열하여, 촉매 화합물을 형성하고 수소첨가분해를 일으키는 방법을 기술한다(컬럼 10, 4-43행 참조). 테스트 환경에서 24시간 혼합이 전체적으로 허용될 수 있는 반면, 혼합 시간이 길면 특정 산업 운영이 엄청나게 비싸게 될 수 있다. 활성 촉매를 형성하기 위해 가열하기 전에 중유 내에서 촉매 전구체의 철저한 혼합을 보장하기 위해, 컨디셔닝된 공급원료를 가열하기 전에 상이한 혼합 장치에 의해 일련의 혼합 단계가 수행된다. 이들은 하나 이상의 저 전단 인라인 혼합기를 포함할 수 있고, 하나 이상의 고 전단 혼합기, 이어서 서지 용기 및 펌프-어라운드(pump-around) 시스템, 이어서 공급물 스트림을 가압하는데 사용되는 하나 이상의 다단식 고압 펌프후, 이를 수소첨가처리 반응기에 도입하는 것을 포함할 수 있다.
- [0077] 일부 실시형태에서, 중유 내에서 인시츄로, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자의 적어도 일부를 형성하기 위해, 컨디셔닝된 공급원료가 수소첨가처리 반응기에 들어가기 전에 가열 장치를 사용하여 예열된다. 다른 실시형태에서, 중유 내에서 인시츄 분산된 금속 설파이드 촉매 입자의 적어도 일부를 형성하기 위해, 컨디셔닝된 공급원료가 수소첨가처리 반응기에서 가열되거나 추가로 가열된다.
- [0078] 일부 실시형태에서, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자는 다단계 공정으로 형성될 수 있다. 예를 들어, 유용성 촉매 전구체 조성물은 탄화수소 희석제와 미리 혼합되어 희석된 전구체 혼합물을 형성할 수 있다. 적합한 탄화수소 희석제의 예로는 진공 가스 오일(전형적으로 360 내지 524°C의 표면상 비등점 범위를 가짐)(680 내지 975 °F), 디캔트 오일 또는 사이클 오일(전형적으로 360°C 내지 550°C의 표면상 비등범위를 가짐)(680 내지 1022°F) 및 가스 오일(일반적으로 200°C 내지 360°C의 표면상 비등 범위를 가짐)(392 내지 680°F), 중유 공급원료의 일부 및 약 200°C보다 높은 온도에서 표면상 비등하는 기타 탄화수소가 포함되지만, 이에 한정되지는 않는다.
- [0079] 희석된 전구체 혼합물을 제조하는데 사용되는 촉매 전구체 대 탄화수소 오일 희석제의 비는 약 1:500 내지 약 1:1의 범위, 또는 약 1:150 내지 약 1:2의 범위, 또는 약 1:100 내지 약 1:5의 범위(예를 들어, 1:100, 1:50, 1:30 또는 1:10)내에 있을 수 있다.
- [0080] 희석된 전구체 혼합물 내 촉매 금속(예를 들어, 몰리브덴)의 양은 희석된 전구체 혼합물의 중량 기준으로 바람직하게는 약 100 ppm 내지 약 7000 ppm, 희석된 전구체 혼합물의 중량 기준으로 더욱 바람직하게는 약 300 ppm 내지 약 4000 ppm의 범위내에 있다.
- [0081] 촉매 전구체는 유리하게는 촉매 전구체 조성물의 상당한 부분이 분해되는 온도 미만의 탄화수소 희석제와 혼합된다. 혼합은 약 25°C(77°F) 내지 약 250°C(482°F)의 범위, 또는 약 50°C(122°F) 내지 약 200°C(390°F)의 범위, 또는 약 75°C(167°F) 내지 약 150°C(302°F)의 범위의 온도에서 수행되어, 희석된 전구체 혼합물을 형성할 수 있다. 희석된 전구체 혼합물이 형성되는 온도는 사용되는 촉매 전구체의 분해 온도 및/또는 다른 특성, 및/또는 점도와 같은 탄화수소 희석제의 특성에 따라 달라질 수 있다.
- [0082] 촉매 전구체는 바람직하게는 탄화수소 오일 희석제와 약 0.1초 내지 약 5분의 범위, 또는 약 0.5초 내지 약 3분의 범위, 또는 약 1초 내지 약 1분의 범위의 시간동안 혼합된다. 실제 혼합 시간은 적어도 부분적으로 온도(즉, 유체의 점도에 영향을 미침) 및 혼합 강도에 의존적이다. 혼합 세기는 적어도 부분적으로 인-라인 정적 혼합기(in-line static mixer)와 같은 스테이지의 수에 적어도 부분적으로 의존한다.
- [0083] 촉매 전구체를 탄화수소 희석제와 예비-블렌딩하여 희석된 전구체 혼합물을 형성한 후, 중유 공급원료와 혼합하여, 특히 대규모 산업 운영에 필요한 비교적 짧은 시간 동안 공급원료 내에서 촉매 전구체를 완전하고 밀접하게 블렌딩하는 것을 크게 돕는다. 희석된 전구체 혼합물을 형성하면, (1) 보다 극성인 촉매 전구체와 보다 소수성인 중유 공급원료 사이의 용해도 차이를 감소시키거나 없애고, (2) 촉매 전구체와 중유 공급원료 사이의 레올로지 차이를 감소시키거나 없애고/없애거나 (3) 촉매 전구체 분자를 분해하여 중유 공급원료 내에서 보다 용이하게 분산되는 탄화수소 희석제내 용질을 형성함에 의해 전체 혼합시간을 단축시킨다.
- [0084] 희석된 전구체 혼합물을 중유 공급원료와 조합하고, 활성 금속 설파이드 촉매 입자의 열분해 및 형성 전에, 촉매 전구체가 공급원료 전체에 분산되어, 중유 내에 촉매 전구체가 전체적으로 혼합되는 컨디셔닝된 공급원료를 형성하기에 충분한 시간 및 방식으로 혼합된다. 중유 공급원료 내에서 촉매 전구체의 충분한 혼합을 얻기 위해, 희석된 전구체 혼합물 및 중유 공급원료는 유리하게는 약 0.1초 내지 약 5분 범위, 또는 약 0.5초 내지 약 3분,

또는 약 1초 내지 약 3분의 범위의 시간 동안 혼합된다. 혼합 공정의 강력함(vigorousness) 및/또는 전단 에너지를 증가시키면, 일반적으로 철저한 혼합을 수행하는데 필요한 시간이 감소된다.

[0085] 촉매 전구체 및/또는 희석된 전구체 혼합물을 증유와 완전히 혼합시키는데 사용될 수 있는 혼합 장치의 예로는 이에 한정되는 것은 아니지만, 고전단 혼합, 예컨대 프로펠러 또는 터빈 임펠러를 갖춘 용기에서 생성된 혼합; 여러개의 정적 인라인 혼합기; 인라인 고전단 혼합기와 조합된 다수의 정적 인라인 혼합기; 인라인 고전단 혼합기와 결합된 후 서지 용기와 결합된 다수의 정적 인라인 혼합기; 하나 이상의 다중-스테이지 원심 펌프가 뒤따르는 상기의 조합; 및 하나 이상의 다중-스테이지 원심 펌프를 포함한다. 일부 실시형태에 따라, 회분식 혼합보다는 오히려 연속 혼합이 촉매 전구체 조성물 및 증유 공급원료가 펌핑 공정 자체의 일부로서 휘저어지고 혼합되는 다수의 챔버를 갖는 고 에너지 펌프를 사용하여 수행될 수 있다. 상기 혼합 장치는 또한 촉매 전구체가 탄화수소 희석제와 혼합되어 촉매 전구체 혼합물을 형성하는 상기 예비-혼합 공정에 사용될 수 있다.

[0086] 실온에서 고품 또는 극 점성인 증유 공급원료의 경우, 이러한 공급원료는 유용성 촉매 전구체를 공급원료 조성물에 양호하게 혼합하도록, 이들을 연화하고, 충분히 낮은 점성도를 갖는 공급원료를 생성하기 위해, 유리하게 가열될 수 있다. 일반적으로, 증유 공급원료의 점도를 감소시키면, 공급원료 내에서 유용성 전구체 조성물의 완전하고 긴밀한 혼합을 수행하는데 필요한 시간이 감소될 것이다.

[0087] 증유 공급원료 및 촉매 전구체 및/또는 희석된 전구체 혼합물은 유리하게는 약 25°C(77°F) 내지 약 350°C(662°F)의 범위, 또는 약 50°C(122°F) 내지 약 300°C(572°F)의 범위, 또는 약 75°C(167°F) 내지 약 250°C(482°F)의 범위의 온도에서 유리하게 혼합되어, 컨디셔닝된 공급원료가 생성된다.

[0088] 가장 먼저 희석된 전구체 혼합물을 형성하지 않으면서 촉매 전구체가 증유 공급원료와 직접 혼합되는 경우, 촉매 전구체 및 증유 공급원료를 촉매 전구체 조성물의 상당 부분이 분해되는 온도 이하에서 혼합하는 것이 유리할 수 있다. 그러나, 촉매 전구체가 탄화수소 희석제와 미리 혼합되어, 희석된 전구체 혼합물을 형성하고, 이후 증유 공급원료와 혼합되는 경우, 증유 공급원료가 촉매 전구체의 분해 온도 이상이 되도록 허용될 수 있다. 이는 탄화수소 희석제가 개개의 촉매 전구체 분자를 차폐하고 이들이 응집되어 큰 입자를 형성하는 것을 방지하고, 혼합동안 증유로부터의 열로부터 촉매 전구체 분자를 일시적으로 단열시키고, 분해하기 전에 증유 공급원료에 전체적으로 충분히 신속하게 촉매 전구체 분자의 분산을 용이하게하여, 금속을 유리시키기 때문이다. 또한, 공급원료의 추가 가열은 증유 내의 황-함유 분자로부터 황화수소를 유리시켜 금속 설파이드 촉매 입자를 형성하는데 필요할 수 있다. 이러한 방식으로, 촉매 전구체의 점진적인 희석은 증유 공급원료 내에 높은 수준의 분산을 가능하게 하여, 공급원료가 촉매 전구체의 분해 온도보다 높은 온도에 있는 경우에도 고도로 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 형성시킨다.

[0089] 촉매 전구체가 증유에 전체적으로 잘 혼합되어 컨디셔닝된 공급원료를 얻은 후에, 이 조성물은 가열되어 촉매 전구체의 분해를 야기하여, 그로부터 촉매 금속을 유리시키고, 이를 그 안의 황과의 반응을 유발하거나 반응시키고/시키거나, 증유에 첨가하고, 활성 금속 설파이드 촉매 입자를 형성한다. 촉매 전구체로부터의 금속은 초기에 금속 산화물을 형성할 수 있으며, 이어서 금속 산화물은 증유에서 황과 반응하여 최종 활성 촉매를 형성하는 금속 설파이드 화합물을 생성한다. 증유 공급원료가 충분한 또는 과량의 황을 포함하는 경우, 최종 활성화 촉매는 증유 공급원료를 그로부터 황을 유리시키기에 충분한 온도로 가열함으로써 인시츄 형성될 수 있다. 일부 경우, 전구체 조성물이 분해되는 동일한 온도에서 황이 유리될 수 있다. 다른 경우에, 더 높은 온도로의 추가 가열이 필요할 수 있다.

[0090] 촉매 전구체가 증유 전체에 완전히 혼합되면, 유리된 금속 이온의 적어도 상당 부분은 다른 금속 이온으로부터 충분히 보호되거나 차폐되어, 이들이 황과 반응할때 분자적으로-분산된 촉매를 형성하여, 금속 설파이드 화합물을 형성할 수 있다. 경우에 따라 작은 응집이 발생하여 콜로이드 크기의 촉매 입자가 생성될 수 있다. 그러나, 촉매 전구체의 열분해 전에 공급원료 전체에 촉매 전구체를 완전히 혼합하는 것에 주의를 기울이면 콜로이드 입자보다는 개별 촉매 분자가 생성될 수 있다고 믿어진다. 단순히 블렌딩하는 동안, 충분히 혼합되지는 않지만, 촉매 전구체는 공급원료와 함께 전형적으로 마이크론-크기 이상의 큰 응집된 금속 설파이드 화합물을 형성시킨다.

[0091] 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 형성하기 위해, 컨디셔닝된 공급원료는 약 275°C(527°F) 내지 약 450°C(842°F)의 범위, 또는 약 310°C(590°F) 내지 약 430°C(806°F)의 범위, 또는 약 330°C(626°F) 내지 약 410°C(770°F)의 범위의 온도로 가열된다.

[0092] 분산된 금속 설파이드 촉매 입자에 의해 제공되는 촉매 금속의 초기 농도는 증유 공급원료의 중량을 기준으로, 약 1 ppm 내지 약 500 ppm의 범위, 또는 약 5 ppm 내지 약 300 ppm의 범위, 또는 약 10 ppm 내지 약 100 ppm의

범위 내에 있을 수 있다. 휘발성 분획물이 레시드 분획물로부터 제거됨에 따라 촉매는 더욱 농축될 수 있다.

[0093] 중유 공급원료가 상당량의 아스팔텐 분자를 포함하는 경우, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자는 우선적으로 아스팔텐 분자와 결합하거나 또는 근접하여 남아있을 수 있다. 아스팔텐 분자는 일반적으로 중유에 함유된 다른 탄화수소보다 더 친수성이고, 덜 소수성이기 때문에, 아스팔텐 분자는 금속 설파이드 촉매 입자에 대해 더 큰 친화성을 가질 수 있다. 금속 설파이드 촉매 입자는 매우 친수성인 경향이 있기 때문에, 개별 입자 또는 분자는 중유 공급원료 내 보다 친수성인 모이어티 또는 분자쪽으로 이동하는 경향이 있을 것이다.

[0094] 금속 설파이드 촉매 입자의 고도로 극성인 특성이 아스팔텐 분자와의 결합을 야기하거나 허용하는 반면, 활성 촉매 입자의 분해 및 형성 전에, 고 극성 촉매 화합물과 소수성 중유 사이의 일반적인 불화합성은 중유 내에서 촉매 전구체 조성물의 상기 친밀한 또는 철저한 혼합을 필요로 한다. 금속 촉매 화합물은 극성이 높기 때문에, 직접 첨가하면 중유 내에 효과적으로 분산시킬 수 없다. 실용적인 측면에서, 보다 작은 활성 촉매 입자를 형성하면 중유 전체에 보다 균일하게 분포된 촉매 부위를 제공하는 촉매 입자의 수를 증가시킨다.

