



(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 아브뉴 드 브와  
쁘레오 1 & 4  
(72) 발명자  
데꾸 자비에  
프랑스 78420 까리에 에스/센느 뤼 지 빠리 52  
르까르땡띠에 세바스티앵  
프랑스 92500 레일 말메종 뤼 에이. 느뵈 5  
르 고프 뻬에르-이브  
프랑스 75011 파리 앙빠스 모를레 4  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 6 항

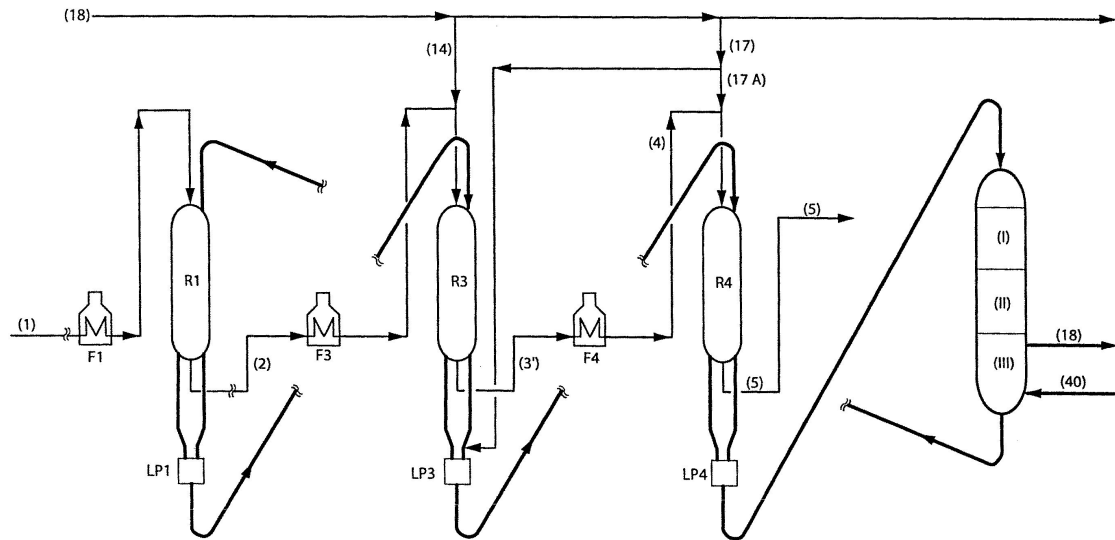
심사관 : 김광철

(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 상당히 향상시킬 수 있다.

대표도



(56) 선행기술조사문헌  
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 ℃ 내지 250 ℃ 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

### 기술 분야

본 발명은 가솔린의 촉매 개질을 위한 공정 분야에 관한 것이다.

[0001]

