



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년04월29일
(11) 등록번호 10-1617112
(24) 등록일자 2016년04월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 38/18 (2006.01) B01J 38/20 (2006.01)
B01J 38/34 (2006.01) B01J 38/42 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-7017168
(22) 출원일자(국제) 2013년02월27일
심사청구일자 2014년06월23일
(85) 번역문제출일자 2014년06월23일
(65) 공개번호 10-2014-0102245
(43) 공개일자 2014년08월21일
(86) 국제출원번호 PCT/US2013/027842
(87) 국제공개번호 WO 2013/142012
국제공개일자 2013년09월26일
(30) 우선권주장
13/424,911 2012년03월20일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019980081377 A
US06147022 A*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
유오피 엘엘씨
미국 60017 일리노이주 테스 플레이니스 이스트
앨콘윈 로드 25
(72) 발명자
이골프 브라이언 제이
미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피
오 박스 5017 이스트 앨콘윈 로드 25 유오피 엘엘
씨
레너드 로라 이
미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피
오 박스 5017 이스트 앨콘윈 로드 25 유오피 엘엘
씨
카라코치오스 마이클
미국 60017-5017 일리노이주 테스 플레이니스 피
오 박스 5017 이스트 앨콘윈 로드 25 유오피 엘엘
씨
(74) 대리인
김진희

전체 청구항 수 : 총 8 항

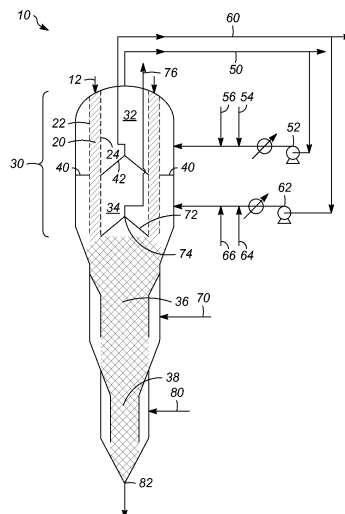
심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 경질 파라핀 탈수소화 공정을 위한 촉매로부터 코크 소각의 향상된 견실성

(57) 요약

본 발명은 재생 구획이 2 이상의 개별 구역을 포함하는 촉매의 연속 재생 방법에 관한 것이다. 상기 재생은 상부 연소 구역, 및 하부 연소 구역을 포함하고, 상기 방법은 촉매를 재생하기 위한 산소의 양을 제어하기 위한 2 이상의 독립적 재생 가스 루프(loop)를 사용한다. 상부 연소 구역은 복수의 구역으로 나누어질 수 있고, 연소 구역은 복수의 구역으로 나누어질 수 있다.

대표도 - 도1



명세서

청구범위

청구항 1

탈수소화 촉매를 재생하는 방법으로서,

상기 촉매를 재생 반응기의 제1 단(stage)으로 이동시켜서 중간 촉매 스트림을 생성하는 단계로서, 상기 촉매는 제1 단 내에서 제1 재생 가스 스트림에 의해 제1 세트의 연소 조건으로 처리되는 것인 단계,

상기 중간 촉매 스트림을 재생 반응기의 제2 단으로 이동시켜서 제2 중간 촉매 스트림을 생성하는 단계로서, 상기 촉매는 제2 단 내에서 제2 재생 가스 스트림의 제1 부분에 의해 제2 세트의 연소 조건으로 처리되는 것인 단계, 및

상기 제2 중간 촉매 스트림을 재생 반응기의 제3 단으로 이동시켜서 재생된 촉매 스트림을 생성하는 단계로서, 상기 촉매는 제3 단 내에서 제2 재생 가스 스트림의 제2 부분에 의해 제3 세트의 연소 조건으로 처리되는 것인 단계

를 포함하고, 여기서 제1 재생 가스 스트림과 제2 재생 가스 스트림은 독립적 가스 라인들을 통해 공급되는 독립적 스트림들이고,

제1 세트의 연소 조건은 최대 2 부피%의 유입구 산소 함량을 갖는 제1 재생 가스를 통과시키는 것을 포함하고, 제2 세트의 연소 조건은 최대 10 부피%의 산소 함량을 갖는 제2 재생 가스를 통과시키는 것을 포함하며, 제2 재생 가스에서의 산소 함량이 제1 재생 가스에서의 산소 함량보다 더 큰 것인 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 재생된 촉매 스트림을 염소화 구역으로 이동시키는 단계를 추가로 포함하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 제1 세트의 연소 조건은 450℃ 내지 600℃의 유입구 가스 온도를 포함하는 것인 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제2 세트의 연소 조건은 450℃ 내지 600℃의 유입구 가스 온도를 포함하는 것인 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 제1 세트의 연소 조건은 제1 유입구 가스 온도를 포함하고, 제2 세트의 연소 조건은 제2 유입구 가스 온도를 포함하며, 제1 유입구 가스 온도는 제2 유입구 가스 온도와 동일하거나 더 낮은 것인 방법.

청구항 6

제1항에 있어서, 제2 세트의 연소 조건은 제2 유입구 가스 온도를 포함하고, 제3 세트의 연소 조건은 제3 유입구 가스 온도를 포함하며, 제2 유입구 가스 온도는 제3 유입구 가스 온도와 동일하거나 더 높은 것인 방법.

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항에 있어서, 재생기에서 제4 단을 추가로 포함하고, 여기서 촉매는 제4 단 내에서 제4 세트의 연소 조건으로 처리되는 것인 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 제1 단에서 촉매의 제1 체류 시간, 제2 단에서 촉매의 제2 체류 시간, 제3 단에서 촉매의 제3 체류 시간을 추가로 포함하고, 제1 체류 시간은 제2 체류 시간과 제3 체류 시간의 합과 동일하거나 더 짧은 것인 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 우선권 주장

