



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년01월02일
(11) 등록번호 10-1814200
(24) 등록일자 2017년12월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 11/16 (2006.01) *C10G 35/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-0053435
(22) 출원일자 2010년06월07일
 심사청구일자 2015년06월02일
(65) 공개번호 10-2010-0132912
(43) 공개일자 2010년12월20일
(30) 우선권주장
 09/02.802 2009년06월10일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
 JP2004531616 A
 (뒷면에 계속)

(73) 특허권자
아이에프피 에너지스 누벨
 프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉘 드 브와
 뿐레오 1 & 4

(72) 발명자
데꾸 자비에
 프랑스 78420 까리에 에스/센느 뤼 지 빼리 52
르꺄르뺑띠에 세바스티엥
 프랑스 92500 레일 말메종 뤼 에이. 느뷔 5
르 고프 뼈에르-이브
 프랑스 75011 파리 엉빠스 모를레 4

(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

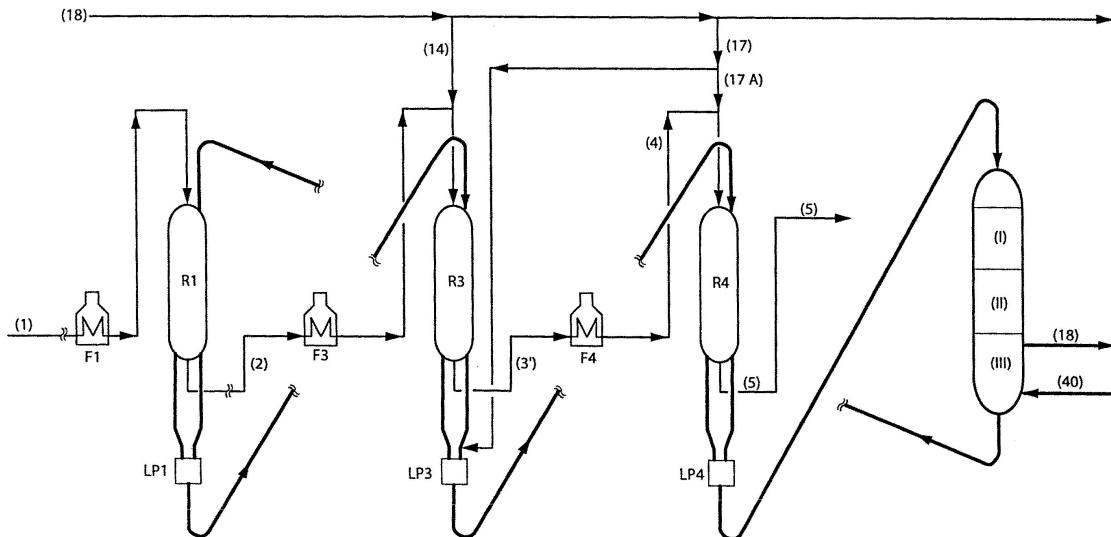
심사관 : 김광철

(54) 발명의 명칭 촉매 환원 상으로부터의 배출물의 적어도 일부를 재순환하는 것을 포함하는, 가솔린의 예비 재생 개질을 위한 공정

(57) 요약

본 발명은 촉매 환원 영역으로부터 반응 영역의 마지막 또는 끝에서 두 번째 반응기의 헤드로 배출물의 적어도 일부를 재순환시키는 것을 특징으로 하는 가솔린의 재생 개질을 위한 공정을 개시하고 있다. 이 구성은 유닛의 수소 밸런스 및 개질물의 생성을 상당하게 향상시킬 수 있다.

대 표 도



(56) 선행기술조사문현
KR1020020051939 A
KR1019930006818 B1
KR100733802 B1
KR1020020013594 A

명세서

청구범위

청구항 1

촉매의 이동층이 4 개의 반응기를 일련으로 통과하는 4 개의 일련의 반응기를 포함하는 이동층 촉매 개질 유닛, 및 수소를 이용하여 촉매를 환원시키기 위한 단계를 포함하는 상기 촉매의 재생을 위한 영역을 이용하는, 60 °C 내지 250 °C 범위의 증류 범위를 갖는 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법으로서,

상기 촉매 환원 단계로부터의 환원 배출물은 수소를 함유하고, 상기 촉매 환원 단계로부터의 환원 배출물은 제 3 반응기의 헤드 및 제 4 반응기의 헤드 중 하나 이상으로 재순환되고,

상기 방법은:

- 최종 반응기에서 연속적으로 생성물을 분리기 드럼으로 통과시켜, 액체 개질물을 가스 오버헤드 스트림으로부터 분리시키고, 상기 가스 오버헤드 스트림 전체를 재순환 압축기로 통과시키는 단계;
- 압축된 가스 오버헤드 스트림 결과물의 일부를 재접촉 압축기로 통과시키고, 상기 재접촉 압축기에 대한 흡입구가 상기 재순환 압축기로부터의 배출구에 연결되는 단계;
- 상기 재접촉 압축기를 벗어나는 상기 압축된 가스 오버헤드 스트림을 환원 단계로 재순환시키는 단계;
- 상기 재순환 압축기를 떠나는 상기 압축된 오버헤드 스트림의 다른 부분을 가솔린 공급원료와 혼합하여 혼합물을 형성하는 단계; 및
- 상기 혼합물을 상기 4 개의 일련의 반응기의 제 1 반응기에 공급하는 단계를 추가적으로 포함하는, 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 환원 배출물은 상기 제 3 반응기의 헤드로만 재순환되는, 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 상기 환원 배출물은 상기 제 4 반응기의 헤드로만 재순환되는, 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 촉매가 실리카-알루미나 지지체상의 백금을 포함하는, 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 환원 배출물의 일부는 상기 제 3 반응기의 헤드로 재순환되고, 상기 환원 배출물의 나머지는 상기 제 4 반응기의 헤드로 재순환되는, 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 촉매 환원 단계로부터의 환원 배출물은 99.9 부피 %의 수소를 함유하는, 가솔린 공급원료의 촉매 개질을 위한 방법.