[0095] IV. 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기

[0096] 도 4는 개시된 방법 및 시스템에서 사용될 수 있는 예시적인 업그레이드된 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템(400)을 개략적으로 도시한다. 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템(400)은 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기(430) 및 고온 분리기(404)(또는 증류탑과 같은 다른 분리기)를 포함한다. 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기(430)를 생성하기 위해, 촉매 전구체(402)는 하나 이상의 혼합기(406)내에서 탄화수소 희석제(404)와 초기에 예비-혼합되어, 촉매 전구체 혼합물(409)이 형성된다. 촉매 전구체 혼합물(409)이 공급원료(408)에 첨가되고, 하나 이상의 혼합기(410)내에서 공급원료와 혼합되어, 컨디셔닝된 공급원료(411)를 형성한다. 컨디셔닝된 공급원료는 펌프 어라운드(414)를 갖춘 서지 용기(412)에 공급되어, 컨디셔닝된 공급원료 내에서 촉매 전구체의 추가의 혼합 및 분산을 일으킨다.

[0097] 서지 용기(412)로부터의 컨디셔닝된 공급원료는 하나 이상의 펌프(416)에 의해 가압되고, 예열기(418)를 통해 통과하고, 에블레이티드 베드 반응기(430)의 바닥 또는 그 부근에 위치한 유입구(436)를 통해 가압된 수소 가스(420)와 함께 에블레이티드 베드 반응기(430)로 공급된다. 에블레이티드 베드 반응기(430)내 중유 재료(426)는 촉매 입자(424)로서 개략적으로 도시된, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자를 함유한다.

[0098] 중유 공급원료(408)는 중질 원유, 오일 샌드 역청, 원유로부터의 배럴 분획물의 앙금, 상압 탑 앙금, 진공 탑 앙금, 콜타르, 액화 석탄 및 기타 레시드 분획물을 포함하지만, 이에 한정되지 않는 임의의 원하는 화석연료 공급원료 및/또는 그의 분획물을 포함할 수 있다. 일부 실시형태에서, 중유 공급원료(408)는 고비점 탄화수소(즉, 표면상 343°C(650°F) 이상, 보다 특히 표면상 약 524°C(975°F) 이상) 및/또는 아스팔텐의 상당한 분획물을 포함할 수 있다. 아스팔텐은 파라핀 측쇄를 갖는 상당 수의 응축된 방향족 및 나프텐 고리의 결과인 탄소에 대한 수소의 비교적 낮은 비율을 포함하는 복잡한 탄화수소 분자이다(도 1 참조). 응축된 방향족 및 나프텐 고리로 구성된 시트는 황 또는 질소 및/또는 폴리메틸렌 브릿지, 티오-에테르 결합 및 바나듐 및 니켈 착화합물과 같은 헤테로원자에 의해 함께 유지된다. 아스팔텐 분획물은 또한 원유 또는 나머지 진공 레시드보다 황 및 질소의 함량이 높고, 또한 (즉, 코크스 전구체 및 침전물을 형성하는) 고농도의 탄소-형성 화합물을 함유한다.

[0099] 에블레이티드 베드 반응기(430)는 불균일 촉매(444)를 포함하는 확장된 촉매 구역(442)을 추가로 포함한다. 하부 불균일 촉매 자유 구역(448)은 확장된 촉매 구역(442) 아래에 위치되어 있으며, 상부 불균일 촉매 자유 구역(450)은 확장된 촉매 구역(442) 위에 위치되어 있다. 분산된 금속 설파이드 촉매 입자(424)는 확장된 촉매 구역(442), 불균일 촉매 자유 구역(448, 450, 452)을 포함하는 에블레이티드 베드 반응기(430) 내의 재료(426) 전체에 걸쳐 분산되어, 이원 촉매 시스템을 포함하도록 업그레이드되기 전에 에블레이티드 베드 반응기 내 구성된 촉매 자유 구역 내에서 반응을 업그레이드하는 것을 촉진시키는데 사용가능하다.

[0100] 단순한 수소처리 반응보다는 수소첨가분해를 촉진시키기 위해, 수소첨가처리 반응기(들)는 바람직하게는 약 750°F(399°C) 내지 약 860°F(460°C)의 범위, 보다 바람직하게는 약 780°F(416°C) 내지 약 830°F(443°C)의 범위의 온도에서, 바람직하게는 약 1000 psig(6.9 MPa) 내지 약 3000 psig(20.7 MPa)의 범위, 더욱 바람직하게는 약 1500 psig(10.3 MPa) 내지 약 2500 psig(17.2 MPa)의 범위의 압력에서, 및 바람직하게는 약 0.05 hr⁻¹ 내지 약 0.45 hr⁻¹의 범위, 보다 바람직하게는 약 0.15 hr⁻¹ 내지 약 0.35 hr⁻¹의 범위의 공간 속도(LHSV)에서 작동된다. 수소첨가분해와 수소처리의 차이는 또한 레시드 전환의 관점에서 표현될 수 있다(수소첨가분해는 높은 비등의 낮은 비등 탄화수소로의 실질적인 전환을 일으키는 반면, 수소처리는 그렇지 않음). 본원에 개시된 수소첨가처리 시스템은 약 40% 내지 약 90%의 범위, 바람직하게는 약 55% 내지 약 80%의 범위로 레시드 전환을 초래할 수

있다. 바람직한 전환율 범위는 일반적으로 상이한 공급원료 사이의 처리 난이도의 차이 때문에 공급원료의 유형에 의존한다. 전형적으로, 본원에 개시된 바와 같이 이원 촉매 시스템을 사용하기 위해 업그레이드하기 전에 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 것과 비교하여, 전환율은 적어도 약 5% 이상, 바람직하게는 적어도 약 10% 이상 높을 것이다.

- [0101] 에블레이티드 베드 반응기(430) 내의 재료(426)는 에블레이팅 펌프(454)에 연결된 재순환 채널(452)에 의해 상부 불균일 촉매 자유 구역(450)으로부터 하부 불균일 촉매 자유 구역(448)으로 연속 재순환된다. 재순환 채널(452)의 상부가 깔때기 형상의 재순환 컵(456)인 경우, 그로부터 재료(426)가 상부 불균일 촉매 자유 구역(450)으로부터 배출된다. 재순환된 물질(426)은 신선한 컨디셔닝된 공급원료(411) 및 수소 가스(420)와 혼합된다.
- [0102] 새로운 불균일 촉매(444)는 촉매 유입관(458)을 통해 에블레이티드 베드 반응기(430)로 도입되고, 소비된 불균일 촉매(444)는 촉매 배출관(460)을 통해 배출된다. 완전히 사용된 촉매, 부분소비되었지만 활성인 촉매, 및 신선한 촉매 사이에 촉매 배출관(460)이 구별될 수 없지만, 분산된 금속 설피이드 촉매 입자들(424)의 존재로 인해 확장된 촉매 구역(442), 재순환 채널(452), 및 하부 및 상부 불균일 촉매 자유 구역(448, 450) 내에 추가 촉매 활성이 제공된다. 불균일 촉매(444) 외부에서 수소가 탄화수소에 첨가되면, 종종 불균일 촉매를 불활성화시키는 원인이 되는 침전물 및 코크스 전구체의 형성을 최소화한다.
- [0103] 에블레이티드 베드 반응기(430)는 배출구(438)를 추가로 포함하며, 이를 통해 배출구 또는 그 근처에서 전환된 재료(440)가 배출된다. 전환된 물질(440)은 고온 분리기 또는 증류탑(404) 내로 도입된다. 고온 분리기 또는 증류탑(404)은 고온 분리기의 하부 또는 증류 탑(404)으로부터 회수되는 레시드 분획물(407)로부터, 고온 분리기(404)의 상부로부터 회수되는 하나 이상의 휘발성 분획물(405)을 분리시킨다. 레시드 분획물(407)은 촉매 입자(424)로서 개략적으로 도시된 잔사 금속 설피이드 촉매 입자를 함유한다. 원한다면, 공급물 재료의 일부를 형성하고 추가의 금속 설피이드 촉매 입자를 공급하기 위해, 레시드 분획물(407)의 적어도 일부가 에블레이티드 베드 반응기(430)에 역으로 재순환될 수 있다. 대안적으로, 레시드 분획물(407)은 또 다른 에블레이티드 베드 반응기와 같은 하류 공정 장비를 사용하여 추가 처리될 수 있다. 이 경우, 분리기(404)는 스테이지간 분리기일 수 있다.
- [0104] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하면서도 유사한 또는 더 높은 심각도 및/또는 처리량에서 상기 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기를 작동시키는 것은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기 작동시킬 때와 유사하거나 그보다 적은 장비 오염 속도를 초래할 수 있다. 일반적으로, 진공 잔사 생성물의 품질을 개선하는 것은 점도, 아스팔텐 함량, 탄소 함량, 침전물 함량, 질소 함량 및 황 함량 중 하나 이상을 감소시킴으로써 장비 오염을 감소시킬 수 있다.
- [0105] V. 개선된 품질의 진공 잔사
- [0106] 본원에 개시된 바와 같이, 이원 촉매 시스템을 이용하기 위해 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 업그레이드하는 것은, 증류를 업그레이드하고 더 가볍고 더욱 중요한 분획을 제거한 후 잔류하는 진공 잔사의 품질을 실질적으로 개선할 수 있다. 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은 감소된 점도, 감소된 비중(증가된 API 비중), 감소된 아스팔텐 함량, 감소된 탄소 함량, 감소된 황 함량 및 감소된 침전물 함량 중 하나 이상을 특징으로 한다.
- [0107] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 10%, 15%, 20%, 25%, 30%, 40%, 50%, 60% 또는 70%의 점도(예를 들어 300°F에서 브룩필드 점도에 의해 측정됨) 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0108] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 5%, 7.5%, 10%, 12.5%, 15%, 20%, 25% 또는 30%의 아스팔텐 함량 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0109] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12.5%, 15% 또는 20%의 잔류 마이크로 탄소 함량(예를 들어 MCR 함량에 의해 측정됨) 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0110] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 5%, 7.5%, 10%, 15%, 20%, 25%, 30% 또는 35%의 황 함량 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0111] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.3, 1.6, 2.0, 2.5 또는 3.0의 ° API 비중 증가로서 표현될 수 있는 밀도

감소를 특징으로 할 수 있다.

- [0112] 일부 실시형태에서, 개선된 품질의 진공 잔사 생성물은, 에블레이티드 베드 반응기를 초기에 작동시킬 때와 비교하여 적어도 2%, 4%, 6%, 8%, 10%, 12.5%, 15% 또는 20%의 침전물 함량 감소를 특징으로 할 수 있다.
- [0113] 일반적으로, 진공 잔사 생성물은 (1) 연료유, (2) 용제 탈아스팔트, (3) 코킹, (4) 파워 플랜트 연료, 및/또는 (5) 부분 산화(예를 들어 수소를 발생시키기 위한 가스화)에 사용될 수 있다. 진공 잔사 생성물 내에서 허용되는 오염물의 양에 제약이 있기 때문에, 본원에 개시된 이원 촉매 시스템 수소첨가처리 시스템을 사용하여 이들의 품질을 개선하는 것은, 진공 잔사를 사양 내로 맞추는 데 필요한 보다 고비용의 커터 스톱의 양을 감소시킬 수 있다. 또한, 커터 스톱이 전반적인 수소첨가처리 시스템의 보다 효율적인 작동에 이용될 수 있는 전반적인 공정에 가해지는 부담을 감소시킬 수 있다.
- [0114] 에블레이티드 베드 유닛의 결과는, 앙금 생성물(즉, 진공 탑 앙금, VTB, 연료유)이, 비-이원 촉매 작동과 비교하여 적어도 동일하거나 심지어 더 높은 전환 생성물의 생성 속도를 여전히 유지하면서도, 이원 촉매 시스템의 사용을 통해 품질이 개선되어 생성될 수 있음을 보여주었다.
- [0115] 또한, 에블레이티드 베드가 이원 촉매 시스템을 사용하여 업그레이드되고 전환 생성물의 생성 속도가 초기 조건 보다 실질적으로 높게 상승될 때, 앙금 생성물은 적어도 동일한 품질로 유지될 수 있고, 그렇지 않을 경우 이원 촉매 시스템을 사용하지 않을 때 감소된 품질을 가질 것으로 예상될 것이다.
- [0116] 주어진 에블레이티드 베드 시스템에서, 전환 생성물의 생성 속도는 진공 탑 앙금 생성물의 품질을 위해 최소 요건에 의해 제한될 수 있다. 다른 것들이 동일하면, 생성 속도가 증가되기 때문에(전형적으로, 증가된 반응기 온도, 처리량 및 레시드 전환율의 일부 조합에 의해), 앙금 생성물의 품질이 감소되고, 앙금 생성물의 판매 또는 사용을 지배하는 요건 또는 사양보다 아래로 어느 정도 하락할 것이다. 이러한 경우, 전반적인 정제 작동의 경제성은 앙금 생성물의 판매로부터 가치 상실로 인해 부정적으로 영향을 받는다. 그 결과, 정제는, 허용 가능한 품질의 앙금 생성물이 생성되도록 보장하기 위해 이들의 에블레이티드 베드 시스템의 작동을 조정할 것이다. 이원 촉매 시스템의 사용은 작동자가 이들의 경제적 실행 가능성을 유지하도록 할 수 있다.
- [0117] 이원 촉매 시스템을 이용하면, 앙금 생성물 품질은 이원 촉매 시스템이 없는 유사한 조건 하에 예상되는 품질과 비교하여 개선된다. 이는, 에블레이티드 베드 작동자가 유닛 작동에 유연성(flexibility)을 부가할 수 있게 한다. 예를 들어, 에블레이티드 베드 유닛은 앙금 품질에 네트(net) 개선을 초래하는 방식으로 작동될 수 있다. 이는, 앙금 생성물이, 물질의 고 부가가치 사용을 위해 사양을 충족시킴으로써 더 높은 가격으로 판매되게 할 수 있다는 경제적 이점을 제공할 수 있다. 대안적으로, 에블레이티드 베드 유닛은 적어도 동일한 앙금 품질을 여전히 유지하면서도, 더 높은 수준의 전환 생성물 생성 속도까지 푸시될 수 있다. 이는, 앙금 생성물의 시장성에 부정적인 영향을 미치지 않으면서도 높은 가치(high-value)의 전환 생성물(나프타, 디젤, 진공 가스 오일)의 판매를 증가시킴으로써 경제적 이점을 제공한다.
- [0118] 전환 생성물의 더 높은 생성 속도는 전체적인 반응기 성능을 한정하는 반응기 온도, 처리량 및 레시드 전환율의 조합인 "반응기 심각도"를 증가시킴으로써 달성될 수 있다. 증가된 반응기 심각도, 및 따라서 증가된 생성 속도는 (a) 일정 처리량에서 증가된 온도/전환율, (b) 일정 전환율에서 증가된 처리량/온도, 및 (c) 증가된 처리량, 온도 및 전환율과 같은 조건 변화들의 상이한 조합들에 의해 달성될 수 있다.
- [0119] 진공 탑 앙금 생성물의 점도는 종종, cP(센티푸아즈) 단위로 측정된다. 이원 촉매 사용으로 인한 점도 변화의 규모는 중유 공급원료의 유형 및 에블레이티드 베드 작동 조건을 포함하여 다수의 인자들에 따라 다르다. 전환 생성물의 생성 속도가 동일한 조건 하에, 이원 촉매는 진공 탑 앙금의 점도를:
- [0120] - Ural 진공 레시드 공급원료의 경우 40-50%;
- [0121] - Arab Medium 진공 레시드 공급원료의 경우 30-50%;
- [0122] - Athabasca 진공 레시드 공급원료의 경우 30-50%;
- [0123] - Maya atmospheric 레시드 공급원료의 경우 30-50%
- [0124] 만큼 감소시키는 것으로 나타났다.
- [0125] VTB 생성물의 API 비중은 도(°) API 비중으로 측정되며, 이는 식: $SG(60F에서) = 141.5 / (API\ 비중 + 131.5)$ 를 통해 물질의 비중과 관련이 있다. VTB 생성물은 높은 밀도 및 낮은 API 비중을 가지며, 이때 비중은 제로에 가깝거나 심지어 제로보다 낮다. 전환 생성물의 생성 속도가 동일한 조건 하에, 이원 촉매 시스템은 진공 탑 앙금