- [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 단계로부터의 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 감소시키는 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] 특허 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] 특허 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 탈수소화로부터 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℃ ~ 250℃ 범위의 증류 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] 촉약된 표현 "및/또는" 은 이하의 두 경우를 포함하는 것으로 해석되어야 한다:
- [0021] a) 환원 배출물을 제 3 반응기의 헤드로 재순환시키는 것,
- [0022] 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 오버헤드 스트림은 전체가 재순환 압축기 (RCY) 를 향한다.
- [0030] 반응 배출물을 분리하기 위한 영역의 다른 흐름도에 따르면, 분리기 드럼 (BS) 으로부터의 오버헤드 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 채포획에 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  $H_2/HC$  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  $H_2/HC$  비가 대략 0.1 증가한다. 코크스의 대부분 이 생성되는 반응기에서의  $H_2/HC$  비의 이 실질적인 증가는, 재생될 코크스가 감소되거나 또는, 이소-코크스 (iso-coke) 에서, 상류에 위치한 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  $H_2/HC$  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 1 은 일련의 4 개의 반응기를 포함하고 촉매 재생 영역을 갖는 촉매 개질 유닛의 일반도를 나타낸다. 촉매 회로는 두꺼운 선으로 표시된다. 도 1 에는 R1, R3 및 R4 만이 도시된다.
- 도 2a 는 분리기 드럼의 헤드로부터의 모든 배출물을 재순환 압축기로 보내는 것으로 구성되는 반응 배출물 정화 흐름도의 제 1 변형을 도시한다.
- 도 2b 는 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 3 은 환원 배출물을 위한 재순환의 보다 상세한 도면이고, 일반적으로 반응기 (R3) 로부터의 공급물과 혼합되는 반응기 (R3) 의 헤드로 도입되는 제 1 부분, 상기 반응기로부터의 공급물 (4) 과 혼합되는 반응기 (R4) 의 헤드로 보내지는 제 2 부분, 및 선택적으로 운반 포트 (LP3) 에서 운반 가스를 구성하기 위해서 수소의 공급물과 혼합될 수도 있는 제 3 부분을 포함한다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0044] 가솔린의 촉매 개질을 위한 유닛은 연속적으로 작동하는 3 개 또는 4 개의 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, R4 로 표시되는 3 개 또는 4 개의 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, 3 개의 반응기를 포함하는 촉매 개질 유닛에서, 환원 배출물의 적어도 일부가 이 제 3 반응기의 헤드로 재순환된다.
- [0050] 4 개의 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 bar =  $10^5$  파스칼)  $\pm$  0.5 bar,
- [0065] 온도: 70 °C  $\pm$  10 °C,
- [0066] 수소 함량: 99.9 부피%,
- [0067] 염소 함량: 20 ~ 50 부피 ppm,
- [0068] 물 함량: 50 ~ 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 참조하며 만들어질 것이다.
- [0072] 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) 에  
서, 공급물은 중력 하에서 반응기 (R1) 의 상부로부터 바닥으로 유동하는 재생 영역에서 기인한 촉매와 접촉하  
게 된다.
- [0077] 반응기 (R1) 로부터의 배출물은, 반응기 (R2)(도 1 에서는 도시되지 않음) 의 헤드로 도입되기 전에, 재가열 반  
응기 (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 도  
입되고, 개질 반응은 전체적으로 흡열 반응이다. R2 로부터 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 도입  
된다.
- [0080] 반응기 (R4) 로부터의 배출물은 라인 (5) 을 통해 도 2 를 참조하여 이하에서 설명될 분리 구역을 향해 이동한  
다.
- [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] R4 로부터의 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 압축  
기 (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 헤드  
로 재순환되고, 다른 부분은 스트림 (17) 을 통해서, 즉 스트림 (17A) 을 통해 반응기 (R4) 의 헤드로 또는 스  
트림 (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 출구에  
서의 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 이  
동하는 재순환 압축기 (RCY) 로부터의 배출물은 라인 (28) 을 통해 이동하는 배출물과 라인 (36) 을 통해 이동  
하는 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 혼합물은 도 1 에 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 2b 에 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 2a 에 대해 설명된 바와 같은 열교환기 (32) 로 보내진다.

[0099] 도 3

[0100] 도 3 은 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, R3 을 떠나는 촉매를 운반 라인 (8) 을 통해 R4 의 헤드로 보낼 수 있는 운반 포트 (LP3) 에서의 운반 가스를 구성할 수 있다.

[0105] 도 3 은 또한, R3 로부터의 출구에서 '7' 로 표시되고 R4 로부터의 출구에서 '9' 로 표시되는 촉매용 출구 라인, 운반 포트 (LP3 및 LP4), R3 로부터의 출구로부터 R4 의 헤드로의 촉매를 위한 운반 라인 (8), 및 R4 로부터의 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.

[0107] 비교예

[0108] 이하의 예는 300 m<sup>3</sup>/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 지지체 상에 퇴적된 백금계 촉매가 공급되는 일련의 4 개의 반응기를 포함했다.

[0110] 처리될 공급물은 ASTM 표준 D86 에 따라 90 ~ 170 °C 의 증류 범위의 가솔린 컷 (cut) 이었다.

[0111] H<sub>2</sub>O 공급 라인은 공급물과 함께 도입되는 물에 대응한다.

[0112] H<sub>2</sub>O 재순환 라인은 재순환 가스에서 측정된 물에 대응한다.

[0113] ΔC5+ 로 표시된 라인은 생성된 개질물의 속도의 증가에 대응한다.

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

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

표 1

	기 본	본 발명	유닛
H <sub>2</sub> O 공급물	4	1.4	중량 ppm
H <sub>2</sub> O 재순환	20	20	부피 ppm
염소의 손실	Base	-34%	비교값
반응기 R1 과 R2 에서의 H <sub>2</sub> /HC 의 비	1.8	1.64	Mol/mol
반응기 R3 과 R4 에서의 H <sub>2</sub> /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 소 비	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 수소량을 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 H<sub>2</sub>/HC의 감소이고, 이는 반응기 (R1 및 R2)의 촉매 성능의 향상을 야기한다.