발명의 설명

기술분야

[0001] 본 발명은 가솔린의 촉매 개질을 위한 공정 분야에 관한 것이다.

- [0002] 이 공정은 이동층 모드에서 작동하는 일련의 3 또는 4 개의 반응기를 포함하는 반응 영역을 이용하고 그 자체로 옥시염소화 단계 및 수소를 이용한 촉매의 환원을 위한 최종 단계를 포함하는 소정의 단계를 포함하는 촉매 재생 영역을 갖는다.
- [0003] 재생 영역 이후에, 촉매는 반응 영역의 제 1 반응기의 헤드로 재도입된다.
- [0004] 보다 정확하게, 본 발명은 촉매 환원 단계로부터 배출물을 반응 영역의 제 3 반응기 및/또는 제 4 반응기의 헤드로 재순환시키는 것을 포함하는, 가솔린의 촉매 개질을 위한 신규한 공정에 관한 것이다.
- [0005] 이 신규한 처리는 여러 가지 이점을 갖는다:
- [0006] - 반응기 3 및 4 로의 물의 재도입을 감소시키거나 심지어 제거해준다,
- [0007] - 정확하게는 코크스가 우선적으로 형성되는 경향을 갖는 반응기 3 및 4 에서의 H_2/HC 의 비를 증가시킴으로써 여러 반응기 사이의 수소의 분포를 유리하게 변경한다.
- [0008] 마지막으로, 이것은 수소 정화 구역을 관리하기 위한 가능성을 열 수 있는데, 왜냐하면 재순환 압축기에 의해 재접촉 압축기의 작업의 일부를 실행하는 것, 즉, 실제로 상기 재접촉 압축기에서의 스테이지의 수를 감소시는 것이 가능해지기 때문이다.

배경 기술

- [0009] 종래 기술에서, 촉매 개질 유닛으로부터의 환원 배출물은 일반적으로 수소 정화 구역용 재접촉 압축기의 흡입구 또는 연료 가스 시스템, 즉 이하에서 우리가 연료 가스 시스템으로 부르는 다양한 정련 유닛 또는 노에서 연료로서 이용되는 가스를 위한 시스템으로 보내진다.
- [0010] 환원 배출물은 또한 재순환 가스의 물의 양을 조정하기 위해서 분리기 드럼 (separator drum) 을 향한 입구로 전체 또는 일부가 보내질 수도 있다.
- [0011] 종래 기술의 정화 영역을 위한 흐름도는 본질적으로 반응 영역에 관한 본 발명에 의해 변경되지 않는다. 그러나, 재순환 압축기의 로드 (load) 를 변경하는 것은, 재순환 압축기가 재접촉 압축기로서 부분적으로 작동될 수 있어서 상기 재접촉 압축기의 스테이지의 수를 감소시킬 수 있다는 것을 의미한다.
- [0012] 특히 FR 2 801 604 에는, 특정 ($H_2/(HC)$) 비를 특징으로 하는 적어도 두 단계를 포함하는 이동층 모드에서 작용하는 촉매를 이용하여 방향족을 생성하는 공정이 개시되어 있고, 상기 H_2 는 상기 단계로 도입되는 수소의 양을 나타내고, HC 는 상기 단계로 들어가는 공급물의 양을 나타낸다.
- [0013] 상기에 기재된 특허에서, 촉매 환원 단계는 또한 H_2/HC 비에 대한 특정 값을 특징으로 하고, 3 H_2/HC 비에 대한 값, 즉 두 반응 단계와 촉매 환원 단계는 부등식에 의해 연결된다.
- [0014] 특히 FR 2 801 605 는, 공급된 순수한 수소의 양이 1 ~ 10 kg/kg 촉매의 범위가 되도록 하는 양으로 도입되는 재순환 가스의 존재 하에서의 상기 촉매의 환원을 위한 단계를 포함하는 이동층 모드에서 작용하는 촉매로부터 방향족을 생성하기 위한 공정을 교시한다. 재순환 가스는, 가스성 수소-함유 배출물의 적어도 일부의 탈수 소화로부터 생긴 결과로서 정의된다.
- [0015] 가장 최근의 종래 기술을 대표하는 것으로 여겨질 수도 있는 이들 두 특허 중 어느 하나도 촉매 환원 단계로부터 마지막 개질 반응기의 헤드로의 재도입을 정확한 방식으로 기재하지 않는다.

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0016] 본 발명은 전술한 종래 기술을 개선하는데 그 목적이 있다.