[0002] 본 출원은 2012년 3월 20일자 출원된 미국 특허 출원 제13/424,911호를 우선권으로 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 발명은 탄화수소 공급스트림을 유용한 탄화수소 생성물로 전환하는 방법에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 탄화수소 전환 공정에 재사용하기 위한 폐 촉매의 연속 재생에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 탄화수소, 특히 석유는 혼합물로서 지하로부터 채굴된다. 이 혼합물은 반응기에서 스트림의 분리 및 처리를 통해 유용한 생성물로 전환된다. 탄화수소 스트림의 유용한 생성물로의 전환은 주로 반응기에서 촉매 공정을 통해 이루어진다. 촉매는 고체 또는 액체일 수 있으며, 지지체 상의 촉매 물질을 포함할 수 있다. 특히, 고체 지지체 상의 촉매 금속이 대규모로 사용된다. 촉매 금속은 다른 금속들뿐 아니라 백금족 금속도 포함한다. 탄화수소의 처리 중에, 촉매는 시간 경과에 따라 탈활성화된다. 탈활성화의 한 1차 원인은 촉매 상의 코크(coke)의 형성 및 빌드업(buildup)이다. 코크의 축적은 촉매 상에서 촉매 부위로의 접근 및 촉매 내의 공극으로의 접근을 차단한다. 촉매의 재생은 보통 코크의 제거를 통해 수행되고, 여기서 코크는 산소 함유 가스에 의해 고온에서 연소된다. 이 공정은 반응기 및 재생기를 통해 순환되는 촉매와 연속 방식으로 수행될 수 있거나, 또는 상기 공정은 예를 들어 하나의 층이 스트림을 제거하여 촉매를 재생하고 다른 층들은 작동을 계속하는 복수의 고정층에 의해, 반연속(semi-continuous) 방식으로 수행될 수 있다.

[0006] 연속 재생 공정에 의해, 재순환 가스는 재생기의 연소 구역으로 연속적으로 이동하고 연소 생성물을 함유하는 연도 가스는 제거된다. 연소 공정은 재순환 가스 내의 산소 함량을 통해 제어된다. 재순환 가스 스트림은 연도 가스의 일부, 및 새로운 연소 가스의 추가 스트림을 포함하며, 연도 가스의 나머지 부분은 재생기로부터 배기된다. 이것은 연소 가스의 온도를 유지하는 것을 도울뿐만 아니라, 재생된 촉매 및 연도 가스를 연속적으로 배출시키면서, 폐 촉매 및 연소 가스를 연속적으로 재생기에 첨가하는 정상 상태 조건을 수립한다.

[0007] 촉매 재생 방법은 US 제5,053,371호(Williamson), 및 US 제6,048,814호(Capelle, et al.)에 연소를 통해 촉매 입자로부터 코크를 제거하는 것에 대해 개시되어 있다. 연소 공정은 촉매를 손상시킬 수 있고, 더 우수한 연소 공정의 제어 방법이 반응기-재생기 사이클에서 촉매의 수명을 향상시키는 데에 중요하다. 더 우수한 방법을 수립하는 것은 재생기를 통한 촉매의 더 많은 사이클을 가능하게 하며, 촉매의 수명을 증가시킨다. 이것은 공정의 향상 및 재생기의 제어를 통해 달성될 수 있다.

발명의 내용

[0008] 본 발명은 탈수소화 촉매를 재생하는 향상된 방법을 제공한다. 본 방법은 폐 촉매 스트림을 재생 반응기의 제1 단(stage)으로 이동시키는 단계를 포함한다. 재생기는 상부 소각(burn) 구역 및 하부 소각 구역을 가진다. 촉매는 제1 단 내에서 제1 재생 가스에 의해 제1 세트의 연소 조건으로 처리되어, 이로써 중간 촉매 스트림을 생성한다. 중간 촉매 스트림은 재생기의 제2 단으로 이동되며, 여기서 촉매는 제2 재생 가스 스트림의 제1 부분에 의해 제2 세트의 연소 조건으로 처리되어, 이로써 제2 중간 촉매 스트림을 생성한다. 제2 중간 촉매 스트림은 재생기의 제3 단으로 이동되며, 여기서 촉매는 제2 재생 가스 스트림의 제2 부분에 의해 제3 세트의 연소 조건으로 처리되어, 이로써 재생된 촉매 스트림을 생성한다. 제1 단은 상부 소각 구역 내이고 제2 단 및 제3 단은 하부 소각 구역 내이다.

[0009] 연소 조건은 제2 재생 가스에서의 산소 농도가 제1 재생 가스에서의 산소 농도보다 더 큰 농도인 것을 포함하며, 제1 재생 가스 및 제2 재생 가스는 별도의 장치로 독립적인 루프(loop) 상에 존재한다.

[0010] 하부 소각 구역의 제2 단 및 제3 단은 상이한 기체 유입구 온도를 가질 수 있으며, 제2 재생 가스의 제1 부분을 수송하는 제 2단이 제3단으로 이동되는 제2 재생 가스의 제2 부분의 온도보다 더 높은 온도인 조건이 바람직하다.

[0011] 본 발명의 다른 목적, 장점, 및 응용분야들은 하기 상세한 설명 및 도면으로부터 당업자에게 명백할 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 도 1은 상부 소각 구역 및 하부 소각 구역을 갖는 재생기를 통해 흐르는 촉매의 재생을 위한 재생 구역 및 순환 산화 기체 스트림을 도시한다.

도 2는 하부 소각 구역이 2개의 하위단(substage)을 갖는, 상부 소각 구역 및 하부 소각 구역을 갖는 재생기를 통해 흐르는 촉매의 재생을 위한 재생 구역 및 순환 산화 기체 스트림을 도시한다.

도 3은 하부 소각 구역이 3개의 하위단을 갖는, 상부 소각 구역 및 하부 소각 구역을 갖는 재생기를 통해 흐르는 촉매의 재생을 위한 재생 구역 및 순환 산화 기체 스트림을 도시한다.

도 4는 상부 소각 구역이 2개의 하위단을 갖고 하부 소각 구역이 3개의 하위단을 갖는, 상부 소각 구역 및 하부 소각 구역을 갖는 재생기를 통해 흐르는 촉매의 재생을 위한 재생 구역 및 순환 산화 기체 스트림을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 촉매 재생 공정의 향상은 더 작은 장치를, 또는 기존 장치 내에서 더 짧은 시간 동안 더 많은 촉매가 처리되는 것을 가능하게 한다. 촉매 재생의 향상은 코크의 더 많은 제거를 포함하며, 촉매로부터 코크를 더 많이 제거하는 것을 통해 재생 사이클 사이의 촉매 주기를 증가시킬 수 있다.

[0014] 본 발명은 촉매의 연속 재생 방법에 관한 것이며, 이 새로운 방법을 위한 새로운 장치 디자인을 포함한다. 가장 통상적인 응용분야는 백금족 금속을 함유하는 촉매 입자로부터 코크를 제거하는 것이며, 본 발명에 대한 가장 통상적인 방법은 파라핀의 올레핀으로의 촉매 탈수소화 공정이다. 올레핀 전환 공정의 재생기는 2008년 9월 8일자 발행된 US 제7,585,803호(Price, et al.)에 기술되어 있으며 이의 전체 내용은 본원에 참조 인용된다.

