



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0045320
(43) 공개일자 2014년04월16일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 65/00 (2006.01) C10G 65/04 (2006.01)
B01J 8/04 (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2013-7021170
- (22) 출원일자(국제) 2011년12월20일
심사청구일자 없음
- (85) 번역문제출일자 2013년08월09일
- (86) 국제출원번호 PCT/FR2011/000667
- (87) 국제공개번호 WO 2012/095565
국제공개일자 2012년07월19일
- (30) 우선권주장
11/00.075 2011년01월10일 프랑스(FR)

- (71) 출원인
아이에프피 에너지스 누벨
프랑스 루이-말메중 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4
- (72) 발명자
바제-바쉬 프레데리끄
프랑스 69540 이리니 슈맹 데 레 0021
디네 마띠유
프랑스 에프-69007 리옹 루 데 트루아 피에르 19
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인코리아나

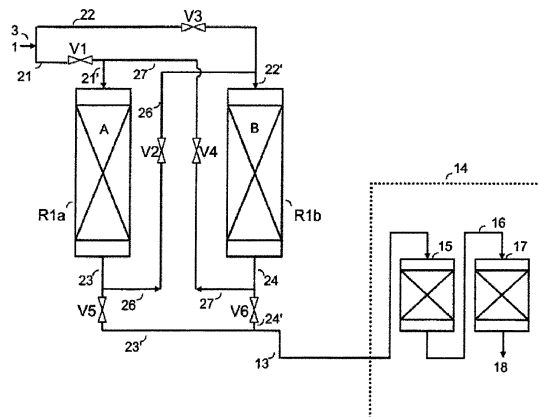
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 **점진적으로 치환하는 단계를 적어도 하나 포함하는, 치환가능한 반응기를 사용한 중질 탄화수소 원료의 수소화처리 방법**

(57) 요약

본 발명은, 원료와 접촉하는 제 1 가드 영역으로 공급되고 있는 원료 스트림이 바람직하게 점진적으로 다음 하류 가드 영역을 향해 부분적으로 탈팅되는 적어도 하나의 단계를 포함하는, 치환가능한 고정 베드 가드 영역의 시스템을 사용해 탄화수소의 중질 분획물을 수소화처리하는 방법에 관한 것으로, 각각의 고정 베드 가드 영역은 적어도 하나의 촉매 베드를 포함한다.

대표도



(72) 발명자

베르스프레트 잔

프랑스 에프-69008 리옹 튀 생 네스포르 1비

마르살 니콜라

프랑스 에프-78150 르 세스나이 튀 포띠에 비 16

플랑 세실

프랑스 에프-78100 생 제르맹 앙 레 튀 드 라 르퍼
블리끄 14

특허청구의 범위

청구항 1

아스팔텐, 침강물 (sediments), 황 함유, 질소 함유 및 금속 불순물들을 함유한 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법으로서,

탄화수소 및 수소의 공급물은, 각각 적어도 하나의 촉매 베드들을 포함하는 적어도 2 개의 고정 베드 수소화처리 가드 구역들 (guard zones) 에서, 수소화처리 조건하에, 수소화처리 촉매에 걸쳐 통과되고, 상기 가드 구역들은 주기적으로 사용되도록 직렬로 배열되고, 상기 방법은:

- 상기 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 (clogging) 시간의 분획 (fraction) 동안 상기 공급물이 상기 모든 가드 구역들을 통과하는 단계 a),
- 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역의 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 상기 공급물의 일 부분은 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역을 계속 통과하고 상기 공급물의 다른 부분은 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 단계 a'),
- 비활성화 및/또는 막힌 가드 구역이 바이패스되고 상기 가드 구역이 포함하는 촉매가 재생 및/또는 새로운 촉매로 교체되고 다른 가드 구역(들)이 사용되는 단계 b),
- 상기 공급물이 상기 모든 가드 구역들을 통과하는 단계 c) 로서, 선행 단계 중 상기 촉매가 재생된 가드 구역은 다른 가드 구역들 전부의 하류에 있도록 재연결되고, 상기 단계는 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역의 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 분획 동안 지속되는, 상기 단계 c),
- 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역의 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 상기 공급물의 일 부분은 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역을 계속 통과하고 상기 공급물의 다른 부분은 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 단계 c') 로 정의된, 상기 단계 b), 상기 단계 c) 및 상기 단계 c') 를 연속 반복하는 것으로 이루어진, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 단계 a') 및 상기 단계 c') 동안, 하류의 상기 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 부분은 전체 공급물의 50% 를 초과하지 않는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

상기 단계 a') 및 상기 단계 c') 동안, 하류의 상기 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 부분은 점차적으로 (progressively) 증가하는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 점차적으로 증가하는 것은 연속적으로 또는 단계적으로 수행되는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 5

제 3 항 및 제 4 항에 있어서,

하류의 상기 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 부분의 증가는 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 % 로 0.02% ~ 4% 인, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 6

제 3 항 및 제 4 항에 있어서,

하류의 상기 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 부분의 증가는 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 % 로 0.02% ~ 1% 인, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 a) 및 상기 단계 c) 는 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역의 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 30% ~ 95% 사이의 기간 동안 수행되는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 a) 및 상기 단계 c) 는 상기 공급물과 접촉하는 상기 제 1 가드 구역의 상기 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 60% ~ 90% 사이의 기간 동안 수행되는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 a') 와 상기 단계 c') 의 초반에, 하류의 상기 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 다른 부분은, vol.% 로 표현했을 때, 전체 공급물의 0 ~ 50% 인, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 10

제 1 항 내지 제 9 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 단계 a') 와 상기 단계 c') 의 초반에, 하류의 상기 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 다른 부분은, vol.% 로 표현했을 때, 전체 공급물의 20% ~ 40% 인, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 11

제 1 항 내지 제 10 항 중 어느 한 항에 있어서,

수소화처리 정도는 온도를 상승시킴으로써 유지되는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 12

제 1 항 내지 제 11 항 중 어느 한 항에 있어서,

각각의 가드 구역의 입구에서, 상기 공급물은 단일 스테이지 또는 2 개의 연속 스테이지들로 구성된 여과 분배기 플레이트를 통과하고, 상기 여과 분배기 플레이트는 상기 촉매 베드(들)의 상류에 위치하는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

청구항 13

제 1 항 내지 제 12 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 방법은 고정 베드 또는 에블레이팅 (ebullating) 베드 수소화처리 프로세스에 선행하는 것을 특징으로 하는, 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 방법.

명세서

기술분야

본 발명은, 공급물과 접촉하는 제 1 가드 (guard) 구역으로 공급되는 공급물의 유동이 부분적으로 하류의 다음 가드 구역으로, 바람직하게 점차적으로 (progressively), 변위되는 적어도 하나의 단계를 포함하는, 전환가능한 고정 베드 가드 구역의 시스템을 사용해 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하는 프로세스에 관한 것으로, 각 고정 베드 가드 구역은 적어도 하나의 촉매 베드를 포함한다.

[0001]

