



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년06월07일
(11) 등록번호 10-2404295
(24) 등록일자 2022년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 69/04 (2006.01) C10G 45/08 (2006.01)
C10G 65/12 (2006.01) C10G 67/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 69/04 (2013.01)
C10G 45/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7037939
(22) 출원일자(국제) 2017년05월31일
심사청구일자 2020년05월29일
(85) 번역문제출일자 2018년12월27일
(65) 공개번호 10-2019-0015391
(43) 공개일자 2019년02월13일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/035202
(87) 국제공개번호 WO 2017/210287
국제공개일자 2017년12월07일
(30) 우선권주장
62/344,701 2016년06월02일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
JP11319554 A*
KR1020100071020 A*
US20130118954 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
사우디 아라비아 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
딩 렌후이
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비아 오일 컴퍼니
알-사이예드 에쌘
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비아 오일 컴퍼니
아바 이브라힘
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비아 오일 컴퍼니
(74) 대리인
장훈

전체 청구항 수 : 총 22 항

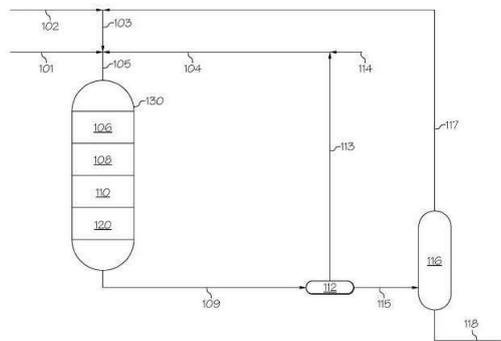
심사관 : 조민환

(54) 발명의 명칭 **중유를 개량시키기 위한 시스템 및 방법**

(57) 요약

본 개시내용의 일 구현예에 따르면, 수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하고, 전이 반응 유출물을 형성하기 위해 전이 반응 구역에서 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 일부 및 질소 중 적어도 일부를 제거하고, 수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 구역에서 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하고, 개량된 연료를 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 유출물을 접촉시킴으로써 수소첨가분해 반응 구역에서 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 것을 포함할 수 있는 공정에 의해 중유가 개량될 수 있다.

대표도



(52) CPC특허분류

C10G 65/12 (2013.01)

C10G 67/02 (2013.01)

C10G 2300/308 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

중유(heavy oil)를 개량하는(upgrading) 방법으로서는,

수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하는 단계;

전이 반응 유출물을 형성하기 위해 전이 반응 구역에서 상기 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 일부 및 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계로서, 상기 전이 반응 구역은 상기 수소첨가탈금속화 반응 구역의 다운스트림에 정위되어 있는 단계;

수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 구역에서 상기 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계로서, 상기 수소첨가탈질화 반응 구역은 상기 전이 반응 구역의 다운스트림에 정위되어 있는 단계;

개량된 연료를 형성하기 위해 수소첨가분해 반응 구역에서 상기 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 단계를 포함하며,

상기 수소첨가분해 반응 구역은 수소첨가가공 반응 구역의 다운스트림에 정위되어 있으며;

상기 수소첨가분해 반응 구역은 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하는 수소첨가분해 촉매를 포함하며, 여기서, 상기 메소다공성 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 가지며;

상기 수소첨가탈질화 반응 유출물을 상기 수소첨가분해 촉매와 접촉시킴으로써 상기 수소첨가분해 반응 구역에서 상기 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 상기 방향족 화합물 함량이 감소되고;

상기 수소첨가탈질화 반응 구역은 알루미늄 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함하는 수소첨가탈질화 촉매를 포함하고, 상기 알루미늄 지지체는 25 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는, 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 수소첨가분해 촉매가 텅스텐 및 니켈을 포함하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 수소첨가분해 촉매가 몰리브덴 및 니켈을 포함하는 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

제1항에 있어서, 상기 중유가 원유(crude oil)를 포함하며, 여기서, 상기 원유는 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(American Petroleum Institute; API) 비중을 갖는 방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 하나 이상의 석유화학 분획(petrochemical fraction)을 형성하기 위해 상기 개량된 연료를 가공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