[0015] 한 재생기 디자인은 전체 연소 구역에, 단일 가스 순환 루프를 갖는, 2개의 구역을 포함한다. 이들은 상부 연소 구역과 하부 연소 구역이다. 이 디자인에서는, 하부 구역에서의 최대 산소 농도가 전체 산소 소비량 및 전체 연소 구역에서의 하부 구역의 비율에 의해 제한된다. 통상적으로, 이것은 하부 연소 구역에서의 최대 산소 농도가, 연소 가스의 70%가 상부 연소 구역으로 및 30%가 하부 연소 구역으로 나누어지는 경우 2%인 것을 의미한다. 이 방법은 더 견실(robust)해질 수 있으며 하부 연소 구역에서 산소 농도가 증가하도록 제공하는 것이 바람직하다. 바람직한 수준은 하부 연소 구역에서 산소 농도를 연소 가스의 5 부피%로 증가시키는 것일 수 있다. 이하에 사용된 바와 같이, 연소 구역은 소각 구역으로 지칭될 수 있고, 상기 용어들은 교환 가능한 것으로 여겨진다.

[0016] 경질 올레핀 탈수소화 중에 생성된 코크의 분석 및 촉매 재생기 중 반응의 동적 모델이 두 송풍기 디자인에서 향상의 발전을 가능하게 한다. 상부 소각 구역 또는 제1 단을 통상적인 연소 조건에서 작동시키고, 하부 소각 구역 또는 제2 단을 더 높은 산소 농도 및/또는 온도의 연소 조건에서 작동시키는 것이 유리하다는 것이 밝혀졌다. 추가로, 제2 단의 체류 시간이 제1 단의 체류 시간과 동일하거나 더 긴 것이 유리하다는 것이 밝혀졌다. 또한 두 개의 구역을, 각 하위단으로의 유입구 재생 가스 스트림의 온도를 변화시킬 수 있는 하위단으로 나누는 것이 유리하다는 것이 밝혀졌다.

[0017] 재생기 디자인 및 작동에 대한 상기 변화의 목적은 재생기의 소각 용량(burning capacity)을 증가시키고, 촉매 상의 상이한 코크 형성 및 코크 축적의 효율적인 소각을 가능하게 하는 유연한 디자인을 제공하는 것이다. 고려해야 할 한 측면은 형성된 코크를 소각하는 어려움의 정도이며, 여기서 산소의 확산이 1차 제한일 수 있거나 코크의 조성이 코크 화합물의 소각하기 쉬운 것으로부터 소각 속도 및 따라서 재생 속도를 현저하게 변경시킬만큼 충분히 상이하다. 연질(soft) 코크가 소각된 후 유입구 가스 온도를 상승시키는 능력은 경질(hard) 코크, 또는 확산 제한(diffusion limited) 코크의 소각을 향상시킨다.

[0018] 단일 가스 순환 루프를 갖는 디자인에서, 추가 산소, 또는 산소 함유 가스로 향상되고 하부 연소 구역으로 도입되는 재순환 가스의 부분은 산소가 고갈되지 않으면서 상부 연소 구역을 통과한다. 이는 재생 용기를 나오는 전체 재순환 가스에서의 산소 농도를 상부 연소 구역에 비해 비교적 높은 수준으로 증가시킨다. 이 비교적 높은

수준의 산소는 상부 연소 구역에서 적절한 제어된 연소에 대해 용인 불가능하다. 이는 상부 연소 구역에서의 산소 농도를 감소시키기 위해 상부 연소 구역에 도입되는 추가 희석 가스를 필요로 한다. 결론적으로 재순환 가스, 연도 가스 배기, 및 처리 시설 사용이 증가된다. 이 두 재순환 가스 스트림들의 분리는 더 많은 제어성과 유연성을 제공한다.

[0019] 본 발명은 제어를 향상시키고 촉매의 재생을 향상시키도록 디자인되었다. 본 방법은 폐 촉매 스트림을 재생기로 이동시키는 단계를 포함하며, 상기 재생기는 상부 재생 구역 및 하부 재생 구역을 포함한다. 촉매는 상부 연소 구역으로 도입되어 하부 연소 구역을 통과한다. 제1 재생 가스 스트림은 상부 재생 구역으로 이동하여 촉매 상의 코크를 연소시키고, 재생기로부터 제거되는 연소 연도 가스를 생성한다. 폐 촉매는 상부 재생 구역에서 일부 재생된 후 일부 재생된 촉매 스트림으로서 하부 재생 구역으로 이동된다. 제2 재생 가스 스트림은 하부 재생 구역으로 이동하여, 재생된 촉매 스트림을 생성한다. 제1 및 제2 재생 가스 스트림들은 각 스트림에서의 산소의 양에 대한 제어를 제공하고 각 연소 구역에서 연소를 제어하는 독립적 스트림들이다.

[0020] 본 방법은 추가로 도 1에 대하여 기술되며, 여기서 초기 향상은 재순환 가스를 2개의 개별적이고 독립적인 재생 가스 스트림들로 분리하는 것으로 밝혀졌다. 이것은 하부 구역에서의 최대 산소 농도를 상부 구역의 바람직한 산소 농도에 기반한 제한으로부터 분리시킨다. 폐 촉매 입자의 스트림(12)은 재생기(10)로 연속 도입된다. 본원의 방법에 용어 '연속'이 사용되었으나, 본 방법은 오히려 소량의 촉매가 반응기로부터 배출되어 비교적 연속식(continuous basis)으로 재생기로 이동되는 반연속 공정이다. 촉매 입자는 보유 스크린(22, 24)에 의해 정의되고 연소 구역(30)에 위치하는 환형 영역(20)을 통해 아래 방향으로 흐른다. 연소 구역(30)은 상부 연소 구역(32) 및 하부 연소 구역(34)으로 나누어진다. 상부 연소 구역(32)은 배플(baffle, 40) 및 별도의 하부 연도 가스 수집 장치(42)에 의해 하부 연소 구역(34)과 분리된다. 촉매 입자가 상부 연소 구역(32)을 통해 아래로 흐름에 따라, 제1 재생 가스가 촉매 입자에 접촉하여 촉매 입자 상의 탄소를 연소시킨다. 촉매 입자는 탄소가 연소될 충분한 시간을 제공하도록 천천히 상부 재생 구역을 통과하여 흐른다. 촉매는 상부 구역에서 1 내지 6 시간, 바람직하게는 2 내지 5 시간, 및 더욱 바람직하게는 3 내지 4 시간의 평균 체류 시간을 가질 것이다.