배경 기술

- [0002] 탄화수소 공급물의 수소화처리는, 연료 및/또는 화학 제품으로서 업그레이드될 수 있는, 석유 유분 (cuts) 중 황의 양을 감소시키고 중질 분획물을 보다 경질의 분획물로 변환시킬 필요성이 증가함에 따라 정제 실시에서 더욱 중요해지고 있다. 사실상, 상업적 연료에 대해 각국에 도입된 표준 사양을 고려하면, 더 많은 중질 분획물, 헤테로원자 및 금속의 함유량과 더 적은 수소 함유량을 가지는 수입 원유가 가능한 한 업그레이드될 필요가 있다.
- [0003] 촉매 수소화처리는, 수소 대 탄소의 비 (H/C) 를 개선하고 그것을 거의 부분적으로 더욱 경질의 유분으로 변형시키면서, 수소 존재하에 탄화수소 공급물을 촉매와 접촉시킴으로써, 그것의 아스팔텐, 금속, 황 및 다른 불순물의 함유량을 상당히 감소시킬 수 있다. 따라서, 수소화처리 (HDT) 는 특히 H₂S 의 생성과 함께 공급물로부터 황을 제거하기 위한 반응을 의미하는 수소화탈황 (HDS) 반응, NH₃ 의 생성과 함께 공급물로부터 질소를 제거하기 위한 반응을 의미하는 수소화탈질소 (HDN) 반응, 및 석출 (precipitation) 에 의해 공급물로부터 금속을 제거하기 위한 반응을 의미하는 수소화탈금속 반응뿐만 아니라 수소화, 수소화탈산소화, 수소화탈방향족화, 수소화이성질화, 수소화탈알킬리화 및 수소화탈아스팔트화를 의미한다.
- [0004] 상압 잔사유 (AR) 또는 감압 잔사유 (VR) 와 같은 중질 공급물을 처리하기 위한 두 가지 유형의 수소화처리 프로세스: 고정 베드 프로세스 및 에블레이팅 (ebullating) 베드 프로세스가 있다. Zong 등 (2009 년 2 월의 Recent Patents on Chemical Engineering, 22 ~ 36) 은 중질 석유 공급물의 처리에 공지된 다양한 프로세스를 요약한다.
- [0005] 고정 베드 프로세스 기술은 그것의 기술적 성숙도, 저렴한 비용 및 안정적이고 신뢰성 있는 성능 때문에 가장 널리 산업적으로 적용되었다. 이 프로세스에서, 공급물은 직렬로 배열된 여러 고정 베드 반응기들을 통하여 순환하고, 제 1 반응기(들)는 특히 수소화탈황화 일부분만 아니라 공급물의 수소화탈금속화 (소위 HDM 단계) 를 수행하는데 사용되고, 마지막 반응기(들)는 공급물의 디프 (deep) 정제 (수소화처리 단계, HDT), 및 특히 수소화탈황화 (소위 HDS 단계) 를 수행하는데 사용된다. 유출물은 마지막 HDT 반응기로부터 인출된다.
- [0006] 고정 베드 프로세스는, 최대 5 wt.% 의 황과 최대 300 ppm 의 금속, 특히 니켈과 바나듐을 함유한 공급물로부터 (0.5 wt.% 미만의 황과 20 ppm 미만의 금속을 함유한 370 °C⁺ 유분 생성물) 정제하는데 높은 성능을 가져온다. 이렇게 얻어진 다양한 유출물은 양질의 중질 연료유, 가스유 및 가솔린의 제조, 또는 촉매 분해 (catalytic cracking) 와 같은 다른 유닛을 위한 공급물의 기준으로서 역할을 할 수 있다.
- [0007] 이 금속 함량을 초과하면, 제 1 촉매 베드는 생성된 상당한 금속 침전물 (deposit) 때문에 제 1 촉매 베드가 빠르게 비활성화될 수 있다는 것이 알려져 있다. 이 비활성화를 보상하기 위해서, 그러면 반응기의 온도가 증가된다. 하지만, 이 온도 증가는 코크스의 침전을 촉진하여, 내부과립 (intragranular) 막힘 (촉매 기공의 플러깅) 및 외부과립 (extragranular) 막힘 (촉매 베드의 플러깅) 프로세스를 가속화한다. 공급물 중 금속의 이 함유량을 초과하면, 에블레이팅 베드 프로세스가 이렇게 일반적으로 바람직하다. 사실상, 유기금속 착물을 함유한 석유 분획물의 수소화처리 반응 중, 이 착물 대부분은 수소, 황화수소, 및 수소화처리 촉매의 존재하에 파괴되기 때문에 이 공급물의 고정 베드 촉매 수소화처리에 의해 제기되는 한 가지 문제점이 발생한다. 그러면, 이 착물의 금속 성분은 촉매에 들러붙을 고체 황화물의 형태로 석출된다. 이것은, 석유의 원산지 (origin) 에 따라 물론 원유에 가변적 레벨로 존재하고 증류 작동 중 높은 비등점의 분획물 및 특히 잔사유에 집중되는 경향이 있는, 바나듐, 니켈, 철, 나트륨, 티타늄, 규소 및 구리 착물을 가질 때 특히 그러하다. 이 불순물 이외에, 코크스가 또한 침전되고, 함께 그것은 그 후 촉매 시스템을 매우 빠르게 비활성화시켜 막는 경향이 있다. 이 현상은 고체를 교체하기 위해 수소화처리 유닛을 정지시키고 촉매의 과소비를 유발하는데, 본 기술분야의 당업자는 이를 최소화하고자 한다.
- [0008] 이 공급물의 고정 베드 촉매 수소화처리에 의해 제기되는 다른 문제점은 막힘 (clogging) 이다. 먼저 수두 손실의 증가에 의해 나타나고 이내 촉매를 교체하기 위해 유닛의 정지를 요구하는, 공급물에 함유된 아스팔텐 및 침강물 (sediments) 때문에 촉매 베드, 특히 촉매 베드의 상부, 및 보다 특히 공급물과 접촉하는 제 1 촉매 베드의 상부가 꽤 빠르게 막힐 것으로 알려져 있다.
- [0009] 따라서, 비활성화되고 그리고/또는 막히게 되는 제 1 촉매 베드를 교체하기 위해서 유닛을 정지시킬 필요가 있게 된다. 따라서, 이 유형의 공급물을 위한 수소화처리 프로세스는, 유닛을 정지시키지 않으면서 가능한 한 긴 작동 사이클을 허용하도록 설계되어야 한다.

- [0010] 특히 주 반응기의 상류에 설치된 가드 베드를 사용함으로써 고정 베드 배열체의 이런 단점들을 다양하게 해결하려는 시도가 있었다. 가드 베드의 주 작업은, 탈금속화 일부를 수행하고 막힘을 유발할 수 있는 공급물에 함유된 입자를 여과함으로써 하류의 주 수소화처리 반응기의 촉매를 보호하는 것이다. 가드 베드는, 일반적으로 제 1 HDM 섹션 및 그 후 제 2 HDT 섹션을 포함하는, 중질 공급물을 수소화처리하기 위한 프로세스에서 HDM 섹션에 일반적으로 통합된다. 비록 가드 베드가 제 1 수소화탈금속 및 여과를 수행하는데 일반적으로 사용될지라도, 수소와 촉매의 존재로 인해 다른 수소화처리 반응 (HDS, HDN 등) 이 이 반응기에서 불가피하게 일어날 것이다.
- [0011] 따라서, HDM 단계의 맨 앞에 하나 이상의 이동 베드 반응기를 설치하는 것이 고려되었다 (US3910834 또는 GB2124252). 이 이동 베드의 작동은 병류 (예를 들어 SHELL 의 HYCON 프로세스) 이거나 역류 (예를 들어 Chevron Lummus Global 의 OCR 프로세스 및 출원인의 HYVAHL-M™ 프로세스) 일 수 있다.
- [0012] HDM 반응기 앞에 고정 베드 가드 반응기를 부가하는 것이 또한 고려되었다 (US4118310 및 US3968026). 가장 흔히 이 가드 반응기는 특히 차단 밸브를 사용함으로써 바이패스될 수 있다. 이것은 막힘에 맞서 주 반응기를 일시적으로 보호한다.
- [0013] 더욱이, 특히 출원인 (FR2681871 및 US5417846) 에 의해, 고정 베드의 고성능과 고함량의 금속을 갖는 공급물을 처리하기 위한 높은 작동 인자를 결합하는 시스템이 또한 설명되었고, 이것은 아스팔텐, 황 함유 불순물과 금속 불순물들을 함유한 중질 탄화수소 분획물을 위해 적어도 2 단계의 수소화처리 프로세스로 이루어지고, 소위 제 1 HDM 단계 동안, 탄화수소와 수소 공급물이 HDM 조건하에 HDM 촉매에 걸쳐 통과된 후, 다음 제 2 단계 중, 제 1 단계로부터의 유출물이 HDT 조건하에 HDT 촉매에 걸쳐 통과된다. HDM 단계는, 주기적으로 사용되도록 직렬로 배열되는, 또한 고정 베드 설계의 "전환가능한 반응기" 라고도 하는, 적어도 2 개의 가드 HDM 구역이 선행되는 하나 이상의 고정 베드 HDM 구역들을 포함하고, 이하 정의되는 단계 b) 와 단계 c) 의 연속 반복으로 이루어진다:
- [0014] a) 가드 구역들 중 하나의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 가드 구역들 전부 함께 사용되는 단계,
- [0015] b) 비활성화되고 그리고/또는 막힌 가드 구역이 바이패스되고 이 구역이 함유한 촉매가 재생 및/또는 새로운 촉매로 교체되고 다른 가드 구역(들)이 사용되는 단계,
- [0016] c) 가드 구역들 전부 함께 사용되는 단계로서, 선행 단계 중 촉매가 재생된 가드 구역이 재연결되고 상기 단계는 가드 구역들 중 하나의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 지속된다.
- [0017] HYVAHL-F™ 이라는 명칭으로 알려진 이 프로세스는 90% 보다 높은 전체 탈황화 및 대략 95% 의 전체 탈금속화를 제공할 수 있다. 전환가능한 반응기의 사용은 연속 주기적 작동을 허용한다.
- [0018] 이제, 전환가능한 반응기에 함유된 촉매의 교체가 필요해지기 전 전환가능한 반응기의 사용 시간을 증가시킬 수 있음이 놀랍게도 발견되었다. 따라서, 본 발명은 공급물이 모든 가드 구역들을 연속적으로 통과하는 단계 후, 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역으로 공급되는 공급물의 유동이, 바람직하게 점차, 다음 가드 구역으로 부분적으로 변위되는 부가적 단계들을 통합함으로써, 특히 FR2681871 에서 출원인에 의해 기술된 바와 같은 전환가능한 반응기의 성능을 개선한다. 따라서, 이 부가적 단계 중, 공급물은 2 개의 인접한 가드 구역으로 동시에 도입된다. 이 유동 변위는 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 수두 손실 증가를 지연시킬 수 있어서 그것의 가용 수명 (working life) 을 연장시킨다. 공급물의 다른 부분이 공급물과 접촉하는 제 1 구역을 계속 통과하는 동안 하류의 다음 구역으로 공급물의 일 부분을 도입하는 것은 바이패스하여 제 1 가드 구역을 "릴리빙 (relieve)" 할 수 있도록 한다. 따라서, 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물 부분은 제 1 구역 보다 훨씬 적게 막히고 그리고/또는 비활성화되는 구역을 통과한다.
- [0019] 더욱이, 이 변위, 특히 변위 단계의 개시 시간을 구현하는 방식, 변위 단계를 개시할 때 다음 구역으로 도입되는 공급물의 양 및 그것의 후속 도입 진행에 관한 여러 작동 인자들은 각 가드 구역의 작동 시간을 최적화시켜 전환가능한 반응기의 전체 사이클을 연장할 수 있다.
- [0020] 이런 사이클의 연장은, 시간의 절약, 작동 비용의 감소 및 새로운 촉매 소비 감소 뿐만 아니라 유닛의 작동 인자 증가를 유발한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0021] 따라서, 본 발명의 목적은 가드 구역의 사이클 시간을 증가시키는 것이다.