의 API 비중을:

- [0126] - Arab Medium 진공 레시드 공급원료의 경우 ~1 ° API;
- [0127] - Athabasca 진공 레시드 공급원료의 경우 10 ° API 이하;
- [0128] - Maya atmospheric 레시드 공급원료의 경우 ~0.2 ° API
- [0129] 만큼 증가시키는 것으로 나타났다.
- [0130] 아스팔텐 함량은 중량 퍼센트 함량으로 측정되고, 헵탄 불용물 함량과 톨루엔 불용물 함량 사이의 차이로서 정의된다. 이런 방식으로 정의되는 아스팔텐은 보편적으로 "C₇ 아스팔텐"으로 지칭된다. 대안적인 정의는 펜탄 불용물에서 톨루엔 불용물을 뺀 것이며, 보편적으로 "C₅ 아스팔텐"으로 지칭된다. 하기 예에서, C₇ 아스팔텐 정의가 사용된다.
- [0131] 전환 생성물의 생성 속도가 동일한 조건 하에, 이원 촉매 시스템은 VTB 생성물의 아스팔텐 함량을:
- [0132] - Ural 진공 레시드 공급원료의 경우 15-20%(상대);
- [0133] - Arab Medium 진공 레시드 공급원료의 경우 적어도 30-40%(상대);
- [0134] - Athabasca 진공 레시드 공급원료의 경우 ~50%(상대)
- [0135] 만큼 감소시키는 것으로 나타났다.
- [0136] 잔류 탄소 함량은 잔류 마이크로탄소(MCR) 또는 콘라드슨 잔류 탄소(CCR) 방법에 의해 중량 퍼센트 함량으로 측정된다. 전환 생성물의 생성 속도가 동일한 조건 하에, 이원 촉매 시스템은 VTB 생성물의 MCR 함량을:
- [0137] - Ural 진공 레시드 공급원료의 경우 10-15%(상대);
- [0138] - Athabasca 진공 레시드 공급원료의 경우 ~30%(상대)
- [0139] 만큼 감소시키는 것으로 나타났다.
- [0140] 황 함량은 중량 퍼센트 함량으로 측정된다. 전환 생성물의 생성 속도가 동일한 조건 하에, 이원 촉매 시스템은 VTB 생성물의 황 함량을:
- [0141] - Ural 진공 레시드 공급원료의 경우 ~30%(상대);
- [0142] - Arab Medium 진공 레시드 공급원료의 경우 25-30%(상대);
- [0143] - Athabasca 진공 레시드 공급원료의 경우 40%(상대) 이하
- [0144] 만큼 감소시키는 것으로 나타났다.
- [0145] VI. 실험 연구 및 결과
- [0146] 하기 시험 연구는 중유를 수소첨가처리할 때 불균일 촉매 및 분산된 금속 설파이드 촉매 입자로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하기 위해 에블레이티드 베드 반응기를 업그레이드하는 효과 및 이점을 입증한다.
- [0147] 특히, 시험 연구는 본 발명의 사용에 의해 달성될 수 있는 진공 잔사 생성물 품질의 개선을 언급하고 있다. 이 시험에 사용된 파일럿 플랜트는 도 5에 따라 설계되었다. 도 5에 개략적으로 도시된 바와 같이, 2개의 에블레이티드 베드 반응기(512, 512')를 시리즈로 연결한 파일럿 플랜트(500)를 사용하여, 중유 공급원료를 처리할 때 불균일 촉매를 단독으로 사용하는 것과, 분산된 금속 설파이드 촉매 입자(즉, 분산된 몰리브덴 디설파이드 촉매 입자)와 조합하여 불균일 촉매로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하는 것의 차이를 측정하였다.
- [0148] 하기 시험 연구를 위해, 진공 가스 중유가 탄화수소 회석체로서 사용되었다. 일정량의 촉매 전구체를 일정량의 탄화수소 회석체와 혼합하여 일정량의 촉매 전구체 혼합물을 형성한 다음, 일정량의 촉매 전구체 혼합물을 일정량의 중유 공급원료와 혼합하여, 컨디셔닝된 공급원료에 분산된 촉매의 목표 로딩을 달성함으로써 전구체 혼합물을 제조하였다. 특정 예시로서, 컨디셔닝된 공급원료 내 30 ppm의 분산된 금속 설파이드 촉매의 목표 로딩을 갖는 한 시험 연구의 경우(여기서 로딩은 금속 농도에 기초하여 표현됨), 3000 ppm 농도의 금속으로 촉매 전구체 혼합물이 제조되었다.
- [0149] 실제 테스트를 위한 공급원료 및 작동 조건은 이하에 보다 구체적으로 설명된다. 불균일 촉매는 에블레이티드

반응기에서 통상적으로 사용되는 상업적으로 입수가 가능한 촉매였다. 분산된 금속 섀플라이드 촉매가 사용되지 않은 비교 시험 연구에서, 희석된 전구체 혼합물을 사용하는 경우와 동일한 비율로 탄화수소 희석제(진공 가스 중 유)가 중유 공급원료에 첨가되었다는 것을 유의한다. 이는 이원 촉매 시스템을 사용하는 테스트와 불균일(에블레이티드 베드) 촉매만을 사용하는 테스트 사이에서 배경 조성이 동일함을 보장하므로, 테스트 결과를 직접 비교할 수 있게 된다.

[0150] 파일럿 플랜트(500)는 특히, 컨디셔닝된 공급원료를 형성하기 위해 탄화수소 희석제 및 촉매 전구체(예를 들어, 폴리브덴 2-에틸헥사노에이트)를 포함하는 전구체 혼합물을 중유 공급원료(통틀어, 501로 도시됨)와 함께 블렌딩하기 위한 고전단 혼합 용기(502)를 포함하였다. 적절한 블렌딩은 먼저 촉매 전구체를 탄화수소 희석제와 예비-블렌딩하여 전구체 혼합물을 형성함으로써 달성될 수 있다.

[0151] 컨디셔닝된 공급원료는 서지 용기 및 펌프-어라운드와 유사한 펌프(504)에 의해 재순환되고, 혼합 용기(502)로 다시 들어간다. 고정밀 용적 치환 펌프(506)는 재순환 루프로부터 상기 컨디셔닝된 공급원료를 인출하여, 이를 반응기 압력으로 가압한다. 수소 가스(508)는 가압된 공급원료로 공급되고, 생성된 혼합물은 제1 에블레이티드 베드 반응기(512)로 도입되기 전에 예열기(510)를 통과한다. 예열기(510)는 컨디셔닝된 공급원료내 촉매 전구체의 적어도 일부를 분해시키고, 공급원료내에서 인시츄 활성 촉매 입자를 형성시킨다.

[0152] 각 에블레이티드 베드 반응기(512, 512')는 약 3000 ml의 공칭 내부 체적을 가질 수 있고, 반응기 내에 불균일 촉매를 유지시키기 위한 메시 와이어 가드(514)를 포함할 수 있다. 각각의 반응기에는 또한 불균일 촉매층을 확장시키기 위해 반응기에서 요구되는 유속을 제공하는 재순환 라인 및 재순환 펌프(513)가 구비된다. 특정 반응기 온도에서 유지되는 두 반응기 및 각각의 재순환 라인의 조합된 부피는 시스템의 열 반응량으로 간주될 수 있으며, 액체 시간당 공간 속도(LHSV)의 계산을 위한 기초로 사용될 수 있다. 이들 예에서, "LHSV"는 시간당 반응기에 공급된 진공 잔사 공급원료의 부피를 열 반응량으로 나눈 값으로 정의된다.

[0153] 각각의 반응기에서 촉매의 정착된 높이는 하부 점선(516)에 의해 개략적으로 표시되고, 사용시에 확장된 촉매층은 상부 점선(518)에 의해 개략적으로 표시된다. 재순환 펌프(513)는 처리되는 물질을 반응기(512)의 상부로부터 하부로 재순환시켜, 물질의 일정한 상향 유동 및 촉매층의 팽창을 유지하는데 사용된다.

[0154] 제1 반응기(512)로부터의 업그레이드된 물질은 보충 수소(520)와 함께 추가의 수소첨가처리를 위해 제2 반응기(512')로 이송된다. 제2 재순환 펌프(513')는 처리되는 물질을 제2 반응기(512')의 상부에서 하부로 재순환시켜, 물질의 일정한 상향 유동 및 촉매층의 확장을 유지시키는데 사용된다.

[0155] 제2 반응기(512')로부터의 추가로 업그레이드된 물질은 고온 분리기(522)로 도입되어, 전환되지 않은 중유로 구성된 액체 분획물(526)로부터 저비점 탄화수소 생성물 증기 및 가스(524)를 분리한다. 탄화수소 생성물 증기 및 가스(524)를 냉각시키고, 저온 분리기(528)로 통과하여, 이들은 기체(530) 및 전환된 탄화수소 생성물로 분리되고, 이는 분리기 오버헤드(532)로서 회수된다. 고온 분리기(522)로부터의 액체 분획물(526)은 분리기 앙금(534)으로서 회수되어, 분석에 사용할 수 있다.

[0156] 실시예 1 내지 6

[0157] 실시예 1 내지 6은 상기 언급된 파일럿 플랜트에서 수행되었고, 오로지 불균일 촉매로 작동되는 에블레이티드 베드 시스템과 비교하여 개선된 품질의 진공 잔사 생성물을 생성하기 위해 이원 촉매 시스템을 이용한 업그레이드된 에블레이티드 베드 반응기의 성능을 테스트하였다. 이러한 세트의 실시예를 위해, 중유 공급원료는 Ural 진공 잔사(Ural VR)로서 공칭 절단점은 1000°F(538°C)이었다. 위에 설명한 바와 같이, 컨디셔닝된 공급원료는 일정량의 촉매 전구체 혼합물을 일정량의 중유 공급원료와 혼합함으로써 필요한 양의 분산된 촉매를 함유하는 최종 컨디셔닝된 공급원료로 제조하였다. 이것의 예외는, 분산된 촉매가 사용되지 않은 시험이었으며, 이 경우 진공 가스 중유가 동일한 비율로 촉매 전구체 혼합물로 대체되었다.

[0158] 컨디셔닝된 공급원료는 도 5의 파일럿 플랜트 시스템으로 공급되었으며, 특정 매개변수를 사용하여 작동되었다. 실시예 1 내지 6 각각에 사용된 매개변수 및 상응하는 진공 잔사 생성물 품질 결과는 표 3에 제시되어 있다.

표 3

진행 매개변수	실시예					
	1	2	3	4	5	6
분산된 촉매 농도 (ppm Mo)	0	0	30	30	50	50

반응기 온도 (°F/°C)	789(421)	801 (427)	789 (421)	801 (427)	789 (421)	801 (427)
LHSV, 공급량/반응기 용적/hr	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
레시드 전환율, 1000°F+ 기준, %	60%	68%	58%	67%	56%	66%
1000°F+ 진공 잔사 생성물 절단의 특성						
브룩필드 점도, cp, 300°F에서	123	146	66	93	27	34
황 함량, wt%	1.47	1.69	1.28	1.48	1.05	1.12
C ₇ 아스팔텐 함량, wt%	12.9	15.8	10.5	13.2	10.0	12.3
잔류 탄소 함량, wt% (MCR에 의해)	27.3	31.8	23.5	28.0	23.2	26.3

