



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월08일

(11) 등록번호 10-2474319

(24) 등록일자 2022년12월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

<i>C10G 65/10</i> (2006.01)	<i>C10G 45/08</i> (2006.01)
<i>C10G 47/20</i> (2006.01)	<i>C10G 53/02</i> (2006.01)
<i>C10G 57/00</i> (2006.01)	<i>C10G 65/12</i> (2006.01)
<i>C10G 67/02</i> (2006.01)	<i>C10G 69/02</i> (2006.01)
<i>C10G 69/04</i> (2006.01)	<i>C10G 69/06</i> (2006.01)

(52) CPC특허분류
C10G 65/10 (2013.01)
C10G 45/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7004384

(22) 출원일자(국제) 2018년07월13일

심사청구일자 2020년08월28일

(85) 번역문제출일자 2020년02월14일

(65) 공개번호 10-2020-0030097

(43) 공개일자 2020년03월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/042016

(87) 국제공개번호 WO 2019/018224

국제공개일자 2019년01월24일

(30) 우선권주장

62/533,416 2017년07월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020100071020 A*

US20130118954 A1*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

사우디 아라비안 오일 컴퍼니

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000

(72) 발명자

샤의 카리무딘

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

덩 쉰후이

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 13 항

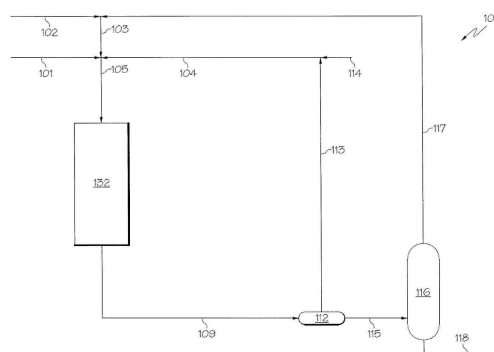
심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 **오일 업그레이드 후 정제하여 중유를 가공처리하기 위한 시스템 및 방법**

(57) 요약

일 구현예에 따르면, 중유는, 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계를 포함할 수 있는 방법에 의해 가공처리될 수 있으며, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 방법은 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 더 포함할 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C10G 47/20 (2013.01)

C10G 53/02 (2013.01)

C10G 57/00 (2022.08)

C10G 65/12 (2013.01)

C10G 67/02 (2013.01)

C10G 69/02 (2013.01)

C10G 69/04 (2013.01)

C10G 69/06 (2013.01)

C10G 2300/205 (2013.01)

(72) 발명자

타미미 마진

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

아바 이브라힘

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

부관 압덴누르

사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스
5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니 내

명세서

청구범위

청구항 1

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

청구항 2

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하이며,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

청구항 3

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 상기 정제기 작업으로 전달되며,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트

는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하이거나;
상기 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 정제기 작업으로 전달되거나;
또는 이들 모두인, 방법.

청구항 5

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 및 상기 수소화 탈질소 촉매는 복수의 반응기에 연속적으로 위치되고; 그리고
상기 수소화 분해 촉매는 상기 복수의 반응기 중 하류에 있는 반응기에 위치되는, 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 복수의 반응기 중 하류에 있는 반응기는 충전층 반응기인, 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 복수의 반응기 중 하류에 있는 반응기는 유동층 반응기인, 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 코킹 정제기는 수소화 분해 공정 유닛을 포함하는, 방법.

청구항 10

제1항 내지 제3항 중의 어느 한 항에 있어서, 상기 코킹 정제기는 유동화 촉매 분해(FCC) 전환 유닛을 포함하는, 방법.

청구항 11

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 정제기 작업은 대기 증류탑을 포함하고, 상기 업그레이드된 오일은 상기 대기 증류탑으로 전달되는, 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 수소화 탈질소 촉매는 알루미늄 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 알루미늄 지지체는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 전이 촉매는 HDM 반응 유출물 스트림으로부터 다량의 금속 성분 및 다량의 황 성분을 제거하도록 작동되는, 방법.

청구항 16

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서, 상기 원유의 최종 비등점은 540℃ 초과인, 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 교차 참조

[0002] 본 출원은 2017년 7월 17일자에 출원된 미국 가특허 출원 제62/533,416호에 대한 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 참조로서 인용된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 석유계 공급물의 가공처리를 위한 공정 및 장치에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시내용의 구현에는 화학 생성물 및 중간체를 형성하기 위해 원유를 포함한 중유의 가공처리에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 원유와 같은 석유화학 공급물은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔과 같은 화학 중간체, 및 석유화학 산업의 상당 부분을 위한 기본 중간체인 벤젠, 톨루엔, 자일렌과 같은 방향족 화합물로 전환될 수 있다. 이들은 주로 나프타, 등유, 또는 심지어 가스 오일과 같은 석유 가스 및 증류물의 열 분해(때로는 "증기 열분해" 또는 "증기 분해"로 지칭됨)를 통해 획득된다. 또한, 석유화학 공급물은 가솔린, 디젤 등과 같은 수송 연료로 전환될 수 있다. 그러나, 이러한 기본 중간 화합물 및 연료에 대한 요구가 증가함에 따라, 통상적인 정제 작업을 능가하는 다른 생산 방법을 고려해야 한다.

발명의 내용

[0006] 원유와 같은 중유 공급물로부터 수송 연료를 생산하는 공정이 필요하다. 하나 이상의 구현예에서, 촉매 처리 공정(때로는 본원에서 전처리, 수소화 처리, 또는 수소화 처리로 지칭됨) 및 이러한 공정에 사용하기 위한 촉매가 개시된다. 하나 이상의 구현예에서, 이러한 공정에 사용하기 위한 촉매는 향상된 촉매 작용기, 및 특히 향상된 방향족 분해 작용기를 가지며, 이러한 촉매 처리 공정을 통해 중유는 후속 정제에 의해 적어도 수송 연료로 업그레이드 및 전환될 수 있다. 정제 처리는 어떠한 중간 단계 없이 수행될 수 있으며, 이는 업그레이드된 오일의 최종 비등점을 감소시킨다.

[0007] 현재 기술된 촉매 처리 공정(예를 들어, 업그레이드)은 원유 공급 원료의 적어도 방향족 함량, 금속 함량, 및 질소 함량을 감소시키는 것과 관련하여 향상된 촉매 작용기를 가질 수 있으며, 이는 이후에 본원에 개시된 여러 다양한 공정에 의해 원하는 석유화학 제품으로 정제될 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 중유는 연속적으로 배열된 4개의 촉매에 의해 처리될 수 있으며, 제1 촉매(즉, 수소화 탈금속 촉매)의 주요 기능은 중유로부터 금속을 제거하는 것이고, 제2 촉매(즉, 전이 촉매)의 주요 기능은 중유로부터 금속, 황, 및 질소를 제거하여 제1 촉매와 제3 촉매 사이에 전이 영역을 제공하는 것이고, 제3 촉매(즉, 수소화 탈질소 촉매)의 주요 기능은 중유로부터 질소, 황, 또는 이들 모두를 추가로 제거하여 중유로부터 방향족 물질을 포화시키는 것이고, 제4 촉매(즉, 수소화 분해 촉매)의 주요 기능은 중유의 방향족 함량을 감소시키는 것이다. 전체적인 전처리 공정은 중유 공급 원료에 대하여 파라핀의 농도 증가, 다핵 방향족 탄화수소의 농도 감소, 및 전처리된 오일의 최종 비등점 감소 중 하나 이상을 초래할 수 있다.

[0008] 수소화 처리 후, 업그레이드된 중유는 증류에 의해 적어도 하나 이상의 수송 연료로 추가 처리될 수 있다. 예를 들어, 업그레이드된 중유는 추가 처리를 위해 정제기 작업으로 직접 전달될 수 있다. 추가 구현예에서, 일부 중간 단계가 존재할 수 있지만, 업그레이드된 중유의 가장 중질 부분은 정제기 작업의 대기 증류탑으로 전달되는 스트림에 보유될 수 있다.

[0009] 일 구현예에 따르면, 중유는 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계를 포함할 수 있는 방법에 의해 가공처리될 수 있으며, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 공정은 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0010] 다른 구현예에 따르면, 중유는 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계

를 포함할 수 있는 방법에 의해 가공처리될 수 있으며, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 공정은 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 더 포함할 수 있다. 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하일 수 있다.

[0011] 또 다른 구현예에서, 중유는 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계를 포함할 수 있는 방법에 의해 가공처리될 수 있으며, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함한다. 이러한 공정은 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 더 포함할 수 있다. 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 정제기 작업으로 전달될 수 있다.

[0012] 본 개시내용에 기술된 기술의 추가적인 특징 및 이점은 하기의 상세한 설명에 제시될 것이며, 일부는 그 상세한 설명으로부터 당업자에게 명백하거나 또는 하기의 상세한 설명, 청구범위, 및 첨부된 도면을 포함하는 본 개시내용에 기술된 바와 같은 기술을 실시함으로써 쉽게 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0013] 본 개시내용의 특정 구현예에 대한 하기의 상세한 설명은 다음의 도면과 함께 읽을 때 가장 잘 이해될 수 있으며, 여기서 유사한 구조는 유사한 참조 부호로 표시되고:

도 1은 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른 화학 전처리 시스템의 일반화된 도면을 나타내고;

도 2는 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른 수소화 탈금속(HDM) 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소(HDN) 촉매, 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 화학 전처리 시스템의 일반화된 도면을 나타내고;

도 3은 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른 수소화 탈금속(HDM) 촉매, 전이 촉매 및 수소화 탈질소(HDN) 촉매, 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 하류 충전층 전처리 반응기를 포함하는, 화학 전처리 시스템의 일반화된 도면을 나타내고;

도 4는 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른 수소화 탈금속(HDM) 촉매, 전이 촉매 및 수소화 탈질소(HDN) 촉매, 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 하류 유동층 전처리 반응기를 포함하는, 화학 전처리 시스템의 일반화된 도면을 나타내고;

도 5는 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따라, 업그레이드된 중유가 분류기에 유입되고 그 결과 스트림 중 일부가 수소화 분해기로 보내지는 화학 전처리 시스템 후에 이용되는 화학 처리 시스템의 일반화된 도면을 나타내고; 및

도 6은 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따라, 업그레이드된 중유가 정제기 분류기에 유입되고 그 결과 스트림 중 일부가 유동화 촉매 분해(FCC) 전환 유닛으로 보내지는 화학 전처리 시스템 후에 이용되는 다른 화학 처리 시스템의 일반화된 도면을 나타낸다.

도 1 내지 6의 단순화된 개략도 및 간단한 설명을 위해, 특정 화학 처리 작업의 기술분야에서 당업자에게 채용되고 주지될 수 있는 다수의 밸브, 온도 센서, 전자 제어기 등은 포함되지 않는다. 또한, 예를 들면 공기 공급기, 촉매 호퍼, 및 연도 가스 취급기와 같은 정제기와 같은 통상적인 화학 처리 작업에 종종 포함되는 동반 구성요소는 도시되지 않는다. 이러한 구성요소가 개시된 본 구현예의 사상과 범위 내인 점을 알게 될 것이다. 그러나, 본 개시내용에 기술된 것과 같은 작동 구성요소는 본 개시내용에 기술된 구현예에 추가될 수 있다.

또한, 도면의 화살표는 공정 스트림을 언급한다는 것을 유의해야 한다. 그러나, 화살표는 둘 이상의 시스템 구성요소 사이에서 공정 증기를 이송하는 역할을 할 수 있는 이송 라인을 등가적으로 지칭할 수 있다. 또한, 시스템 구성요소를 연결하는 화살표는 각 주어진 시스템 구성요소의 유입구 또는 유출구를 정의한다. 화살표 방향은 일반적으로 화살표로 나타낸 물리적 이송 라인 내에 포함된 스트림의 물질의 주 이동 방향과 일치한다. 또한, 둘 이상의 시스템 구성요소를 연결하지 않는 화살표는 도시된 시스템에서 유출될 수 있는 생성물 스트림 또는 도시된 시스템에 유입될 수 있는 시스템 유입 스트림을 나타낸다. 생성물 스트림은 동반된 화학 처리 시스템에서 추가로 처리되거나, 최종 생성물로 상업화될 수 있다. 시스템 유입 스트림은 동반된 화학 처리 시스템에서 이송된 스트림이거나 처리되지 않은 공급 원료 스트림일 수 있다. 또한, 파선 또는 점선은 선택적인 단계 또는

스트림을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 시스템 내의 재순환 스트림은 선택적일 수 있다. 그러나, 모든 실선이 필요한 이송 라인 또는 화학 스트림을 나타내는 것이 아닌 점을 이해해야 한다.