[0021] 제1 재생 가스는 재생 가스의 순환을 위해 제1 가스 송풍기(52)를 사용하는 제1 재생 가스 루프(50)를 통해 순환되며, 여기서 상부 또는 제1 연소 구역(32)으로부터의 연도 가스는 제1 재생 가스 루프(50) 내로 이동된다. 연도 가스는 일산화탄소, 이산화탄소, 물, 질소, 미반응 산소 및 연소 구역에서 생성되거나 산소 함유 가스(54)와 함께 도입되고 연도 가스로서 재생 구역으로부터 배출되는 다른 가스들로 구성된다. 재생 가스는 재순환 가스 루프를 형성하는 연도 가스이며 상기 재순환 가스 루프에서 연도 가스 스트림은 연속적으로 공정으로부터 배출되고 산소 함유 가스(54)와 혼합되어 소비된 산소를 보충한 후 제1 재생 가스처럼 초기 연소 구역으로 되돌아간다. 한 실시양태에서, 산소 함유 가스는 재생기 내에서 보다 높은 산소 농도를 갖는 구역들 중 하나, 구역(34) 또는 구역(36)을 경유하여 공급될 수 있다. 연도 가스의 일부는 재생 가스의 연속 정상 흐름을 유지하도록 배기된다. 연도 가스는 제1 재생 가스 스트림과 같이 상부 연소 구역으로 이동되기 전에 바람직한 연소 온도를 달성하도록 필요한만큼 가열되거나 냉각된다. 제1 연소 온도는 450℃ 내지 600℃, 바람직하게는 470℃ 내지 580℃, 더욱 바람직하게는 475℃ 내지 560℃이고, 대략 477℃의 온도에서 동작 제어된다. 산소(54)는 재생 가스 스트림에 0.1 부피% 내지 2 부피%의 수준으로, 바람직하게는 0.2 부피% 내지 1.7 부피%의 범위로, 더욱 바람직하게는 0.5 부피% 내지 1.5 부피%의 범위로 첨가된다. 재순환된 가스를 추가 산소와 함께 포함하는 재생 가스는 상부 연소 구역으로 이동된다. 산소 수준은 재순환 가스에서 모니터링되며 추가 산소는 산소 수준을 바람직한 범위 내로 상승시키기 위해 필요한만큼 첨가된다. 산소의 수준은 연소를 제어하고 촉매의 손상을 예방하기 위해 필요하다. 임의로, 가스 조성에 대한 추가 제어는 질소 가스 스트림(56)이 희석제로서 추가 조절될 필요가 있는 산소 수준에 첨가되는 것을 포함한다. 한 대안에서, 산소 함유 가스는 가스 스트림이 제1 재생 가스 스트림에 첨가되기 전에 질소와 혼합될 수 있다.

[0022] 상부 연소 구역은 종종 촉매 상에 침착된 모든 탄소를 연소시키지 못한다. 본 발명은 연소 공정을 완성하고 촉매 상의 잔류 탄소를 소각하도록 별도의 재생 가스를 사용하는 하부 연소 구역(34)을 포함한다.

[0023] 촉매는 추가 가공된 후 상부 연소 구역(32)으로부터 하부 연소 구역(34)으로 흐르며, 여기서 촉매는 제2 재생 가스 스트림과 접촉하여 잔류 탄소를 제거한다. 하부 연소 구역은 또한 하부 소각 구역으로 지칭된다. 제2 재생 가스는 재생 가스의 순환을 위해 제2 가스 송풍기(62)를 사용하는 제2 재생 가스 루프(60)를 통해 순환되며, 여기서 하부 또는 제2 연소 구역(32)으로부터의 연도 가스는 제2 재생 가스 루프(60) 내로 이동된다. 연도 가스는 일산화탄소, 이산화탄소, 물, 질소, 미반응 산소 및 연소 구역에서 생성되거나 산소 함유 가스(54)와 함께 도입되고 별도의 루프 연도 가스 수집 장치(42)를 통해 연도 가스로서 재생 구역으로부터 배출되는 다른 가스들로 구성된다. 제2 재생 가스는 제2 재순환 가스 루프(60)를 형성하는 연도 가스이며 상기 재순환 가스 루프에서 연

도 가스 스트림은 연속적으로 공정으로부터 배출되고 산소 함유 가스(64)와 혼합되어 소비된 산소를 보충한 후 제2 재생 가스처럼 하부 연소 구역으로 되돌아간다. 연도 가스의 일부는 제2 재생 가스의 연속 정상 흐름을 유지하도록 배기된다. 연도 가스는 하부 연소 구역으로 이동되기 전에 제2 연소 온도로 가열된다. 제2 연소 온도는 450℃ 내지 600℃, 바람직하게는 470℃ 내지 580℃, 더욱 바람직하게는 475℃ 내지 560℃이고, 대략 520℃ 내지 560℃의 온도에서 동작 제어된다. 임의로, 가스 조성에 대한 추가 제어는 질소 가스 스트림(66)이 희석제로서 추가 조절될 필요가 있는 산소 수준에 첨가되는 것을 포함한다. 스트림(66)은 순수 질소에 제한되지 않으며, 스트림(66)은 하부 소각 구역(34)에 대한 바람직한 유입구 산소 농도보다 낮은 산소 농도를 갖는 임의 질소 함유 가스일 수 있다. 한 대안에서, 산소 함유 가스는 가스 스트림이 제2 재생 가스 스트림에 첨가되기 전에 질소와 혼합될 수 있다. 또 하나의 대안에서, 산소 함유 가스는 구역(36)을 경유하여 공급될 수 있다.

[0024] 하부 연소 구역은, 촉매가 하부 구역에 1시간 내지 6시간 체류하도록, 바람직하게는 2시간 내지 5시간의 평균 체류 시간, 더욱 바람직하게는 3시간 내지 4시간의 평균 체류 시간을 갖도록 작동되고 크기가 주어진다. 하부 연소 구역에서의 산소 농도는 상부 연소 구역에서의 농도보다 높으며, 0.1 부피% 내지 10 부피%, 바람직하게는 0.2 부피% 내지 7 부피%, 더욱 바람직하게는 0.5 부피% 내지 5 부피%의 수준으로 제어된다.