중유를 개량하는 방법으로서,

수소첨가탈금속화 촉매를 포함하는 수소첨가탈금속화 반응 구역에 상기 중유를 포함하는 스트림을 도입하는 단계;

수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 상기 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하는 단계;

상기 수소첨가탈금속화 반응 유출물을 상기 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 전이 촉매를 포함하는 전이 반응 구역으로 진행시키는 단계;

전이 반응 유출물을 형성하기 위해 상기 전이 반응 구역에서 상기 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 일부 및 질소 중 일부를 제거하는 단계;

상기 전이 반응 유출물을 상기 전이 반응 구역에서 수소첨가탈질화 촉매를 포함하는 수소첨가탈질화 반응 구역으로 진행시키는 단계로서, 상기 수소첨가탈질화 촉매는 알루미늄나 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 알루미늄나 지지체는 25 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는 단계;

수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 상기 수소첨가탈질화 반응 구역에서 상기 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계;

상기 수소첨가탈질화 반응 유출물을 수소첨가분해 촉매를 포함하는 수소첨가분해 반응 구역으로 진행시키는 단계로서, 상기 수소첨가분해 촉매는 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 메소다공성 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는 단계; 및

개량된 연료를 형성하기 위해 상기 수소첨가분해 반응 구역에서 상기 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제10항에 있어서, 상기 수소첨가분해 촉매가 텅스텐 및 니켈을 포함하는 방법.

청구항 12

삭제

청구항 13

제10항에 있어서, 상기 수소첨가분해 촉매가 몰리브덴 및 니켈을 포함하는 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제10항에 있어서, 상기 중유가 원유를 포함하며, 여기서, 상기 원유는 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 방법.

청구항 16

제10항에 있어서, 하나 이상의 석유화학 분획을 형성하기 위해 상기 개량된 연료를 가공하는 단계를 더 포함하며, 상기 개량된 연료를 가공하는 것은 수소첨가분해 공정, 유체 촉매 분해, 또는 둘 모두를 포함하는 방법.

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

중유를 개량하는 방법으로서,

수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 상기 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하는 단계;

전이 반응 유출물을 형성하기 위해 전이 반응 구역에서 상기 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 일부 및 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계로서, 상기 전이 반응 구역은 수소첨가탈금속화 반응 구역의 다운스트림에 정위되어 있는 단계;

수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가 탈질화 반응 구역에서 상기 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계로서, 상기 수소첨가탈질화 반응 구역은 상기 전이 반응 구역의 다운스트림에 정위되어 있고, 상기 수소첨가탈질화 반응 구역은 알루미늄 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함하는 수소첨가탈질화 촉매를 포함하고, 상기 알루미늄 지지체는 25 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 가지고, 상기 전이 반응 유출물을 상기 수소첨가탈질화 촉매와 접촉시킴으로써 상기 수소첨가탈질화 반응 구역에서 상기 전이 반응 유출물로부터 상기 질소가 제거되는 단계; 및

개량된 연료를 형성하기 위해 수소첨가분해 반응 구역에서 상기 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 단계로서, 상기 수소첨가분해 반응 구역은 상기 수소첨가탈질화 반응 구역의 다운스트림에 정위되어 있는 단계를 포함하는 방법.

청구항 22

제21항에 있어서, 상기 수소첨가탈질화 반응 구역에서 상기 전이 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량이 감소되는 방법.

청구항 23

제21항에 있어서, 상기 수소첨가탈질화 촉매가 몰리브덴, 니켈, 또는 둘 모두를 포함하는 방법.

청구항 24

제21항에 있어서, 상기 수소첨가탈질화 촉매가 몰리브덴 및 니켈을 포함하는 방법.

청구항 25

삭제

청구항 26

제21항에 있어서, 상기 중유가 원유를 포함하며, 여기서, 상기 원유는 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중을 갖는 방법.

청구항 27

제21항에 있어서, 하나 이상의 석유화학 분획을 형성하기 위해 상기 개량된 연료를 가공하는 단계를 더 포함하는 방법.