이제, 다양한 구현예에 대해 더 자세하게 언급할 것이며, 이러한 구현예 중 일부는 첨부 도면에 도시되어 있다. 가능한, 동일한 참조 부호는 동일하거나 유사한 부분을 지칭하기 위해 도면 전체에 사용될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0014] 일반적으로, 본원에는 원유와 같은 중유를 가공처리하기 위한 시스템 및 방법의 다양한 구현예가 기술되어 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 중유 처리는 업그레이드 공정 후에 정제 작업을 포함할 수 있다. 일반적으로, 업그레이드 공정은 중유로부터 질소, 황, 및 하나 이상의 금속 중 적어도 일부의 하나 이상을 제거할 수 있고, 중유의 방향족 잔기를 추가적으로 파괴할 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 중유는 수소화 탈금속 촉매(본 개시내용에서 때로는 "HDM 촉매"라고 지칭됨), 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매(본 개시내용에서 때로는 "HDN 촉매"라고 지칭됨), 및 수소화 분해 촉매로 처리될 수 있다. HDM 촉매, 전이 촉매, HDN 촉매, 및 수소화 분해 촉매는 복수의 층을 갖는 충전층 반응기와 같은 단일 반응기에 포함되거나, 연속적으로 배열된 둘 이상의 반응기에 포함되며, 연속으로 배치될 수 있다.
- [0015] 전처리 공정 및 전처리 공정 후의 다른 공정의 구현예가 본원에 기술된다. 전처리 후 이용될 수 있는 시스템은 "화학 처리 시스템" 또는 대안적으로 "전처리 후 공정" 또는 "하류 처리"로 지칭될 수 있다. 개시된 임의의 화학 처리 시스템이 본원에 기재된 임의의 전처리 공정과 함께 실시될 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 도 1 내지 4는 전처리 처리의 구현예를 나타내고, 도 5 및 6은 정제에 의한 화학 처리 시스템(예를 들어, 전처리 후 처리)의 구현예를 나타낸다. 도 1 내지 4에 도시된 또는 도 1 내지 4와 관련하여 기술된 것과 같은 전처리 시스템의 임의의 구현예가 도 5 또는 6 중 임의의 것 또는 도 5 또는 6과 관련하여 기술된 다른 처리 구성과 같은 본원에 기술된 임의의 하류 처리 구성과 함께 이용될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0016] 본 개시내용에 사용된 "반응기"는 하나 이상의 화학 반응이 하나 이상의 촉매 존재 하에 선택적으로 하나 이상의 반응물 사이에서 일어날 수 있는 임의의 용기, 컨테이너 등을 지칭한다. 예를 들어, 반응기는 배치 반응기, 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR), 또는 플러그 흐름 반응기로서 작동하도록 구성된 탱크 또는 관형 반응기를 포함할 수 있다. 예시적인 반응기로는 고정층 반응기 및 유동층 반응기와 같은 충전층(packed bed) 반응기를 포함한다. 하나 이상의 "반응 구역"이 반응기에 배치될 수 있다. 본 개시내용에 사용된 "반응 구역"은 반응기에서 특정한 반응이 일어나는 영역을 나타낸다. 예를 들어, 다수의 촉매층을 갖는 충전층 반응기는 다수의 반응 구역을 가질 수 있으며, 각 반응 구역은 각 촉매층의 영역에 의해 정의된다.
- [0017] 본 개시내용에서 사용된 "분리 유닛"은 공정 스트림에서 서로 혼합되는 하나 이상의 화학물질을 적어도 부분적으로 분리시키는 임의의 분리 장치를 지칭한다. 예를 들어, 분리 유닛은 상이한 화학 종을 서로 선택적으로 분리하여 하나 이상의 화학 분획물을 형성할 수 있다. 분리 유닛의 예로는 증류탑, 플래시 드럼, 녹아웃 드럼, 녹아웃 포트, 원심 분리기, 여과 장치, 트랩, 스크러머, 팽창 장치, 멤브레인, 용매 추출 장치 등을 포함하나, 이에 한정되는 것은 아니다. 본 개시내용에 기술된 분리 공정은 다른 화학 구성성분 모두로부터 하나의 화학 구성성분 모두를 완전히 분리하지 못할 수 있음을 이해해야 한다. 본 개시내용에 기술된 분리 공정은 상이한 화학성분을 서로 "적어도 부분적으로" 분리한다는 것을 이해해야 하고, 명시적으로 언급하지 않더라도 분리는 부분 분리만을 포함할 수 있음을 이해해야 한다. 본 개시내용에서 사용된 하나 이상의 화학 구성성분은 공정 스트림으로부터 "분리되어" 새로운 공정 스트림을 형성할 수 있다. 일반적으로, 공정 스트림은 분리 유닛으로 유입되어 원하는 조성물의 둘 이상의 공정 스트림으로 분할되거나 분리될 수 있다. 또한, 일부 분리 공정에서, "경질 분획물" 및 "중질 분획물"은 분리 유닛에서 개별적으로 유출될 수 있다. 일반적으로, 경질 분획물 스트림은 중질 분획물 스트림보다 더 낮은 비등점을 갖는다. 또한, 하나의 분리 유닛만이 도면에 도시되거나 기술된 경우, 동일하거나 실질적으로 동일한 분리를 수행하기 위해 둘 이상의 분리 유닛이 이용될 수 있다는 점을 추가로 이해해야 한다. 예를 들어, 다수의 유출구를 갖는 증류탑이 기술된 경우, 연속적으로 배열된 수 개의 분리가 공급물 스트림을 동일하게 분리할 수 있고 이러한 구현예는 현재 기술된 구현예의 범위 내에 있는 것으로 고려된다.
- [0018] "반응 유출물"은 일반적으로 특정 반응 또는 분리 후에 분리 유닛, 반응기, 또는 반응 구역에서 유출되는 스트림을 지칭하는 것으로 이해해야 한다. 일반적으로, 반응 유출물은 분리 유닛, 반응기, 또는 반응 구역으로 유입된 스트림과는 다른 조성물을 갖는다. 유출물이 다른 시스템 유닛으로 전달될 때, 그 시스템 스트림의 일부만이 전달될 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 슬립 스트림은 유출물의 일부를 운반할 수 있는 데, 이는 유출물

의 일부만이 하류 시스템 유닛으로 유입된다는 것을 의미한다.

- [0019] 본 개시내용에서 사용된 "촉매"는 특정 화학 반응의 속도를 증가시키는 임의의 물질을 지칭한다. 본 개시내용에 기술된 촉매는, 이에 한정되는 것은 아니지만, 수소화 탈금속, 수소화 탈황, 수소화 탈질소, 수소화 탈방향족, 방향족 분해, 또는 이들의 조합과 같은 다양한 반응을 촉진하는 데 이용될 수 있다. 본 개시내용에 사용된 "분해"는 일반적으로 하나 이상의 탄소-탄소 결합을 파괴함으로써 탄소-탄소 결합을 갖는 분자가 하나보다 많은 분자로 나누어지는 화학 반응을 지칭하는 데; 이 경우 방향족과 같은 환식 잔기를 포함하는 화합물은 환식 잔기를 포함하지 않는 화합물로 전환되고; 또는 이 경우 탄소-탄소 이중 결합을 갖는 분자는 탄소-탄소 단일 결합으로 환원된다. 일부 촉매는 다양한 형태의 촉매 활성을 가질 수 있으며, 하나의 특정 기능에 의해 촉매를 호출한다고 해서 촉매가 다른 작용기에 대해 촉매적으로 활성화될 수 없다.
- [0020] 도 1 내지 6의 개략적인 흐름도에서 둘 이상의 라인이 교차할 때 둘 이상의 공정 스트림이 "혼합" 또는 "조합"되는 것으로 이해해야 한다. 혼합 또는 조합은 또한 양 스트림을 동일한 반응기, 분리 유닛, 또는 다른 시스템 구성요소에 직접 유입해서 혼합하는 것을 포함할 수 있다.
- [0021] 본 개시내용에 기술된 바와 같은 촉매에 의해 촉진된 반응은 공정 스트림으로부터 화학적 구성성분, 예를 들어 화학적 구성성분의 일부만을 제거할 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 수소화 탈금속(HDM) 촉매는 공정 스트림으로부터 하나 이상의 금속의 일부를 제거하는 반응을 촉진하는 데 유효한 양으로 존재할 수 있다. 수소화 탈질소(HDN) 촉매는 공정 스트림에 존재하는 질소의 일부를 제거하는 반응을 촉진하는 데 유효한 양으로 존재할 수 있다. 수소화 탈황(HDS) 촉매는 공정 스트림에 존재하는 황의 일부를 제거하는 반응을 촉진하는데 유효한 양으로 존재할 수 있다. 또한, 수소화 탈방향족(HDA) 촉매와 같은 수소화 분해 촉매는 이러한 방향족 잔기를 포화시키고 분해함으로써 공정 스트림에서 방향족 잔기의 양을 감소시킬 수 있다. 본 개시내용의 전반에 걸쳐서, 특정한 촉매가 특정한 작용기를 갖는 것으로서 지칭될 때 특정한 촉매는 필수적으로 작용기가 특정한 화학적 구성성분 또는 잔기의 제거 또는 분해에 제한되지 않는 것으로 이해해야 한다. 예를 들어, 본 개시내용에서 HDN 촉매로 식별된 촉매는 추가적으로 HDA 작용기, HDS 작용기, 또는 이들 양자를 제공할 수 있다.
- [0022] 또한, 스트림은 스트림의 성분에 대해 명명될 수 있고, 스트림이 명명된 성분은 스트림의 주요 성분(예를 들어, 50 중량%(wt.%), 70 중량%, 90 중량%, 95 중량%, 또는 심지어 95 중량%의 스트림 함량 내지 100 중량%의 스트림 함량을 포함함)일 수 있는 것으로 이해해야 한다.
- [0023] 본 개시내용 전체에 걸쳐 사용된 공극 크기는 달리 명시되지 않는 한 평균 공극 크기와 관련이 있음을 이해해야 한다. 평균 공극 크기는 Brunauer-Emmett-Teller(BET) 분석으로부터 결정될 수 있다. 또한, 평균 공극 크기는 투과 전자 현미경(TEM) 특성화에 의해 확인될 수 있다.
- [0024] 이제 도 1을 참조하면, 일반화된 수소화 처리 촉매 시스템(132)을 포함하는 전처리 시스템(100)이 도시되어 있다. 도 1의 수소화 처리 촉매 시스템(132)의 추가 구현예가 도 2 내지 4에 상세하게 기술되어 있음을 이해해야 한다. 그러나, 도 1의 일반화된 전처리 시스템(100)의 공급 원료, 생성물, 재순환 스트림 등은 도 2 내지 4와 관련하여 기술된 구현예에도 적용되는 점을 이해해야 한다.
- [0025] 도 1을 참조하면, 본 개시내용의 구현예에 따르면, 중유 공급물 스트림(101)은 수소 스트림(104)과 혼합될 수 있다. 수소 스트림(104)은 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113)으로부터의 미사용 수소 가스, 수소 공급물 스트림(114)으로부터의 보충 수소, 또는 이들 양자를 포함해서 중유 공급물 스트림(101)과 혼합하여 전처리 촉매 투입 스트림(105)을 형성할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 전처리 촉매 투입 스트림(105)은 섭씨 350도(°C) 내지 450도의 공정 온도로 가열될 수 있다. 전처리 촉매 투입 스트림(105)은 수소화 처리 촉매 시스템(132)으로 유입하여 통과할 수 있다. 본원에 기술된 바와 같은 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 HDM 반응 구역, 전이 반응 구역, HDN 반응 구역, 및 수소화 분해 반응 구역을 포함하는 일련의 반응 구역을 포함할 수 있다.
- [0026] 기술된 시스템 및 공정은 촉매 수소화 처리 전처리 공정을 사용하여 원유, 진공 잔류물, 타르 샌드, 역청 및 진공 가스 오일을 포함하는 (중유 공급물 스트림(101) 내의) 매우 다양한 중유 공급물에 적용 가능하다. 중유 공급물이 원유인 경우, 미국 석유 협회(API) 비중이 25도 내지 50도일 수 있다. 예를 들어, 이용된 중유 공급물은 아랍 중질 원유일 수 있다. 아랍 중질 원유의 통상적인 특성이 표 1에 나타나 있다.

표 1

표 1 - 아랍 중질 수출 공급 원료

분석	단위	값
미국 석유 협회(API) 비중	도	27
밀도	입방 센티미터 당 그램(g/cm ³)	0.8904
황 함량	중량%(wt.%)	2.83
니켈	중량 백만분율(ppmw)	16.4
바나듐	ppmw	56.4
NaCl 함량	ppmw	<5
콘래드슨 탄소	중량%	8.2
잔류물(CCR)		
C5 아스팔텐	중량%	7.8
C7 아스팔텐	중량%	4.2

[0027]

[0028]

계속 도 1을 참조하면, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 수소화 처리 촉매 시스템(132)과 전처리 촉매 투입 스트림(105)의 상호 작용에 의해 형성될 수 있다. 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 분리 유닛(112)으로 유입될 수 있고 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113) 및 중간 액체 생성물 스트림(115)으로 분리될 수 있다. 일 구현예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 또한 황화수소 및 다른 공정 가스를 제거하여 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113)에서 재순환될 수소의 순도를 증가시키기 위해 정제될 수 있다. 공정에서 소비되는 수소는 보충 수소 공급물 스트림(114)으로부터 새로운 수소를 첨가함으로써 보충될 수 있는 데, 이는 증기 또는 나프타 개질기 또는 다른 공급원으로부터 얻을 수 있다. 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113) 및 보충 수소 공급물 스트림(114)은 결합하여 수소 스트림(104)을 형성할 수 있다. 일 구현예에서, 중간 액체 생성물 스트림(115)은 분리 유닛(116)에서 분리되어 경질 탄화수소 분획물 스트림(117) 및 전처리 최종 액체 생성물 스트림(118)을 분리할 수 있지만; 이러한 분리 단계는 선택적임을 이해해야 한다. 추가 구현예에서, 분리 유닛(116)은 플래시 용기일 수 있다. 일 구현예에서, 경질 탄화수소 분획물 스트림(117)은 재순환으로서 작용하고, 새로운 경질 탄화수소 회석제 스트림(102)과 혼합되어 경질 탄화수소 회석제 스트림(103)을 생성한다. 새로운 경질 탄화수소 회석제 스트림(102)은 수소화 처리 촉매 시스템(132)에서 하나 이상의 촉매의 비활성화를 더 감소시키는 데 도움이 되도록 필요에 따라 보충 회석제를 제공하기 위해 사용될 수 있다.

[0029]

하나 이상의 구현예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115), 및 전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은 중유 공급물 스트림(101)에 비해 감소된 방향족 함량을 가질 수 있다. 또한, 구현예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115), 및 전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은, 중유 공급물 스트림(101)에 비해, 감소된 황, 금속, 아스팔텐, 콘래드슨 탄소, 질소 함량, 또는 이들의 조합뿐만 아니라, 증가된 API 비중 및 증가된 디젤 및 진공 증류물 수율을 가질 수 있다.