도면의 간단한 설명

[0022] 도 1 은 2 개의 가드 구역을 포함하는 FR2681871 에 따른 가드 구역의 작동을 나타낸다.

도 2 는 가드 구역이 3 개의 반응기를 가지는 프로세스를 나타낸다.

도 3 은 본 발명에 따른 프로세스 및 종래 기술에 따른 프로세스에 대해 작동시간의 이득 (일) 을 보여준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023] 본 발명은 특허 FR2681871 에 설명된 것처럼 가드 구역 (전환가능한 반응기) 을 사용해 수행되는 수소화처리 프로세스를 개선한다. 2 개의 가드 구역 (또는 전환가능한 반응기; R1a 및 R1b) 을 포함하는, FR2681871 에 따른 가드 구역의 작동이 도 1 에 설명된다. 이 프로세스는 각각 4 개의 연속 단계들을 포함하는 일련의 사이클을 포함한다:

[0024] - 공급물이 반응기 (R1a), 그 후 반응기 (R1b) 를 연속적으로 통과하는 제 1 단계 (이하 "단계 a" 로 지칭),

[0025] - 공급물이 단지 반응기 (R1b) 만 통과하고, 반응기 (R1a) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 제 2 단계 (이하 "단계 b" 로 지칭),

[0026] - 공급물이 반응기 (R1b), 그 후 반응기 (R1a) 를 연속적으로 통과하는 제 3 단계 (이하 "단계 c" 로 지칭),

[0027] - 공급물이 단지 반응기 (R1a) 만 통과하고, 반응기 (R1b) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 제 4 단계 (이하 "단계 d" 로 지칭).

[0028] 프로세스의 단계 a) 중, 공급물은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V1) 를 가지는 라인 (21) 을 통하여 라인 (21') 및 고정된 촉매 베드 (A) 를 포함한 가드 반응기 (R1a) 로 도입된다. 이 기간 동안, 밸브들 (V3, V4, V5) 은 폐쇄된다. 반응기 (R1a) 로부터의 유출물은 파이프 (23), 개방 밸브 (V2) 를 가지는 파이프 (26), 및 파이프 (22') 를 통하여 고정된 촉매 베드 (B) 를 포함한 가드 반응기 (R1b) 로 보내진다. 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V6) 를 가지는 파이프 (24, 24') 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다. 프로세스의 단계 b) 동안, 밸브들 (V1, V2, V4, V5) 은 폐쇄되고 공급물은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V3) 를 가지는 라인 (22) 을 통하여 라인 (22') 과 반응기 (R1b) 로 도입된다. 이 기간 동안 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V6) 를 가지는 파이프 (24, 24') 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다.

[0029] 단계 c) 동안, 밸브들 (V1, V2, V6) 은 폐쇄되고 밸브들 (V3, V4, V5) 은 개방된다. 공급물은 라인 (3) 및 라인들 (22, 22') 을 통하여 반응기 (R1b) 로 도입된다. 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 파이프 (24), 개방 밸브 (V4) 를 가지는 파이프 (27), 및 파이프 (21') 를 통하여 가드 반응기 (R1a) 로 보내진다. 반응기 (R1a) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V5) 를 가지는 파이프들 (23, 23') 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다.

[0030] 단계 d) 동안, 밸브들 (V2, V3, V4, V6) 은 폐쇄되고 밸브들 (V1, V5) 은 개방된다. 공급물은 라인 (3) 및 라인들 (21, 21') 을 통하여 반응기 (R1a) 로 도입된다. 이 기간 동안 반응기 (R1a) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V5) 를 가지는 파이프들 (23, 23'), 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다.

[0031] 그 후 이 사이클은 다시 시작된다. FR2681871 에 따라 전환가능한 반응기의 기능을 가능하게 하는 유닛의 밸브 작동이 표 1 에 제공된다.

표 1

FR2681871에 따른 전환가능한 반응기 둘레의 밸브 작동

사이클 단계	개입	V1	V2	V3	V4	V5	V6
a	R1A + R1B	-	O*	O	C**	C	O
b	R1B	R1A	C	C	O	C	O
c	R1B + R1A	-	C	C	O	O	C
d	R1A	R1B	O	C	C	O	C
a	R1A + R1B	-	O	O	C	C	O

* O = 개방, **C = 폐쇄

[0032]

본 발명은, 공급물이 모든 가드 구역들을 연속적으로 통과하는 단계 후, 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역에 공급되는 공급물의 유동이 하류의 다음 가드 구역으로, 바람직하게 점차, 부분적으로 변위되는 부가적 단계들을 이 프로세스에 통합함으로써 종래 기술에서 설명된 가드 구역의 작동을 개선한다.

[0034]

보다 특히, 본 발명은 아스팔텐, 침강물, 황 함유, 질소 함유 및 금속 불순물들을 함유한 중질 탄화수소 분획물을 수소화처리하기 위한 프로세스에 관한 것으로, 각각 적어도 하나의 촉매 베드를 포함한 적어도 2 개의 고정 베드 수소화처리 가드 구역에서, 수소화처리 조건하에, 탄화수소 및 수소의 공급물이 수소화처리 촉매에 걸쳐 통과되고, 가드 구역들은 주기적으로 사용되도록 직렬로 배열되며, 상기 프로세스는 이하 정의된 단계 b), 단계 c) 및 단계 c') 의 연속 반복으로 이루어진다:

[0035]

- 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 분획 중 공급물이 모든 가드 구역들을 통과하는 단계 a),

[0036]

- 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 공급물의 일부는 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역을 계속 통과하고 공급물의 다른 부분은 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 단계 a'),

[0037]

- 비활성화된 그리고/또는 막힌 가드 구역이 바이패스되고 그것이 함유한 촉매가 재생 및/또는 새로운 촉매로 교체되고 다른 가드 구역(들)이 사용되는 단계 b),

[0038]

- 공급물이 모든 가드 구역들을 통과하고, 선행 단계 중 촉매가 재생된 가드 구역은 모든 다른 가드 구역들의 하류에 있도록 재연결되고 상기 단계는 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 분획 중 지속되는 단계 c),

[0039]

- 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 공급물의 일부는 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역을 계속 통과하고 공급물의 다른 부분이 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 단계 c').

[0040]

가드 구역들, 특히 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역은 점진적으로 금속, 코크스, 침강물 및 다양한 다른 불순물을 지니게 된다. 가드 구역들이 함유하는 촉매(들)가 실제적으로 금속 및 다양한 불순물로 포화될 때, 구역들은 촉매(들)의 교체 또는 재생을 수행하기 위해 분리되어야 한다. 바람직하게, 촉매는 교체된다. 이 순간을 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간으로 지칭한다. 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간이 공급물, 작동 조건 및 사용된 촉매(들)에 대해 변할지라도, 그것은 일반적으로 촉매 성능의 강하 (유출물 중 금속 및/또는 다른 불순물의 농도 증가), 일정한 수소화처리를 유지하는데 필요한 온도의 증가로 나타나거나 특정한 막힘의 경우 수두 손실의 상당한 증가로 나타난다. 막힘 정도를 나타내는 수두 손실 (Δp) 은 각 구역에서 사이클 전체에 걸쳐 연속적으로 측정되고 구역을 관통하는 부분적으로 차단된 통로에서 유발되는 압력 증가에 의해 정의될 수 있다. 온도는 또한 2 개의 구역 각각에서 사이클 전체에 걸쳐 연속적으로 측정된다.