과제의 해결 수단

- [0017] 본 발명은 3 개 또는 4 개의 일련의 반응기를 포함하는 이동층 촉매 개질 유닛, 및 상기 촉매의 재생을 위한 영역을 이용하는, 60°C ~ 250°C 범위의 중류 범위를 갖는 가솔린의 촉매 개질을 위한 공정으로서 규정될 수도 있고, 상기 영역으로는, 촉매 개질 영역의 형성부로서, 촉매 환원 단계로부터의 배출물이 :

- [0018] - 3 개의 반응기를 갖는 촉매 개질 유닛의 경우에는 제 3 반응기의 헤드로 재순환되고,
- [0019] - 4 개의 반응기를 갖는 촉매 개질 유닛의 경우에는 제 3 반응기의 헤드 및/또는 제 4 반응기의 헤드로 재순환된다.
- [0020] 측약된 표현 "및/또는"은 이하의 두 경우를 포함하는 것으로 해석되어야 한다:
- a) 환원 배출물을 제 3 반응기의 헤드로 재순환시키는 것,
 - b) 환원 배출물을 제 4 반응기의 헤드로 재순환시키는 것.
- [0023] a) 와 b) 경우는 별개이거나 공존할 수도 있다.
- [0024] 본 발명의 촉매 개질을 위한 공정의 특별한 경우에, 유닛이 3 개의 반응기를 포함할 때, 환원 배출물은 제 3 반응기의 헤드로만 재순환된다.
- [0025] 본 발명의 공정의 다른 특별한 경우에, 유닛이 4 개의 반응기를 포함할 때, 환원 배출물은 제 4 반응기의 헤드로만 재순환된다.
- [0026] 본 발명의 공정의 다른 특별한 경우에, 유닛이 4 개의 반응기를 포함할 때, 환원 배출물은 제 3 반응기의 헤드로만 재순환된다.
- [0027] 4 개의 반응기를 포함하는 유닛의 경우에, 환원 배출물은 일반적으로 일부는 제 3 반응기의 헤드로 그리고 일부는 제 4 반응기의 헤드로 재순환된다.
- [0028] 4 개의 반응기를 갖는 유닛의 경우에, 환원 배출물의 일부는 또한 제 3 반응기의 바닥으로부터 제 4 반응기의 헤드로 촉매를 운반하기 위해서 운반 포트에 있는 운반 가스로 재순환될 수도 있다.
- [0029] 개질물을 만드는 반응 배출물을 분리하기 위한 영역의 일 흐름도에 따르면, 분리기 드럼 (BS) 으로부터의 오버 헤드 스트림은 전체가 재순환 압축기 (RCY) 를 향한다.
- [0030] 반응 배출물을 분리하기 위한 영역의 다른 흐름도에 따르면, 분리기 드럼 (BS) 으로부터의 오버 헤드 스트림의 일부는 재순환 압축기 (RCY) 로 향하고, 다른 일부는 재접촉 압축기 (RCC) 를 향한다.
- [0031] 본 발명은 반응 배출물 분리 영역에 대한 다양한 가능한 흐름도와 전체적으로 호환가능하다.
- [0032] 제 3 및/또는 제 4 반응기의 헤드로 환원 배출물을 재순환시키는 것과 연관된 다수의 기술이 관찰된다:
- [0033] - 제 1 기술적 이점은 반응기 (R3 및/또는 R4) 에서의 촉매의 환원 배출물에 포함된 염소의 재포획에 대응한다. 이는 옥시염소화 단계에서 재생기에 주입되도록 요구되는 염소의 양을 실질적으로 줄여준다.
- [0034] 사실, 반응 영역에서의 체류 동안에, 촉매는 염소를 잃어버린다. 그러나, 반응기 (R3 및 R4) 에서 염소의 존재는 필수적이다. 따라서 반응기 (R3 및 R4) 로 환원 배출물을 재순환시키는 것은 상기 반응기의 촉매의 활성도를 실질적으로 증가시킬 수 있다.
- [0035] - 제 2 이점은 반응기 (R3 또는 R4) 에 존재하는 촉매의 염소화 화합물의 재흡수와 관련된다. 염소화 화합물의 재흡수의 이 효과는 수소 재접촉 압축기의 하류에서의 염소의 소비가 감소될 수 있다는 것을 의미한다.
- [0036] 또한, 당업자들에게는, 연료 가스 시스템을 위한 가스의 생성을 증가시킴으로써 개질 유닛의 소위 "건조" 작업이 선택의 손실을 수반한다는 것이 알려져 있다. 유닛의 작업이 재순환 가스 및 그에 따라 반응 영역에서 낮은 물 함량을 특징으로 할 때 "건조" 작업이라는 용어가 사용된다.
- [0037] 환원 배출물을 재순환시킨다는 것은, 환원 배출물에 포함된 물을 통해, 반응기 (R3 및 R4) 의 물의 양이 증가될 수 있고, 따라서 상기 반응기에서의 촉매의 선택성이 향상될 수 있다는 것을 의미한다. 환원 배출물이 재순환되기 때문에, 공급물로의 물의 주입이 감소되거나 심지어 정지될 수 있고, 반응기 (R3 및 R4) 로 재순환되는 환원 배출물의 속도를 변경함으로써 도입되는 물의 양이 조절될 수 있게 된다.
- [0038] 본 발명과 연관된 다른 기술적 이점이 일반적으로 관찰된다:
- [0039] - 반응기 (R3 및 R4) 의 수소의 양을 증가시킴으로써 가능해지는 반응기 (R1 및 R2) 의 수소 차폐를 감소시키는 것은 수소와 나프탈렌 사이의 경쟁 반응을 감소시켜서, 반응기 (R1 및 R2) 의 촉매 성능을 향상시킨다,
- [0040] - 반응기 (R3 및 R4) 에서의 수소 차폐의 실질적인 증가는 마지막 반응기 (경우에 따라 R3 또는 R4) 로부터의