[0030]

하나 이상의 구현예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 중유 공급물 스트림(101)에 대해 질소가 적어도 약 80 중량% 감소, 적어도 90 중량% 감소, 또는 심지어 적어도 95 중량% 감소될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 중유 공급물 스트림(101)에 대해 황이 적어도 약 85 중량% 감소, 적어도 90 중량% 감소, 또는 심지어 적어도 99 중량% 감소될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 중유 공급물 스트림(101)에 대해 방향족 함량이 적어도 약 70 중량% 감소, 적어도 80 중량% 감소, 또는 심지어 적어도 85 중량% 감소될 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 중유 공급물 스트림(101)에 대해 금속이 적어도 약 80 중량% 감소, 적어도 90 중량% 감소, 또는 심지어 적어도 99 중량% 감소될 수 있다.

[0031]

계속 도 1을 참조하면, 다양한 구현예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115), 및 전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은, 본 개시 내용에서 후술될 바와 같이, 각각 도

5 및 6의 정제 공정(200 및 300)의 업그레이드된 오일 스트림(220)으로서 사용하기에 적합할 수 있다. 본 개시 내용에 사용된 바와 같이, 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115), 및 전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은 적어도 도 5 또는 6의 시스템에 의해 하류에서 처리될 수 있는 "업그레이드 오일"로 지칭될 수 있다. 일부 구현예에서, 업그레이드된 오일은 540℃ 미만의 최종 비등점을 가질 수 있으며, 이는 하류 정제에서 효율 또는 추가 전환을 증가시킬 수 있다. 추가 구현예에서, 업그레이드된 오일의 적어도 90 중량%, 적어도 95 중량%, 또는 심지어 적어도 99 중량%는 540℃ 이하의 비등점을 가질 수 있다. 추가 구현예에서, 업그레이드된 오일은 520℃, 500℃, 480℃, 460℃, 440℃, 420℃, 400℃, 380℃, 360℃, 340℃, 320℃, 또는 심지어 300℃ 이하의 최종 비등점을 가질 수 있다. 업그레이드된 오일의 최종 비등점은, 전처리 시스템(100)에서 후속의 선택적 분리 단계에 의해 경질 분획물만이 제거되기 때문에, 전처리 반응 촉매 유출물 스트림(109)의 최종 비등점과 동일하다는 것을 이해해야 한다.

[0032] 이제 도 2를 참조하면, 하나 이상의 구현예에 따르면, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 연속적으로 배열된 다수 충전층 반응 구역(예를 들어, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110), 및 수소화 분해 반응 구역(120))을 포함하거나 구성할 수 있고, 이들 반응 구역의 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이들 반응 구역의 각각은, 도 2에 전처리 반응기(130)로서 도시된 바와 같이, 연속적으로 다수의 층을 갖는 충전층 반응기로서 단일 반응기에 포함될 수 있다. 이러한 구현예에서, 전처리 반응기(130)는 HDM 반응 구역(106)에 HDM 촉매를 포함하는 HDM 촉매층, 전이 반응 구역(108)에 전이 촉매를 포함하는 전이 촉매층, HDN 반응 구역(110)에 HDN 촉매를 포함하는 HDN 촉매층, 및 수소화 분해 반응 구역(120)에 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 분해 촉매층을 포함한다. 다른 구현예에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110), 및 수소화 분해 반응 구역(120)은 각각 연속적으로 배열된 복수의 충전층 반응기에 포함될 수 있다. 추가 구현예에서, 각 반응 구역은 별도의 단일 충전층 반응기에 포함된다. 고려되는 구현예는 연속적으로 배열된 충전 촉매층이 단일 반응기에 또는 각각이 하나 이상의 촉매층을 포함하는 다수 반응기에 포함된 경우를 포함한다는 점을 이해해야 한다. 비교적 많은 양의 촉매가 필요할 때, 이들 촉매를 별도의 반응기에 수용하는 것이 바람직할 수 있음을 이해해야 한다.

[0033] 하나 이상의 구현예에 따르면, 중유를 포함하는 전처리 촉매 투입 스트림(105)은 HDM 반응 구역(106)에 유입되고 HDM 촉매에 의해 접촉된다. HDM 촉매를 전처리 촉매 투입 스트림(105)과 접촉시키면 전처리 촉매 투입 스트림(105)에 존재하는 금속의 적어도 일부를 제거하는 반응, 예를 들어 수소화 탈금속 반응을 촉진할 수 있다. HDM 촉매와의 접촉 이후에, 전처리 촉매 투입 스트림(105)은 HDM 반응 유출물로 전환될 수 있다. HDM 반응 유출물은 전처리 촉매 투입 스트림(105)의 함량에 비해 감소된 금속 함량을 가질 수 있다. 예를 들면, HDM 반응 유출물은 전처리 촉매 투입 스트림(105)으로서 적어도 70 중량% 이하, 적어도 80 중량% 이하, 또는 심지어 적어도 95 중량% 이하의 금속을 가질 수 있다.

[0034] 하나 이상의 구현예에 따르면, HDM 반응 구역(106)은 370℃ 내지 415℃와 같은 350℃ 내지 450℃의 가중된 평균 층 온도를 가질 수 있고, 90 bar 내지 110 bar와 같은 30 bar 내지 200 bar의 압력을 가질 수 있다. HDM 반응 구역(106)은 HDM 촉매를 포함하고, HDM 촉매는 HDM 반응 구역(106) 전체를 채울 수 있다.

[0035] HDM 촉매는 주기율표의 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry) 5, 6, 또는 8-10족으로부터 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, HDM 촉매는 몰리브덴을 포함할 수 있다. HDM 촉매는 지지 물질을 더 포함할 수 있고, 금속은 지지 물질 상에 배치될 수 있다. 일 구현예에서, HDM 촉매는 알루미늄 지지체(때로는 "Mo/Al₂O₃ 촉매"로 지칭됨) 상에 몰리브덴 금속 촉매를 포함할 수 있다. 본 개시내용 전반에 걸쳐, 임의의 개시된 촉매에 포함된 금속은 황화물, 산화물, 또는 심지어 다른 화합물로서 존재할 수 있음을 이해해야 한다.

[0036] 일 구현예에서, HDM 촉매는 지지 물질 상에 금속 황화물을 포함할 수 있으며, 금속은 주기율표의 IUPAC 5, 6, 및 8-10족 원소로 이루어진 그룹, 및 이들의 조합으로부터 선택된다. 지지 물질은 감마-알루미나 또는 실리카/알루미나 압출물, 구체, 원기둥, 비드, 펠렛, 및 이의 조합일 수 있다.

[0037] 일 구현예에서, HDM 촉매는 100 m²/g 내지 160 m²/g(예를 들어, 100 m²/g 내지 130 m²/g 또는 130 m²/g 내지 160 m²/g)의 표면적을 갖는 감마-알루미나 지지체를 포함할 수 있다. HDM 촉매는 적어도 0.8 cm³/g(예를 들면, 적어도 0.9 cm³/g 또는 심지어 적어도 1.0 cm³/g)와 같은 비교적 큰 공극 부피를 갖는 것으로서 가장 잘 설명될 수 있다. HDM 촉매의 공극 크기는 우세하게는 매크로포러스(즉, 공극 크기가 50 nm 초과임)일 수 있다. 이는 HDM 촉매의 표면 및 선택적 도펀트 상에서 금속 흡수를 위한 큰 용량을 제공할 수 있다. 일 구현예에서, 도펀트는

붕소, 실리콘, 할로젠, 인, 및 이의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있다.

- [0038] 하나 이상의 구현예에서, HDM 촉매는 0.5 중량% 내지 12 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(예를 들어, 2 중량% 내지 10 중량% 또는 3 중량% 내지 7 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 및 88 중량% 내지 99.5 중량%의 알루미늄(예를 들어, 90 중량% 내지 98 중량% 또는 93 중량% 내지 97 중량%의 알루미늄)을 포함할 수 있다.
- [0039] 이론에 구속됨이 없이, 일부 구현예에서, HDM 반응 구역(106)에서의 반응 동안, HDM 촉매는 수소를 통해 중유에 존재하는 포르피린형 화합물의 수소화를 촉진시켜 중간체를 생성하는 것으로 여겨진다. 이러한 일차 수소화 이후, 중간체에서 포르피린 분자의 중심에 존재하는 니켈 또는 바나듐은 수소에 의해 환원된 후에 황화수소(H_2S)에 의해 상응하는 황화물로 더 환원된다. 최종 금속 황화물이 HDM 촉매 상에 증착되어 버진 원유로부터 금속 황화물을 제거한다. 황은 또한 병렬적 경로를 통해 황 함유 유기 화합물로부터 제거된다. 이들 병렬적 반응의 속도는 고려되는 황 종에 따라 달라질 수 있다. 전반적으로, 수소는 공정에서 H_2S 로 전환되는 황을 추출하는 데 사용된다. 남아 있는 무황 탄화수소 단편은 액체 탄화수소 스트림에 남게 된다.
- [0040] HDM 반응 유출물은 HDM 반응 구역(106)으로부터 전이 촉매에 의해 접촉되고 있는 전이 반응 구역(108)으로 전달될 수 있다. 전이 촉매에 의한 HDM 반응 유출물과의 접촉은 HDM 반응 유출물 스트림에 존재하는 금속의 적어도 일부를 제거하는 반응뿐만 아니라 HDM 반응 유출물 스트림에 존재하는 질소의 적어도 일부를 제거할 수 있는 반응을 촉진할 수 있다. 전이 촉매와의 접촉 이후에, HDM 반응 유출물은 전이 반응 유출물로 전환된다. 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물에 비해 감소된 금속 함량 및 질소 함량을 가질 수 있다. 예를 들면, 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물로서 적어도 50 중량% 이하, 적어도 80 중량% 이하, 또는 심지어 적어도 90 중량% 이하의 금속 함량을 가질 수 있다. 또한, 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물로서 적어도 10 중량% 이하, 적어도 15 중량% 이하, 또는 심지어 적어도 20 중량% 이하의 질소를 가질 수 있다.
- [0041] 구현예에 따르면, 전이 반응 구역(108)은 약 370°C 내지 410°C의 가중된 평균 층 온도를 갖는다. 전이 반응 구역(108)은 전이 촉매를 포함하고, 전이 촉매는 전이 반응 구역(108)의 전체를 채울 수 있다.
- [0042] 일 구현예에서, 전이 반응 구역(108)은 HDM 반응 유출물 스트림으로부터 다량의 금속 성분 및 다량의 황 성분을 제거하도록 작동될 수 있다. 전이 촉매는 압출물의 형태로 이루어진 알루미늄계 지지체를 포함할 수 있다.
- [0043] 일 구현예에서, 전이 촉매는 IUPAC 6족으로부터 하나의 금속 및 IUPAC 8-10족으로부터 하나의 금속을 포함한다. 예시적인 IUPAC 6족 금속은 몰리브덴 및 텅스텐을 포함한다. IUPAC 8-10족 금속의 예로는 니켈 및 코발트를 포함한다. 예를 들어, 전이 촉매는 티타니아 지지체 상에 Mo 및 Ni를 포함할 수 있다(때로는 "Mo-Ni/ Al_2O_3 촉매"로 지칭됨). 또한, 전이 촉매는 붕소, 인, 할로젠, 실리콘, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 도펀트를 함유할 수 있다. 전이 촉매는 140 m^2/g 내지 200 m^2/g (예를 들어, 140 m^2/g 내지 170 m^2/g 또는 170 m^2/g 내지 200 m^2/g)의 표면적을 가질 수 있다. 전이 촉매는 0.5 cm^3/g 내지 0.7 cm^3/g (예를 들어, 0.6 cm^3/g)의 중간 공극 부피를 가질 수 있다. 전이 촉매는 일반적으로 12 nm 내지 50 nm 범위의 공극 크기를 갖는 메소포러스 구조를 포함할 수 있다. 이러한 특징은 HDM 및 HDS에서의 안정된 활성을 제공한다.
- [0044] 하나 이상의 구현예에서, 전이 촉매는 10 중량% 내지 18 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(예를 들어, 11 중량% 내지 17 중량% 또는 12 중량% 내지 16 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 1 중량% 내지 7 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물(예를 들어, 2 중량% 내지 6 중량% 또는 3 중량% 내지 5 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물), 및 75 중량% 내지 89 중량%의 알루미늄(예를 들어, 77 중량% 내지 87 중량% 또는 79 중량% 내지 85 중량%의 알루미늄)을 포함할 수 있다.
- [0045] 전이 반응 유출물은 전이 반응 구역(108)으로부터 HDN 촉매에 의해 접촉되고 있는 HDN 반응 구역(110)으로 전달될 수 있다. HDN 촉매에 의한 전이 반응 유출물과의 접촉은 전이 반응 유출물 스트림에 존재하는 질소의 적어도 일부를 제거하는 반응, 예를 들어 수소화 탈질소 반응을 촉진할 수 있다. HDN 촉매와의 접촉 이후에, 전이 반응 유출물은 HDN 반응 유출물로 전환될 수 있다. HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물에 비해 감소된 금속 함량 및 질소 함량을 가질 수 있다. 예를 들면, HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물에 대해 적어도 80 중량%, 적어도 85 중량%, 또는 심지어 적어도 90 중량%의 질소 함량 감소를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물에 대해 적어도 80 중량%, 적어도 90 중량%, 또는 심지어 적어도 95 중량%의 황 함량 감소를 가질 수 있다. 다른 구현예에서, HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물에 대해 적어도 25 중량%, 적어도 30 중량%, 또는 심지어 적어도 40 중량%의 방향족 함량 감소를 가질 수 있다.