[0025] 촉매로부터 탄소를 제거한 후, 촉매는 지지체 상의 촉매 금속을 재분포시키도록 추가 가공된다. 촉매로부터 탄소를 제거하면서, 연소 공정은 또한 촉매 입자에서 금속의 응집을 야기한다. 이것은 촉매의 효율을 저하시키고 촉매의 수명을 단축시킬 수 있다. 촉매 입자 중의 금속은 할로젠 함유 가스와의 접촉을 통해 촉매 표면 상에 재분포될 수 있다. 그러므로, 하부 연소 구역(34)으로부터 나오는 촉매 입자는 할로젠화 구역(36)으로 이동된다. 할로젠화 구역(36)은 바람직하게는 동일한 용기에서 수행되어, 외부 조작을 최소화할뿐만 아니라, 용기들 사이에서의 전달 중에 촉매의 가열 및 냉각의 정도를 최소화한다. 할로젠 함유 가스는 할로젠화 가스 루프(70)로의 유입구를 통해 할로젠화 구역(36)에 도입된다. 할로젠 함유 가스는 촉매에 접촉하여 촉매 금속을 촉매 표면 상에 재분포시킨다. 상기 가스는 할로젠화 구역(36)을 통과하여 위쪽으로 흐르며, 할로젠화 가스 수집 장치(72)에서 수집된다. 할로젠화 수집 장치(72)는 할로젠 가스 순환 파이프(76)에 부착된 배출구(74)를 가진다. 할로젠 순환 시스템은 가스의 순환을 위한 별도의 송풍기뿐만 아니라, 수분 제거를 위한 적절한 건조기 및 촉매가 할로젠화 구역(36)을 통해 흐름에 따라 촉매로부터의 잔류 오염물을 제거하기 위한 흡착층을 포함할 수 있다. 바람직한 할로젠 함유 가스는 활성 할로젠으로서 가스 중에 염소를 함유한다.

[0026] 재생 후에, 촉매를 건조시킨다. 연소 공정은 연소 생성물 중 하나로서 물을 생성하며 물은 재생된 촉매 상에 흡수될 수 있다. 물의 존재는 탈수소화 공정에 부정적인 영향을 미치며, 촉매가 반응기로 되돌아가기 전에 제거되어야 한다. 한 실시양태에서, 촉매 건조는 재생기(10)에서 수행된다. 촉매는 할로젠화 구역(36)으로부터 건조 구역(38)으로 흐른다. 건조 가스(80)는 건조 구역(38) 내로 이동되고 촉매 위로 흘러 임의 잔류 물을 제거한다. 건조 가스는 건조 구역(38) 내로 이동되기 전에 390℃ 내지 510℃의 온도로 가열된다. 건조 가스는 건조 구역(38) 주위에 분포하며 건조 구역(38)을 아래쪽으로 통과하는 촉매를 통과해 위로 흐른다. 건조의 지속 기간은 구역(38)의 높이에 의해 크게 좌우된다. 구역은 촉매 입자에 4시간 이상의 평균 체류 시간을 제공하도록 크기가 주어진다. 건조 가스는 건조 구역(38) 및 할로젠화 구역(36)을 통해 위로 흘러 배출구(74)를 통해 재생기 밖으로 이동된다. 건조 및 재생된 촉매는 재생기(10)의 바닥부에서 촉매 배출구(82)를 통해 배출된다.

[0027] 본 방법은 하부 단 또는 하부 소각 구역을 연소를 위한 두 개의 단으로 분리시킴으로써 추가로 향상될 수 있다. 이것은 도 2에 도시되어 있다. 유사한 부호들은 모든 도면 중의 상이한 실시양태들에 대한 유사한 구성요소에 대해 사용된다. 본 방법은 본 발명의 대부분에 대해 상기 기술된 바와 같으며, 연소에 대한 제어를 확대하는 개선점을 가진다. 본 방법에서 폐 촉매 입자의 스트림(12)은 재생기(10)로 연속 도입된다. 본원의 방법에 용어 '연속'이 사용되었으나, 본 방법은 오히려 소량의 촉매가 반응기로부터 배출되어 비교적 연속식으로 재생기로 이동되는 반연속 공정이다. 촉매 입자는 보유 스크린(22, 24)에 의해 정의되고 연소 구역(30)에 위치하는 환형 영역(20)을 통해 아래 방향으로 흐른다. 연소 구역(30)은 제1 단(32) 또는 상부 연소 구역(32), 제2 단(34a), 및 제3 단(34b)으로 나뉘어진다. 제2 단(34a) 및 제3 단(34b)은 또한 하부 소각 구역의 일부이다. 제1 단(32)은 배플(40) 및 별도의 하부 연도 가스 수집 장치(42)에 의해 제2 단(34a)과 분리된다.

[0028] 제1 단에 도입되는 촉매는 산소 함유 가스 스트림(54)으로부터의 보충 산소를 포함하는 제1 재생 가스 루프(50)로부터의 제1 재생 가스 스트림과 접촉되고, 제1 세트의 연소 조건에서 반응하여 제1 중간 촉매 스트림을 생성한다. 제1 중간 촉매 스트림은 제2 단(34a)으로 이동되며, 여기서 촉매는 제2 재생 가스의 제1 부분 스트림과 제2 세트의 연소 조건에서 접촉하여 제2 중간 촉매 스트림을 생성한다. 제2 재생 가스는 제2 재생 가스 루프(60)로부터 유래하며 제1 부분은 라인(161)을 통해 제2 단(34a)으로 이동된다. 제2 재생 가스는 산소 함유 가스(64)로부터의 첨가된 산소를 포함한다. 제2 중간 촉매 스트림은 제3 단(34b)으로 이동되며, 여기서 촉매는 라인

(162)을 통해 도입되는 제2 재순환 가스 스트림의 제2 부분과 제3 세트의 연소 조건에서 접촉하여 재생된 촉매 스트림을 생성한다. 제1 재생 가스 스트림과 제2 재생 가스 스트림은 독립적이며, 재생 단의 효율적인 제어에 대한 별개의 산소 농도를 가진다. 가스 루프(50, 60)가 처리 시설의 사용을 최소화하면서 각 구역의 바람직한 온도를 달성하도록 1 이상의 가열기 또는 냉각기를 포함한다는 것은 잘 이해된다. 가열기 및/또는 냉각기는 송풍기 및 스트림들(161 및 162)을 형성하는 분기점의 상류 또는 하류인 순환 가스 스트림의 임의 위치 상에 필요한대로 위치할 수 있다.