출구에서의 코크스의 양의 실질적인 감소를 포함한다,

[0041] - 반응기 (R1 및 R2)에서의 H₂/HC 비의 감소는 재순환 압축기 (RCY)에서의 유틸리티에 대한 요구를 감소시켜 준다. 환원 배출물은 일반적으로 99.9 부피%의 수소를 포함한다. 따라서, 반응기 (R3 및/또는 R4)의 상류에서의 주입에 의해, 반응기 (R3 및/또는 R4)에 따른 H₂/HC 비가 대략 0.1 증가한다. 코크스의 대부분이 생성되는 반응기에서의 H₂/HC 비의 이 실질적인 증가는, 재생될 코크스가 감소되거나 또는, 이소-코크스 (iso-coke)에서, 상류에 위치된 반응기 (즉 반응기 (R1 및 R2))로의 재순환 가스의 속도가 감소될 수 있다는 것을 의미한다. 따라서, 재순환 압축기에 대해 유틸리티에서의 실질적인 이득이 얻어진다. 또한, 반응기 (R1 및 R2)의 H₂/HC 비를 감소시키면 상기 반응기에서 나프텐 탈수소 반응을 증가시키고 장쇄 파라핀의 크래킹을 감소시킬 수 있다,

[0042] - 마지막으로, 수소 정화 영역에 대한 흐름도에 부여되는 유연성 (flexibility)은, 수소 재접촉 압축기 (RCC)에 대한 설비 비용이 감소될 수 있다는 것을 의미한다. 환원 배출물은 일반적으로 수소 재접촉 압축기 흡입구로 회수된다. 압력 밸런스를 만족시키기 위해서, 수소 재접촉 압축기 흡입구 (RCC)는, 재순환 압축기 (RCY)의 경우와 같이, 분리기 드럼 (BS) 으로부터의 오버헤드 스트림에 부착된다. 본 발명에 따르면, 환원 배출물이 반응기 (R3 및/또는 R4)로 재순환될 때, 이 제한은 더 이상 존재하지 않고, 수소 재접촉 압축기 (RCC) 용 흡입구는 재순환 압축기 (RCY)로부터의 배출구에 위치될 수 있다. 이것은, 재순환 압축기 (RCY)가 부분적으로 재접촉 압축기로서 기능하기 때문에 재접촉 압축기에서의 하나의 압축 단계를 줄여준다.

도면의 간단한 설명

[0043] 도 1은 일련의 4개의 반응기를 포함하고 촉매 재생 영역을 갖는 촉매 개질 유닛의 일반도를 나타낸다. 촉매 회로는 두꺼운 선으로 표시된다. 도 1에는 R1, R3 및 R4만이 도시된다.

도 2a는 분리기 드럼의 헤드로부터의 모든 배출물을 재순환 압축기로 보내는 것으로 구성되는 반응 배출물 정화 흐름도의 제 1변형을 도시한다.

도 2b는 분리기 드럼의 헤드로부터의 배출물의 일부를 재순환 압축기로 보내고, 상기 반응 배출물의 다른 일부를 재접촉 압축기로 보내는 것으로 구성되는 반응 배출물 정화 흐름도의 다른 변형을 도시한다.

도 3은 환원 배출물을 위한 재순환의 보다 상세한 도면이고, 일반적으로 반응기 (R3)로부터의 공급물과 혼합되는 반응기 (R3)의 헤드로 도입되는 제 1부분, 상기 반응기로부터의 공급물 (4)과 혼합되는 반응기 (R4)의 헤드로 보내지는 제 2부분, 및 선택적으로 운반 포트 (LP3)에서 운반 가스를 구성하기 위해서 수소의 공급물과 혼합될 수도 있는 제 3부분을 포함한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0044] 가솔린의 촉매 개질을 위한 유닛은 연속적으로 작동하는 3개 또는 4개의 반응기 (R1, R2, R3 및 R4)로 구성된 반응 구역, 및 촉매에 퇴적되는 코크스의 연소를 위한 단계 (I), 미소결정이 재분산되도록 해주는 옥시염소화를 위한 단계 (II), 및 반응 영역으로 재도입되기 전에 촉매 산화물을 감소시킬 수 있는 수소에서의 환원을 위한 단계 (III)를 포함하는 촉매 재생 영역을 포함한다.

[0045] 반응 영역은 R1, R2, R3, R4로 표시되는 3개 또는 4개의 반응기로 구성된다.

[0046] 이 촉매 환원 단계는, 명세서의 나머지 부분에서 환원 배출물이라 불리고, 종래 기술에서는 재순환 압축기 (RCY)의 상류에서 재도입된 또는 분리기 드럼 (BS)의 상류에서 도입된, 환원 가스를 발생시킨다.

[0047] 본 발명에서, 이 환원 배출물은 적어도 일부분이 제 3 반응기 (R3)의 헤드로, 및 선택적으로 제 4 반응기 (R4)의 헤드로 재순환된다.