- [0046] 구현예에 따르면, HDN 반응 구역(110)은 약 370℃ 내지 410℃의 가중된 평균 층 온도를 갖는다. HDN 반응 구역(110)은 HDN 촉매를 포함하고, HDN 촉매는 HDN 반응 구역(110)의 전체를 채울 수 있다.
- [0047] 일 구현예에서, HDN 촉매는 지지 물질 상에 금속 산화물 또는 황화물을 포함하고, 금속은 주기율표의 IUPAC 5, 6, 및 8-10족, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된다. 지지 물질은 압출물, 구체, 원기둥, 및 펠렛 형태로 이루어진, 감마-알루미나, 메소포러스 알루미나, 실리카, 또는 이들 모두를 포함할 수 있다.
- [0048] 일 구현예에 따르면, HDN 촉매는 $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $240 \text{ m}^2/\text{g}$ (예를 들어, $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 또는 $210 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $240 \text{ m}^2/\text{g}$)의 표면적을 갖는 감마 알루미나계 지지체를 포함할 수 있다. HDN 촉매에 대한 이러한 비교적 큰 표면적은 더 작은 공극 부피(예를 들어, $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 미만, $0.95 \text{ cm}^3/\text{g}$ 미만, 또는 심지어 $0.9 \text{ cm}^3/\text{g}$ 미만)를 가능하게 한다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 IUPAC 6족으로부터 적어도 하나의 금속, 예를 들어 몰리브덴, 및 IUPAC 8-10족으로부터 적어도 하나의 금속, 예를 들어 니켈을 함유한다. 또한, HDN 촉매는 붕소, 인, 실리콘, 할로젠, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택된 적어도 하나의 도펀트를 포함할 수 있다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 탈황화를 더 촉진시키는 코발트를 포함할 수 있다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 HDM 촉매에 비해 활성 상을 위한 더 높은 금속 하중을 갖는다. 이러한 금속 하중 증가는 촉매 활성 증가를 유발할 수 있다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 니켈 및 몰리브덴을 포함하고, 0.1 내지 0.3(예를 들어, 0.1 내지 0.2 또는 0.2 내지 0.3)의 니켈 대 몰리브덴 몰비($\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$)를 갖는다. 코발트를 포함하는 구현예에서, $(\text{Co} + \text{Ni})/\text{Mo}$ 의 몰비는 0.25 내지 0.85(예를 들어, 0.25 내지 0.5 또는 0.5 내지 0.85)의 범위일 수 있다.
- [0049] 다른 구현예에 따르면, HDN 촉매는 적어도 25 nm의 평균 공극 크기를 가질 수 있는 메소포러스 알루미나와 같은 메소포러스 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, HDN 촉매는 적어도 30 nm 또는 심지어 적어도 35 nm의 평균 공극 크기를 갖는 메소포러스 알루미나를 포함할 수 있다. 2 nm 미만과 같이 비교적 작은 평균 공극 크기를 갖는 HDN 촉매는 본 개시내용에서 종래의 HDN 촉매로 지칭될 수 있으며, 현재 개시된 큰 크기의 공극을 갖는 HDN 촉매에 비해 상대적으로 열악한 촉매 성능을 가질 수 있다. 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는 알루미나 지지체를 구비한 HDN 촉매의 구현예는 본 개시내용에서 "메소포러스 알루미나 지지형 촉매"로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, HDM 촉매의 메소포러스 알루미나는 2 nm 내지 50 nm, 25 nm 내지 50 nm, 30 nm 내지 50 nm, 또는 35 nm 내지 50 nm 범위의 평균 공극 크기를 가질 수 있다. 구현예에 따르면, HDN 촉매는 비교적 큰 표면적, 비교적 큰 공극 부피, 또는 이들 양자를 갖는 알루미나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 메소포러스 알루미나는 $225 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $500 \text{ m}^2/\text{g}$, $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $450 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 $300 \text{ m}^2/\text{g}$ 내지 $400 \text{ m}^2/\text{g}$ 와 같은 적어도 약 $225 \text{ m}^2/\text{g}$, 적어도 약 $250 \text{ m}^2/\text{g}$, 적어도 약 $275 \text{ m}^2/\text{g}$, 적어도 약 $300 \text{ m}^2/\text{g}$, 또는 심지어 적어도 약 $350 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 표면적을 가짐으로써 비교적 큰 표면적을 가질 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 메소포러스 알루미나는 1 mL/g 내지 5 mL/g, 1.1 mL/g 내지 3 mL/g, 또는 1.2 mL/g 내지 2 mL/g와 같은 적어도 약 1 mL/g, 적어도 약 1.1 mL/g, 적어도 1.2 mL/g, 또는 심지어 적어도 1.2 mL/g의 공극 부피를 가짐으로써 비교적 큰 공극 부피를 가질 수 있다. 이론에 구속됨이 없이, 메소포러스 알루미나 지지형 HDN 촉매는 더 큰 분자를 촉매 내외로 용이하게 전달할 수 있는 추가적인 활성 부위 및 더 큰 공극 채널을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다. 추가적인 활성 부위 및 더 큰 공극 채널은 더 높은 촉매 활성, 더 긴 촉매 수명, 또는 이들 양자를 초래할 수 있다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 붕소, 실리콘, 할로젠, 인, 및 이들의 조합으로 이루어진 그룹으로부터 선택될 수 있는 도펀트를 포함할 수 있다.
- [0050] 기술된 구현예에 따르면, HDN 촉매는 알루미나와 같은 지지 물질을 산 펩티드 알루미나와 같은 바인더와 혼합함으로써 생성될 수 있다. 물 또는 다른 용매가 지지 물질과 바인더의 혼합물에 첨가되어 압출 가능한 상을 형성할 수 있고, 이어서 원하는 형상으로 압출된다. 압출물은 승온(예를 들어, 100℃ 초과, 예를 들면 110℃)에서 건조된 다음 적합한 온도에서(예를 들어, 적어도 400℃ 또는 적어도 450℃, 예를 들면 500℃의 온도에서) 하소될 수 있다. 하소된 압출물에는 Mo, Ni, 또는 이들의 조합을 포함하는 전구체 물질과 같은 촉매 전구체 물질을 함유하는 수용액이 함침될 수 있다. 예를 들면, 수용액은 암모늄 헥사몰리브데이트, 니켈 니트레이트, 및 인산을 함유하여 몰리브덴, 니켈, 및 인을 포함하는 화합물을 포함하는 HDN 촉매를 형성할 수 있다.
- [0051] 메소포러스 알루미나 지지체가 이용되는 구현예에서, 메소포러스 알루미나는 60℃ 내지 90℃에서 물에 베마이트 분말을 분산시킴으로써 합성될 수 있다. 그 후, HNO_3 와 같은 산이 0.3 내지 3.0의 $\text{HNO}_3:\text{Al}^{3+}$ 의 비율로 수용액 내의 베마이트에 첨가될 수 있고, 용액은 60℃ 내지 90℃에서 수 시간, 예를 들어 6시간 동안 교반되어 졸을 얻는다. 삼중 블록 공중합체와 같은 공중합체가 실온에서 졸에 첨가될 수 있고, 이 경우 공중합체:Al의 몰비는 0.02

내지 0.05입, 3시간과 같은 수 시간 동안 시효될 수 있다. 졸/공중합체 혼합물은 수 시간 동안 건조된 후 하소된다.

- [0052] 하나 이상의 구현예에 따르면, HDN 촉매는 10 중량% 내지 18 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(예를 들어, 13 중량% 내지 17 중량% 또는 14 중량% 내지 16 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 2 중량% 내지 8 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물(예를 들어, 3 중량% 내지 7 중량% 또는 4 중량% 내지 6 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물), 및 74 중량% 내지 88 중량%의 알루미늄(예를 들어, 76 중량% 내지 84 중량% 또는 78 중량% 내지 82 중량%의 알루미늄)을 포함할 수 있다.
- [0053] HDM 촉매와 유사한 방식으로, 또한 임의의 이론에 구속되지 않도록 의도하면서, 수소화 탈질소 및 수소화 탈방향족은 관련된 반응 메커니즘을 통해 작동할 수 있는 것으로 여겨진다. 이들 양자는 어느 정도의 수소화를 수반한다. 수소화 탈질소의 경우, 유기 질소 화합물은 일반적으로 헤테로고리상 구조의 형태이고, 헤테로원자는 질소이다. 이러한 헤테로고리상 구조는 질소의 헤테로원자의 제거 전에 포화될 수 있다. 유사하게, 수소화 탈방향족은 방향족 고리의 포화를 수반한다. 각 촉매는 다른 유형에 비해 하나의 유형의 이송을 선택적으로 촉진할 수 있고 이송이 경쟁하기 때문에, 이러한 반응의 각각은 촉매 각각의 양 또는 유형에 따라 상이한 정도로 발생할 수 있다.
- [0054] 현재 기술된 방법 및 시스템의 일부 구현예는 적어도 25 nm의 평균 공극 크기를 갖는 다공성 알루미늄을 포함하는 HDN 촉매를 이용할 수 있음을 이해해야 한다. 그러나, 다른 구현예에서, 다공성 알루미늄의 평균 공극 크기는 약 25 nm 미만일 수 있고, 심지어 마이크로포러스(즉, 2 nm 미만의 평균 공극 크기를 가짐)일 수 있다.
- [0055] 계속 도 2를 참조하면, HDN 반응 유출물은 HDN 반응 구역(110)으로부터 수소화 분해 촉매에 의해 접촉되고 있는 수소화 분해반응 구역(120)으로 전달될 수 있다. 수소화 분해 촉매에 의한 HDN 반응 유출물과의 접촉은 수소화 탈방향족과 같은 HDN 반응 유출물에 존재하는 방향족 함량을 감소시키는 반응을 촉진할 수 있다. 수소화 분해 촉매와의 접촉 이후에, HDN 반응 유출물은 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)으로 전환된다. 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 HDN 반응 유출물에 비해 감소된 방향족 함량을 가질 수 있다. 예를 들면, 전처리 촉매 반응 유출물(109)은 HDN 반응 유출물로서 적어도 50 중량% 이하, 적어도 60 중량% 이하, 또는 심지어 적어도 80 중량% 이하의 방향족 함량을 가질 수 있다.
- [0056] 수소화 분해 촉매는 주기율표의 IUPAC 5, 6, 8, 9, 또는 10족으로부터 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소화 분해 촉매는 주기율표의 IUPAC 5 또는 6족으로부터 하나 이상의 금속 및 IUPAC 8, 9, 또는 10족으로부터 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소화 분해 촉매는 IUPAC 6족으로부터 몰리브덴 또는 텅스텐 및 IUPAC 8, 9, 또는 10족으로부터 니켈 또는 코발트를 포함할 수 있다. HDM 촉매는 제올라이트와 같은 지지 물질을 더 포함할 수 있고, 금속은 지지 물질 상에 배치될 수 있다. 일 구현예에서, 수소화 분해 촉매는 (때로는 "W-Ni/메소-제올라이트 촉매"로 지칭되는) 메소포러스인 제올라이트 지지체 상에 텅스텐 및 니켈 금속을 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 수소화 분해 촉매는 (때로는 "Mo-Ni/메소-제올라이트 촉매"로 지칭되는) 메소포러스인 제올라이트 지지체 상에 몰리브덴 및 니켈 금속을 포함할 수 있다.
- [0057] 본 개시내용에 기술된 수소화 처리 촉매 시스템의 수소화 분해 촉매의 구현예에 따르면, 지지 물질(즉, 메소포러스 제올라이트)은 메소포러스로서 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는 것이 특징일 수 있다. 비교하면, 종래의 제올라이트계 수소화 분해 촉매는 마이크로포러스인 제올라이트를 포함하는 데, 이는 2 nm 미만의 평균 공극 크기를 갖는 것을 의미한다. 이론에 구속됨이 없이, 현재 기술된 수소화 분해 촉매의 비교적 큰 크기의 공극(즉, 중간 공극률)은 더 큰 분자가 제올라이트 내로 확산될 수 있게 하여, 반응 활성 및 촉매의 선택성을 향상시키는 것으로 여겨진다. 공극 크기의 증가로 인해, 방향족 함유 분자는 촉매 내로 보다 쉽게 확산될 수 있고, 방향족 분해가 증가할 수 있다. 예를 들어, 일부 종래의 구현예에서, 수소화 처리 촉매에 의해 전환된 공급 원료는 진공 가스 오일; 예를 들어 유동화 촉매 분해 반응기로부터의 경질 순환 오일; 또는 예를 들어 코킹 유닛으로부터의 코커 가스 오일일 수 있다. 이러한 오일의 분자 크기는 원유 및 대기 잔류물과 같은 중유의 분자 크기에 비해 상대적으로 작고, 이는 본 방법 및 시스템의 공급 원료일 수 있다. 중유는 일반적으로 종래의 제올라이트 내부로 확산될 수 없고 제올라이트 내에 위치한 활성 부위에서 전환될 수 없다. 그러므로, 더 큰 공극 크기를 갖는 제올라이트(즉, 메소포러스 제올라이트)는 더 큰 중유 분자가 확산 한계를 극복할 수 있게 하고 더 큰 중유 분자의 반응 및 전환을 촉진할 수 있다.
- [0058] 제올라이트 지지 물질은 반드시 특정 유형의 제올라이트로 한정되지는 않는다. 그러나, Y, Beta, AWLZ-15, LZ-45, Y-82, Y-84, LZ-210, LZ-25, 실리카라이트, 또는 모데나이트와 같은 제올라이트는 현재 기술된 수소화 분해 촉매에 사용하기에 적합할 수 있는 것으로 고려된다. 예를 들어, W, Ni, Mo, 또는 이들의 조합과 같은 하나 이

상의 촉매 금속이 함침될 수 있는 적합한 메소포러스 제올라이트는 적어도 미국 특허 제7,785,563호; Zhang et al., Powder Technology 183 (2008) 73-78; Liu et al., Microporous and Mesoporous Materials 181 (2013) 116-122; 및 Garcia-Martinez et al., Catalysis Science & Technology, 2012 (DOI: 10.1039/c2cy00309k)에 기술되어 있다.