- [0029] 재생된 촉매 스트림은 촉매의 표면 상에서 금속의 재분포를 위해 할로겐화 구역으로 이동된다.
- [0030] 제1 단(32)에서 제1 세트의 연소 조건은 제1 재생 가스가 제1 단에 460℃ 내지 600℃의 온도, 바람직하게는 470℃ 내지 580℃의 온도, 더욱 바람직하게는 475℃ 내지 560℃의 공급물 온도, 가장 바람직하게는 475℃ 내지 485℃의 공급물 온도로 도입되는 것을 포함한다.
- [0031] 제2 단(34a) 및 제3 단(34b)에서 제2 세트의 연소 조건은 제2 재생 가스가 제2 단 및 제3 단에 450℃ 내지 600℃의 온도에서, 바람직하게는 470℃ 내지 580℃의 온도에서, 더욱 바람직하게는 475℃ 내지 560℃의 공급물 온도에서, 가장 바람직하게는 520℃ 내지 560℃의 공급물 온도에서 도입되는 것을 포함한다. 제2 재생 가스의 두 유입구로의 분리는 산소가 보다 농후한 재생 가스가 대부분이 재생된 촉매에 여전히 사용 가능한 추가 조절을 제공한다.
- [0032] 본 방법의 제어는 상이한 구역들, 또는 단들의 온도를 제어하는 것을 포함하며, 공정 조건은 바람직하게는 제1 단 재생 가스 유입구 온도가 제2 단에 도입되는 제2 재생 가스보다 낮은 온도로 유지하는 것을 포함한다. 공정의 추가 제어는 제2 단으로의 유입구 가스 온도를 제3 단으로의 유입구 가스 온도와 동일하거나 그보다 높은 온도로 작동시키는 것을 포함한다. 재생 공정의 제어의 추가 부분은 상이한 단들에 대한 체류 시간을 포함한다. 본 발명에서는, 상부 연소 구역(32)에 대한 촉매의 체류 시간이 하부 연소 구역(34a, 34b)에 대한 체류 시간과 동일하거나 더 짧다. 이는 다시 제1 단(32) 체류 시간이 제2 단(34a)과 제3 단(34b) 체류 시간의 합과 동일하거나 더 짧다고 말해질 수 있다.
- [0033] 제1 세트의 연소 조건은 2 부피% 미만의 산소 함량을 갖는 제1 재생 가스를 포함한다. 제1 재생 가스에 대한 바람직한 산소 함량 범위는 0.1% 내지 2 부피%이며, 더욱 바람직하게는 0.2% 내지 1.75 부피%의 범위, 가장 바람직하게는 0.4% 내지 1.5 부피%의 범위이다.
- [0034] 제2 세트의 연소 조건은 최대 10 부피%의 산소 함량을 갖는 제2 재생 가스를 통과시키는 것을 포함한다. 그 범위는 0.1% 내지 10 부피%이며, 바람직하게는 0.2% 내지 7 부피% 범위, 더욱 바람직하게는 0.5% 내지 5 부피% 범위, 가장 바람직하게는 1% 내지 5 부피% 범위이다.
- [0035] 가공 조건은 상부 연소 구역(32)에 도입되는 제1 재순환 가스 스트림에서의 산소 농도가 하부 연소 구역(34)에 도입되는 제2 재순환 가스 스트림의 산소 농도보다 낮은 농도인 것을 포함할 수 있다.
- [0036] 대안적인 실시양태에서, 본 방법은 재생기에 추가 단을 포함할 수 있다. 한 실시양태에서, 도 3에 나타난 바와 같이, 제4 단(34c)이 연소 구역(30)에 포함된다. 제4 단(34c)은 하부 연소 구역 또는 하부 소각 구역에 위치하고, 제1 단(32)과 제2 단(34a) 사이에 위치한다. 제4 단은 재생 가스에 대한 제4 유입구 온도를 포함하는 제4 세트의 연소 조건에서 작동한다. 제2 단(34a), 제3 단(34b), 및 제4 단(34c)은 제2 가스 루프(60)로부터의 재생 가스를 사용한다. 제2 재생 가스는 제2 단(34a)으로 이동하는 제1 부분(161), 제3 단(34b)으로 이동하는 제2 부분(162), 및 제4 단(34c)으로 이동하는 제3 부분(163)의 세 부분으로 나누어진다. 재생 가스는 하부 연소 구역(34)의 각 단(34a, 34b 및 34c)으로 도입되는 재생 가스의 바람직한 온도에 도달하도록 가열 또는 냉각될 수 있다. 도 3에서 가열기 및/또는 냉각기의 배치는 설명의 목적이며 가열기 및/또는 냉각기는 대안적인 실시양태에서 처리 시설 소비를 최소화하도록 위치할 수 있음이 이해될 것이다.
- [0037] 하부 소각 구역(34)에 도입되는 제2 재생 가스에서의 산소 농도는 제2 단(34a), 제3 단(34b), 및 제4 단(34c)에 대한 유입구에서 실질적으로 일정하다. 단은 제1 단에서 촉매의 체류 시간이 제2 단, 제3 단 및 제4 단에서 체류시간들의 합과 동일하거나 더 짧도록 하는 크기가 주어진다. 바람직한 실시양태에서, 제2 단(34a)의 온도는 제3 단 및 제4 단(34b 및 34c)보다 더 높은 온도에서 제어된다.
- [0038] 탈수소화 촉매를 재생하는 본 방법은 폐 촉매 스트림을 제1 구역 및 제2 구역을 갖는 재생기 반응기로 이동시키는 단계를 포함한다. 폐 촉매는 제1 단으로 도입되어 제1 유입구 가스 온도를 포함하는 제1 세트의 연소 조건으로 처리되어 중간 촉매 스트림을 생성한다. 제1 단 연소는 제1 독립적 가스 스트림으로부터의 제1 재생 가스를 이용하며, 상기 가스 스트림은 별도의 가스 루프를 가지고, 흐름이 제1 송풍기에 의해 제어되며, 산소 함량이

독립적으로 제어된다. 중간 촉매 스트림은 촉매가 제2 온도를 포함하는 제2 세트의 연소 조건으로 처리되는 재생 반응기의 제2 단으로 이동되어, 재생된 촉매 공정 스트림을 생성한다. 제2 단 연소는 제2 독립적 가스 스트림으로부터의 제2 재생 가스를 이용하며, 상기 가스 스트림은 별도의 가스 루프를 가지고, 흐름이 제2 송풍기에 의해 제어되며, 산소 함량이 독립적으로 제어되고, 산소 함량은 제1 단보다 높다. 제2 세트의 연소 조건은 2 이상 하위단을 포함하고, 여기서 제2 재생 가스는 2 이상의 부분으로, 즉 제1 하위단으로 이동되는 제1 부분 및 제2 하위단으로 이동되는 제2 부분으로 나누어지며, 제1 하위단은 제1 하위단 유입구 가스 온도로 작동되고 제2 하위단은 제2 하위단 유입구 가스 온도로 작동된다.