[0048] 개질 유닛으로부터의 배출물 (5)의 처리를 위한 흐름도는 본 발명에 의해 영향을 받지 않으며 따라서 종래 기술의 흐름도 (들) 와 호환가능하게 유지된다.

[0049] 보다 정확하게는, 3개의 반응기를 포함하는 촉매 개질 유닛에서, 환원 배출물의 적어도 일부가 이 제 3 반응기의 헤드로 재순환된다.

[0050] 4개의 반응기를 포함하는 유닛에서, 일반적인 경우에는, 환원 배출물의 적어도 일부가 제 3 반응기 (R3) 및 제

4 반응기 (R4) 의 헤드로 재순환된다.

[0051] 바람직하게는 본 발명과 관련하여, 환원 배출물 (18) 은 전체가 반응기 (R3) 의 헤드로 재순환된다 (스트림 (14)).

[0052] 본 발명의 다른 변형에서는, 환원 배출물 (18) 은 전체가 반응기 (R4) 의 헤드로 재순환된다 (스트림 17A).

[0053] 마지막으로, 환원 배출물의 일부 (스트림 17B) 는 촉매를 반응기 (R4) 의 헤드로 올라가게 할 수 있는 운반 포트 (LP3) 에서의 운반 가스로서 이용될 수도 있다. 도 1 에서 두꺼운 선으로 도시된 촉매 회로가 다음과 같이 설명될 수 있다:

[0054] 재생 촉매로 불리는 재생 영역으로부터의 촉매가 반응기 (R1) 의 헤드로 도입된다.

[0055] 촉매는 반응기 (R1) 에서 중력 하에서 유동하고, 상기 반응기 (R1) 에서 촉매는 일반적으로 촉매의 유동의 실질적으로 수직인 방향에 대해 횡단하는 방식으로 유동하는 가스 상태의 공급물과 만난다.

[0056] 촉매는, 반응기 (R1) 으로부터의 출구에 있는 운반 포트 (LP1) 에서 회수되어 반응기 (R2) 의 헤드로 올라간다.

[0057] 촉매는, 반응기 (R2) 로부터의 출구에 있는 운반 포트 (LP2) 에서 회수되어 반응기 (R3) 의 헤드로 올라간다.

촉매는, 반응기 (R3) 로부터의 출구에 있는 운반 포트 (LP3) 에서 회수되어 반응기 (R4) 의 헤드로 올라간다.

[0058] 촉매는, 반응기 (R4) 로부터의 출구에 있는 운반 포트 (LP4) 에서 회수되어 재생 영역 (재생기로도 불림) 으로 올라간다.

[0059] 그 후에, 촉매는, 촉매에 퇴적된 코크스의 연소를 위한 단계 (I), 옥시염소화 단계 (II), 및 수소 환원 단계 (III) 를 포함하는 재생 영역에서 재생된다.

[0060] 환원 단계 (III) 로부터의 출구에서, 재생 촉매는 공압식 운반 시스템에 의해 제 1 반응기 (R1) 의 헤드로 재도입된다.

[0061] 환원 단계 (III) 로부터의 출구에 있는 수소는 환원 배출물 (18) 로 불린다.

[0062] 배출물은 본질적으로 상기 환원 배출물 (18) 의 재순환에 관한 것이다.

[0063] 상기 환원 배출물의 일반적인 특성은 다음과 같다:

[0064] 압력: 유효 압력 4.7 bar ($1 \text{ bar} = 10^5 \text{ 파스칼}$) $\pm 0.5 \text{ bar}$,

[0065] 온도: $70^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$,

[0066] 수소 함량: 99.9 부피%,

[0067] 염소 함량: $20 \sim 50$ 부피 ppm,

[0068] 물 함량: $50 \sim 100$ 부피 ppm

[0069] 마지막 반응기의 입구에서의 압력: 유효 압력 3.5 bar,

[0070] 마지막 반응기의 상류에서의 입구 압력: 유효 압력 4 bar.

[0071] 상세한 설명의 나머지 부분은 도 1, 도 2 및 도 3 을 참조하여 만들어질 것이다.

도 1

[0073] 도 1 은 4 개의 반응기를 구비한 촉매 개질 유닛의 구성을 도시하고, 이 구성에서 환원 배출물 (18) 은 라인 (14) 을 통해 제 3 반응기 (R3) 의 헤드로, 라인 (17A) 을 통해 반응기 (R4) 의 헤드로 및 라인 (17B) 을 통해 반응기 (R3) 로부터의 출구와 반응기 (R4) 의 헤드를 연결하는 운반 라인의 베이스로 재순환된다.

[0074] 이 도면은 환원 배출물 (18) 의 가능한 3 가지 용도를 도시하지만, 상기 환원 배출물은 전체가 반응기 (R3) 의 헤드로 또는 반응기 (R4) 의 헤드로 보내질 수도 있다.

[0075] 환원 배출물 (18) 은 반응기 (R3) 용 공급 라인 (3) 과의 혼합물로서, 또는 반응기 (R4) 용 공급 라인 (4) 과의 혼합물로서 재순환된다.