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

제21항에 있어서, 상기 수소첨가분해 반응 구역은 수소첨가분해 촉매를 포함하고, 상기 수소첨가분해 촉매가 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 메소다공성 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는 방법.

청구항 31

중유를 개량하는 방법으로서,

수소첨가탈금속화 촉매를 포함하는 수소첨가탈금속화 반응 구역에 상기 중유를 포함하는 스트림을 도입하는 단계;

수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 상기 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하는 단계;

상기 수소첨가탈금속화 반응 유출물을 상기 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 전이 촉매를 포함하는 전이 반응 구역으로 진행시키는 단계;

전이 반응 유출물을 형성하기 위해 상기 전이 반응 구역에서 상기 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 일부 및 질소 중 일부를 제거하는 단계;

상기 전이 반응 유출물을 상기 전이 반응 구역에서 수소첨가탈질화 촉매를 포함하는 수소첨가탈질화 반응 구역으로 진행시키는 단계로서, 상기 수소첨가탈질화 촉매는 알루미늄 지지체 상의 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 알루미늄 지지체는 25 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는 단계;

수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 구역에서 상기 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계;

상기 수소첨가탈질화 반응 유출물을 수소첨가분해 촉매를 포함하는 수소첨가분해 반응 구역으로 진행시키는 단계; 및

개량된 연료를 형성하기 위해 상기 수소첨가분해 반응 구역에서 상기 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 단계로서, 상기 수소첨가분해 반응 구역은 수소첨가분해 촉매를 포함하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 32

제31항에 있어서, 상기 수소첨가탈질화 촉매가 몰리브덴 및 니켈을 포함하는 방법.

청구항 33

제31항에 있어서, 상기 수소첨가분해 촉매가 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하는 방법.

청구항 34

제31항에 있어서, 상기 수소첨가분해 촉매가 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 메소다공성 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는 방법.

청구항 35

제31항에 있어서, 상기 중유가 원유를 포함하며, 여기서, 상기 원유는 25도 내지 50도에서의 미국 석유 협회 (API) 비중을 갖는 방법.

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참고문헌

[0002] 본 출원은 전문이 본원에 참고로 인용되는 2016년 6월 2일자로 출원된 미국가특허출원 제62/344,701호를 우선권으로 주장한다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시내용은 촉매 사전처리 공정을 이용하여, 원유를 포함하는 중유(heavy oil)를 처리하는 방법에 관한 것이다. 더욱 상세하게, 본 개시내용은 개량된 중유의 후속적인 화학적 처리 전에 중유를 개량시키는 일련의 수소첨가처리 촉매(hydrotreating catalyst)의 사용에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 중유 공급원료(heavy oil feedstock)는 정제 작업에서 다운스트림 효율을 개선시키기 위해 개량될 수 있다. 개량 공정은 중유 공급원료로부터 원하지 않는 성분들을 제거하는 수소첨가가공 처리(hydroprocessing treatment)를 포함할 수 있고, 추가적으로 통상적인 정제 작업 전에 오일 공급원료를 분해시키는 수소첨가분해 처리(hydrocracking treatment)를 포함할 수 있다. 예를 들어, 질소 및 황은 추가 정제 전에 공급원료 스트림으로부터 부분적으로 제거될 수 있다. 그러나, 수소첨가가공 사전처리에서 사용되는 기존 촉매는 오일 공급원료에서 방향족 화합물 모이어티의 분해와 같은, 촉매 활성에 한계가 있다.

발명의 내용

[0006] 향상된 촉매 기능성을 가지고 특히 향상된 방향족 화합물 분해 기능성을 갖는, 촉매 처리 공정 및 이러한 공정에서 사용하기 위한 촉매가 요구되고 있다. 본 발명에 기술된 촉매 처리 공정은 후속하여 요망되는 석유화학 제품으로 정제되는 원유 공급원료에서의 적어도 방향족 화합물 함량, 금속 함량, 및 질소 함량을 감소시키는 것과 관련하여 향상된 촉매 기능성을 가질 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 중유는 직렬로 배열된 4 개의 촉매에 의해 처리될 수 있으며, 여기서, 제1 촉매(즉, 수소첨가탈금속화 촉매)의 주요 기능은 중유로부터 금속을 제거하는 것이며, 제2 촉매(즉, 전이 촉매)의 주요 기능 촉매는 중유로부터 금속 및 질소를 제거하고 제1 촉매와 제2 촉매 사이에 전이 구역을 제공하는 것이며, 제3 촉매(즉, 수소첨가탈질화 촉매)의 주요 기능은 중유로부터 질소를 제거하는 것이며, 제4 촉매(즉, 수소첨가분해 촉매)의 주요 기능은 중유에서의 방향족 함량을 감소시키는 것이다.