- [0160] 실시예 1 및 2는 본 발명에 따른 이원 촉매 시스템을 사용하도록 업그레이드되기 전에 에블레이티드 베드 반응기를 모의하기 위해 불균일 촉매를 사용하였다. 실시예 3 내지 6은 실시예 1 및 2의 동일한 불균일 촉매 및 또한 분산된 몰리브덴 설파이드 촉매 입자로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하였다. 공급원료 중의 분산된 몰리브덴 설파이드 촉매 입자의 농도는 분산된 촉매에 의해 제공되는 몰리브덴 금속(Mo)의 중량에 의한 백만분율(ppm)의 농도로서 측정되었다. 실시예 1 및 2의 공급원료는 분산된 촉매(0 ppm Mo)를 포함하지 않았고, 실시예 3 및 4의 공급원료는 분산된 촉매를 30 ppm Mo의 농도로 포함하였고, 실시예 5 및 6의 공급원료는 분산된 촉매를 50 ppm Mo의 더 높은 농도로 포함하였다.
- [0161] 실시예 1 내지 6 각각에 대해, 파일럿 유닛 작동을 5일 동안 유지시켰다. 정상 상태 작동 데이터 및 생성물 시료를 각각의 실시예 시험의 마지막 3일 동안 수합하였다. 진공 잔사 생성물의 품질을 확인하기 위해, 분리기 양금 생성물의 시료를 시험의 정상-상태 부분 동안에 수합하고 ASTM D-1160 방법을 사용하여 실험실 증류시켜 진공 잔사 생성물 시료를 수득하였다. 실시예 1 내지 6에 대해, 진공 잔사 생성물은 1000°F(538°C)의 공칭 절단점을 기반으로 하였다.
- [0162] 실시예 1은, Ural VR을 789°F(421°C)의 온도 및 0.24 hr⁻¹의 공간 속도에서 수소첨가처리하여 60%의 레시드 전환율(1000°F+를 기반으로 함, %)을 초래한 기준선 시험이었다. 실시예 2에서, 온도가 801°F(427°C)였으며, 68%의 레시드 전환율을 초래하였다. 실시예 3 및 4를, 이제 본 발명의 이원 촉매 시스템을 사용하고 분산된 촉매 농도가 30 ppm Mo인 점을 제외하고는, 각각 실시예 1 및 2와 동일한 매개변수에서 작동시켰다. 마찬가지로, 실시예 5 및 6은 50 ppm Mo의 더 높은 분산된 촉매 농도를 제외하고는, 매개변수들의 동일한 조합을 이용하였다.
- [0163] 실시예 3 내지 6의 이원 촉매 시스템은 실시예 1 및 2의 기준선 시험과 비교하여 진공 잔사 생성물 품질의 유의한 개선을 초래하였다. 이는 도 6에 그래프로 예시되어 있으며, 실시예 1 내지 6의 진공 잔사 생성물의 브룩필드 점도(300°F에서 측정됨)의 차트를 보여준다. 비교를 돕기 위해, 결과를 레시드 전환율의 함수로서 플롯화하여, 동일한 전환율에서 결과를 비교할 수 있게 한다. 실시예 1 내지 6에서 시험된 레시드 전환율의 전범위에 걸쳐, 이원 촉매 시스템이 사용되는 경우 생성물 점도에서 유의한 개선(감소)이 존재한다.
- [0164] 도 7은 진공 잔사 생성물의 황 함량에 대한 결과를 보여준다. 마찬가지로, 황 함량은 이원 촉매 시스템의 사용에 의해 유의하게 감소된다.
- [0165] 진공 잔사 생성물의 아스팔텐 함량 또한, 도 8에 나타난 바와 같이 이원 촉매 시스템의 사용에 의해 감소된다. 아스팔텐 함량은 C₇ 아스팔텐을 기반으로 정의되며, 이는 헵탄 불용물 함량과 톨루엔 불용물 함량 사이의 차이로서 계산된다. 여기서, 반응은, 대부분의 개선이 30 ppm 분산된 촉매의 사용을 통해 달성된다는 점에서 점도 및 황 함량으로부터 다소 상이하다.
- [0166] 잔류 마이크로탄소(MCR) 방법에 의해 측정되는 잔류 탄소 함량에 대해 유사한 거동이 관찰된다. 이들 결과는 도 9에 나타나 있고, 30 ppm 분산된 촉매의 사용 시 유의한 감소를 보여준다.
- [0167] 실시예 7 내지 13
- [0168] 실시예 7 내지 13을, 증류 공급원료가 주로 Arab Medium 진공 잔사물(Arab Medium VR)을 기반으로 하는 정제 공급 혼합물이며 1000°F(538°C)의 공칭 절단점을 갖는 점을 제외하고는, 실시예 1 내지 6과 동일한 장비 및 방법을 이용하여 수행하였다. 컨디셔닝된 증류 공급원료의 제조 방법은 실시예 1 내지 6에 기재된 바와 동일하였다.
- [0169] 컨디셔닝된 공급원료를 도 5의 파일럿 플랜트 시스템 내로 공급하였으며, 이를 특정 매개변수를 사용하여 작동시켰다. 실시예 7 내지 13 각각에 사용된 매개변수 및 상응하는 진공 잔사 생성물 품질 결과는 표 4에 제시되어

있다.

표 4

진행 매개변수	실시에						
	7	8	9	10	11	12	13
분산된 촉매 농도 (ppm Mo)	0	0	30	30	50	50	50
반응기 온도 (°F/°C)	815(435)	803(428)	815(435)	803(428)	815(435)	814(434)	802(428)
LHSV, 공급량/반응기 용적/hr	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24
레시드 전환율, 1000°F+ 기준, %	81%	73%	80%	71%	79%	81%	72%
1000°F+ 진공 잔사 생성물 절단의 특성							
API 비중 (°)	-4.1	-0.2	-1.4	0.7	-1.6	-2.7	0.6
브룩필드 점도, cp, 300°F에서	572	297	199	177	203	201	127
황 함량, wt%	3.13	3.25	2.52	2.87	2.46	2.35	2.47

[0171] 실시예 7 및 8은 본 발명에 따른 이원 촉매 시스템을 사용하도록 업그레이드되기 전에 에블레이티드 베드 반응기를 모의하기 위해 불균일 촉매를 사용하였다. 실시예 9 내지 13은 실시예 7 및 8의 동일한 불균일 촉매 및 또한 분산된 폴리브텐 설피이드 촉매 입자로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하였다. 공급원료 중의 분산된 폴리브텐 설피이드 촉매 입자의 농도는 분산된 촉매에 의해 제공되는 폴리브텐 금속(Mo)의 중량에 의한 백만분율(ppm)의 농도로서 측정되었다. 실시예 7 및 8의 공급원료는 분산된 촉매(0 ppm Mo)를 포함하지 않았고, 실시예 9 및 10의 공급원료는 분산된 촉매를 30 ppm Mo의 농도로 포함하였고, 실시예 11 내지 13의 공급원료는 분산된 촉매를 50 ppm Mo의 더 높은 농도로 포함하였다.

[0172] 실시예 1 내지 6과 유사하게, 실시예 7 내지 13의 파일럿 유닛 작동을 5일 동안 유지시켰으며, 이때 정상 상태 작동 데이터 및 생성물 시료를 각각의 실시예 시험의 마지막 3일 동안 수합하였다. 진공 잔사 생성물의 품질을 확인하기 위해, 분리기 양극 생성물의 시료를 시험의 정상-상태 부분 동안에 수합하고 ASTM D-1160 방법을 사용하여 실험실 증류시켜 진공 잔사 생성물 시료를 수득하였다. 실시예 7 내지 13에 대해, 진공 잔사 생성물은 1000°F(538°C)의 공칭 절단점을 기반으로 하였다.

[0173] 실시예 7 및 8은, Arab Medium VR을 기반으로 한 공급원료를 각각 815°F(435°C) 및 803°F(428°C)의 온도 및 약 0.25 hr⁻¹의 공간 속도에서 수소첨가처리하여 각각 81% 및 73%의 레시드 전환율(1000°F+를 기반으로 함, %)을 초래한 기준선 시험이었다. 실시예 9 및 10을, 본 발명의 이원 촉매 시스템을 사용하고 분산된 촉매 농도가 30 ppm Mo인 점을 제외하고는, 각각 실시예 7 및 8과 동일한 온도 및 공간 속도 및 유사한 레시드 전환율에서 작동시켰다. 50 ppm Mo의 더 높은 분산된 촉매 농도를 제외하고는, 실시예 11 및 12는 실시예 7과 동일한 매개변수를 사용하였고, 실시예 13은 실시예 8과 유사하였다.

[0174] 실시예 9 내지 13의 이원 촉매 시스템은 Arab Medium-based 공급원료에 대한 실시예 7 및 8의 기준선 시험과 비교하여 진공 잔사 생성물 품질의 유의한 개선을 초래하였다. 이는 도 10에 그래프로 예시되어 있으며, 1000°F+ 진공 잔사 생성물 절단의 ° API 비중을 보여준다. 레시드 전환율 범위의 하한(low end)에서 API 비중 결과들 사이에서 상대적으로 작은 차이가 존재하긴 하지만, 이원 촉매 시스템이 사용되는 경우(실시예 9, 11 및 12) 높은 레시드 전환율에서 진공 잔사 생성물에 대해 API 비중의 유의한 증가(즉, 밀도 또는 비중 감소)가 존재한다.

[0175] 도 11은 실시예 7 내지 13에 대한 진공 잔사물 절단의 황 함량에 대한 결과를 보여준다. 황 함량은 이원 촉매 시스템의 사용을 통해 감소되었으며, 이때 감소는 시험된 레시드 전환율의 전범위에 걸쳐 달성된다.

[0176] 도 12는 진공 잔사 생성물 절단의 브룩필드 점도(300°F에서 측정됨)에 대한 결과를 보여준다. 이원 촉매 시스템의 사용을 통해 유의한 점도 감소가 존재하였으며, 이때 향상은 더 높은 레시드 전환율에서 특히 주목할 만하다. 이러한 경우, 유의한 향상은 30 ppm 분산된 촉매에서 달성되었다.

[0177] 실시예 14 내지 19

[0178] 실시예 14 내지 19를, 중유 공급원료가 Athabasca 진공 잔사물(Athabasca VR)이며 975°F(524°C)의 공칭 절단점을 갖는 점을 제외하고는, 실시예 1 내지 6과 동일한 장비 및 방법을 이용하여 수행하였다. 컨디셔닝된 중유 공급원료의 제조 방법은 실시예 1 내지 6에 기재된 바와 동일하였다.

[0179] 컨디셔닝된 공급원료를 도 5의 과일릿 플랜트 시스템 내로 공급하였으며, 이를 특정 매개변수를 사용하여 작동시켰다. 실시예 14 내지 19 각각에 사용된 매개변수 및 상응하는 진공 잔사 생성물 품질 결과는 표 5에 제시되어 있다.

표 5

진행 매개변수	실시예					
	14	15	16	17	18	19
분산된 촉매 농도 (ppm Mo)	0	0	0	50	50	50
반응기 온도 (°F/°C)	798(426)	814 (434)	824 (440)	799 (426)	814 (434)	824 (440)
LHSV, 공급량/반응기 용적/hr	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
레시드 전환율, 1000°F+ 기준, %	72%	80%	87%	74%	81%	86%
1000°F+ 진공 잔사 생성물 커트의 특성						
API 비중 (°)	6.5	-2.8	-7.2	6.6	3.4	0.1
황 함량, wt%	1.68	2.07	2.51	1.60	1.62	1.81
브룩필드 점도, cp, 300°F에서	n/a	n/a	3020	250	693	910
헵탄 불용물s 함량, wt%	n/a	n/a	29.5	8.1	12.0	16.2
잔류 탄소 함량, wt% (MCR에 의해)	n/a	n/a	42.7	22.1	24.2	32.2

[0181] 실시예 14 내지 16은 본 발명에 따른 이원 촉매 시스템을 사용하도록 업그레이드되기 전에 에블레이티드 베드 반응기를 모의하기 위해 불균일 촉매를 사용하였다. 실시예 17 내지 19는 실시예 14 내지 16의 동일한 불균일 촉매 및 분산된 폴리브텐 설과이드 촉매 입자로 구성된 이원 촉매 시스템을 사용하였다. 공급원료 중의 분산된 폴리브텐 설과이드 촉매 입자의 농도는 분산된 촉매에 의해 제공되는 폴리브텐 금속(Mo)의 중량에 의한 백만분율(ppm)의 농도로서 측정되었다. 실시예 14 내지 16의 공급원료는 분산된 촉매(0 ppm Mo)를 포함하지 않았고, 실시예 17 내지 19의 공급원료는 분산된 촉매를 50 ppm Mo의 더 높은 농도로 포함하였다.

[0182] 실시예 14 및 17을 6일 동안 작동시켰으며, 이때 정상 상태 작동 데이터 및 생성물 시료를 각각의 실시예 시험의 마지막 3일 동안 수합하였다. 나머지 시험을 더 짧은 기간 동안 작동시켰다. 실시예 15 및 18을 약 3일 동안 작동시켰으며, 이때 작동 데이터 및 시료를 마지막 2일 동안 수합하였다. 실시예 17 및 19를 약 2일 동안만 작동시켰으며, 이때 데이터 및 시료를 마지막 날에만 수합하였다.

[0183] 이전의 실시예에서와 같이, 각각의 시험의 진공 잔사 생성물의 품질을, 분리기 앙금 생성물의 시료를 시험의 정상-상태 부분 동안에 수합하고 ASTM D-1160 방법을 사용하여 실험실 증류시켜 진공 잔사 생성물 시료를 수득함으로써 확인하였다. 실시예 14 내지 19에 대해, 진공 잔사 생성물은 975°F(524°C)의 공칭 절단점을 기반으로 하였다.

[0184] 실시예 14 내지 16은, Athabasca VR을 기반으로 한 공급원료를 각각 798°F(425.5°C), 814°F(434°C) 및 824°F(440°C)의 온도 및 0.28 hr⁻¹의 공간 속도에서 수소첨가처리하여 각각 72%, 80% 및 87%의 레시드 전환율(975°F+를 기반으로 함, %)을 초래한 기준선 시험이었다. 실시예 17 내지 19를, 본 발명의 이원 촉매 시스템을 사용하고 분산된 촉매 농도가 500 ppm Mo인 점을 제외하고는, 각각 실시예 14 내지 16과 동일한 온도 및 공간 속도 및 유사한 레시드 전환율에서 작동시켰다.

[0185] 실시예 17 내지 19의 이원 촉매 시스템은 Athabasca VR 공급원료에 대한 실시예 14 내지 16의 기준선 시험과 비교하여 진공 잔사 생성물 품질의 유의한 개선을 초래하였다.

[0186] 도 13은 975°F+ 진공 잔사 생성물 절단의 API 비중에 대한 결과를 보여준다. 생성물 비중은 이원 촉매 시스템의 사용을 통해 유의하게 증가되며(즉, 생성물 밀도 또는 비중이 감소됨), 이때 더 높은 레시드 전환율에서 더 크게 개선된다.

[0187] 유사하게는, 도 14는 진공 잔사 생성물의 황 함량에 대한 결과를 보여준다. 마찬가지로, 이원 촉매 시스템의 사용을 통해 유의한 개선이 존재하며(즉, 황 함량의 감소), 이때, 레시드 전환율을 증가함에 따라 개선의 규모가 증가한다.

[0188] 도 15는 266°F(130°C)에서 측정된 진공 잔사물 절단의 브룩필드 점도에 대한 결과를 보여준다. 점도 데이터는 실시예 14 및 15에 대해서는 이용 가능하지 않으며, 따라서 실시예 16 내지 19만 도 15에 나타나 있다. 데이터

는 이원 촉매 시스템의 사용을 통한 생성물 점도의 주요 개선을 보여준다.

[0189] 도 16은 진공 잔사물 절단의 헵탄 불용물(HI) 함량에 대한 결과를 보여준다. 헵탄 불용물 함량은 C₇ 아스팔텐 함량과 유사하다. 점도 데이터와 마찬가지로, HI 결과는 실시예 14 및 15에 대해서는 이용 가능하지 않다. 실시예 16 내지 19의 결과는 이원 촉매 시스템의 사용을 통한 HI 함량의 유의한 감소를 보여준다.

[0190] 도 17은 잔류 마이크로탄소(MCR) 방법에 의해 측정된, 진공 잔사물 절단의 잔류 탄소 함량에 대한 결과를 보여준다. 마찬가지로, 실시예 14 및 15에 대한 데이터는 이용 가능하지 않지만, 실시예 16 내지 19의 결과는 이원 촉매 시스템의 사용을 통한 MCR 함량의 유의한 감소를 보여준다.

[0191] 실시예 20 내지 21

[0192] 실시예 20 및 21은, 전형적인 진공 잔사물을 연료유 사양에 맞추는 데 필요한 커터 스톱의 양 및 황 함량에 대하여 진공 잔사물의 품질을 개선하는 것과 연관된 이득의 추가의 비교 및 예시를 제공한다. 실시예 20은, Urals 진공 레시드(VR) 공급원료로부터 진공 탑 양금(VTB) 생성물을 생성하기 위해 불균일 촉매를 사용하여 종래의 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 작동시킬 때의 실제 결과를 기반으로 한다. 실시예 21은 Urals VR 공급원료로부터 개선된 품질의 진공 탑 양금(VTB) 생성물을 생성하기 위해 불균일 촉매 및 분산된 금속 설피드 촉매 입자를 포함하는 이원 촉매 시스템을 사용하여 업그레이드된 에블레이티드 베드 수소첨가처리 시스템을 작동시킬 때의 실제 결과를 기반으로 한다. 비교 결과는 표 6에 나타나 있다.