[0119]

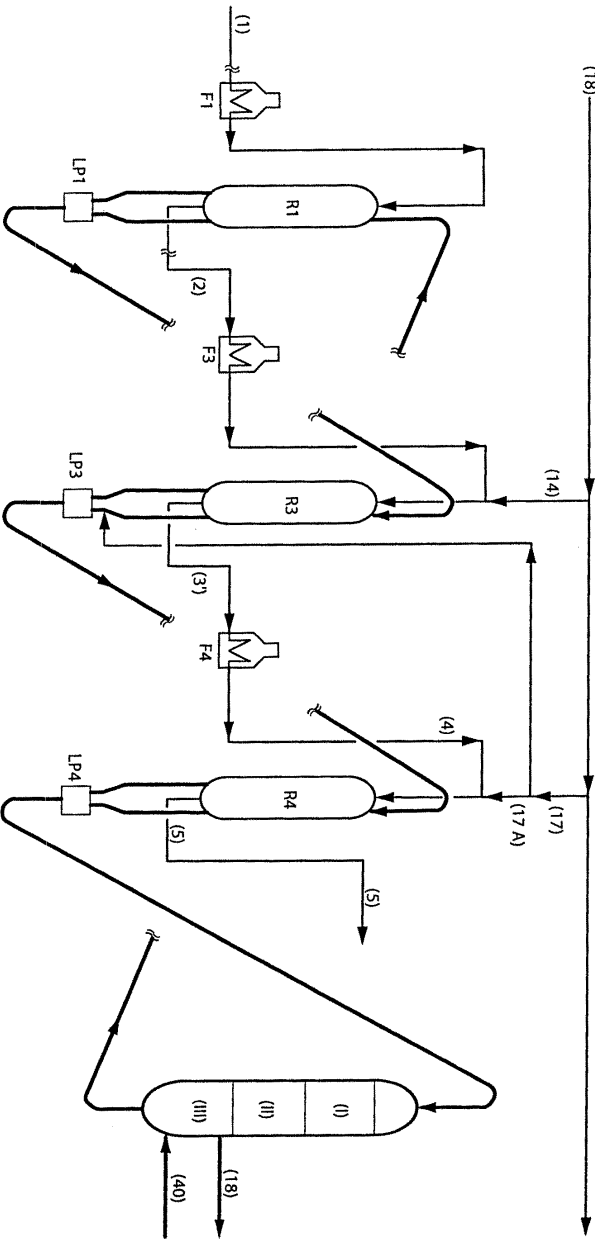
반응기 (R3 및 R4)의 촉매의 환원 배출물에 포함된 염소의 재포획으로 인해 염소 손실 또한 감소된다.

[0120]

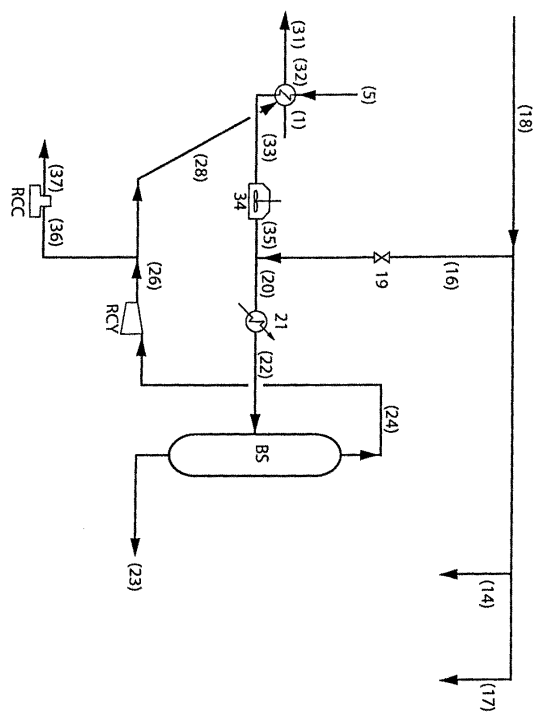
이것은 옥시염소화 단계에서 재생기로 주입되어야 하는 염소의 양을 실질적으로 감소시킨다.

도면

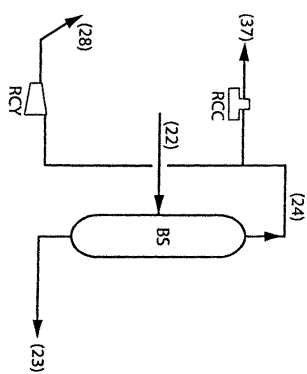
도면1



도면2a



도면2b



도면3