[0041]

비활성화 시간 및/또는 막힘 시간을 정의하기 위해서, 본 기술분야의 당업자는 먼저 처리될 공급물, 작동 조건 및 선택된 촉매에 따라 수두 손실 (Δp) 및/또는 온도의 최대 허용값을 정의하고, 이것으로부터 시작해 가드 구역의 분리로 진행할 필요가 있다. 따라서, 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간은 수두 손실 및/또는 온도의 한계값에 도달하는 시간으로 정의된다. 대개, 수두 손실 및/또는 온도의 한계값은 반응기의 초기 시운전 (commissioning) 중 확인된다. 중질 분획물을 수소화처리하는 프로세스의 경우, 수두 손실의 한계값은 일반적으로 0.3 ~ 1 MPa (3 ~ 10 바), 바람직하게 0.5 ~ 0.8 MPa (5 ~ 8 바) 이다. 온도의 한계값은 일반적으

로 400 °C ~ 430 °C 이고, 여기에서 그리고 이하에서 온도는 촉매 베드의 평균 측정 온도에 대응한다. 비활성화 (저 레벨의 발열 반응) 에 도달했음을 나타내는 온도의 다른 한계값은, 촉매 베드에서 온도 차이 (ΔT) 가 평균 온도 값에 관계없이 5 °C 미만으로 되는 것이다.

- [0042] 본 발명에 따르면, 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간 전 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역으로 공급되는 공급물의 유동이 하류의 다음 가드 구역으로 부분적으로 변위된다.
- [0043] 본 발명에 따른 프로세스는 2 개의 전환가능한 가드 구역의 시스템을 사용하는 도 1 을 이용해 설명된다. 이 프로세스는 6 개의 연속 단계를 각각 가지는 일련의 사이클을 포함한다:
- [0044] - 구역 (R1a) 의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 분획 중 가드 구역들 (R1a, R1b) 을 공급물이 연속적으로 통과하는 단계 a),
- [0045] - 구역 (R1a) 의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간에 최대 동일한 기간 동안 공급물의 일 부분은 계속 구역 (R1a) 을 통과하고 공급물의 다른 부분은 구역 (R1b) 으로 도입되는 단계 a') (변위 단계),
- [0046] - 공급물이 반응기 (R1b) 만 통과하고, 반응기 (R1a) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 단계 b),
- [0047] - 구역 (R1b) 의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 분획 중 공급물이 구역들 (R1b, R1a) 을 연속적으로 통과하는 단계 c),
- [0048] - 구역 (R1b) 의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간과 최대 동일한 기간 동안 공급물의 일 부분은 계속 구역 (R1b) 을 통과하고 공급물의 다른 부분은 구역 (R1a) 으로 도입되는 단계 c') (변위 단계),
- [0049] - 공급물이 반응기 (R1a) 만 통과하고, 반응기 (R1b) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 단계 d).
- [0050] 프로세스의 단계 a) 중, 공급물은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V1) 를 가지는 라인들 (21, 21') 을 통하여 고정된 촉매 베드 (A) 를 포함한 가드 반응기 (R1a) 로 도입된다. 이 기간 동안 밸브들 (V3, V4, V5) 은 폐쇄된다. 반응기 (R1a) 로부터 유출물은 파이프 (23), 개방 밸브 (V2) 를 가지는 파이프 (26), 및 파이프 (22') 를 통하여 고정된 촉매 베드 (B) 를 포함한 가드 반응기 (R1b) 로 보내진다. 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V6) 를 가지는 파이프들 (24, 24') 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다. 점진적으로, 가드 구역들, 및 특히 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역 (R1a) 은 막히고 그리고/또는 비활성화될 것이다. 그러면 온도를 높일 필요가 있는, 수두 손실 증가 및/또는 촉매 효율 손실이 그 후 관찰된다. 그 후, 단계 a') 가 수행되는데, 이 단계 동안 공급물의 일 부분은 계속 구역 (R1a) 을 통과하고 공급물의 다른 부분은 구역 (R1b) 으로 도입된다. 따라서, 공급물의 일 부분은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V1; 주 밸브로도 지칭) 를 가지는 라인들 (21, 21') 을 통하여 가드 반응기 (R1a) 로 도입되고 공급물의 다른 부분은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V3; 변위 밸브로도 지칭) 를 가지는 라인들 (22, 22') 을 통하여 가드 구역 (R1b) 으로 도입된다. 이 기간 동안 밸브들 (V4, V5) 은 폐쇄된다. 반응기 (R1a) 로부터 유출물은 파이프 (23), 개방 밸브 (V2) 를 가지는 파이프 (26), 및 파이프 (22') 를 통하여 가드 반응기 (R1b) 로 보내져서, 직접 도입되는 공급물의 다른 부분과 재합류한다. 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V6) 를 가지는 파이프들 (24, 24'), 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다. 구역 (R1a) 에 대해 수두 손실 및/또는 온도의 한계값에 도달할 때까지 단계 a') 는 지속된다.
- [0051] 그 후, 단계 b) 가 수행되고, 이 단계 동안 공급물은 반응기 (R1b) 만 통과하고, 반응기 (R1a) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스된다. 따라서, 도 1 에 따르면, 밸브들 (V1, V2, V4, V5) 은 폐쇄되고 공급물은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V3) 를 가지는 라인들 (22, 22') 을 통하여 반응기 (R1b) 로 도입된다. 이 기간 동안 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V6) 를 가지는 파이프들 (24, 24'), 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다.
- [0052] 반응기 (R1b) 하류에서, 촉매가 재생되었거나 교체되었는 반응기 (R1a) 의 재연결 후, 프로세스의 단계 c) 가 그 후 수행되는데, 이 단계 동안 공급물은 연속적으로 반응기 (R1b) 및, 그 후 반응기 (R1a) 를 통과한다. 이 단계 c) 중, 밸브들 (V1, V2, V6) 이 폐쇄되고 밸브들 (V3, V4, V5) 은 개방된다. 공급물은 라인 (3) 및 라인들 (22, 22') 을 통하여 반응기 (R1b) 로 도입된다. 반응기 (R1b) 로부터의 유출물은 파이프 (24), 개방 밸브 (V4) 를 가지는 파이프 (27), 및 파이프 (21') 를 통하여 가드 반응기 (R1a) 로 보내진다. 반응기 (R1a) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V5) 를 가지는 파이프들 (23, 23'), 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다.
- [0053] 점진적으로, 가드 구역들, 및 특히 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역 (R1b) 은 막히게 되고 그리고/또는 비활

성화될 것이다. 단계 a') 에서와 동일한 식으로, 하류의 다음 가드 구역으로 공급물의 부분 변위 (단계 c' 로 지칭) 가 그 후 수행된다. 따라서, 도 1 에 따르면, 구역 (R1a) 의 밸브 (V1) 가 또한 개방된다. 따라서, 공급물의 일 부분은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V3; 주 밸브라고도 함) 를 가지는 라인들 (22, 22') 을 통하여 가드 반응기 (R1b) 로 도입되고 공급물의 다른 부분은 라인 (3) 및 개방 밸브 (V1; 변위 밸브라고도 함) 를 가지는 라인들 (21, 21') 을 통하여 가드 구역 (R1a) 으로 도입된다. 이 기간 동안 밸브들 (V2, V6) 은 폐쇄된다. 반응기 (R1b) 로부터 유출물은 파이프 (24), 개방 밸브 (V4) 를 가지는 파이프 (27), 및 파이프 (21') 를 통하여 가드 반응기 (R1a) 로 보내져서, 직접 도입되는 공급물의 다른 부분과 재합류한다. 반응기 (R1a) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V5) 를 가지는 파이프들 (23, 23') 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다. 구역 (R1b) 에 대해 수두 손실 및/또는 온도의 한계값에 도달할 때까지 단계 c') 가 지속된다.

[0054] 그 후, 단계 d) 가 수행되고, 이 단계 동안 공급물은 반응기 (R1a) 만 통과하고, 반응기 (R1b) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스된다. 따라서, 도 1 에 따르면, 밸브들 (V2, V3, V4, V6) 은 폐쇄되고 밸브들 (V1, V5) 은 개방된다. 공급물은 라인 (3) 및 라인들 (21, 21') 을 통하여 반응기 (R1a) 로 도입된다. 이 기간 동안 반응기 (R1a) 로부터의 유출물은 개방 밸브 (V5) 를 가지는 파이프들 (23, 23'), 및 파이프 (13) 를 통하여 주 수소화처리 섹션 (14) 으로 보내진다.