[0007] 본 개시내용의 일 구현예에 따르면, 중유는, 수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화

반응 구역에서 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하는 단계, 전이 반응 유출물을 형성하기 위해 전이 반응 구역에서 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 일부 및 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계, 수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 구역에서 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계, 및 개량된 연료를 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 유출물과 접촉시킴으로써 수소첨가분해 반응 구역에서 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 단계를 포함할 수 있는 공정에 의해 개량될 수 있다. 전이 반응 구역은 수소첨가탈금속화 반응 구역의 다운스트림에 정위될 수 있으며, 수소첨가탈질화 반응 구역은 전이 반응 구역의 다운스트림에 정위될 수 있으며, 수소첨가분해 반응 구역은 수소첨가가공 반응 구역의 다운스트림에 정위될 수 있다. 수소첨가분해 반응 구역은 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하는 수소첨가분해 촉매를 포함할 수 있으며, 여기서, 메소다공성 제올라이트는 2 나노미터(nm) 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는다.

[0008] 본 개시내용의 다른 구현예에 따르면, 중유는, 수소첨가탈금속화 촉매를 포함하는 수소첨가탈금속화 반응 구역에 중유를 포함하는 스트림을 도입하는 단계, 수소첨가탈금속화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 중유로부터 금속들 중 적어도 일부를 제거하는 단계, 수소첨가탈금속화 반응 유출물을 수소첨가탈금속화 반응 구역에서 전이 촉매를 포함하는 전이 반응 구역으로 진행시키는 단계, 전이 반응 유출물을 형성하기 위해 전이 반응 구역에서 수소첨가탈금속화 반응 유출물로부터 금속들 중 적어도 하나 및 질소 중 일부를 제거하는 단계, 전이 반응 유출물을 전이 반응 구역에서 수소첨가탈질화 촉매를 포함하는 수소첨가탈질화 반응 구역으로 진행시키는 단계, 수소첨가탈질화 반응 유출물을 형성하기 위해 수소첨가탈질화 반응 구역에서 전이 반응 유출물로부터 질소 중 적어도 일부를 제거하는 단계, 수소첨가탈질화 반응 유출물을 수소첨가분해 촉매를 포함하는 수소첨가분해 반응 구역으로 진행시키는 단계, 및 개량된 연료를 형성하기 위해 수소첨가분해 반응 구역에서 수소첨가탈질화 반응 유출물에서의 방향족 화합물 함량을 감소시키는 단계를 포함할 수 있는 공정에 의해 개량될 수 있다. 수소첨가분해 반응 구역은 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함하는 수소첨가분해 촉매를 포함할 수 있으며, 여기서, 메소다공성 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는다.

[0009] 본 개시내용의 또 다른 구현예에 따르면, 수소첨가가공 반응기는 수소첨가탈금속화 촉매, 수소첨가탈금속화 촉매의 다운스트림에 정위된 전이 촉매, 전이 촉매의 다운스트림에 정위된 수소첨가탈질화 촉매, 및 수소첨가탈질화 촉매의 다운스트림에 정위된 수소첨가분해 촉매를 포함할 수 있다. 수소첨가분해 촉매는 메소다공성 제올라이트 및 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 메소다공성 제올라이트는 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는다.