[0059] 하나 이상의 구현예에서, 수소화 분해 촉매는 18 중량% 내지 28 중량%의 텅스텐 황화물 또는 산화물(예를 들어, 20 중량% 내지 27 중량% 또는 22 중량% 내지 26 중량%의 텅스텐 또는 텅스텐 황화물 또는 산화물), 2 중량% 내지 8 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물(예를 들어, 3 중량% 내지 7 중량% 또는 4 중량% 내지 6 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물), 및 5 중량% 내지 40 중량%의 메소포러스 제올라이트(예를 들어, 10 중량% 내지 35 중량% 또는 10 중량% 내지 30 중량%의 제올라이트)를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 수소화 분해 촉매는 12 중량% 내지 18 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(예를 들어, 13 중량% 내지 17 중량% 또는 14 중량% 내지 16 중량%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 2 중량% 내지 8 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물(예를 들어, 3 중량% 내지 7 중량% 또는 4 중량% 내지 6 중량%의 니켈 산화물 또는 황화물), 및 5 중량% 내지 40 중량%의 메소포러스 제올라이트(예를 들어, 10 중량% 내지 35 중량% 또는 10 중량% 내지 30 중량%의 제올라이트)를 포함할 수 있다.

[0060] 기술된 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트를 선택하고 메소포러스 제올라이트에 하나 이상의 촉매 금속을 함침시키거나 메소포러스 제올라이트를 다른 성분과 합체시킴으로써 제조될 수 있다. 함침 방법의 경우, 메소포러스 제올라이트, 활성 알루미늄(예를 들어, 베마이트 알루미늄), 및 바인더(예를 들어, 산 펄프이트 알루미늄)가 혼합될 수 있다. 적절한 양의 물이 압출기를 사용하여 압출될 수 있는 반죽을 형성하도록 첨가될 수 있다. 압출물은 80℃ 내지 120℃에서 4시간 내지 10시간 동안 건조된 후, 500℃ 내지 550℃에서 4시간 내지 6시간 동안 하소될 수 있다. 하소된 압출물에는 Ni, W, Mo, Co, 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물로 제조된 수용액이 함침될 수 있다. 2개의 촉매 금속이 필요한 경우에 둘 이상의 촉매 금속 전구체가 이용될 수 있다. 그러나, 일부 구현예는 Ni, W, Mo, 또는 Co 중 단 하나를 포함할 수 있다. 예를 들면, 촉매 지지 물질은, W-Ni 수소화 분해 촉매가 필요한 경우, 니켈 니트레이트 헥사하이드레이트(즉, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 암모늄 메타텅스테이트(즉, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$)의 혼합물에 의해 함침될 수 있다. 함침된 압출물은 80℃ 내지 120℃에서 4시간 내지 10시간 동안 건조된 후 450℃ 내지 500℃에서 4시간 내지 6시간 동안 하소될 수 있다. 합체 방법의 경우, 메소포러스 제올라이트는 알루미늄, 바인더, 및 W 또는 Mo, Ni 또는 Co를 포함하는 화합물(예를 들어, Mo-Ni가 필요한 경우 MoO_3 또는 니켈 니트레이트 헥사하이드레이트)과 혼합될 수 있다.

[0061] 현재에 기술된 방법 및 시스템의 일부 구현예는 메소포러스 제올라이트(즉, 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 가짐)를 포함하는 수소화 분해 촉매를 이용할 수 있음을 이해해야 한다. 그러나, 다른 구현예에서, 제올라이트의 평균 공극 크기는 2 nm 미만(즉, 마이크로포러스)일 수 있다.

[0062] 기술된 하나 이상의 구현예에 따르면, HDM 촉매 : 전이 촉매 : HDN 촉매 : 수소화 분해 촉매의 부피비는 5-20 : 5-30 : 30-70 : 5-30일 수 있다. 촉매의 비율은 처리된 중유 공급 원료의 금속 함량에 적어도 부분적으로 좌우될 수 있다.

[0063] 이제 도 3을 참조하면, 추가 구현예에 따르면, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 연속적으로 배열된 다수 충전층 반응 구역(예를 들어, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), 및 HDN 반응 구역(110))을 포함할 수 있고, 이들 반응 구역의 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이들 구역의 각각은 도 3에서 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 및 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)로서 도시된 연속적으로 다수 층을 갖는 충전층 반응기로서의 단일 반응기에 포함될 수 있다. 다른 구현예에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), 및 HDN 반응 구역(110)은 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)와 연속적으로 배열된 복수의 충전층 반응기에 포함될 수 있다. 추가 구현예에서, 각 반응 구역은 별도의 단일 충전층 반응기에 포함된다. 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기는 HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), 및 HDN 반응 구역(110)을 포함할 수 있다. 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)는 수소화 분해 반응 구역(120)을 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110), 및 수소화 분해 반응 구역(120)은 도 2의 시스템과 관련하여 개시된 각각의 촉매, 처리 조건 등을 이용할 수 있다. 도 3의 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기의 구성은 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기 및 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)의 작동에 대해 수소 함량, 온도, 또는 압력(그러나, 이에 한정되지는 않음)과 같은 반응 조건이 상이할 때 특히 유리할 수 있다. 이러한 구현예에서, 스트림(131)은 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기에서 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)로 전달된다.

[0064] 이제 도 4를 참조하면, 추가 구현예에 따르면, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 연속적으로 배열된 다수의 충전층 반응 구역(예를 들어, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), 및 HDN 반응 구역(110))을 포함할 수 있고, 이들 반응 구역의 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이들 구역의 각각은 도 3에서 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 및 하류 유동층 수소화 분해 반응기(138)로서 도시된 연속적으로 다수 층을 갖는 충전층 반응기로서의 단일 반응기에 포함될 수 있다. 다른 구현예에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), 및 HDN 반응 구역(110)은 각각 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)와 연속적으로 배열된 복수의 충전층 반응기에 포함될 수 있다. 추가 구현예에서, 각 반응 구역은 별도의 단일 충전층 반응기에 포함된다. 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기는 HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), 및 HDN 반응 구역(110)을 포함할 수 있다. 하류 유동층 수소화 분해 반응기(138)는 수소화 분해 반응 구역(120)을 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110), 및 수소화 분해 반응 구역(120)은 도 2의 시스템과 관련하여 개시된 각각의 촉매, 처리 조건 등을 이용할 수 있다. 도 4의 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기의 구성은 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기 및 하류 유동층 수소화 분해 반응기(138)의 작동에 대해 수소 함량, 온도 또는 압력(그러나, 이에 한정되지는 않음)과 같은 반응 조건이 상이할 때 특히 유리할 수 있다. 공정 유체(139)는 수소화 분해 반응 구역(120)의 수소화 분해 촉매를 유동화할 수 있다. 이러한 구현예에서, 스트림(131)은 상류 충전층 수소화 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기에서 하류 유동층 수소화 분해 반응기(138)로 전달된다. 도 4의 구현예의 유동층은 도 2 및 3의 충전층 구성에 비해 특정 수소화 분해 촉매에 유리할 수 있다.

[0065] 이제 도 5 및 6을 참조하면, 기술된 시스템 및 공정의 구현예에서, 업그레이드된 오일 스트림(220)은 도 5에 도시된 바와 같은 수소화 분해 공정 유닛을 갖는 코킹 정제기(200) 또는 도 6에 도시된 바와 같은 유동화 촉매 분해(FCC) 전환 유닛을 갖는 코킹 정제기(300)와 같은 하류 정제기 작업을 위한 공급 원료 또는 공급 원료의 일부로서 사용될 수 있다. 이러한 구현예에서, 업그레이드된 오일 스트림(220)은 업그레이드된 오일을 정제기 분류기(예를 들어, 도 5 및 6의 대기 증류탑(230))에 유입시킨 후 정제기 분류기의 분획물을 하나 이상의 수소화 분해 처리 또는 FCC 처리와 같은 정제 처리에 적용함으로써 하나 이상의 정제 분획물(예를 들어, 가솔린, 증류 오일, 연료 오일, 또는 코크스)을 형성하도록 가공처리된다. 업그레이드된 오일 스트림(220)이 공급 원료의 일부로서 사용되는 경우, 공급 원료의 잔부는 도 1을 참조하여 설명된 전처리 단계에서 얻지 못하는 원유일 수 있다. 예시적인 코킹 정제기의 단순화된 개략도가 도 5에 나타나 있다. 하류 정제 처리 시스템의 구현예가 도 5 및 6을 참조하여 본 개시내용에서 설명되지만, 이러한 하류 공정은 도 1 내지 4를 참조하여 설명된 전처리 업그레이드 공정에 제한되지 않는 점을 이해해야 한다. 또한, 도 5 및 6은 일부 정제기 시스템을 도시하고 있지만, 다른 정제기 시스템, 예를 들어 원유로부터 수송 연료를 형성하는 데 현재 이용되는 임의의 정제 시스템이 고려된다.

[0066] 도 5는 수소화 분해 공정 유닛을 갖는 코킹 정제기를 구비한 지연된 코킹 정제기(200)의 제1 구현예를 나타내고 있다. 도 5에서, 도 1로부터 전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115) 또는 전처리 최종 액체 생성물 스트림(118)을 포함할 수 있는 업그레이드된 오일 스트림(220)은 대기 증류탑(230)으로 유입되어 적어도 3개의 분획물로 분리될 수 있지만, 이에 한정되는 것은 아니다. 3개의 분획물은 직류 나프타 스트림(232), 대기 가스 오일 스트림(234), 및 대기 잔류물 스트림(236)을 포함할 수 있다. 추가 구현예에서, 버진 원유는 도 5 및 6의 지연된 코킹 정제기(200, 300)용 공급 원료로서 업그레이드된 오일 스트림(220)과 함께 첨가될 수 있다.

[0067] 대기 잔류물 스트림(236)은 진공 증류탑(240)으로 유입되어 대기 잔류물 스트림(236)은 진공 가스 오일 스트림(242) 및 진공 잔류물 스트림(244)으로 분리될 수 있다. 도 5에 도시된 구현예에서, 슬립 스트림(246)은 진공 잔류물 스트림(244)으로부터 제거되어 연료 오일 수집 탱크(206)로 보내질 수 있다. 진공 잔류물 스트림(244)의 나머지는 지연된 코킹 공정 유닛(250)으로 유입되어, 진공 잔류물 스트림(244)은 코커 나프타 스트림(252), 코커 가스 오일 스트림(254), 중질 코커 가스 오일 스트림(256), 및 그린 코크스 스트림(258)을 생성하도록 가공처리될 수 있고, 그 후 그린 코크스 스트림(258)은 코크스 수집 탱크(208)로 보내진다. 본 개시내용에서 사용되는 그린 코크스는 보다 우수한 품질의 코크스의 다른 명칭이다. 더 낮은 코크스 수율과 결부되면, 더 큰 액체 수율이 관찰되어 더 많은 양의 코커 가스 오일 스트림(254) 및 중질 코커 가스 오일 스트림(256)을 초래할 수 있다. 개시된 시스템 및 방법에서 코커 가스 오일 스트림(254)은 가스 오일 수소화 처리기(270)에 공급될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 코커 가스 오일 스트림(254)은 하류 HDN 촉매를 비활성화시킬 수 있는 비교적 많은 양의 불포화 함량, 특히 올레핀을 가질 수 있다. 이러한 스트림의 증가된 수율은 일반적으로 가스 오일 수소화

처리(270) 촉매 순환 길이를 제한할 것이다. 그러나, 개시된 시스템 및 방법의 구현예에서, 가스 오일 수소화 처리(270)로의 이러한 증가된 공급물은 대기 가스 오일 스트림(234)의 개선된 특성(즉, 공급에서 더 적은 황 및 방향족 물질)으로 인해 가공처리될 수 있다.

[0068] 계속 도 5를 참조하면, 대기 가스 오일 스트림(234)과 함께 코커 가스 오일 스트림(254)은 불순물을 추가로 제거하기 위해 가스 오일 수소화 처리(270)로 보내질 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 코커 가스 오일 스트림(254) 및 대기 가스 오일 스트림(234)은 하류 HDN 촉매를 비활성화시킬 수 있는 많은 양의 불포화 함량, 특히 올레핀을 갖는다. 이러한 스트림의 증가된 수율은 일반적으로 가스 오일 수소화 처리(270) 촉매 순환 길이를 제한할 수 있다. 그러나, 개시된 시스템 및 방법의 구현예에 따르면, 가스 오일 수소화 처리(270)로의 증가된 공급물은 대기 가스 오일 스트림(234) 및 코커 가스 오일 스트림(254)의 개선된 특성으로 인해 가공처리될 수 있다. 증류 연료 스트림(272)은 가스 오일 수소화 처리(270)에서 유출되어 증류 연료 수집 탱크(204)로 유입된다.

[0069] 직류 나프타 스트림(232)과 함께 코커 나프타 스트림(252)은 나프타 수소화 처리(280)로 보내진다. 코커 나프타 스트림(252) 및 직류 나프타 스트림(232)이 일반적으로 도 1 내지 4를 참조하여 설명된 전처리 단계가 없는 상태에서 함유할 수 있는 것보다 적은 양의 황 및 방향족 물질을 갖는 점으로 인해, 나프타 수소화 처리(280)는 일반적으로 필요한 만큼의 수소화 탈황을 수행하지 않아도 되며, 이는 처리량을 증가시키고 궁극적으로 가솔린 분획물의 수율을 증가시킨다.

[0070] 지연된 코킹 공정 유닛(250)에서 처리량의 증가를 추가로 가능하게 하는 개시된 시스템 및 방법의 구현예의 다른 이점은 대기 가스 오일 스트림(234)이 상당히 더 적은 황 함량을 가질 수 있다는 점이다.

[0071] 증질 코커 가스 오일 스트림(256)과 함께 진공 가스 오일 스트림(242)은 수소화 분해된 나프타 스트림(262) 및 수소화 분해된 중간 증류물 스트림(264)을 형성하도록 업그레이드하기 위해 수소화 분해기(260)로 보내질 수 있으며, 수소화 분해된 중간 증류물 스트림(264)은 증류 연료 스트림(272)과 함께 증류 연료 수집 탱크(204)로 공급된다.