[0039] 한 실시양태에서, 제2 단의 제1 하위단으로의 온도는 제1 단의 온도보다 더 높다. 제2 단의 제1 하위단 온도는 제2 단의 제2 하위단 온도보다 더 높은 것이 바람직하다. 따라서 열 교환기 또는 가열 유닛이 재생 유닛의 제2 단으로 도입되는 제2 재순환 가스 스트림의 제1 부분을 가열하도록 제공된다. 대안적으로, 바람직한 유입구 가스 온도를 달성하도록 냉각기가 하부 소각 구역의 제2 하위단에 제공될 수 있다.

[0040] 대안적인 실시양태에서, 본 방법은 재생기의 제2 단에 제3 하위단을 포함한다. 제3 하위단은 재생기의 제2 하위단 온도와 동일하거나 더 낮은 제3 온도에서 작동된다. 제2 재생 가스는 세 부분으로, 즉 제1 하위단으로의 제1 부분, 제2 하위단으로의 제2 부분, 및 제3 하위단으로의 제3 부분으로 나누어진다. 제2 재생 가스에서의 산소 함량은 제1 재생 가스에서의 산소 함량과 동일하거나 더 클 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 제3 하위단으로의 유입구 가스의 온도는 제1 하위단으로의 유입구 가스 온도보다 더 낮을 것이며, 제2 하위단으로의 유입구 가스 온도는 제1 하위단으로의 유입구 가스 온도와 동일하거나 더 낮을 것이다. 순환 가스 스트림 또는 이의 부분을 가열 및/또는 냉각하기에 적합한 장치는 바람직한 유입구 가스 온도를 달성하기에 필요한만큼 임의 조합으로 제공될 수 있다.

[0041] 추가 대안적인 실시양태에서, 재생 유닛의 제1 단은 2 이상의 하위단으로 세분될 수 있다. 도 4에 나타난 바와 같이, 제2 재생 가스의 흐름은 도 2 및 도 3에 나타난 실시양태에 대해 상기 기술된 바와 같다. 이 실시양태는 제1 재생 가스 루프(50)의 제1 재생 가스를 2 이상의 부분으로 분리하는 것을 포함한다. 제1 부분(151)은 재생기의 제1 단 또는 상부 단의 제1 하위단(32a)으로 이동된다. 제2 부분(152)은 재생기의 제1 단의 제2 하위단(32b)으로 이동된다. 제2 부분은 제1 부분 유입구 온도보다 더 높은 유입구 온도로 가열될 수 있다. 대안적으로, 제1 부분은 제2 부분 유입구 온도보다 낮은 유입구 온도로 냉각될 수 있다.

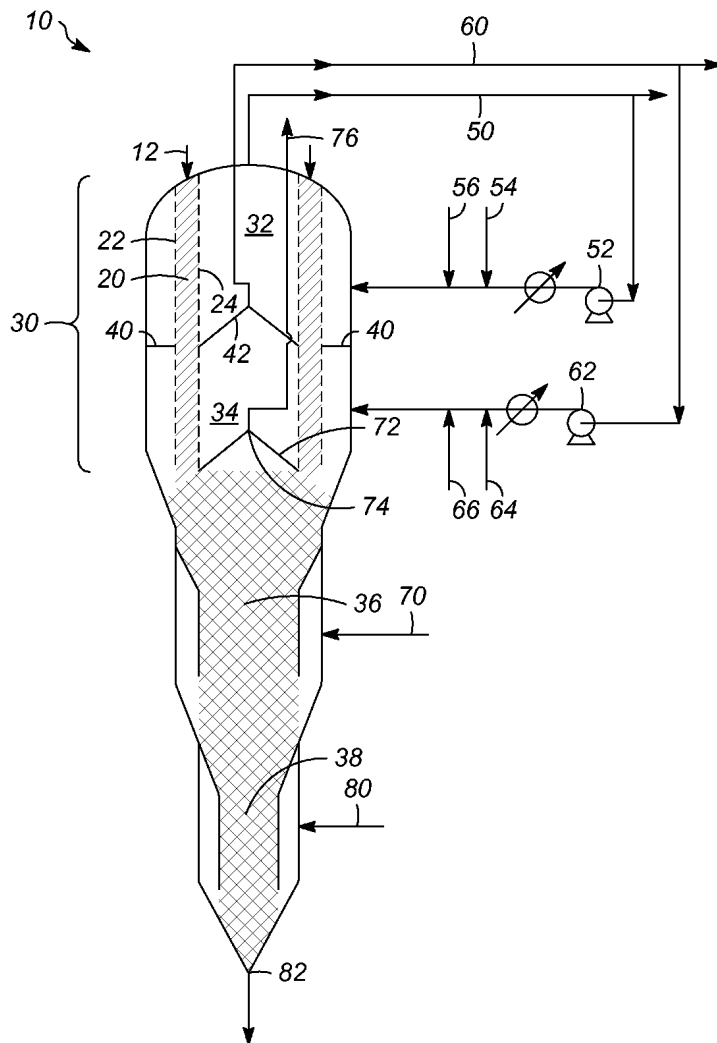
[0042] 이 실시양태에 대한 조건은 제1 재생 가스에서의 산소 농도가 제2 재생 가스에서의 산소 농도와 동일하거나 더 낮은 것을 포함한다. 제1 재생 가스의 제1 부분에서의 산소 농도는 제1 재생 가스의 제2 부분에서의 산소 농도와 실질적으로 동일하다. 제2 단 하위단으로의 유입구 각각에서의 산소 농도는 각 하위단 유입구에서 실질적으로 동일하다. 제1 단에서 촉매의 체류 시간은 제2 단에서 촉매의 체류 시간과 동일하거나 더 짧다. 제1 단 체류 시간은 제1 단의 하위단 체류 시간의 합계이고, 제2 단 체류 시간은 제2 단의 하위단 체류 시간의 합계이다.