[0010] 본 개시내용에 기술되는 기술의 추가적인 특징 및 장점은 하기의 상세한 설명에 기술될 것이고, 부분적으로, 상세한 설명으로부터 당업자에게 자명하게 되거나 하기 상세한 설명, 청구범위뿐만 아니라, 첨부된 도면을 포함하는, 본 개시내용에 기술된 바와 같은 기술을 실행함으로써 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0011] 본 개시내용의 특정 구현예의 하기 상세한 설명은 유사한 구조가 유사한 참조 번호와 함께 지시되는 하기 도면과 함께 읽을 때 가장 잘 이해될 수 있다.

도 1은 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른, 수소첨가탈금속화(HDM) 촉매, 전이 촉매, 수소첨가탈질화(HDN) 촉매, 및 수소첨가분해 촉매를 포함하는 사전처리 반응기를 포함하는 화학적 사전처리 시스템의 일반화된 다이어그램이다.

도 2는 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른, 수소첨가분해 유닛을 포함하는, 도 1의 화학적 사전처리 시스템에 후속하여 사용된 화학적 가공 시스템의 일반화된 다이어그램이다.

도 3은 본 개시내용에 기술된 하나 이상의 구현예에 따른, 유체 촉매 분해(FCC) 유닛을 포함하는, 도 1의 화학적 사전처리 시스템에 후속하여 사용된 화학적 가공 시스템의 일반화된 다이어그램이다.

도 1 내지 도 3의 단순화된 개략적 예시 및 설명의 목적을 위하여, 사용될 수 있고 특정 화학적 가공 작업의 당업자에게 널리 공지될 수 있는 다수의 밸브, 온도 센서, 전자 제어기, 등이 포함되지 않는다. 또한, 정제소와 같은, 통상적인 화학적 가공 작업에서 종종 포함되는 부속 구성요소, 예를 들어, 예컨대, 공기 공급장치, 촉매 호퍼, 및 연도 가스 조작용이 도시되어 있지 않다. 이러한 구성요소가 개시된 본 구현예의 사상 및 범위 내에 있다는 것이 알려질 것이다. 그러나, 작업 구성요소, 예를 들어, 본 개시내용에 기술된 구성요소는 본 개시내용에

기술된 구현예에 추가될 수 있다.

도면에서 화살표가 공정 스트림을 지칭한다는 것이 또한 주지되어야 한다. 그러나, 화살표는 동일하게, 2개 이상의 시스템 구성요소 간에 공정 스트림을 이송하는 역할을 할 수 있는 이송 라인을 지칭할 수 있다. 추가적으로, 시스템 구성요소에 연결하는 화살표는 각 제공된 시스템 구성요소에서 유입구 또는 유출구를 규정한다. 화살표 방향은 일반적으로, 화살표에 의해 나타낸 물리적 이송 라인 내에 포함된 스트림의 물질의 주 이동 방향에 해당한다. 또한, 2 이상의 시스템 구성요소를 연결하지 않는 화살표는 도시된 시스템에서 배출되는 생성물 스트림 또는 도시된 시스템에 진입하는 시스템 유입구 스트림을 나타낸다. 생성물 스트림은 수반하는 화학적 가공 시스템에서 추가 처리될 수 있거나 최종 생성물로서 상업화될 수 있다. 시스템 유입구 스트림은 수반하는 화학적 가공 시스템으로부터 전달되는 스트림일 수 있거나 가공되지 않은 공급원료 스트림일 수 있다.

하기에서 다양한 구현예가 더욱 상세히 언급될 것이며, 이러한 구현예들 중 일부 구현예는 첨부된 도면에 예시된다. 가능할 때마다, 동일한 도면 부호는 동일하거나 유사한 부분을 지칭하기 위해 도면 전반에 걸쳐 사용될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0012] 일반적으로, 이러한 개시내용에 원유와 같은 중유를 개량하기 위한 시스템 및 방법의 다양한 구현예가 기술되어 있다. 이러한 개량 공정은 수소첨가분해 및 유체 촉매 분해 중 하나 이상을 이용하는 정제 작업과 같은 다른 석유화학 가공 이전의 사전처리 단계일 수 있다. 일반적으로, 개량 공정은 중유로부터 질소, 황 및 하나 이상의 금속 중 적어도 일부 중 하나 이상을 제거할 수 있고, 추가적으로, 중유에서의 방향족 화합물 모이티를 파괴할 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 중유는 수소첨가탈금속화 촉매(때때로 이러한 개시내용에서 "HDM 촉매"로 지칭됨), 전이 촉매, 수소첨가탈질화 촉매(때때로 이러한 개시내용에서 "HDN 촉매"로 지칭됨), 및 수소첨가분해 촉매로 처리될 수 있다. HDM 촉매, 전이 촉매, HDN 촉매 및 수소첨가분해 촉매는 직렬로 정위되거나, 다수의 층(layer)을 갖는 충전층 반응기와 같은 단일 반응기에 포함되거나, 직렬로 배열된 2개 이상의 반응기에 포함될 수 있다.