[0072] 수소화 처리된 나프타 스트림(282) 및 수소화 분해된 나프타 스트림(262)은 나프타 개질기(290)로 유입되어, 수소화 처리된 나프타 스트림(282) 및 수소화 분해된 나프타 스트림(262)은 저옥탄 연료로부터 가솔린(292)으로 알려진 고옥탄 액체 생성물로 전환될 수 있다. 나프타 개질기(290)는 나프타 공급 원료에서 탄화수소 분자를 재배열하거나 재구성할 수 있을 뿐만 아니라 일부 분자를 더 작은 분자로 나눌 수 있는 것으로 여겨진다. 전체적인 효과는 생성물 개질물이 나프타 공급 원료의 탄화수소보다 더 큰 옥탄가를 갖는 보다 복잡한 분자 형태의 탄화수소를 함유하는 것일 수 있다. 그렇게 함으로써, 나프타 개질기(290)는 탄화수소 분자로부터 수소 원자를 분리해서 도 1 내지 4의 보충 수소 공급물 스트림(114)으로서 사용하기 위해 상당한 양의 부산물 수소 가스를 생성한다.

[0073] 종래에 작동되는 코킹 정제기는 지연된 코킹 공정 유닛(250)에 의해 처리량이 제한될 수 있다. 그러므로, 정제기의 최대 처리량은 지연된 코킹 공정 유닛(250)을 통해 가능한 최대 처리량에 의해 제한될 수 있다. 그러나, 개시된 전처리 시스템 및 방법은 놀랍게 개선된 결과로 정제기를 통해 증가된 양의 증류를 처리할 수 있다.

[0074] 개시된 시스템 및 방법의 경우에서와 같이, 업그레이드된 증류가 도 5에 도시된 바와 같은 정제기 구성에서 가공처리될 수 있다면, 적어도 황 및 방향족 함량의 감소는 하류 공정의 성능에 유리하게 영향을 줄 것이다.

[0075] 업그레이드된 증류가 후속 정제 공정(미도시), 예를 들어 지연된 코킹 공정 유닛을 갖는 지연된 코킹 설비를 위한 공급 원료로서 미처리된 원유와 조합되는 구현예에서, 지연된 코킹 공정 유닛은 원래대로 이지만 모든 액체 생성물의 수율이 개선되고 석유 코크스 품질(낮은 황 및 금속)이 향상되게 설계되는 본질적으로 동일한 코크스 처리 용량으로 작동될 수 있다. 지연된 코킹 공정 유닛(250)에 대한 긍정적인 영향 중 하나는, 업그레이드된 원유가 회석제처럼 작용하므로, 공급물 스트림이 더 적은 금속, 탄소, 및 황을 가질 것이라는 점이다. 더 적은 황의 영향은 최종 코크스 생성물의 등급이 높아져 그런 코크스 스트림(258)의 증가를 초래한다는 것을 의미할 것이다.

[0076] 도 6에 도시된 다른 정제기 구현예(300)는 FCC 전환 유닛을 갖는 코킹 정제기를 포함하고, 이는 동일한 바텀 전환을 이용하지만 상이한 진공 가스 오일 전환을 갖는다. 이러한 구현예에서, 업그레이드된 오일 스트림(220)은 도 5에서와 같이 이러한 정제기에 공급될 수 있다. 도 5 및 6의 구현예는 도 6이 수소화 분해기 대신 진공 가스 오일 수소화 처리(255) 및 FCC 전환 유닛(265)의 조합을 사용하는 점을 제외하고는 유사하다. 도 5에 도시된 공정을 참조하여 설명된 바와 같이, 업그레이드된 오일 스트림(220)의 전처리된 가공처리는 도 6의 정제기 구성

내에서 많은 또는 모든 공정 유닛에 영향을 미칠 것이다. 지연된 코킹 공정 유닛(250)에서 볼 수 있는 이점은 증가된 액체 수율 및 낮은 코크스 생성과 같은 이전 구현예와 유사할 수 있다. 전술한 바와 같이, 이는 지연된 코킹 공정 유닛(250)을 통해 더 큰 처리량을 가능하게 하여, 정제기를 통해 더 큰 처리량을 가능하게 할 수 있다. 또한, 코커 가스 오일 스트림(254)의 낮은 황 함량 및 가스 오일 수소화 처리기(270)로부터의 감소된 HDS 요구에 대한 영향으로 인해 가스 오일 수소화 처리기(270)에서 코커 가스 오일 스트림(254)을 추가 처리하기 위한 용량이 증가될 수 있다.

[0077] 도 6에 도시된 바와 같이, (진공 가스 오일 수소화 처리기(255)로부터) 탈황된 진공 가스 오일 스트림(257)은 FCC 전환 유닛(265)으로 유입될 수 있어, 다수의 스트림을 생성하도록 분해될 수 있다. 이러한 스트림은 경질 순환 오일 스트림(266), FCC 가솔린 스트림(267), 및 중질 순환 오일 스트림(269)을 포함할 수 있다. 경질 순환 오일 스트림(266)은 가스 오일 수소화 처리기(270)에서 대기 가스 오일 스트림(234) 및 코커 가스 오일 스트림(254)과 조합되어 증류 연료 스트림(272)을 형성할 수 있다. 중질 순환 오일 스트림(269)은 연료 오일 수집 탱크(206)에서 슬립 스트림(246)과 조합될 수 있다. FCC 가솔린 스트림(267)은 가솔린 풀 수집 탱크(202)에서 가솔린 스트림(292)에 의해 결합될 수 있다.

[0078] 실시예

[0079] 중질 연료의 업그레이드를 위한 방법 및 시스템의 다양한 구현예는 하기 실시예에 의해 더욱 명백해질 것이다. 본 실시예는 본질적으로 예시적인 것으로, 본 개시내용의 기술요지를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0080] 실시예 1 - 메소포러스 수소화 분해 촉매의 제조

[0081] 본 개시내용에서 전술한 바와 같은 메소포러스 제올라이트를 포함하는 수소화 분해 촉매를 합성하였다. 74.0g의 상업적 NaY 제올라이트(Zeolyst에서 CBV-100으로 시판)를 400밀리리터(mL)의 3몰(M) 수산화 나트륨(NaOH) 용액에 첨가하고 100℃에서 12시간 동안 교반하였다. 이어서, 60.0g의 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)를 제조된 혼합물에 첨가하고 3M 염산 용액으로 10 pH에서 산도를 제어하였다. 혼합물을 80℃에서 9시간 동안 시효시킨 후, 테플론 라이닝된 스테인리스 스틸 교반멸균기로 이송하여 100℃에서 24시간 동안 결정화시켰다. 결정화 후, 샘플을 탈이온수로 세척하고, 110℃에서 12시간 동안 건조시키고, 550℃에서 6시간 동안 하소시켰다. 제조된 그대로의 샘플을 90℃에서 2시간 동안 2.5M 질산 암모늄(NH_4NO_3) 용액으로 이온 교환한 후, 500℃에서 1시간 동안 (분당 1밀리리터(mL)/분)의 유량으로) 증기 처리하였다. 그 후, 샘플을 2.5M NH_4NO_3 용액으로 다시 이온 교환하였다. 마지막으로, 샘플을 100℃에서 12시간 동안 건조시키고 550℃에서 4시간 동안 하소시켜 메소포러스 제올라이트 Y를 형성하였다. 모르타르에서, 34그램(g)의 메소포러스 제올라이트 Y, 15g의 삼산화 몰리브덴(MoO_3), 20g의 니켈(II) 니트레이트 헥사하이드레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 및 30.9g의 알루미늄(Sasol 에서 PURALOX® HP 14/150으로 시판)을 균등하게 혼합하였다. 그 후, 알루미늄(Sasol 에서 CATAPAL®로 시판) 및 희석된 질산(HNO_3)(손실 발화: 70 중량%)으로 제조된 98.6g의 바인더를 첨가하고, 혼합물을 페이스트하여 적절한 양의 물을 첨가해 반죽을 형성하였다. 반죽을 압출기로 압출하여 실린더형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다.

[0082] 실시예 2 - 종래의 수소화 분해 촉매의 제조

[0083] 상업적인 마이크로포러스 제올라이트를 이용하는 실시예 1과 유사한 방법으로 종래의 수소화 분해 촉매(마이크로포러스 제올라이트 포함)를 제조하였다. 모르타르에서, 34g의 마이크로포러스 제올라이트(Micrometrics에서 ZEOLYST® CBV-600으로 시판), 15g의 MoO_3 , 20g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 및 30.9g의 알루미늄(Sasol 에서 PURALOX® HP 14/150으로 시판)을 균일하게 혼합하였다. 그 후, 베마이트 알루미늄(Sasol 에서 CATAPAL®로 시판) 및 희석된 질산(HNO_3)(손실 발화: 70 중량%)으로 제조된 98.6g의 바인더를 첨가하고, 혼합물을 페이스트하여 적절한 양의 물을 첨가해 반죽을 형성하였다. 반죽을 압출기로 압출하여 실린더형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다.

[0084] 실시예 3 - 제조된 수소화 분해 촉매의 분석

[0085] 실시예 1 및 2의 제조된 촉매를 BET 분석으로 분석하여 표면적 및 공극 부피를 판단하였다. 또한, 마이크로포어(2 nm 미만) 및 메소포어(2 nm 초과) 표면적 및 공극 부피를 판단하였다. 그 결과를 표 2에 나타내었으며, 이는 실시예 1의 촉매(종래)가 메소포어 표면적 및 메소포어 공극 부피보다 더 많은 마이크로포어 표면적 및 마이크로포어 공극 부피를 가짐을 나타낸다. 또한, 실시예 2의 촉매는 마이크로포어 표면적 및 마이크로포어 공극 부

피보다 더 많은 메소포어 표면적 및 메소포어 공극 부피를 가졌다. 이러한 결과는 실시예 1의 촉매가 마이크로포러스(즉, 2 nm 미만의 평균 공극 크기)이고 실시예 2의 촉매가 메소포러스(즉, 2nm 이상의 평균 공극 크기)임을 나타낸다.

표 2

표 2 - 실시예 1 및 실시예 2의 촉매의 공극률 분석

샘플	실시예 2의 촉매 (종래)	실시예 1의 촉매
표면적 (m ² /g)	902	895
마이크로포어(<2nm)(m ² /g)	747	415
메소포어(>2nm)(m ² /g)	155	480
메소포어 비율(%)	17.2	53.6
공극 부피, mL/g	0.69	1.05
마이크로포어(<2nm), (mL/g)	0.41	0.25
메소포어(>2nm), (mL/g)	0.28	0.8
메소포어 비율(%)	40.6	76.2

[0086]

[0087]

실시예 4 - 메소포러스 HDN 촉매의 제조

[0088]

메소포러스 HDN 촉매는 기술된 방법에 의해 제조되었으며, 메소포러스 HDN 촉매는 29.0 nm의 측정된 평균 공극 크기를 가졌다. 먼저, 80℃에서 1000 mL의 물에 68.35g의 베마이트 알루미늄 분말(Sasol에서 CATAPAL®로 시판)을 혼합하여 50g의 메소포러스 알루미늄을 제조하였다. 그 후, H⁺ 대 Al³⁺의 몰비가 1.5인 378 mL의 1M HNO₃를 첨가하고, 혼합물을 80℃에서 6시간 동안 교반을 유지하여 졸을 획득하였다. 그 후, 113.5g의 삼중 블록 공중합체(BASF에서 PLURONIC® P123으로 시판)를 실온에서 졸에 용해시킨 후 3시간 동안 시효시켜, 공중합체 대 Al의 몰비는 0.04와 동일하게 되었다. 그 후, 혼합물을 110℃에서 밤새 건조시킨 후 500℃에서 4시간 동안 하소시켜 메소포러스 알루미늄을 형성하였다.

[0089]

50g(건조 기준)의 메소포러스 알루미늄을 41.7g(건조 기준으로 12.5g의 알루미늄)의 산 펩티드 알루미늄(Sasol에서 CATAPAL®로 시판)과 혼합하여 메소포러스 알루미늄으로부터 촉매를 제조하였다. 적절한 양의 물을 혼합물에 첨가하여 반죽을 형성하고, 반죽 재료를 압출하여 삼엽형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110℃에서 밤새 건조시키고 550℃에서 4시간 동안 하소시켰다. 하소된 압출물에 94.75g의 암모늄 헥사플루오르아테이트, 12.5g의 질산 니켈, 및 3.16g의 인산을 함유하는 50 mL의 수용액이 습식 초기에 함침되었다. 함침된 촉매를 110℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다.

[0090]

실시예 5 - 종래의 HDN 촉매의 제조

[0091]

50g(건조 기준)의 알루미늄(Sasol에서 PURALOX® HP 14/150으로 시판)를 41.7g(즉, 건조 기준으로 12.5g의 알루미늄)의 산 펩티드 알루미늄(Sasol에서 CATAPAL®로 시판)과 혼합하여 종래의 알루미늄으로부터 촉매를 제조하였다. 적절한 양의 물을 혼합물에 첨가하여 반죽을 형성하고, 반죽 재료를 압출하여 삼엽형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110℃에서 밤새 건조시키고 550℃에서 4시간 동안 하소시켰다. 하소된 압출물에 94.75g의 암모늄 헥사플루오르아테이트, 12.5g의 질산 니켈, 및 3.16g의 인산을 함유하는 50 mL의 수용액이 습식 초기에 함침되었다. 함침된 촉매를 110℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다. 종래의 HDN 촉매는 10.4 nm의 측정된 평균 공극 크기를 가졌다.