- [0076] 공급물 (1) 은 가스 상태로 반응기 (R1) 로 도입되기 전에 예열 노 (F1) 안으로 도입되고, 상기 반응기 (R1) 에서, 공급물은 중력 하에서 반응기 (R1) 의 상부로부터 바닥으로 유동하는 재생 영역에서 기인한 촉매와 접촉하게 된다.
- [0077] 반응기 (R1)로부터의 배출물은, 반응기 (R2)(도 1 에서는 도시되지 않음) 의 헤드로 도입되기 전에, 재가열 반응기 (F2) (도 1 에서는 도시되지 않음) 로 도입된다.
- [0078] 반응기 (R2)로부터의 배출물은 라인 (2) 을 통해 배출물을 원하는 온도까지 백업할 수 있는 노 (F3) 안으로 도입되고, 개질 반응은 전체적으로 흡열 반응이다. R2로부터 재가열된 배출물은 라인 (3) 을 통해 반응기 (R3) 의 헤드로 공급된다.
- [0079] 반응기 (R3)로부터의 배출물은, 노 (F4) 에서의 재가열 이후에, 라인 (4) 을 통해 반응기 (R4) 의 헤드로 도입된다.
- [0080] 반응기 (R4)로부터의 배출물은 라인 (5) 을 통해 도 2 를 참조하여 이하에서 설명될 분리 구역을 향해 이동한다.
- [0081] 재생 영역으로부터의 촉매는 중력 하에서 유동하는 반응기 (R1) 의 헤드로 도입된다. 촉매는 공압식 운반 시스템 (LP1) 에 의해 R1 을 떠나고 반응기 (R2) 의 헤드에 다다른다.
- [0082] 촉매는 R2, R3 및 R4 에서 동일한 경로를 유동한다.
- [0083] R4로부터의 출구에서, 촉매는 도 1 에서 3-구역 재생기로서 도시되는 재생 영역 (Rg), 즉 코크스 연소를 위한 구역 (I), 옥시염소화를 실행하기 위한 구역 (II), 및 촉매 환원을 위한 구역 (III) 의 헤드로 도입된다.
- [0084] 환원 구역 (III) 으로부터의 출구에서는, 촉매는 공압식 운반 시스템을 통해 사이클을 재개하는 반응기 (R1) 의 헤드로 보내진다.
- [0085] 환원 구역 (III) 로 도입되는 환원 가스 (40) 는 일반적으로 80 % ~ 100 % 물의 순수한 수소로 구성된다. 이 수소는 정련소에 존재하는 수소 시스템에서 유발된다. 수소는, 바람직하게는 정화 처리 다음의 재접촉 압축기 (RCC) 를 떠나는 스트림 (37) 에 의해 부분적으로 구성될 수도 있다.
- [0086] 환원 배출물로 불리는, 환원 구역으로부터의 배출물 (18) 의 일부는 스트림 (14) 을 통해 반응기 (R3) 의 헤드로 재순환되고, 다른 부분은 스트림 (17) 을 통해서, 즉 스트림 (17A) 을 통해 반응기 (R4) 의 헤드로 또는 스트림 (17B) 을 통해 운반 포트 (LP3) 를 향해 재순환된다.
- [0087] 스트림 (14 및 17) 은 임의의 방식으로 분리될 수 있으나, 바람직하게는 모든 환원 배출물 (18) 은 반응기 (R3) 의 헤드로 재순환된다.
- [0088] 도 2a 및 도 2b
- [0089] 도 2a 는 기본 변형에서 반응 배출물의 정화를 위한 흐름도를 도시한다.
- [0090] 라인 (16) 을 통해 이동하는 환원 배출물 (18) 의 일부는 밸브 (19) 를 통과한 후에, 교환기 (32) 및 공기 냉각 교환기 (34) 에서 냉각된 후에 라인 (35) 을 통해 이동하여, 반응 영역 (R4) 의 마지막 반응기로부터의 출구에서의 반응 배출물 (5) 과 혼합된다.
- [0091] 스트림 (35 및 18) 의 최종 혼합물은 라인 (20) 을 통해 이동하는 배출물을 생성하고, 이 배출물은 물 냉각기 (21) 를 통과해 라인 (22) 을 통해 분리기 드럼 (BS) 에 공급된다.
- [0092] 분리기 드럼 (BS) 은 개질 유닛에 의해 생성된 개질물을 구성하기 위해서 안정화 구역 (도 2 에 도시되지 않음) 으로 보내지는 라인 (23) 을 통해 이동하는 액체 스트림을 생성한다.
- [0093] 라인 (24) 을 통해 이동하는 가스 스트림은 재순환 압축기 (RCY) 를 통해 압축된다. 라인 (26) 을 통해 이동하는 재순환 압축기 (RCY) 로부터의 배출물은 라인 (28) 을 통해 이동하는 배출물과 라인 (36) 을 통해 이동하는 배출물로 분리된다.
- [0094] 라인 (36) 으로부터의 배출물은 배출물 (37) 을 생성하는 수소 재접촉 압축기 (RCC) 로 공급되고, 배출물 (37) 은 수소 시스템으로 직접 도입되거나 정화 유닛 (도 2 에는 도시되지 않음) 으로 보내진다.
- [0095] 라인 (28) 을 통해 이동하는 배출물은 열 교환기 (32) 로 보내진다. 상기 열교환기 (32) 에는 라인 (1) 을 통해 이동하는 재생 공급물이 공급된다. 라인 (1) 을 통해 이동하는 재생 공급물과 라인 (28) 을 통해 이동

하는 배출물의 혼합물을 도 1에 도시된 노 (F1)에 공급되는 라인 (31)을 통해 이동하는 배출물을 만들고, 반응기 (R1)으로 들어가는 공급물을 구성한다.