[0013] 기술된 하나 이상의 구현예에 따르면, 사전처리 공정의 가장 다운스트림의 촉매(즉, 수소첨가분해 촉매)는 메소다공성 제올라이트 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 보편적으로 사용되는 수소첨가분해 촉매와 비교하여, 본 발명에 기술된 수소첨가분해 촉매는 방향족 화합물 분해를 향상시킬 수 있으며, 이는 정제 작업과 같은 다운스트림 가공에서 개선된 효율을 야기할 수 있다. 다른 구현예에서, HDN 촉매는 알루미늄 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함할 수 있으며, 여기서 알루미늄 지지체는 25 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는다. 보편적으로 사용되는 HDN 촉매와 비교하여, 본 발명에 기술된 HDN 촉매는 대형 석유화학 분자의 수소첨가탈질화, 수소첨가탈황화, 및 분해를 향상시킬 수 있다. 구현예에 따르면, 수소첨가분해 촉매를 포함하는 메소다공성 제올라이트는 통상적인 HDN 촉매를 갖는 시스템에서 사용될 수 있거나, 25 nm 내지 50 nm 기공 크기의 HDN 촉매는 통상적인 수소첨가분해 촉매를 갖는 시스템에서 사용될 수 있다. 다른 구현예에서, 수소첨가분해 촉매 및 25 nm 내지 50 nm 기공 크기의 HDN 촉매를 포함하는 메소다공성 제올라이트는 다른 촉매층과 함께, 동일한 시스템에서 사용될 수 있다.

[0014] 본 개시내용에서 사용되는 "반응기"는 하나 이상의 화학적 반응이 선택적으로 하나 이상의 촉매의 존재 하에서 하나 이상의 반응물 간에 일어날 수 있는 용기를 지칭한다. 예를 들어, 반응기는 배치 반응기, 연속 교반-탱크 반응기(CSTR) 또는 플러그 흐름 반응기(plug flow reactor)로서 작동하도록 구성된 탱크 또는 관형 반응기를 포함할 수 있다. 예시적인 반응기는 고정층 반응기 및 유동층 반응기와 같은 충전층 반응기를 포함한다. 하나 이상의 "반응 구역"은 반응기에 배치될 수 있다. 본 개시내용에 사용되는 "반응 구역"은 특정 반응이 반응기에서 일어나는 구역을 지칭한다. 예를 들어, 다수의 촉매층을 갖는 충전층 반응기는 다수의 반응 구역을 가질 수 있으며, 여기서, 각 반응 구역은 각 촉매층의 구역에 의해 한정된다.

[0015] 본 개시내용에서 사용되는 "분리 유닛"은 공정 스트림에서 서로 혼합되는 하나 이상의 화학 물질을 적어도 일부 분리시키는 임의의 분리 디바이스를 지칭한다. 예를 들어, 분리 유닛은 상이한 화학 종을 선택적으로 분리시켜, 하나 이상의 화학적 분획을 형성시킬 수 있다. 분리 유닛의 예는 비제한적으로, 증류 컬럼, 플래쉬 드럼, 녹아웃 드럼, 녹아웃 포트, 원심 분리기, 여과 디바이스, 트랩, 스크러버, 팽창 디바이스, 멤브레인, 용매 추출 디바이스 등을 포함한다. 본 개시내용에 기술된 분리 공정이 모든 다른 화학 성분으로부터 모든 하나의 화학적 일관성을 완전히 분리하지 못할 수 있다는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시내용에 기술된 분리 공정이 상이한 화학 성분을 서로 "적어도 일부" 분리시키고, 명시적으로 기술되지 않더라도, 분리하는 단지 일부 분리만을 포함할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 본 개시내용에서 사용되는 하나 이상의 화학 성분은 신규한 공정 스트림을 형