[0055] 그 후 사이클이 다시 시작된다. 본 발명에 따른 전환가능한 반응기의 기능을 허용하는 유닛의 밸브들의 작동이 표 2 에 나타나 있다.

표 2

본 발명에 따른 전환가능한 반응기의 시스템용 밸브 작동

사이클 단계	개입	V1	V2	V3	V4	V5	V6
a R1A + R1B	-	O*	O	C**	C	C	O
a' R1A + R1B	-	O	O	O	C	C	O
b R1B	R1A	C	C	O	C	C	O
c R1B + R1A	-	C	C	O	O	O	C
c' R1B + R1A	-	O	C	O	O	O	C
d R1A	R1B	O	C	C	C	O	C
a R1A + R1B	-	O	O	C	C	C	O

* O = 개방, **C = 폐쇄

[0056] 바람직하게, 단계 a') 와 단계 c') 동안 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물 부분은 전체 공급물의 50% 를 초과하지 않는다. 그러면, 하류의 다음 구역에 공급하는 밸브 (변위 밸브) 개도의 최대값은 50% 이다. 사실상, 공급물의 50% 초과량이 하류의 다음 구역으로 도입될 때 (따라서 50% 미만이 공급물과 접촉하는 제 1 구역으로 도입될 때), 2 개의 구역이 동시에 막히고 그리고/또는 비활성화되어, 동시에 수두 손실 및/또는 온도의 최대값에 도달하는 위험이 있다. 이것은 전환 사이클의 오작동을 유발할 수 있다. 사실상, 2 개의 반응기의 적절한 연속 작동을 보장하기 위해서, 다른 반응기가 그 촉매의 교체를 필요로 하는 수두 손실 및/또는 온도의 한계값에 도달하기 전 하나의 반응기의 촉매 재생 및/또는 교체 단계 (단계 b) 및 단계 d)) 를 위한 충분한 시간이 있어야 한다.

[0058] 여러 작동 파라미터들은, 특히 단계 a') 와 단계 c') 중 2 개의 인접한 가드 구역으로 공급물을 동시에 도입하는 방식을 최적화함으로써, 각 가드 구역의 작동 시간의 최적화를 허용한다. 이 파라미터들은:

- [0059] - 변위 단계의 개시 시간,
- [0060] - 변위 단계의 초기에 (변위 밸브의 초기 개방) 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 양,
- [0061] - 변위 단계 중 (변위 밸브의 점차적 개방) 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물 양의 점진적 증가와 관련된다.
- [0062] 변위 순간은, 공급물과 접촉하는 제 1 구역에 계속 공급하면서, 하류의 다음 구역으로 공급물 일 부분의 도입이 개시되는 순간에 대응한다. 이 시간은 공급물과 접촉하는 제 1 가드 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 바람직하게 30 ~ 95%, 보다 바람직하게 60 ~ 90% 이다. 사실상, 변위 순간이 지연됨에 따라, 즉 제 1 위치의 구역이 막힘 물질로 이미 완전히 충전되었을 때, 사이클 시간은 더욱 증가한다. 작동 시간의 최적화

를 허용하는 다른 파라미터는 변위 단계 a') 및 단계 c')의 초기에 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물의 양이다. 변위 밸브(단계 a')에서 V3 및 단계 c')에서 V1)는 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물의 양을 제어할 수 있도록 한다. 공급물과 접촉하는 제 1 구역으로 여전히 도입되는 공급물의 양은(주 밸브들(단계 a')의 V1 및 단계 c')의 V3)을 제어함으로써 훨씬 더 감소된다. 단계 a')와 단계 c')의 초기에 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물 부분은 vol.%로 표현했을 때 전체 공급물의 0 ~ 50%, 바람직하게 20 ~ 40%이다. 단계의 초기에 0%의 공급물 도입의 최소값은 후에 도입되는 공급물 양의 증가를 요구한다. 바람직하게, 하류의 다음 구역으로 공급물의 50% 초과량의 도입은 전술한 두 구역을 동시에 막는 위험 때문에 회피될 것이다.

[0063] 작동 시간의 최적화를 허용하는 다른 중요한 파라미터는 단계 a')와 단계 c')중 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물 양의 증가이다. 바람직하게, 하류의 다음 가드 구역으로 도입되는 공급물의 상기 부분은 단계 a')와 단계 c')중 점차 증가하는데, 이것은 동일한 양만큼 주 밸브를 점차 폐쇄시키는 것과 동시에 변위 밸브를 점차 개방시키는 것으로 나타낸다. 점차적인 증가는 연속적으로 또는 단계적으로 일어날 수 있다. 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물 양의 증가는, 공급물과 접촉하는 제 1 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 %로 퍼센트 증가로 정의될 수 있다. 바람직하게, 그것은 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 %로 0.02 ~ 4%, 바람직하게 0.02 ~ 1%이다. 바람직하게, 하류의 다음 구역으로 공급물의 50% 초과량의 도입을 유발하는 증가는 전술한 두 구역을 동시에 막는 위험 때문에 회피될 것이다.

[0064] 바람직한 실시형태에서, 작동 중에, 즉 유닛의 작동을 정지시키지 않으면서 이 가드 구역들을 전환시킬 수 있는 촉매 컨디셔닝 섹션이 사용되는데: 먼저, 적당한 압력(10 ~ 50 바, 바람직하게 15 ~ 25 바)으로 작동하는 시스템은 다음 작동들이 분리된 가드 반응기에서 수행될 수 있도록 허용하는데: 사용된 촉매를 배출하기 전 세척, 스트리핑, 냉각을 수행하고; 그 후 새로운 촉매를 적재한 후 가열 및 황화를 수행하고; 알맞은 설계의 게이트 밸브를 구비한 가압/감압을 위한 다른 시스템은 유닛을 정지시키지 않으면서, 즉 작동 인자에 영향을 미치지 않으면서 이 가드 구역의 효율적인 전환을 허용하는데, 왜냐하면 세척, 스트리핑, 사용된 촉매의 배출, 새로운 촉매의 적재, 가열, 및 황화의 모든 작동들이 분리된 반응기 또는 가드 구역에서 수행되기 때문이다. 대안적으로, 작동 중에 전환 절차를 단순화시키도록 예비활성도(pre-activity) 촉매가 컨디셔닝 섹션에서 사용될 수 있다.

[0065] 각각의 가드 구역은 적어도 하나의 촉매 베드(예를 들어 1, 2, 3, 4, 또는 5 개의 촉매 베드)를 포함한다. 바람직하게, 각각의 가드 구역은 하나의 촉매 베드를 포함한다. 각각의 촉매 베드는 선택적으로 적어도 하나의 불활성층으로 보충되는 하나 이상의 촉매를 함유한 적어도 하나의 촉매층을 포함한다. 촉매 베드(들)에 사용되는 촉매는 동일하거나 상이할 수 있다.

[0066] 따라서, 전환가능한 반응기를 사용하는 수소화처리 프로세스는 사이클 지속기간을 크게 증가시킬 수 있다. 단계 a') 및 단계 c')중 공급물의 일 부분은, 제 1 구역을 바이패스하기 때문에 전환가능한 반응기에서 단축된 체류 시간을 갖는다. 마지막 반응기의 출구에서 일정한 정도의 수소화처리를 유지하기 위해서, 구역 내 온도는 따라서 점진적으로 증가된다. 구역 내 온도는 또한 촉매 비활성화에 대응하도록 사이클 중 전반적으로 증가된다. 하지만, 이 온도 증가는 코크스의 침전을 촉진시켜, 막힘 프로세스를 가속화한다. 따라서, 과도한 온도 상승을 제한하기 위해서, 단계 a')와 단계 c')중 다음 가드 구역으로 도입되는 분획물이 제한되어야 한다. 따라서, 하류의 다음 구역으로 도입되는 공급물의 양은 사이클 시간 이득(gain)과 제한된 온도 상승 사이의 최적화를 기반으로 한다.