[0096] 반응기 (R4)로부터의 배출물 (5)은 라인 (30)을 통해 이동하고, 공기 냉각 교환기 (34)에 공급되는 라인 (33)을 통해 이동하는 배출물을 생성하기 위해서 열교환기 (32)를 통과한다. 공기 냉각 교환기 (34)로부터의 출구에서는, 라인 (20)을 통해 이동하는 스트림을 생성하기 위해서 배출물 (16)이 밸브 (19)를 통과한 후에 배출물 (16)과 혼합되는, 라인 (35)을 통해 이동하는 배출물이 얻어진다.

[0097] 도 2b에 도시된 공정의 흐름도의 변형에서는, 분리기 드럼으로부터의 오버헤드 배출물 (24)의 일부가 재접촉 압축기 (RCC)로 직접 보내지고 다른 부분은 재순환 압축기 (RCY)로 보내진다. 재접촉 압축기로부터의 배출물 (37)은 수소 시스템 또는 정화 유닛 (도시되지 않음)으로 보내진다.

[0098] 재순환 압축기 (RCY)로부터의 배출물 (28)은 도 2a에 대해 설명된 바와 같은 열교환기 (32)로 보내진다.

도 3

[0100] 도 3은 본 발명의 촉매를 위한 환원 영역으로부터의 재순환 배출물 (18)을 위한 장치를 갖는 반응기 (3 및 4)의 상세도를 도시한다.

[0101] 라인 (18)은 촉매 재생의 일부를 형성하는 환원 영역 (III)을 떠나는 환원 배출물에 대응한다.

[0102] - 배출물 (18)의 제 1 부분은 반응기 (R3)로부터의 공급물과 혼합되는 라인 (14)을 통하여 반응기 (R3)의 헤드로 도입된다,

[0103] - 라인 (17A)을 통해 이동하는 환원 배출물 (18)의 제 2 부분은, 노 (F4)에서의 재가열 이후에, 반응기 (R3, 3')로부터의 반응 배출물인 공급물 (4)과의 혼합물로서 반응기 (R4)의 헤드로 보내진다,

[0104] - 환원 배출물 (18)의 제 3 부분은 라인 (11)으로부터의 공급 수소와 라인 (17B)을 통해 혼합되어, R3을 떠나는 촉매를 운반 라인 (8)을 통해 R4의 헤드로 보낼 수 있는 운반 포트 (LP3)에서의 운반 가스를 구성할 수 있다.

[0105] 도 3은 또한, R3로부터의 출구에서 '7'로 표시되고 R4로부터의 출구에서 '9'로 표시되는 촉매용 출구라인, 운반 포트 (LP3 및 LP4), R3로부터의 출구로부터 R4의 헤드로의 촉매를 위한 운반 라인 (8), 및 R4로부터의 출구로부터 재생 영역 (Rg)으로의 촉매를 위한 운반 라인 (10)을 도시한다.

[0106] 라인 (12)은 운반 포트 (LP4) 용 운반 가스에 대한 수소의 공급물에 대응한다.

비교예

[0108] 이하의 예는 $300 \text{ m}^3/\text{h}$ 의 속도로 공급물을 처리하는 촉매 개질 유닛에 대응하는 기본적인 경우와 본 발명의 동일한 유닛을 비교하고, 촉매 환원 배출물은 제 3 및 제 4 반응기의 헤드로 재순환된다.

[0109] 유닛은 AR501 유형의 촉매 (상표명 AXENS NA), 즉 실리카-알루미나 지자체 상에 퇴적된 백금계 촉매가 공급되는 일련의 4개의 반응기를 포함했다.

[0110] 처리될 공급물은 ASTM 표준 D86에 따라 $90 \sim 170^\circ\text{C}$ 의 종류 범위의 가솔린 컷 (cut)이었다.

[0111] H_2O 공급 라인은 공급물과 함께 도입되는 물에 대응한다.

[0112] H_2O 재순환 라인은 재순환 가스에서 측정된 물에 대응한다.

[0113] $\Delta\text{C5+}$ 로 표시된 라인은 생성된 개질물의 속도의 증가에 대응한다.

[0114] 촉매 환원 영역으로부터의 배출물은 50/50의 비율로 반응기 (R3 및 R4)의 헤드로 재도입되었다.

[0115] 환원 배출물의 속도는 633 kg/h였고 상기 배출물의 순도는 99.9 부피%의 수소였다.

표 1

	기 본	본 발명	유 닷
H ₂ O 공급물	4	1.4	중량 ppm
H ₂ O 재순환	20	20	부피 ppm
염소의 손실	Base	-34%	비교값
반응기 R1 과 R2 에서의 H ₂ /HC 의 비	1.8	1.64	Mol/mol
반응기 R3 과 R4 에서의 H ₂ /HC 의 비	1.8	1.9	Mol/mol
재순환 압축기 (RCY) 의 소비	기 본	-9%	비교값
ΔC5+ (wt %)	기 본	+0.8%	절대값
재접촉 압축기 (RCC) 의 소비	기 본	-1.5%	비교값

[0116]

[0117] 상기의 비교표 1로부터, 본 발명의 공정이 C5+ 컷 (개질물이라 불림) 의 수율의 상당한 증가, 재순환 압축기 (RCY) 의 소비의 매우 실질적인 감소 및 재접촉 압축기 (RCC) 의 에너지 소비의 실질적인 감소를 제공할 수 있다는 것을 볼 수 있다. 반응기 (R3 및 R4) 로의 입구 스트림의 수소양을 증가시킴으로써 반응기 (R1 및 R2) 에 대한 수소 차폐의 감소가 가능해진다; 1.8에서 1.9로 증가한다.