[0092] 실시예 6 - 제조된 HDN 촉매의 촉매 성능

[0093] 실시예 4 및 실시예 5의 촉매의 반응 성능을 비교하기 위해, 양 촉매를 고정층 반응기에서 시험하였다. 각 실험을 위해, 선택된 촉매 80 mL를 로딩하였다. 공급 원료 특성, 작동 조건, 및 결과는 표 3에 요약되어 있다. 그 결과는 실시예 4의 촉매의 수소화 탈질소 성능이 실시예 5의 종래의 촉매보다 더 우수함을 보여주었다.

표 3

표 3 - 실시예 4 및 실시예 5의 촉매의 공급물 분석

촉매	공급 오일	실시예 5 (종래)	실시예 4
조건			
온도 (°C)		390	390
압력 (bar)		150	150
액 공간 속도(LHSV)(hours ⁻¹)		0.5	0.5
H ₂ /오일 비(L/L)		1200	1200
생성물 특성			
밀도	0.8607	0.8423	0.8391
C (wt.%)	85.58	86.43	86.51
H (wt%)	12.37	13.45	13.44
S (ppmw)	19810	764	298
N (ppmw)	733	388	169
C5-180°C (wt.%)	20.19	17.00	17.62
180-350°C (wt.%)	30.79	36.93	39.00
350-540°C (wt.%)	30.27	30.65	29.12
>540°C (wt.%)	18.75	14.32	12.67

[0094]

[0095] 실시예 7 - HDN 및 수소화 처리 촉매의 촉매 성능

[0096] 실시예 2의 촉매 및 실시예 5의 촉매를 포함하는 종래의 촉매 시스템을 실시예 1의 촉매 및 실시예 4의 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 비교하기 위해, 4층 반응기 유닛에서 실험을 수행하였다. 4층 반응기 유닛은 HDM 촉매, 전이 촉매, HDN 촉매, 및 수소화 분해 촉매를 모두 연속적으로 포함하였다. 공급 및 반응기 조건은 표 3에서 나타낸 바와 동일하였다. 표 4는 샘플 시스템에서 각 구성요소의 성분 및 부피량을 보여준다. 300 mL 반응기를 시험에 이용하였다.

표 4

표 4 - 촉매층 로딩

	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2	부피 (mL)
HDM 촉매	시판되는 HDM 촉매	시판되는 HDM 촉매	15
전이 촉매	시판되는 HDM 및 HDS 기능의 전이 촉매	시판되는 HDM 및 HDS 기능의 전이 촉매	15
HDN 촉매	실시에 5의 촉매	실시에 4의 촉매	90
수소화 분해 촉매	실시에 2의 촉매	실시에 1의 촉매	30

[0097]

[0098]

표 5는 0.2 hour^{-1} 및 0.3 hour^{-1} 의 액 공간 속도로 표 4의 샘플 시스템 1 및 샘플 시스템 2에 대한 촉매 결과를 나타낸다. 그 결과는 실시에 1 및 실시에 4의 촉매를 포함하는 촉매 시스템(샘플 시스템 2)이 수소화 탈질소, 수소화 탈황, 및 540°C + 잔류물의 전환에서 더 우수한 성능을 나타냄을 보여주었다.

표 5

표 5 - 촉매 성능 결과

LHSV (hour^{-1})	0.2		0.3	
촉매 시스템	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2
생성물 특성				
밀도	0.8306	0.771	0.8442	0.8181
S (ppmw)	73	230	301.7	238
N (ppmw)	5	<5	237.3	23
생성물 수율, 중량% FF				
C1	0.3	0.4	0.4	0.6
C2	0.3	0.6	0.4	0.3
C3	0.4	2.1	0.8	0.5
nC4	0.1	3.8	0.1	0.1
iC4	0.4	2.7	0.5	0.6
<180°C	18.4	53.3	17.0	24.4
180-350°C	41.4	31.7	37.4	46.1
350-540°C	30.5	3.2	30.6	22.0
>540°C	8.4	0.0	13.0	3.9
C5+	98.7	88.1	98.1	96.4

[0099]

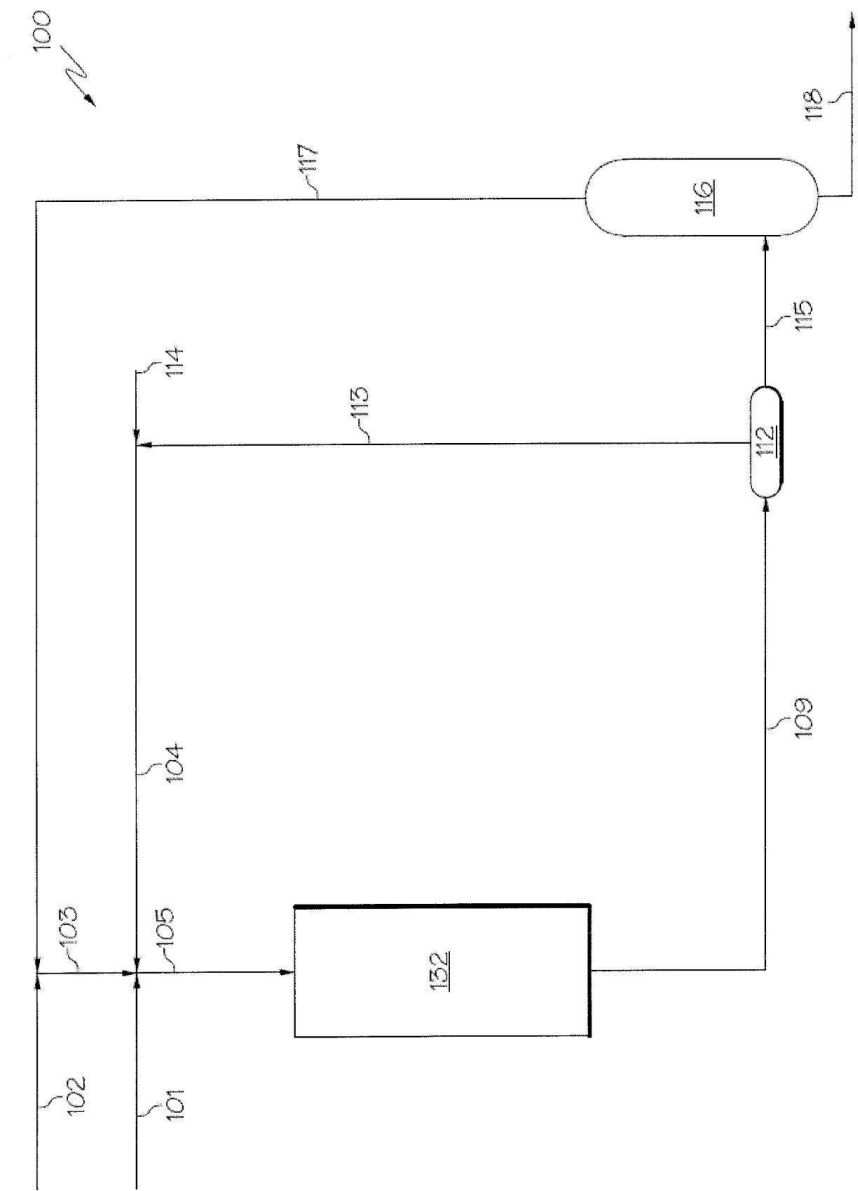
- [0100] 이하의 청구범위들 중 하나 이상은 전이 문구로서 용어 "여기서(wherein)"를 사용한다는 것에 유의해야 한다. 본 기술을 정의할 목적으로, 이 용어는 구조에 일련의 특성을 암시하기 위해 사용되는 개방형 전이 구문으로 청구범위에 도입되며 보다 일반적으로 사용되는 개방형 전제 용어인 "포함하는"과 같은 방식으로 해석되어야 함을 유의해야 한다.
- [0101] 특성에 할당된 임의의 두 정량적 값은 그 특성의 범위를 구성할 수 있고 주어진 특성의 모든 명시된 정량적 값으로부터 형성된 범위의 모든 조합이 본 개시내용에서 고려될 수 있음을 이해해야 한다.
- [0102] 본 개시내용의 기술요지를 상세히 설명하고 특정 구현예를 참조하여, 본 개시내용에 기재된 다양한 세부 사항은 본 설명에 수반되는 각 도면에 특정 요소가 도시되어 있는 경우에도, 이들 세부 사항이 설명된 다양한 구현예의 필수 구성인 요소를 의미하는 것으로 받아 들여서는 안된다. 오히려, 여기에 첨부된 청구범위들은 본 개시내용의 폭 및 본 개시내용에서 기재된 다양한 구현예들의 상응하는 범위의 유일한 표현으로서 취해져야 한다. 또한, 첨부된 청구범위의 범위를 벗어나지 않으면서 변형 및 변화가 가능하다는 것이 명백할 것이다.
- [0103] 본 개시내용은 하나 이상의 비제한적인 양태를 포함한다. 제1 양태는 중유를 가공처리하기 위한 방법을 포함할 수 있고, 그 방법은 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함한다.
- [0104] 제2 양태는 중유를 가공처리하기 위한 방법을 포함할 수 있고, 그 방법은 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고; 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하이다.
- [0105] 제3 양태는 중유를 가공처리하기 위한 방법을 포함할 수 있고, 그 방법은 업그레이드된 오일을 형성하기 위해 중유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 업그레이드하는 단계는 중유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매, 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 중유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고; 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 정제기 작업으로 전달된다.
- [0106] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하이거나; 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 정제기 작업으로 전달되거나; 또는 이들 모두이다.
- [0107] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 및 수소화 탈질소 촉매는 복수의 반응기에 연속적으로 위치되고; 수소화 분해 촉매는 복수의 반응기 중 하류에 있는 반응기에 위치된다.
- [0108] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 복수의 반응기 중 하류에 있는 반응기는 충전층 반응기이다.
- [0109] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 복수의 반응기 중 하류에 있는 반응기는 유동층 반응기이다.
- [0110] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 정제기 작업은 코킹 정제기이다.
- [0111] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 코킹 정제기는 수소화 분해 공정 유닛을 포함한다.
- [0112] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 코킹 정제기는 유동화 촉매 분해(FCC) 전환 유닛을 포함한다.
- [0113] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 정제기 작업은 대기 증류탑을 포함하고, 업그레이드된 오일은 대기 증류탑으로 전달된다.
- [0114] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는다.
- [0115] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 수소화 탈질소 촉매는 알루미늄 지지체 상에 하나 이상의

금속을 포함하고, 알루미늄 지지체는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는다.

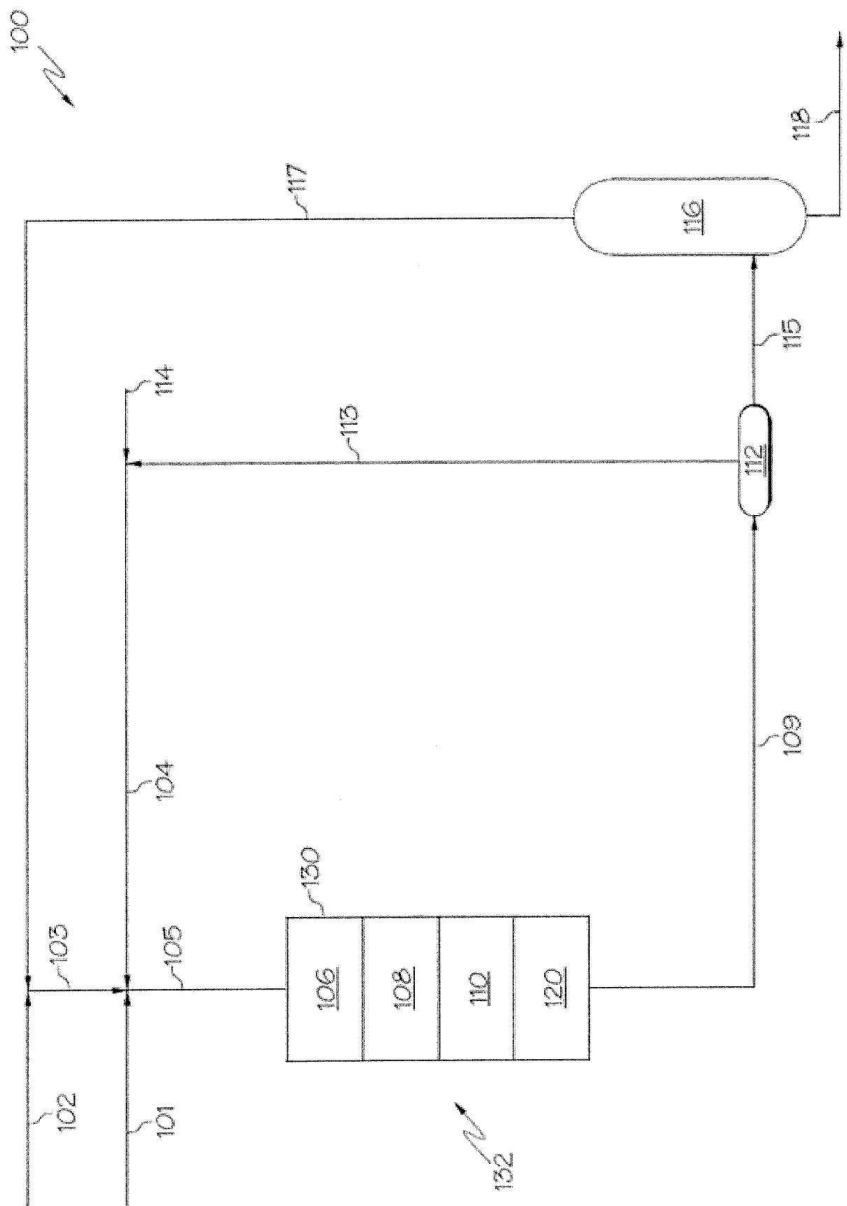
[0116] 다른 양태는 이전 양태 중 임의의 양태를 포함하며, 중유는 원유를 포함하고, 원유는 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는다.