[0067] 바람직한 변형예에 따르면, 각 가드 구역의 입구에서, 공급물은 단일 스테이지 또는 2 개의 연속 스테이지로 구성된 여과 분배기 플레이트를 통과하는데, 상기 플레이트는 촉매 베드(들)의 상류에 위치한다. 특허 US2009177023에 기술한 이 여과 플레이트는, 여과 매체를 포함하는 특수 분배기 플레이트에 의해 공급물에 함유된 막힘 입자를 트랩할 수 있도록 한다. 따라서, 여과 플레이트는 전환가능한 가드 구역을 사용해 수소화처리 프로세스의 시간 이득을 증가시킬 수 있도록 한다. 이 여과 플레이트는, 공급물에 함유된 불순물에 대해 여과 기능을 제공하면서 동시에 반응기에 공급하는 가스상(수소 및 공급물의 가스 부분)과 액체상(공급물의 액체 부분)을 분배한다. 더욱이, 여과 플레이트는 촉매 베드의 전체 표면에 대해 혼합물의 보다 균일한 분배를 보장하고 플레이트 자체의 막힘 단계 중 불량한 분배 문제를 제한한다.

[0068] 더 정확히 말하면, 여과 플레이트는 여과 및 분배를 위한 장치이고, 상기 장치는 촉매 베드의 상류에 위치한 플레이트를 포함하고, 상기 플레이트는 대략적으로 수평이고 반응기의 벽과 일체로 된 베이스로 이루어지고, 이 베이스는 대략 수직인 침니(chimneys)가 고정되고, 가스의 유입을 위한 상부 및 하류에 위치한 촉매 베드에

공급하도록 된 가스-액체 혼합물을 제거하기 위한 바닥에서 개방되고, 상기 침니는 액체의 유입을 위한 연속 측 방향 슬릿에 의해 또는 측방향 오리피스에 의해 침니 높이의 임의의 분획에 대해 관통되고, 상기 플레이트는 침니를 둘러싸는 여과 베드를 지지하고, 상기 여과 베드는 촉매 베드의 입자 크기 이하인 크기의 입자를 갖는 적어도 하나의 층으로 이루어진다. 여과 베드는, 일반적으로 불활성이지만 촉매 베드의 촉매와 동일하거나 동일한 층에 속하는 적어도 하나의 촉매층을 또한 포함할 수 있는 입자로 이루어진다. 이 마지막에 언급한 변형에는 반응기 내 촉매 베드의 체적을 감소시킬 수 있다.

- [0069] 여과 분배기 플레이트는 또한 2 개의 스테이지를 포함할 수 있고 2 개의 연속 플레이트로 구성될 수 있고: 제 1 플레이트는 내부 입자 및 촉매 베드의 촉매와 동일하거나 동일한 층에 속하는 적어도 하나의 촉매층으로 구성된 가드 베드를 지지한다. 이 플레이트는 특허 US2009177023 에 설명된다. 베드는 격자 (grating) 에 배열되고, 액체상은 가드 베드를 통하여 유동하고 침니를 통과하는 가스는 가드 베드와 제 1 플레이트를 통과한다. 막힘 말기에 액체와 가스는, 제 2 플레이트가 계속 그것의 분배 기능을 제공할 수 있도록 하면서, 동시에 침니를 통하여 유동한다. 제 2 플레이트는 가스와 액체의 분배 기능을 제공하고: 제 2 플레이트는 액체를 통과시키기 위한 측방향 천공부를 구비한 침니로 구성되거나 버블 캡 (bubble-caps) 또는 증기 리프트 (vapour-lift) 로 구성될 수 있다.
- [0070] 다른 변형예에 따르면, 본 발명에 따른 수소화처리 프로세스는 전환 및 부분 유동 변위의 동일한 원리에 따라 기능하는 2 개 초과 (예를 들어 3, 4 또는 5 개) 의 전환가능한 반응기를 포함할 수 있다.
- [0071] 가드 구역이 3 개의 반응기를 가지는 도 2 에 나타낸 경우에서, 프로세스는 그것의 바람직한 실시형태에서 각각 9 개의 연속 단계를 가지는 일련의 사이클을 포함할 것이다:
- [0072] - 공급물이 반응기 (R1a), 그 후 반응기 (R1b) 및 끝으로 반응기 (R1c) 를 연속적으로 통과하는 단계 a),
- [0073] - 공급물의 일 부분이 계속 반응기 (R1a), 그 후 반응기 (R1b) 를 통과하고, 공급물의 다른 부분이 반응기 (R1b) 로 직접 도입되고, 그 후 전체 공급물이 반응기 (R1c) 를 통과하는 단계 a') (변위 단계),
- [0074] - 공급물이 반응기 (R1b), 그 후 반응기 (R1c) 를 통과하고, 반응기 (R1a) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 단계 b),
- [0075] - 공급물이 반응기 (R1b), 그 후 반응기 (R1c) 및 끝으로 반응기 (R1a) 를 연속적으로 통과하는 단계 c),
- [0076] - 공급물의 일 부분이 계속 반응기 (R1b), 그 후 반응기 (R1c) 를 통과하고, 공급물의 다른 부분이 반응기 (R1c) 로 직접 도입되고, 그 후 전체 공급물이 반응기 (R1a) 를 통과하는 단계 c') (변위 단계),
- [0077] - 공급물이 반응기 (R1c), 그 후 반응기 (R1a) 를 통과하고 반응기 (R1b) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 단계 d),
- [0078] - 공급물이 반응기 (R1c), 그 후 반응기 (R1a) 및 끝으로 반응기 (R1b) 를 연속적으로 통과하는 단계 e),
- [0079] - 공급물의 일 부분이 계속 반응기 (R1c), 그 후 반응기 (R1a) 를 통과하고, 공급물의 다른 부분이 반응기 (R1a) 로 직접 도입되고, 그 후 전체 공급물이 반응기 (R1b) 를 통과하는 단계 e') (변위 단계),
- [0080] - 공급물이 반응기 (R1a), 그 후 반응기 (R1b) 를 통과하고, 반응기 (R1c) 는 촉매 재생 및/또는 교체를 위해 바이패스되는 단계 f).
- [0081] 이 도 2 에 개략적으로 나타낸 경우에서, 프로세스는 도 1 과 관련해 설명된 방식과 등가의 방식으로 작동한다 (라인에 대한 도면부호는 가독성을 이유로 생략되었다).
- [0082] 단계 a) 동안, 밸브들 (V1, V2, V7, V8) 은 개방되고 밸브들 (V3, V5, V6, V9, V10) 은 폐쇄된다.
- [0083] 단계 a') 동안, 밸브들 (V1, V2, V3, V7, V8) 은 개방되고 밸브들 (V5, V6, V9, V10) 은 폐쇄된다.
- [0084] 단계 b) 동안, 밸브들 (V3, V7, V8) 은 개방되고 밸브들 (V1, V2, V5, V6, V9, V10) 은 폐쇄된다.
- [0085] 단계 c) 동안, 밸브들 (V3, V7, V9, V5) 은 개방되고 밸브들 (V1, V2, V6, V8, V10) 은 폐쇄된다.
- [0086] 단계 c') 동안, 밸브들 (V3, V10, V7, V9, V5) 은 개방되고 밸브들 (V1, V2, V6, V8) 은 폐쇄된다.
- [0087] 단계 d) 동안, 밸브들 (V10, V9, V5) 은 개방되고 밸브들 (V1, V2, V3, V6, V7, V8) 은 폐쇄된다.
- [0088] 단계 e) 동안, 밸브들 (V10, V9, V2, V6) 은 개방되고 밸브들 (V1, V3, V5, V7, V8) 은 폐쇄된다.