[0118]

반응기 (R3) 의 헤드로 환원 배출물을 재순환하는 것의 영향은 반응기 (R1 및 R2) 에서의 H₂/HC 의 감소이고, 이는 반응기 (R1 및 R2) 의 촉매 성능의 향상을 야기한다.

[0119]

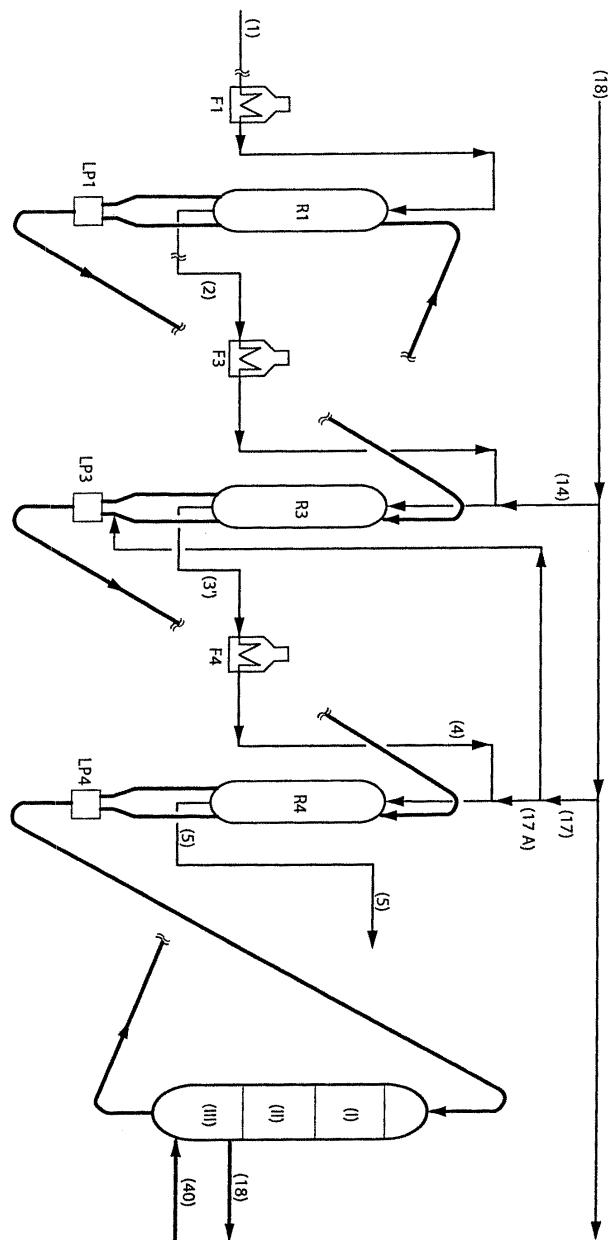
반응기 (R3 및 R4) 의 촉매의 환원 배출물에 포함된 염소의 재포획으로 인해 염소 손실 또한 감소된다.

[0120]

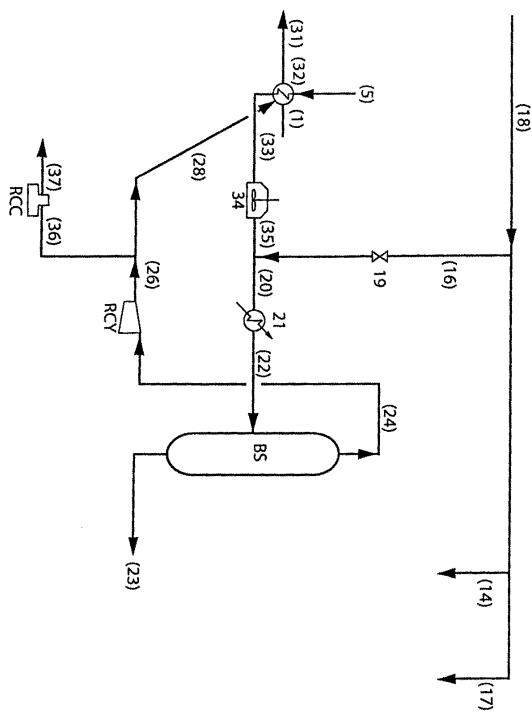
이것은 옥시염소화 단계에서 재생기로 주입되어야 하는 염소의 양을 실질적으로 감소시킨다.

도면

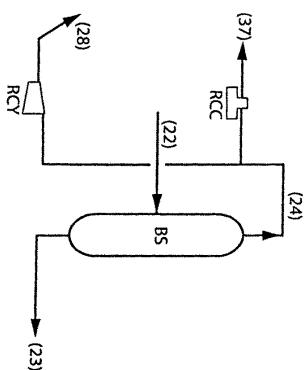
도면1



도면2a



도면2b



도면3