도면

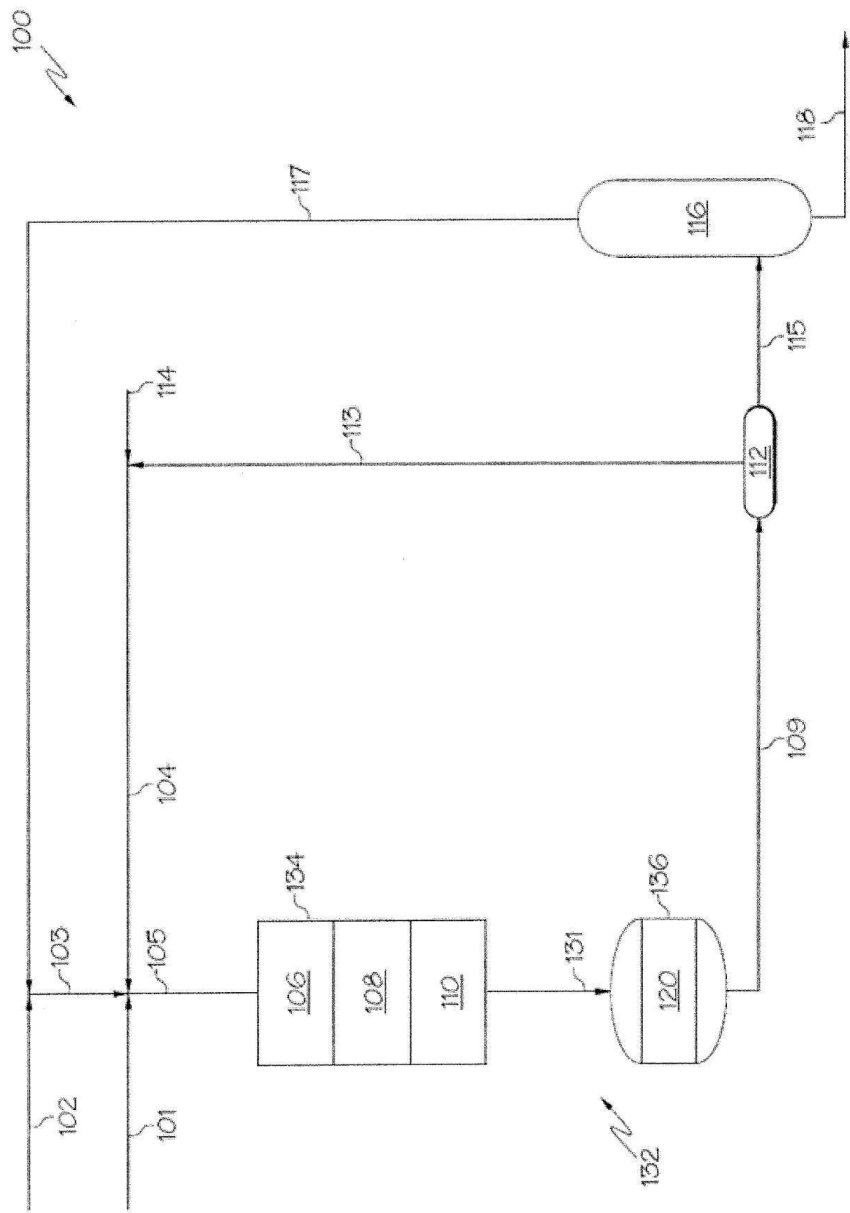
도면1



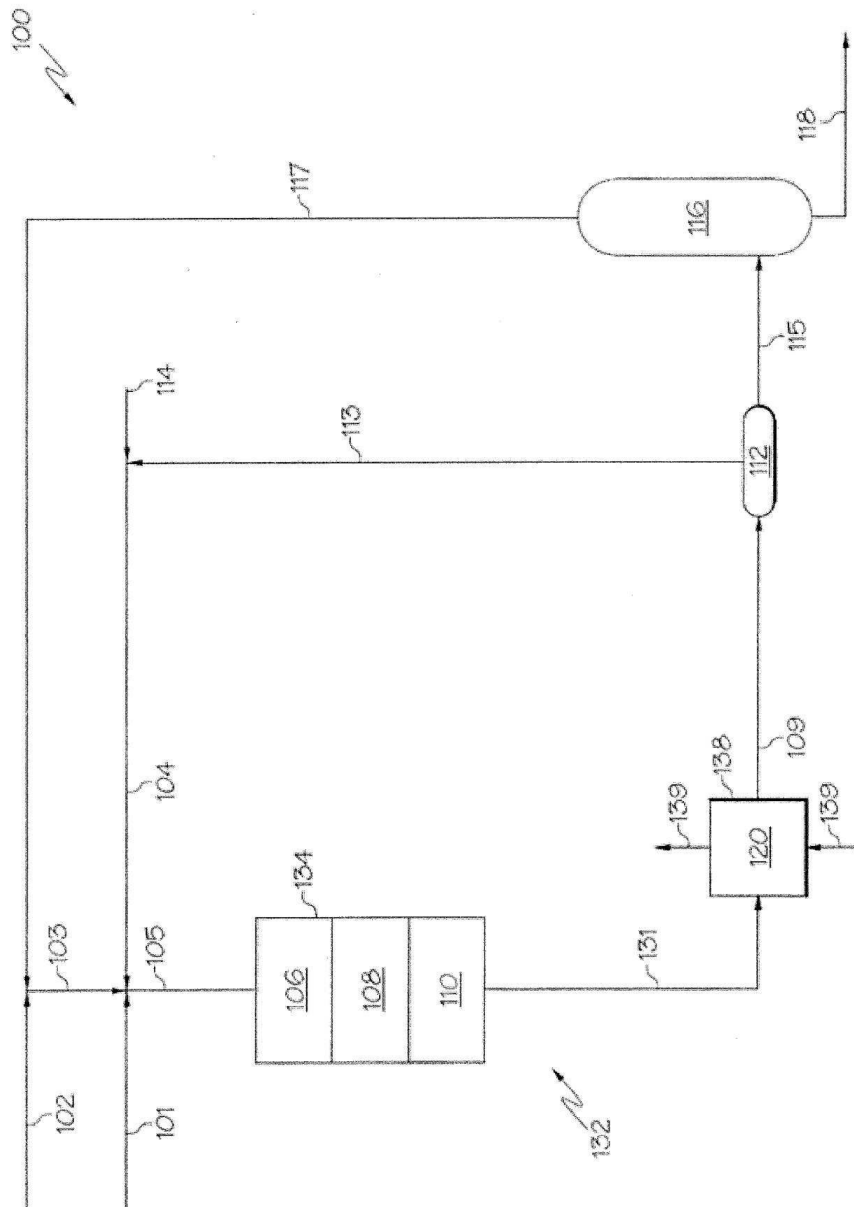
도면2



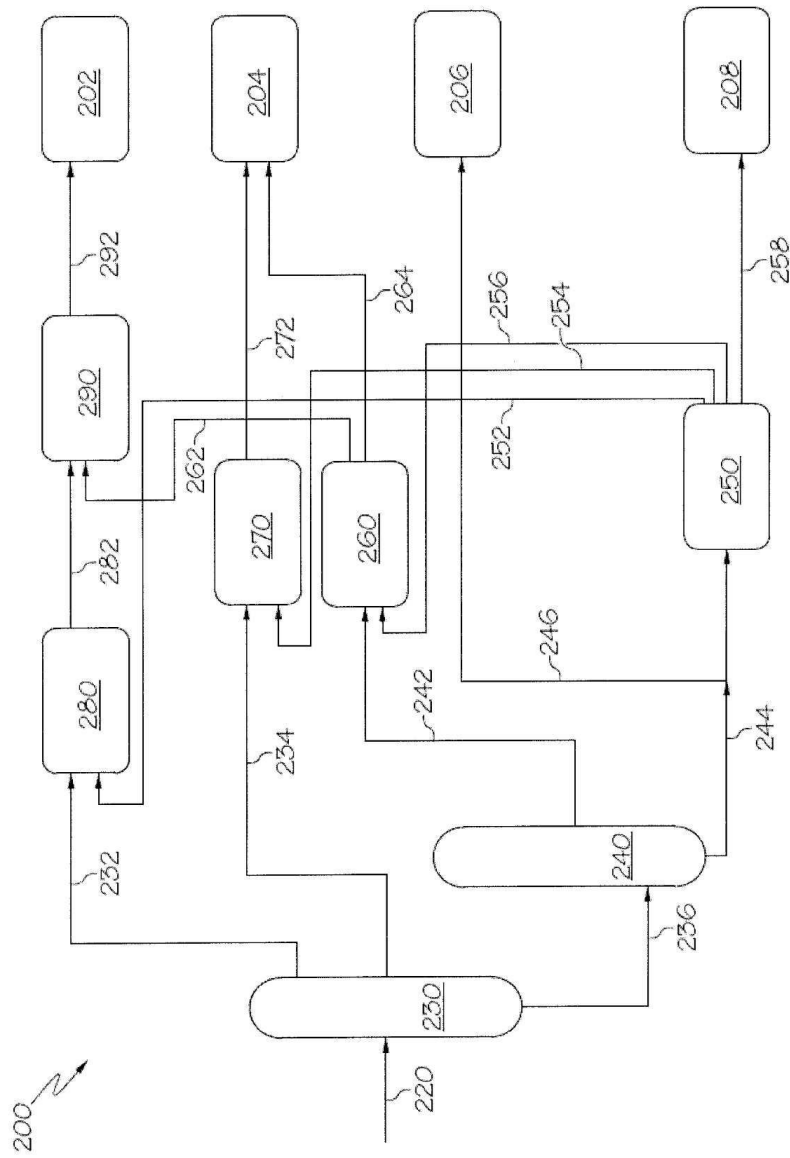
도면3



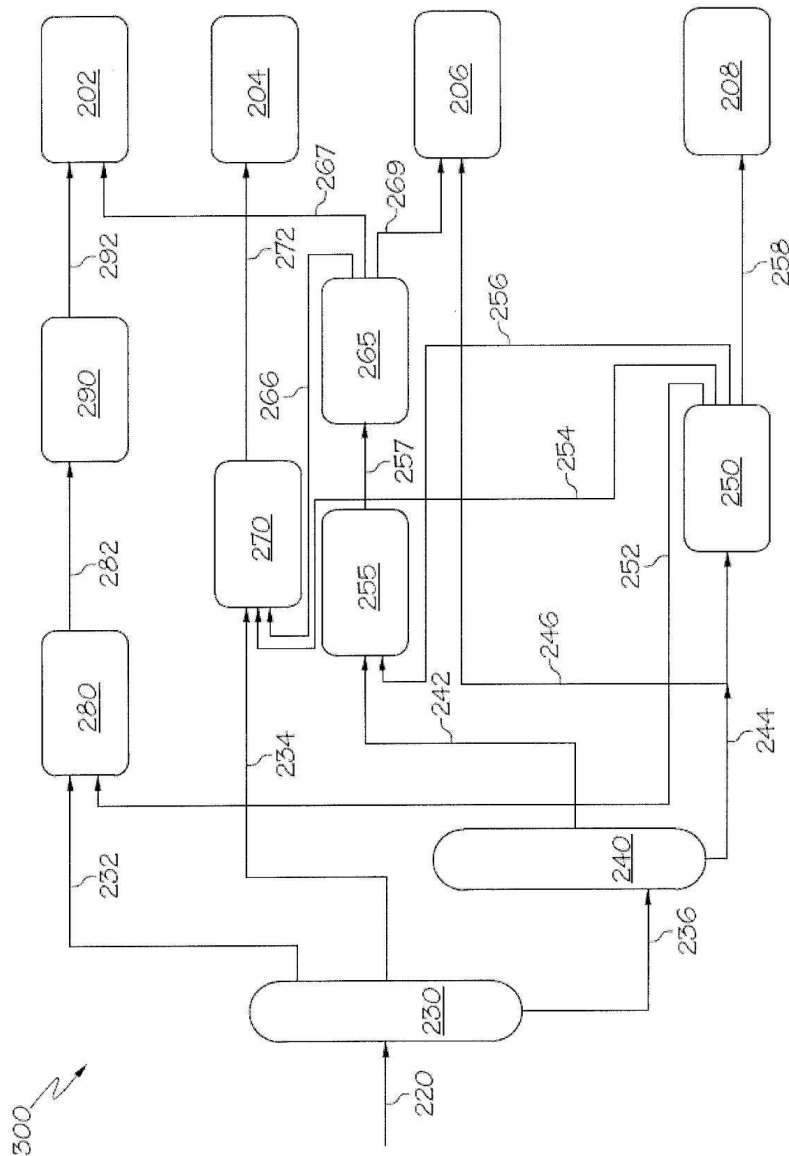
도면4



도면5



도면6



【심사관 직권보정사항】

【직권보정 1】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 1

【변경전】

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

【변경후】

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

【식권보정 2】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 2

【변경전】

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하이며,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

【변경후】

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 업그레이드된 오일의 최종 비등점은 540℃ 이하이며,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

【직권보정 3】

【보정항목】 청구범위

【보정세부항목】 청구항 3

【변경전】

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 상기 정제기 작업으로 전달되며,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.

【변경후】

원유 가공처리 방법으로서, 상기 방법이

업그레이드된 오일을 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 업그레이드하는 단계로서, 상기 업그레이드하는 단계가 수소 및 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 원유로 이루어진 전처리 촉매 투입 스트림을 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하는 단계; 및 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 원유로부터 금속, 질소, 또는 방향족 함량의 적어도 일부를 제거하여 상기 업그레이드된 오일을 형성하는 단계를 포함하는, 단계; 및

상기 업그레이드된 오일의 적어도 일부를 정제기 작업으로 전달하는 단계를 포함하고,

상기 업그레이드된 오일의 적어도 가장 중질 성분은 상기 정제기 작업으로 전달되며,

상기 정제기 작업은 코킹 정제기이고,

상기 수소화 분해 촉매는 메소포러스 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 메소포러스 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 가공처리 방법.