표 6

조건 및 결과	실시예	
	20	21
공급원료 유형	Urals	Urals
레시드 전환율, %	58	66
VTB, t/h	105	85
VTB 황, wt%	1.65	1.10
커터 스톱 황, wt%	0.1	0.1
1% 황 연료유에 필요한 커터 스톱, t/h	75	9

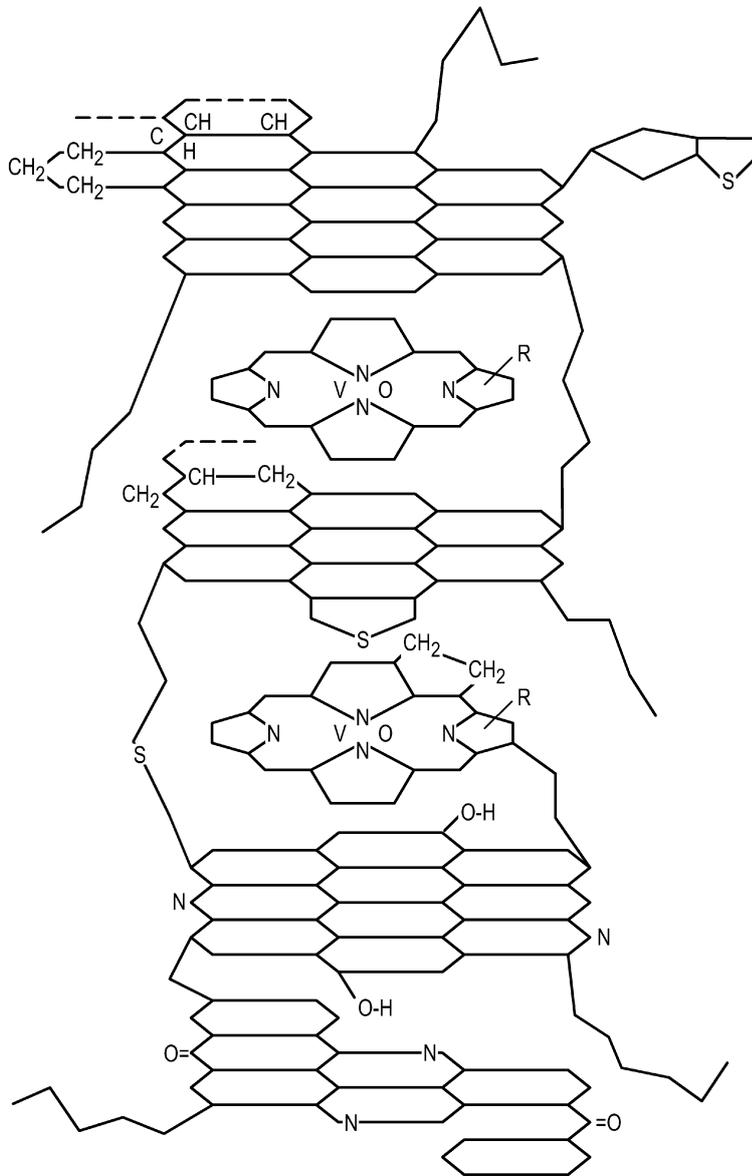
[0194] 실시예 20 및 21로부터, 본 발명의 이원 촉매 시스템을 사용하여, VTB를 규범적인 연료유 황 표준에 일치시키는 데 필요한 커터 스톱의 양을 감소시킬 수 있음을 알 수 있다. 이러한 경우, 커터 스톱의 감소는 88%이었다. 커터 스톱이 정의에 의해 더 높은 품질 분획이기 때문에, 이들 커터 스톱은 VTB보다 더 큰 소매 가치를 가진다. 연료류를 사양에 맞추는 데 필요한 커터 스톱의 양을 감소시키는 것은, 실질적인 비용 절감을 나타낼 수 있다. 이는 또한, 커터 스톱이 전반적인 수소첨가처리 시스템의 효율적인 작동에 필요한 전반적인 공정에 가해지는 부담을 감소시킨다.

[0195] 실시예 20 및 21은 2개의 실시예들 사이에서 증가된 레시드 전환율의 유의성/이득을 강조하고 있다. 실시예 21이 더 높은 레시드 전환율 및 더 높은 품질의 양금 생성물을 둘 다 갖기 때문에, 필요한 커터 스톱의 양에 이중적인 이득이 존재한다. 커터 스톱의 감소의 일부는 VTB 생성물 양의 전반적인 감소(더 높은 레시드 전환율로 인해)로 인한 것이고, 일부는 생성되는 VTB의 더 높은 품질로 인한 것이다. 두 경우 모두에서, VTB 생성물의 회식에 필요한 커터 스톱의 양이 감소된다.

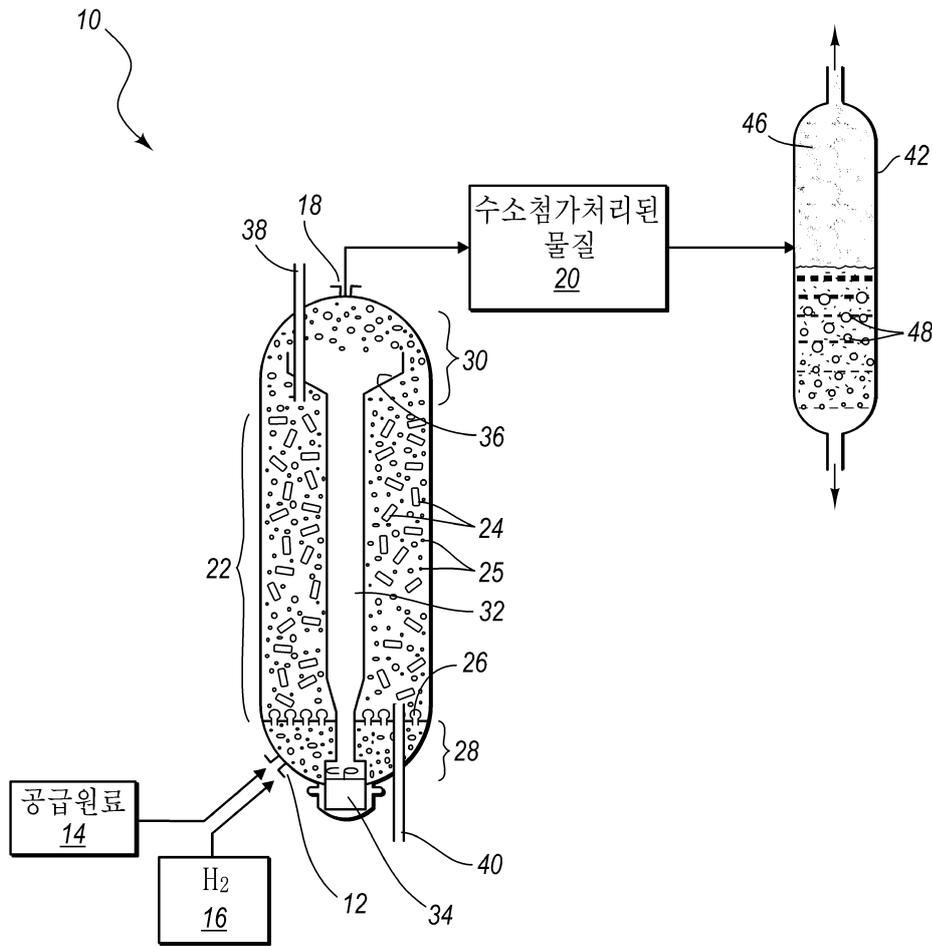
[0196] 본 발명은 그의 사상 또는 본질적인 특성을 벗어나지 않으면서, 다른 특정 형태로 구체화될 수 있다. 본 기술된 실시형태들은 모든 면에서 단지 예시적인 것으로서 제한적이지 않는 것으로 간주된다. 그러므로, 본 발명의 범주는 상기 설명에 의한 것보다는 첨부된 청구범위에 의해 표시된다. 청구범위와 균등한 의미 및 범위 내에 있는 모든 변경은 그 범위 내에 포함되어야 한다.