- [0089] 단계 e') 동안, 밸브들 (V10, V1, V9, V2, V6) 은 개방되고 밸브들 (V3, V5, V7, V8) 은 폐쇄된다.
- [0090] 단계 f) 동안, 밸브들 (V1, V2, V6) 은 개방되고 밸브들 (V3, V5, V7, V8, V9, V10) 은 폐쇄된다.
- [0091] 2 개의 전환가능한 반응기의 시스템에 대해 전술한 프로세스의 다른 변형예들이 2 개 초과와 전환가능한 반응기를 가지는 시스템에 또한 적용된다. 이런 다른 변형예들은 특히: 컨디셔닝 시스템, 반응기마다 2 개 초과와 촉매 베드를 가질 가능성, 변위 순간, 하류의 다음 구역으로 초기에 도입되는 공급물의 양 및 시간에 따른 공급물의 점차적인 증가, 온도를 상승시킴으로써 HDM 정도 유지 및 각 반응기의 입구에서 여과 플레이트의 일체화가 있다.
- [0092] 유리하게도, 본 발명에 따른 프로세스는 320 °C ~ 430 °C, 바람직하게 350 °C ~ 410 °C 의 온도에서, 유리하게도 3 MPa ~ 30 MPa, 바람직하게 10 ~ 20 MPa 의 수소 분압에서, 유리하게도 촉매 체적당 그리고 시간당 공급물의 0.05 ~ 5 체적의 공간 속도 (HSV) 에서 수행될 수 있고, 수소 가스 대 액체 탄화수소 공급물의 비는 유리하게도 입방 미터당 200 ~ 5,000 노멀 입방 미터, 바람직하게 입방 미터당 500 ~ 1,500 노멀 입방 미터이다. 작동중 각각의 전환가능한 반응기의 HSV 값은 바람직하게 약 0.5 ~ 4 h⁻¹ 이고 가장 흔히 약 1 ~ 2 h⁻¹ 이다. 전환가능한 반응기의 HSV 및 각 반응기의 HSV 의 전체 값은 반응 온도를 제어 (발열 효과 제한) 하면서 최대 HDM 을 달성하도록 선택된다.
- [0093] 사용되는 수소화처리 촉매는 바람직하게 공지된 촉매이고, 수소화-탈수소화 기능을 가지는 적어도 하나의 금속 또는 금속 화합물을 담체 (support) 에 포함하는 일반적으로 파립 촉매이다. 유리하게도, 이 촉매는 니켈 및/또는 코발트를 포함하는 군에서 일반적으로 선택되는, 적어도 하나의 VIII 족 금속, 및/또는 적어도 하나의 VI B 족 금속, 바람직하게 몰리브덴 및/또는 텅스텐을 포함하는 촉매이다. 사용된 담체는 일반적으로 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 마그네시아, 클레이 (clays) 및 이 광물들 중 적어도 2 가지의 혼합물을 포함하는 군에서 선택된다.
- [0094] 공급물을 주입하기 전, 본 발명에 따른 프로세스에 사용되는 촉매는, 금속류가 처리될 공급물과 접촉하기 전 적어도 부분적으로 금속류를 황화물로 변형하기 위한 황화 처리를 받는 것이 바람직하다. 황화에 의한 이 황산화 처리는 본 기술분야의 당업자에게 잘 알려져 있고 현장 내 (in situ), 즉 반응기에서 또는 현장 외 (ex situ) 에서 본 문헌에 이미 기술한 임의의 방법에 의해 수행될 수 있다.
- [0095] 본 발명에 따른 프로세스로 처리되는 공급물은 상압 잔사유, 직접 증류로부터의 감압 잔사유, 원유, 상압증류 원유 (topped crude oils), 탈아스팔트유, 예를 들어 코킹, 고정 베드, 에블레이팅 베드, 또는 이동 베드 수소화변환으로부터 생성되는 것과 같은 변환 프로세스로부터의 잔사유, 임의의 원산지의 중유 및 특히 단독으로 사용되거나 혼합되는 유사 (oil sands) 또는 오일 셰일 (oil shale) 로부터 얻어진 것들에서 선택되는 것이 유리하다. 유리하게도, 이 공급물은 그것이 유체 촉매 분해 (FCC) 프로세스, 경질 오일 유분 (경질 사이클 오일, LCO), 중질 오일 유분 (중질 사이클 오일, HCO), 데칸티드 오일 (DO; decanted oil), FCC 로부터의 잔사유로부터 얻어진 생성물에서 선택될 수 있거나 증류로부터 얻어질 수 있는 탄화수소 분획물 또는 탄화수소 분획물의 혼합물, 가스유 분획물, 특히 감압 증류에 의해 얻어진 것 (감압 가스유, VGO) 으로 회석될 때 사용될 수 있다. 유리하게도, 중질 공급물은 또한 석탄 액화 프로세스로부터 얻어진 유분, 방향족 추출물, 그 밖의 다른 탄화수소 유분, 또는 또한 석탄, 바이오매스 또는 예를 들어 재생 폴리머와 같은 산업 폐기물의 열 변환 (촉매 유무 및 수소 유무에 무관) 으로부터 가스 및/또는 액체 유도체와 같은 비석유 공급물 (임의의 고체라면 거의 함유하지 않음) 을 포함할 수 있다.
- [0096] 상기 중질 공급물은 일반적으로 500 °C 초과 비등점을 가지는 1 wt.% 초과 분자, 1 중량ppm 초과, 바람직하게 20 중량ppm 초과와 금속 (Ni+V) 함량, 헵탄에서 석출되는, 0.05 wt.% 초과, 바람직하게 1 wt.% 초과와 아스팔텐 함량을 갖는다.
- [0097] 본 발명에 따른 수소화처리 프로세스는, 선택된 HSV 및 HDM 촉매의 효율 때문에 전환가능한 반응기의 출구에서 공급물의 50% 이상의 HDM (더 정확히 말하면 50 ~ 95% 의 HDM) 을 가져올 수 있다.
- [0098] 적어도 하나의 점차적 전환 단계를 포함하는 전환가능한 가드 구역의 시스템을 사용하는 본 발명에 따른 수소화처리 프로세스는 유리하게도 중질 탄화수소 공급물을 수소화처리하기 위한 고정 베드 또는 에블레이팅 베드 프로세스에 선행한다.
- [0099] 바람직하게, 그것은 적어도 하나의 수소화탈금속 단계 및 적어도 하나의 수소화탈황 단계를 포함하는 출원인의 Hyvahl-FTM 프로세스에 선행한다. 본 발명에 따른 프로세스는 바람직하게 HDM 섹션의 상류에 통합되고, 전환

가능한 반응기는 가드 베드로서 사용된다. 도 1 에 나타난 경우에, 공급물 (1) 은 파이프 (1) 를 통하여 전환가능한 가드 반응기(들)로 들어가고 파이프 (13) 를 통하여 상기 반응기(들)에서 나간다. 가드 반응기(들)에서 나간 공급물은, 파이프 (13) 를 통하여, 수소화처리 섹션 (14) 및 더 정확히 말하면 하나 이상의 반응기를 포함하는 HDM 섹션 (15) 으로 들어간다. HDM 섹션 (15) 으로부터 유출물은 파이프 (16) 를 통하여 인출되고, 그 후 하나 이상의 반응기를 포함하는 HDT 섹션 (17) 으로 보내진다. 최종 유출물은 파이프 (18) 를 통하여 인출된다.

[0100] 실시예 1 (본 발명에 따르지 않음)

[0101] 공급물은 중동산 (아라비안 미디엄) 의 상압 잔사유 (AR) 및 중동산 (아라비안 라이트) 의 감압 잔사유 (VR) 의 혼합물 (70/30 wt.%) 로 이루어진다. 이 혼합물은 주위 온도에서 높은 점도 (0.91 cP), 994 kg/m³ 의 밀도, 높은 함량의 Conradson 탄소 (14 wt.%) 와 아스팔텐 (6 wt.%) 및 높은 레벨의 니켈 (22 중량ppm), 바나듐 (99 중량ppm) 및 황 (4.3 wt.%) 을 특징으로 한다.

[0102] 수소화처리 프로세스는 FR2681871 에 설명된 프로세스에 따라 수행되고 2 개의 전환가능한 반응기의 사용을 포함한다. 2 개의 반응기는 CoMoNi/알루미나 수소화탈금속 HDM 촉매로 적재된다. 사이클은 단계 a) 내지 단계 d) 를 통합한 것으로 정의된다. 수두 손실이 0.7 MPa (7bar) 에 도달하고 그리고/또는 베드의 평균 온도가 405 °C 에 도달했을 때 그리고/또는 촉매 베드에서 온도 차이가 5 °C 미만일 때 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간에 도달한다.

[0103] 프로세스는, 19 MPa 의 압력, 360 °C 의 사이클 초기 온도와 400 °C 의 사이클 말기 온도, 및 각 반응기에 대하여 HSV = 2h⁻¹ 로 수행되어서, 60% 에 가까운 탈금속화도를 유지할 수 있도록 허용한다.

[0104] 표 3 및 도 3 은 FR 2681871 에 따른 프로세스에 대한 작동 시간 (일) 을 보여준다. 따라서, 도 3 에 따르면, 종래 기술에 따른 반응기 (R1a; 기준 케이스 R1a) 의 곡선은, 사이클 초기에, 최대 허용값 ($\Delta p = 0.7$ MPa 또는 7 바) 까지 제 1 반응기 (R1a) 에서 수두 손실의 증가를 보여주는데 이 최대 허용값에서부터 촉매 교체가 요구된다. 종래 기술 (FR268187) 의 경우, 반응기 (R1a) 의 작동 시간은 따라서 210 일이다. 반응기 (R1a) 촉매를 교체하는 동안, 반응기 (R1b) 에서 수두 손실은 약 3 바에 도달하였다. 공급물이 반응기 (R1b) 및 그 후 새로운 촉매를 담은 반응기 (R1a) 를 통과하는 다음 단계 동안, 반응기 (R1b) 의 수두 손실은 320 일의 작동 후 도달되는 최대 허용값까지 증가한다. 반응기 (R1b) 의 촉매를 교체함으로써 이 전환가능한 반응기에 대한 제 2 사이클이 예상될 수 있다.