[0043] 제1 단 또는 상부 소각 구역에 2개의 하위단과 제2 단 또는 하부 소각 구역에 3개의 하위단이 존재하는, 두 단의 복수의 하위단을 갖는 바람직한 실시양태에서, 유입구 가스 온도 조건은: 제2 상부 하위단 온도보다 낮은 제1 상부 하위단 온도, 및 하부 단의 상부 하위단 및 제2 및 제3 하위단의 온도보다 높은 하부 소각 구역 또는 하부 단에서의 제1 하위단 온도를 포함한다.

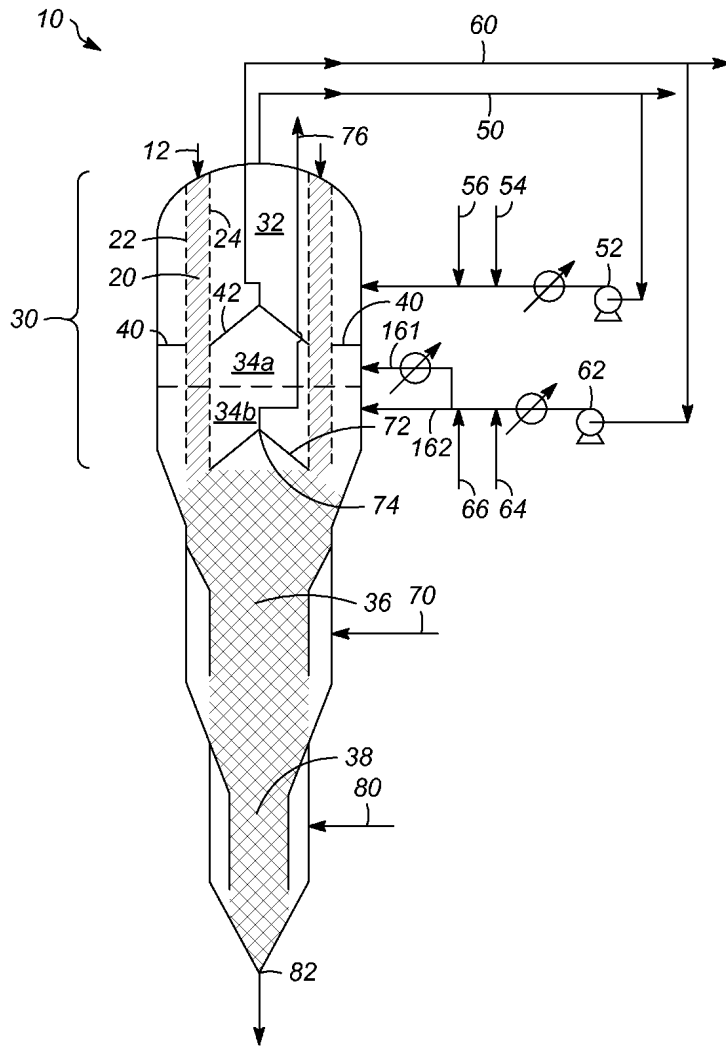
[0044] 그러므로, 반응의 공정 제어를 가능하게 하는 획기적인 흐름 설계 및 디자인을 통해 증가가 달성될 수 있다. 본 발명이 현재 바람직한 실시양태로 고려된 것들을 기술하였으나, 본 발명이 개시된 실시양태들에 제한되지 않으며, 첨부된 특허청구범위의 영역 내에 포함되는 다양한 변형에 및 균등한 배열들을 포함하는 것으로 의도한 것으로 이해되어야 한다.

도면

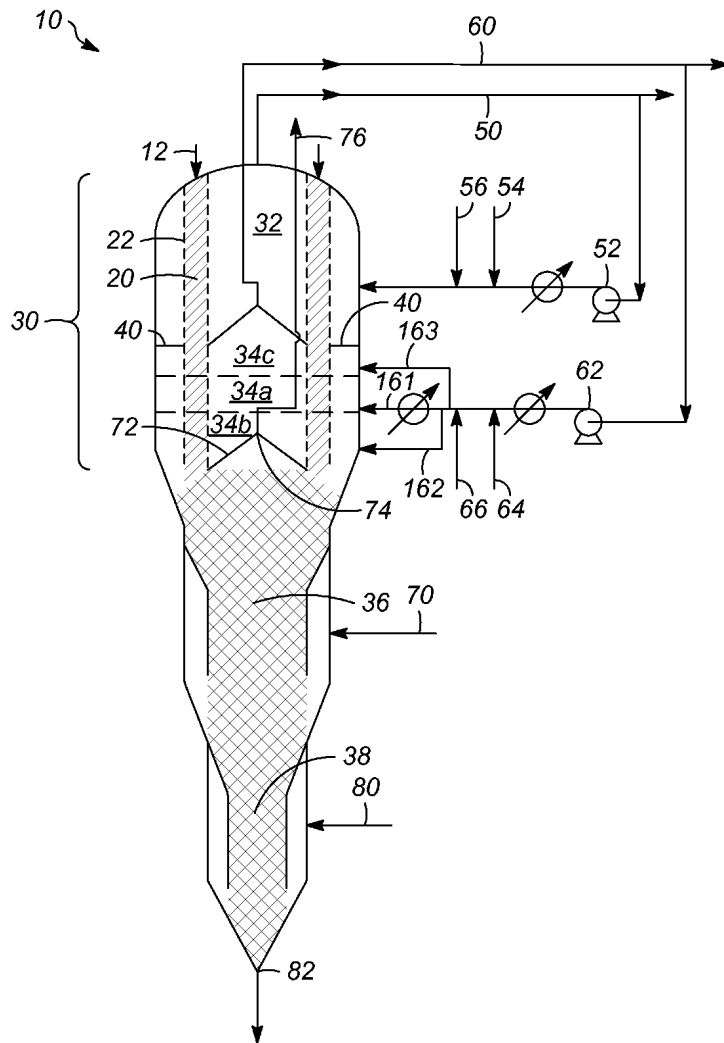
도면1



도면2



도면3



도면4