도면

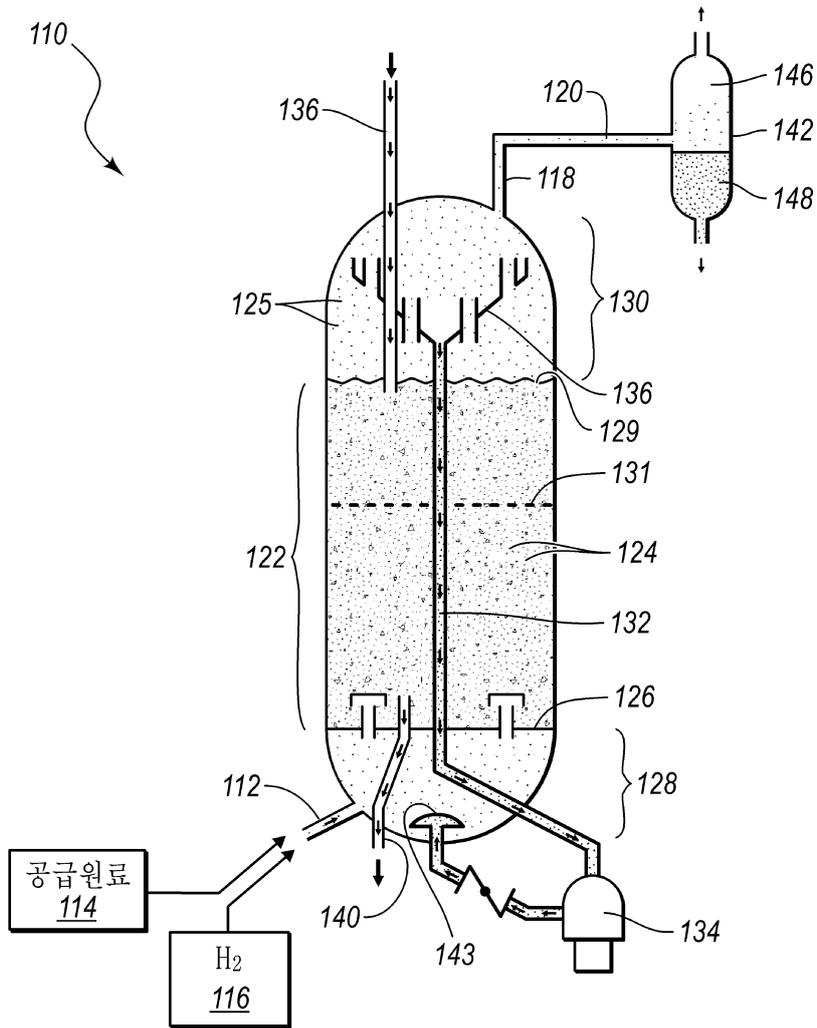
도면1



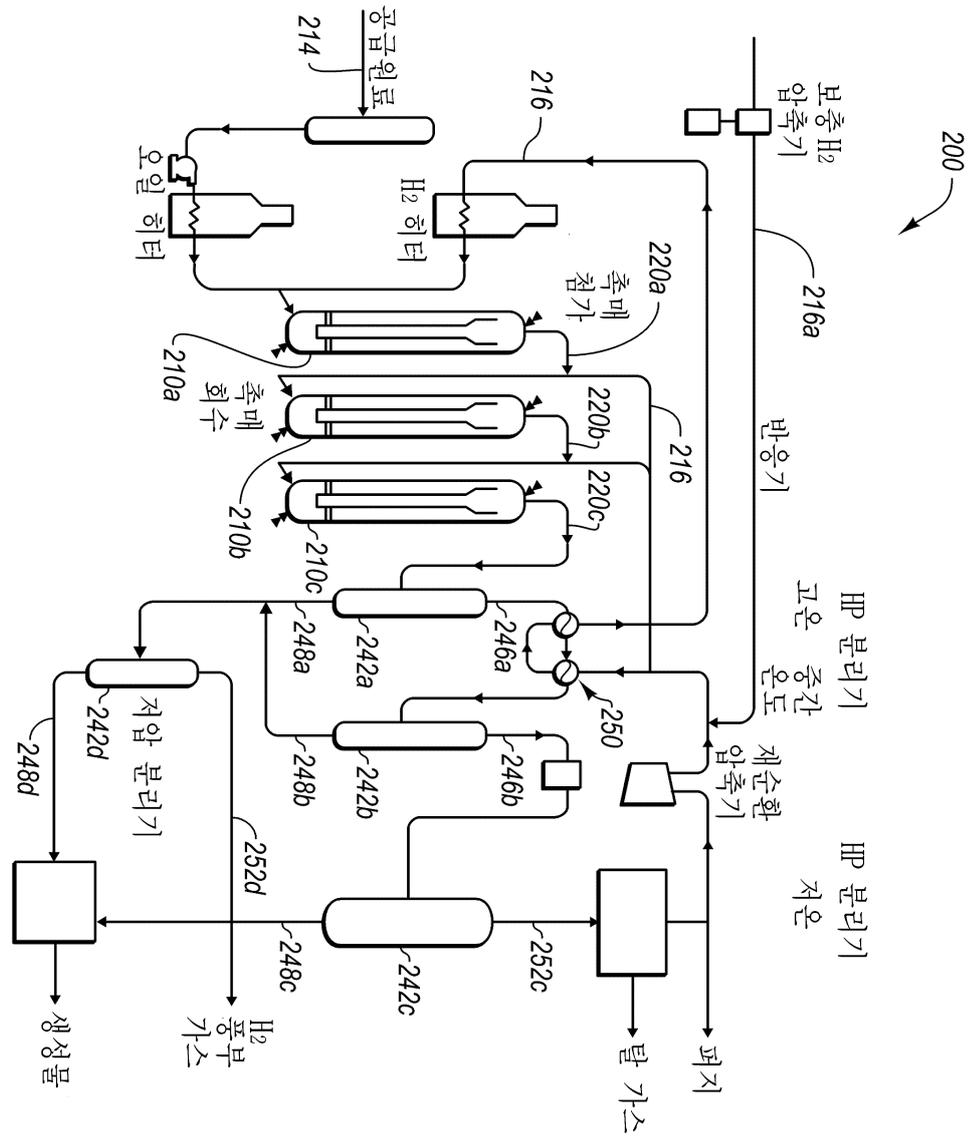
도면2a



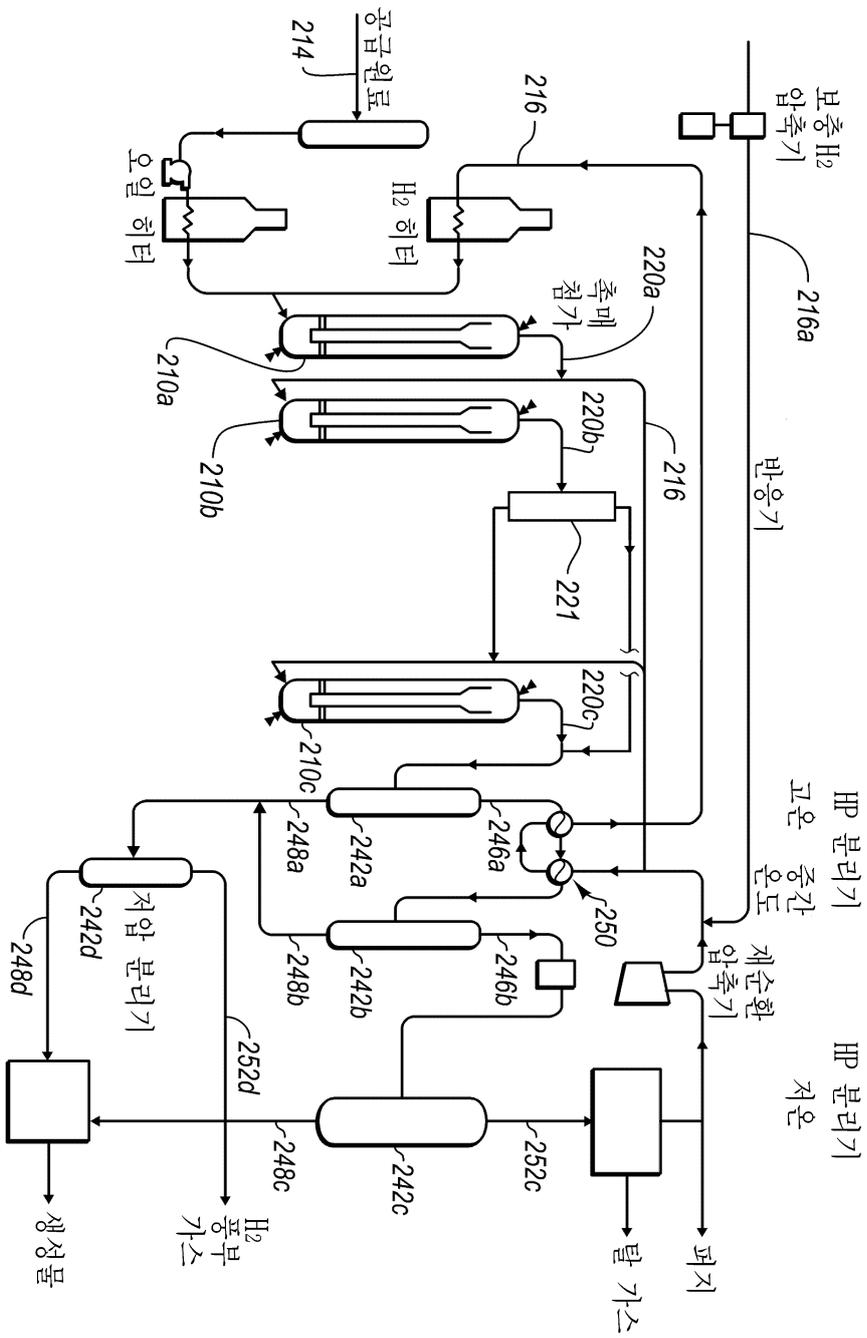
도면2b



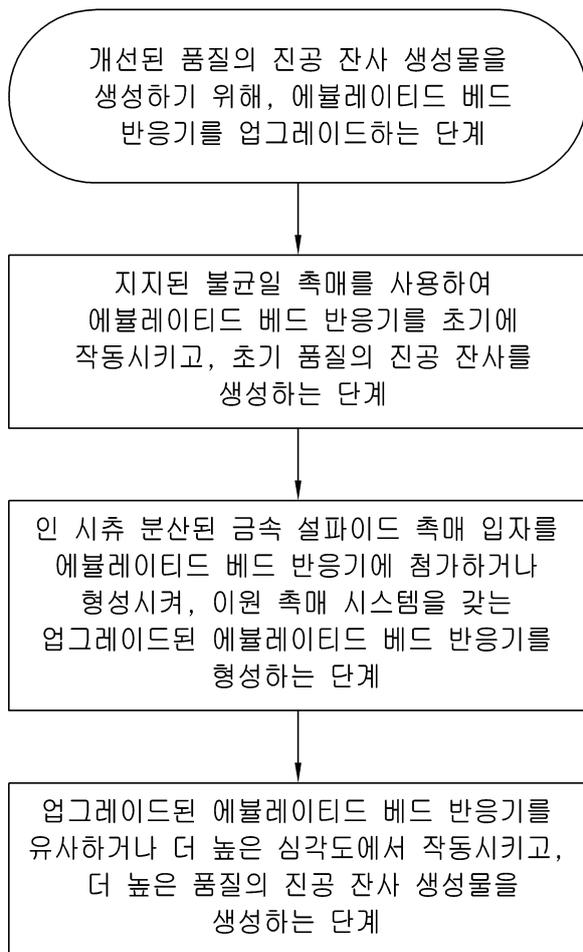
도면2c



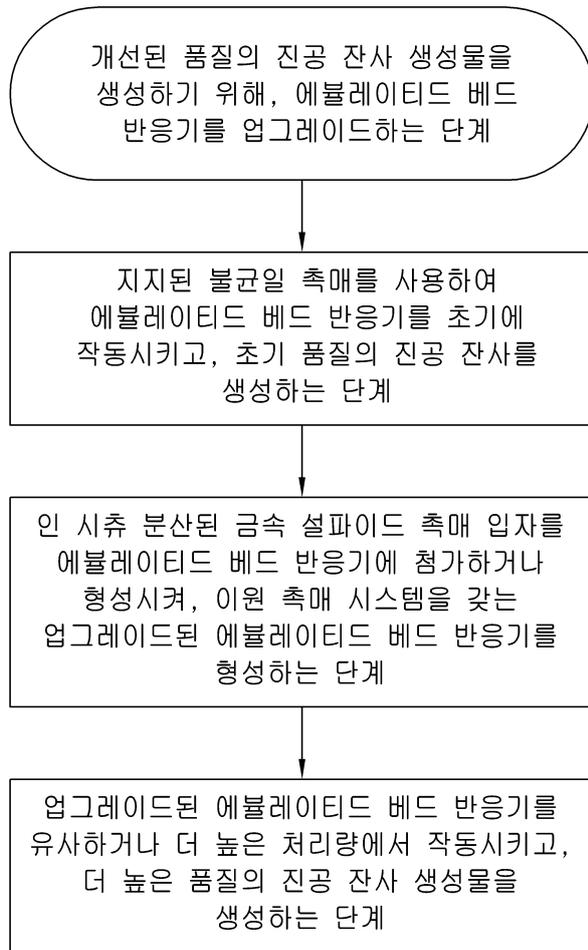
도면2d



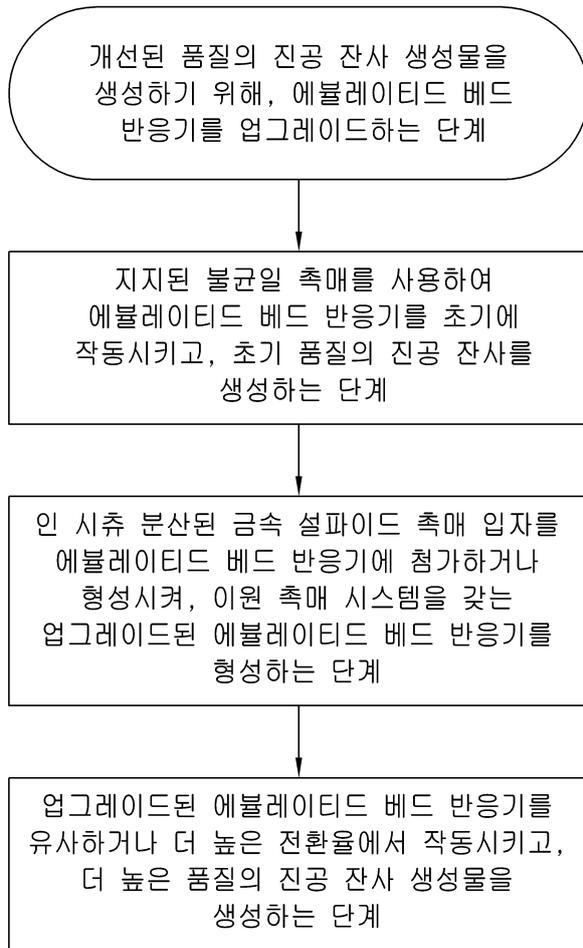
도면3a



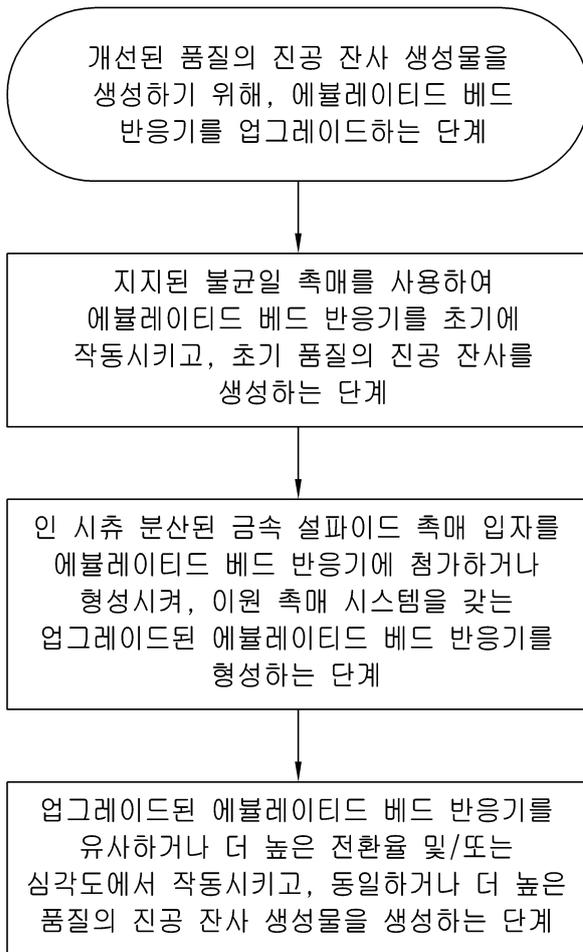
도면3b



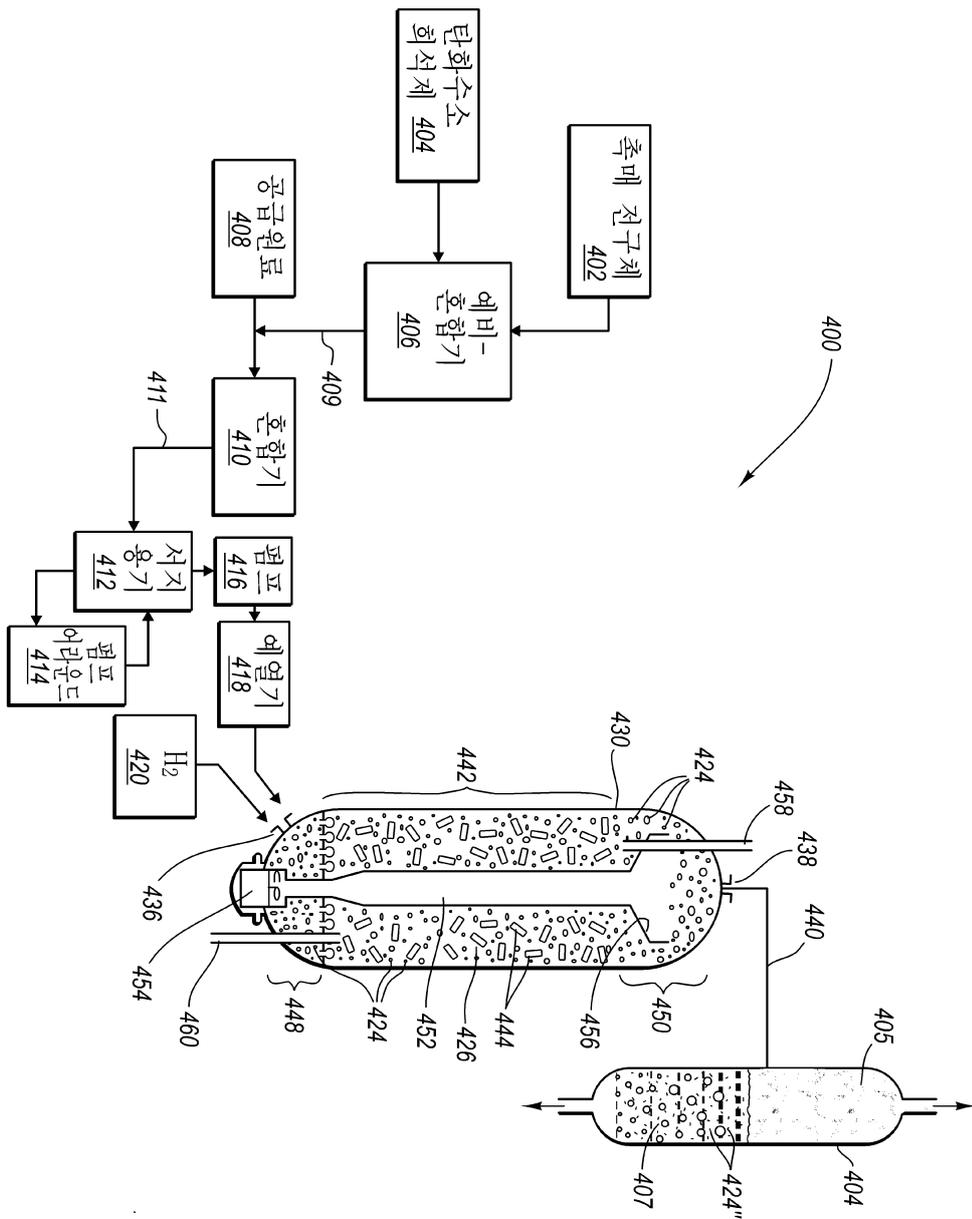