[0105] 따라서, 제 1 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간 (또는 작동 시간) 은 210 일이다. 전반적으로, 제 1 사이클에 대해 320 일 및 2 개의 사이클에 대해 627 일의 사이클 시간이 관찰된다.

[0106] 실시예 2 (본 발명에 따름)

[0107] 제 1 구역의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 80% (즉, 168 일 (80% x 210 일)) 에서 본 발명에 따라 변위가 수행된다는 점을 제외하고는, 수소화처리 프로세스는 실시예 1 에서와 동일한 공급물, 동일한 촉매로 그리고 동일한 작동 조건하에 반복된다. 단계 a') 또는 단계 c') 의 초기에 제 2 가드 구역으로 도입되는 공급물의 퍼센트는 0% 이고 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 % 로 0.7% 의 증가를 갖는다. HDM 정도는 60% 로 유지된다.

[0108] 표 3 및 도 3 은 본 발명에 따른 프로세스 (실시예 2) 에 대해 그리고 종래 기술에 따른 프로세스 (실시예 2) 에 대해 작동 시간 (일) 의 이득을 보여준다.

표 3

작동 시간의 이득 (일)

케이스	실시에 1 (본발명에 따르지 않음)(일)	실시에 2 (본발명에 따름)(일)	차이(일)	차이 (%)
지속기간 R1a 사이클 1	210	285	75	36
지속기간 R1b 사이클 1	320	418	98	31
지속기간 R1a 사이클 2	487	637	150	31
지속기간 R1b 사이클 2	627	814	187	30

[0109]

[0110] 도 3 은 종래 기술 (FR268187) 에 따라 그리고 본 발명에 따라 구역 (R1a, R1b) 에서 측정되는 시간의 경과에 따른 수두 손실의 변화를 보여준다.

[0111] 본 발명에 따르면, 반응기 (R1a) 의 비활성화 시간 및/또는 막힘 시간의 80% (즉, 168 일) 에서, 단계가 부가되는데, 이 단계 동안 공급물의 일 부분이 반응기 (R1a) 및 반응기 (R1b) 로 동시에 도입된다 (케이스 PPRS1 R1a). 그러면, 수두 손실이 덜 빠르게 증가하고 (종래 기술 및 본 발명에 따른 곡선 (R1a) 의 분기), 이것은 후에 수두 손실의 최대값 ($\Delta p = 0.7 \text{ MPa}$ 또는 7 바) 에 도달될 수 있도록 하여서 반응기 (R1a) 의 작동 시간을 285 일 ($\Delta t_{c1-R1a} = 75 \text{ 일}$) 로 연장시킬 수 있도록 한다는 것을 알 수 있다.

[0112] 그러면, 반응기 (R1a) 의 촉매가 재생 및/또는 교체되는 단계 b) 로 시스템이 통과하기 때문에 반응기 (R1a) 의 수두 손실이 급격히 떨어진다. 그러면, 공급물은 단지 반응기 (R1b) 만 통과하고, 교체 후 반응기 (R1b) 및 반응기 (R1a) 를 통과한다. 촉매 교체는 일반적으로 20 일 걸린다. 곡선 (R1b) 은 시간에 따른 제 2 반응기 (R1b) 의 수두 손실을 보여준다 (기준 케이스 (R1b) 및 본 발명에 따른 PPRS1 (R1b)). 동일한 현상의 시간 이득이 단계 c') 의 말기에 관찰되고: $\Delta t_{c1-R1b} = 98 \text{ 일}$ 이다. 따라서, 반응기 (R1b) 의 작동 시간은 418 일인데, 이것은 작동 시간의 약 30% 의 시간 이득을 나타낸다.

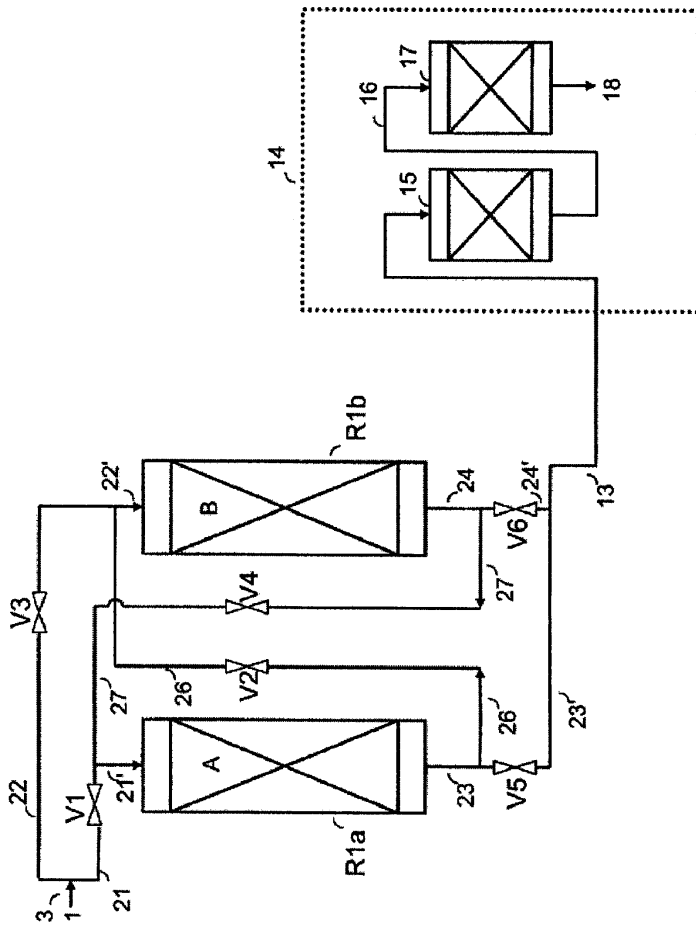
[0113] 도 3 은 또한 전환가능한 반응기의 제 2 사이클을 보여준다. 그때, 2 개의 연속 사이클 후 시간 이득은 단계 a') 후 $\Delta t_{c2-R1a} = 150 \text{ 일}$ 이고 단계 c') 후 $\Delta t_{c2-R1a} = 187 \text{ 일}$ 이다. 제 1 사이클에서 얻게 된 시간이 제 2 사이클의 시간에 부가되므로, 사이클이 많아질수록, 시간 이득은 더 커진다는 것을 알 수 있다.

[0114] 따라서, 본 발명에 따른 수소화탈금속 프로세스는 종래 기술의 프로세스에 따른 HDM 정도에 등가인 75% 의 HDM 정도를 유지하면서 사이클 시간을 약 30% 만큼 증가시킬 수 있음을 알 수 있다.

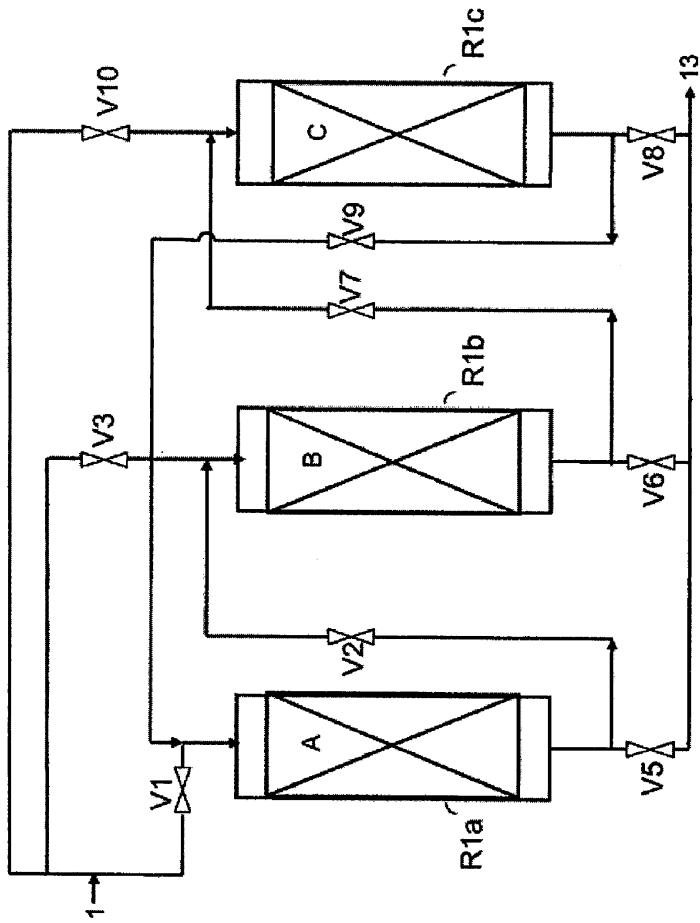
[0115]

도면

도면1



도면2



도면3