도면3c



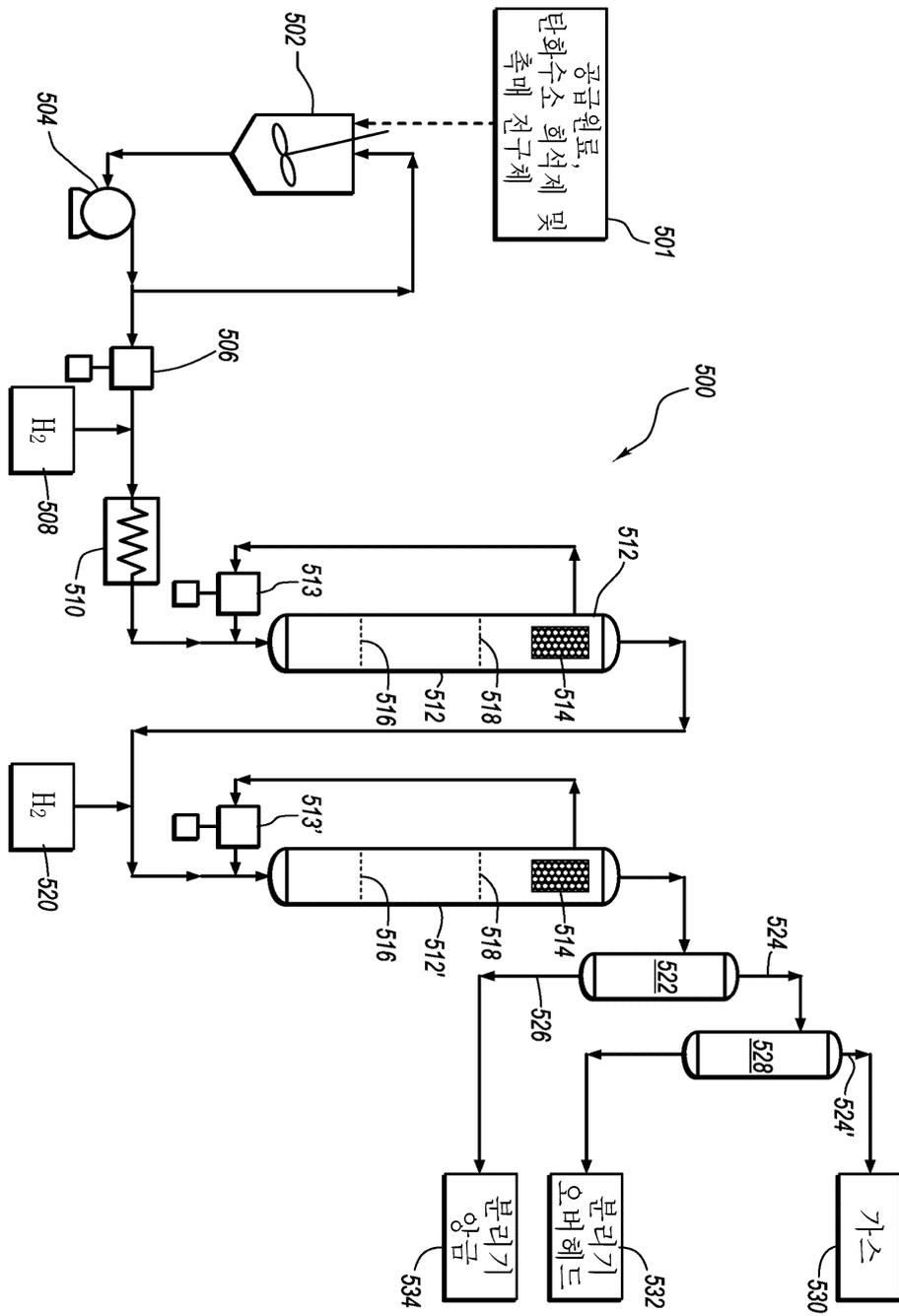
도면3d



도면4

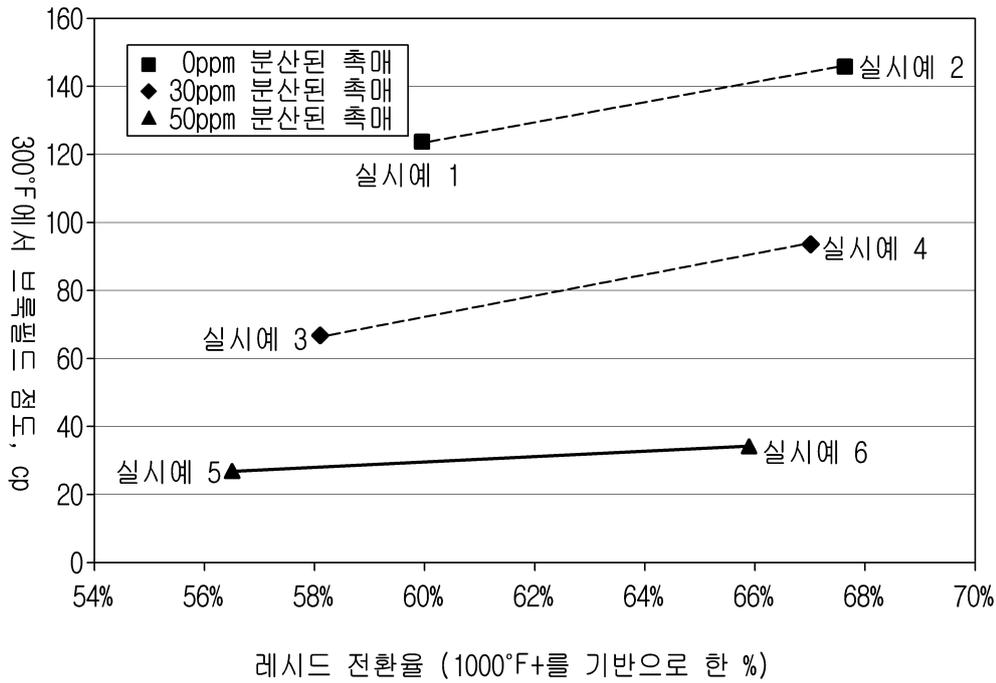


도면5



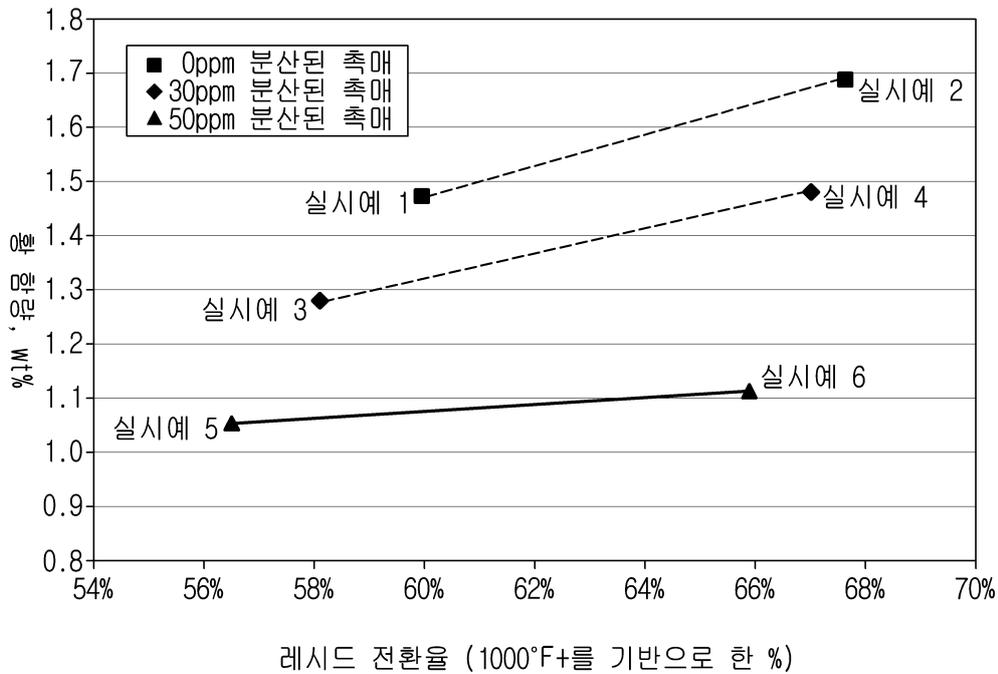
도면6

1000°F 레시드 절단의 브룩필드 점도 vs. 레시드 전환율
Urals VR, 실시예 1 내지 6

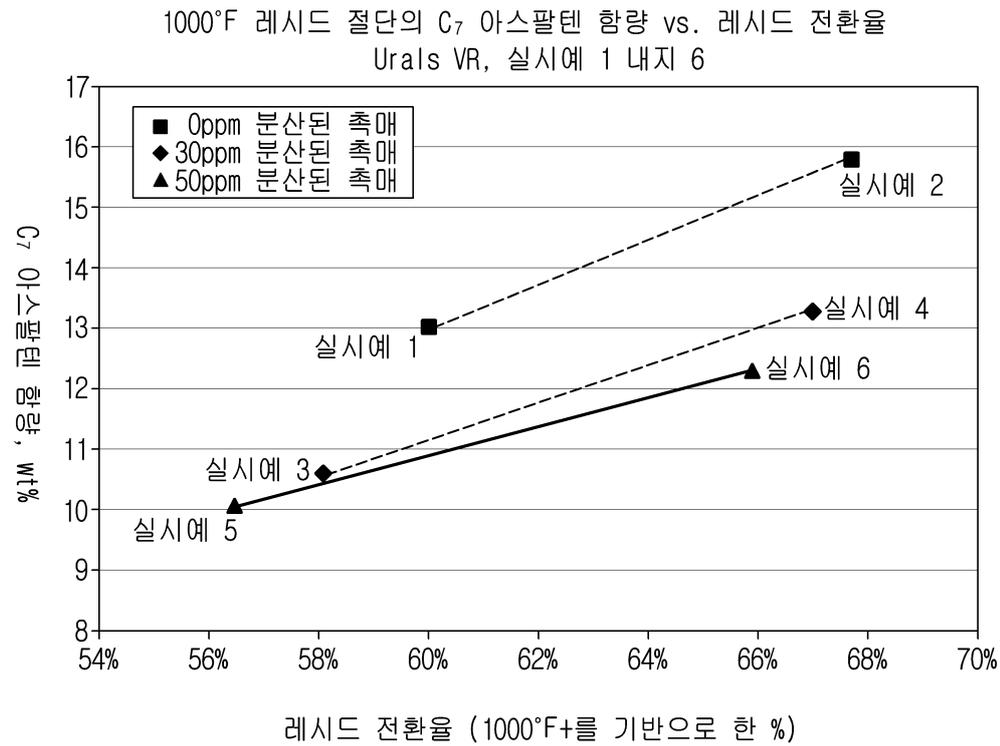


도면7

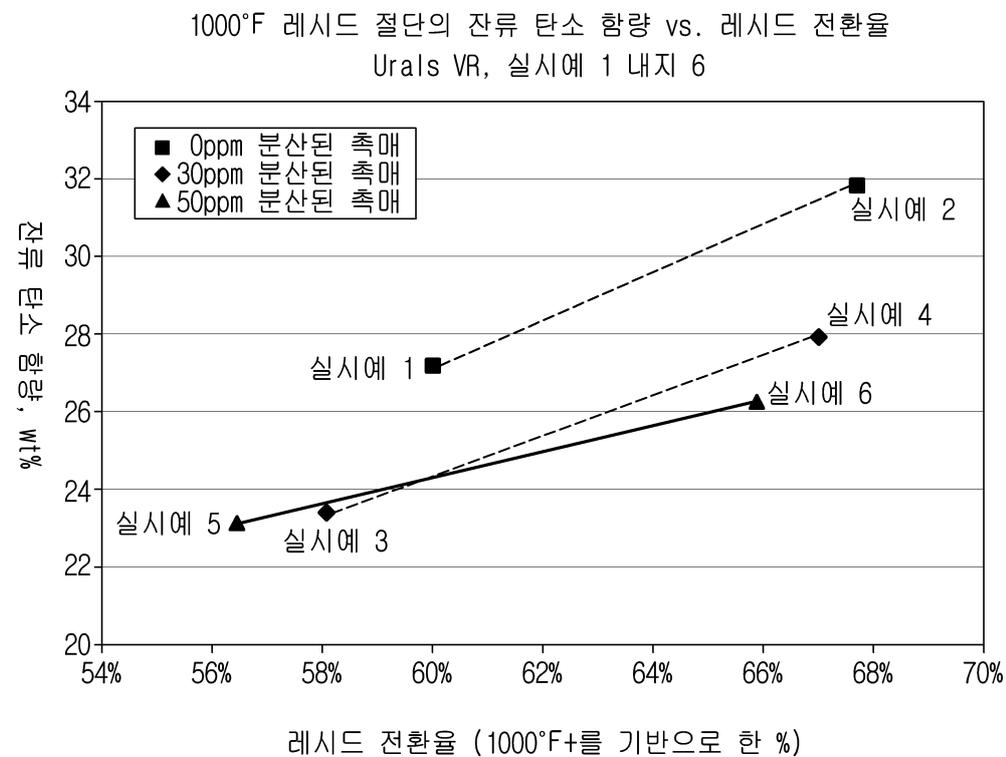
1000°F 레시드 절단의 황 함량 vs. 레시드 전환율
Urals VR, 실시예 1 내지 6



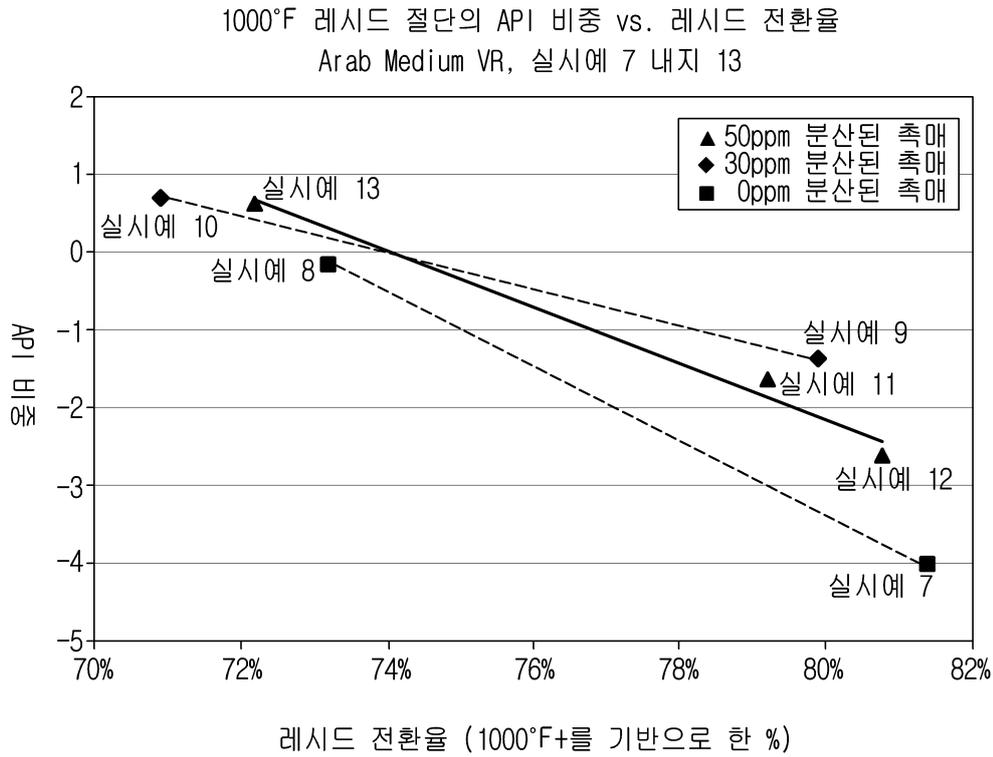
도면8



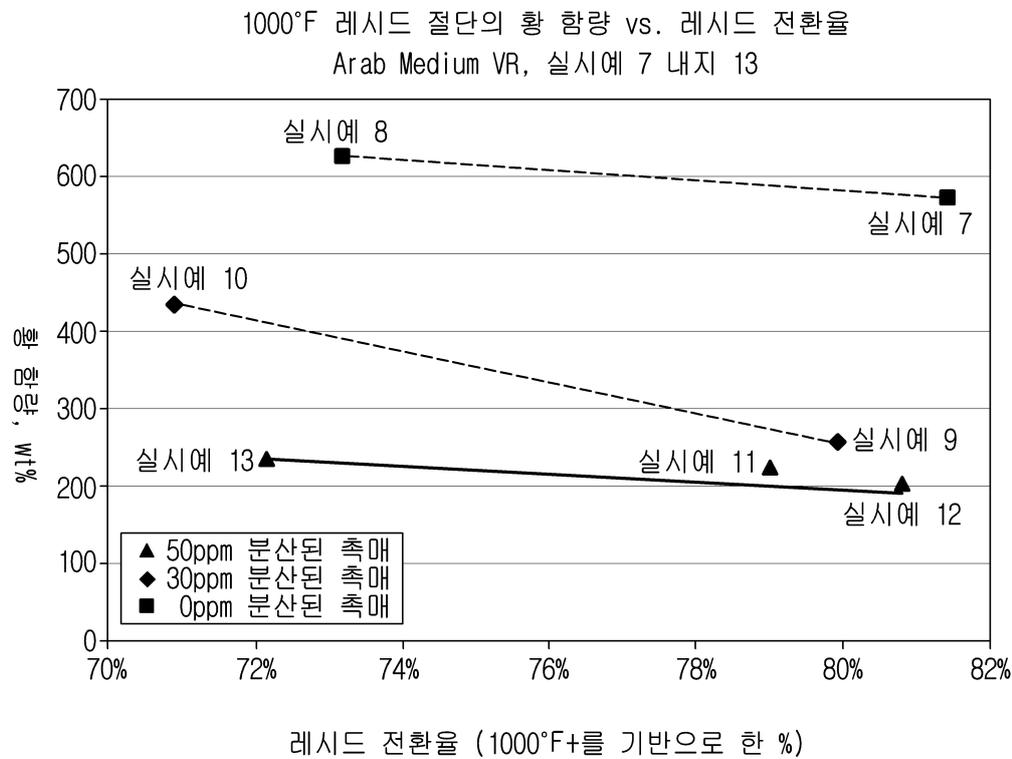
도면9



도면10

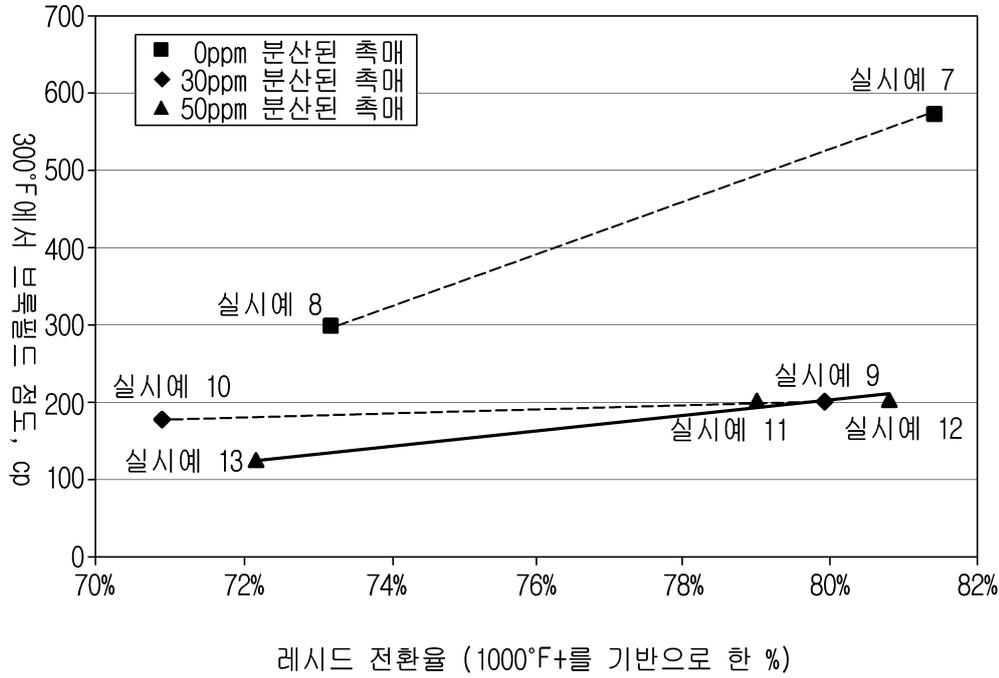


도면11



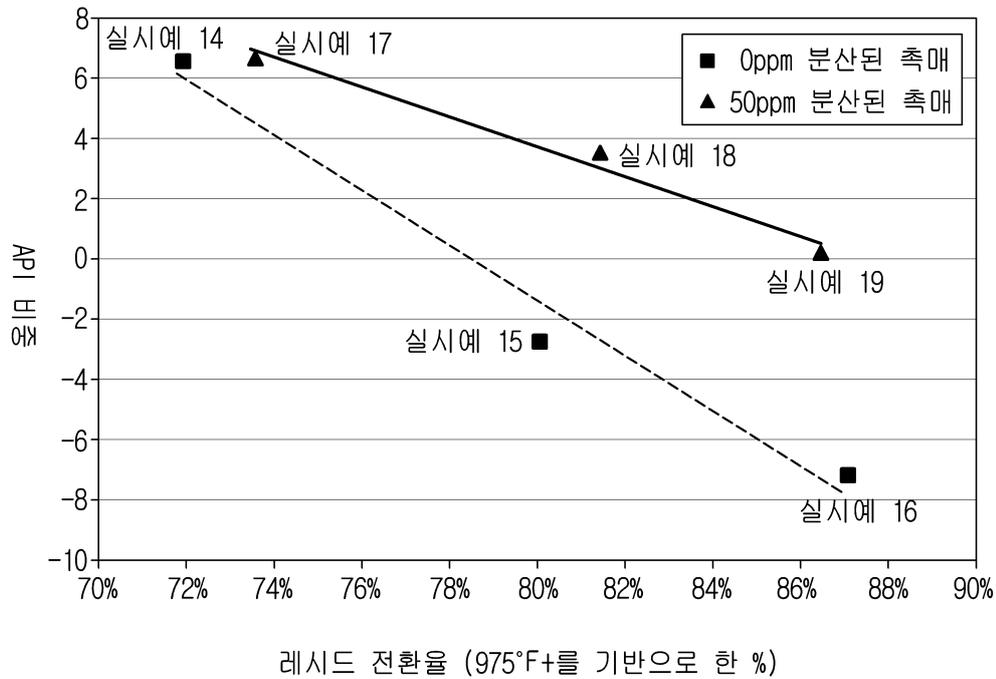
도면12

1000°F 레시드 절단의 브룩필드 점도 vs. 레시드 전환율
Arab Medium VR, 실시예 7 내지 13



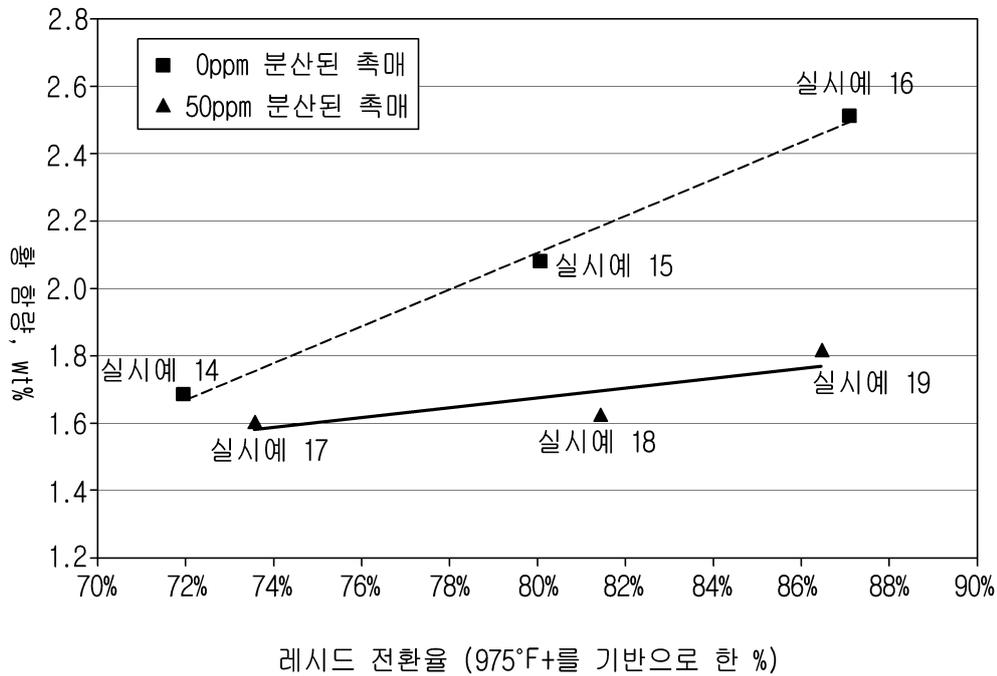
도면13

975°F 레시드 절단의 API 비중 vs. 레시드 전환율
Athabasca VR, 실시예 16 내지 19



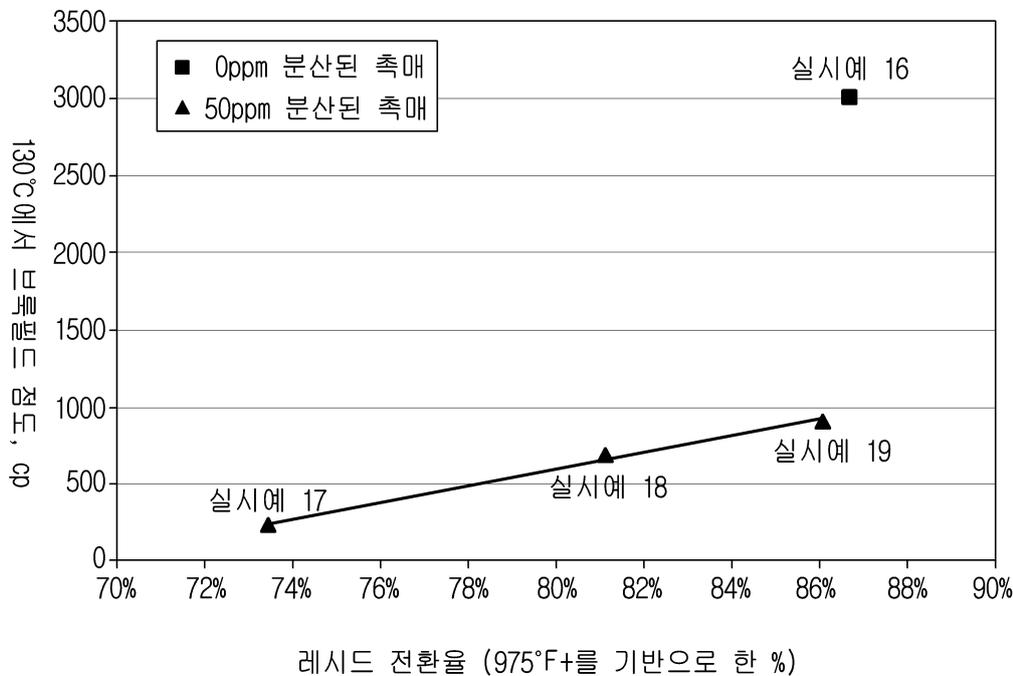
도면14

975°F 레시드 절단의 황 함량 vs. 레시드 전환율
Athabasca VR, 실시예 16 내지 19



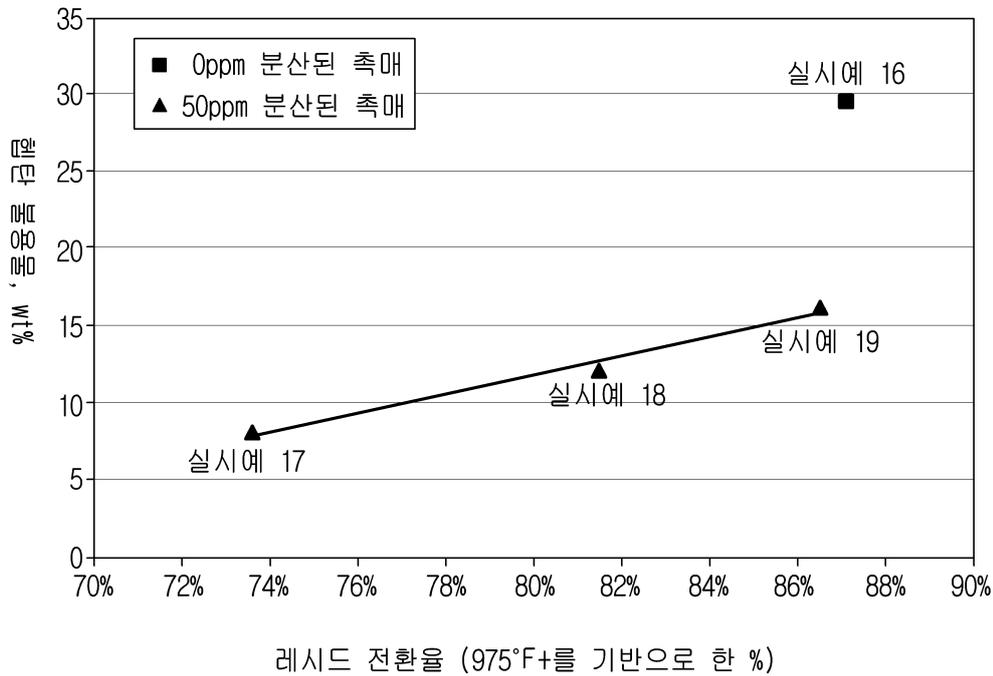
도면15

975°F 레시드 절단의 브룩필드 점도 vs. 레시드 전환율
Athabasca VR, 실시예 16 내지 19



도면16

975°F 레시드 절단의 헵탄 불용물 함량 vs. 레시드 전환율
Athabasca VR, 실시예 16 내지 19



도면17

975°F 레시드 절단의 잔류 탄소(MCR) 함량 vs. 레시드 전환율
Athabasca VR, 실시예 16 내지 19