성하기 위해 공정 스트림으로부터 "분리"될 수 있다. 일반적으로, 공정 스트림은 분리 유닛에 진입하고, 요망되는 조성의 둘 이상의 공정 스트림으로 분할되거나 분리될 수 있다. 또한, 일부 분리 공정에서, "경질 분획" 및 "중질 분획"은 분리 유닛에서 배출될 수 있으며, 여기서, 일반적으로, 경질 분획 스트림은 중질 분획 스트림보다 더 낮은 비등점을 갖는다.

[0016] "반응 유출물"은 일반적으로, 특정 반응 또는 분리에 후속하여 분리 유닛, 반응기 또는 반응 구역에서 배출되고 일반적으로 분리 유닛, 반응기, 또는 반응 구역에 진입된 스트림과는 상이한 조성을 갖는 스트림을 지칭하는 것으로 이해되어야 한다.

[0017] 본 개시내용에서 사용되는 "촉매"는 특정 화학 반응의 속도를 증가시키는 임의의 물질을 지칭한다. 본 개시내용에 기술된 촉매는 비제한적으로, 수소첨가탈금속화, 수소첨가탈황화, 수소첨가탈질화, 방향족 화합물분해 또는 이들의 조합과 같은 다양한 반응을 증진시키기 위해 이용될 수 있다. 본 개시내용에서 사용되는 "분해 (cracking)"는 일반적으로 탄소 대 탄소 결합을 갖는 분자가 탄소 대 탄소 결합들 중 하나 이상을 파괴시킴으로써 하나가 넘는 분자로 분열되거나 방향족 화합물과 같은 환형 모이머를 포함하는 화합물에서 환형 모이머를 포함하지 않는 화합물로 전환되는 화학 반응을 지칭한다.

[0018] 도 1 내지 도 3의 개략적 흐름도에서 둘 이상의 라인이 교차할 때, 둘 이상의 공정 스트림이 "혼합" 또는 "조합"되는 것으로 이해되어야 한다. 혼합 또는 조합은 또한 두 스트림 모두를 동일한 반응기, 분리 디바이스, 또는 다른 시스템 구성요소에 직접적으로 도입함으로써 혼합하는 것을 포함할 수 있다. 본 개시내용에 기술된 바와 같이 촉매에 의해 수행되는 반응은 공정 스트림으로부터, 화학 성분, 예를 들어, 화학 성분의 단지 일부분을 제거할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, 수소첨가탈금속화(HDM) 촉매는 공정 스트림으로부터 하나 이상의 금속들 중 일부를 제거할 수 있으며, 수소첨가탈질화(HDN) 촉매는 공정 스트림에 존재하는 질소 중 일부를 제거할 수 있으며, 수소첨가탈황화(HDS) 촉매는 공정 스트림에 존재하는 황 중 일부를 제거할 수 있다. 추가적으로, 수소첨가탈방향족화(HDA) 촉매는 그러한 방향족 모이머를 분해시킴으로써 공정 스트림에서 방향족 화합물 모이머의 양을 감소시킬 수 있다. 본 개시내용 전반에 걸쳐, 특정 촉매는 작용성에 있어서, 특정 작용성을 갖는 것으로서 지칭될 때, 특정 화학 성분 또는 모이머의 제거 또는 분해로 잔기의 제거 또는 분해로 반드시 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다. 예를 들어, HDN 촉매로서 본 개시내용에서 확인된 촉매는 추가적으로 HDA 작용성, HDS 작용성, 또는 둘 모두를 제공할 수 있다.

[0019] 스트림은 스트림의 성분에 대해 명명될 수 있으며, 스트림이 명명되는 성분은 스트림의 주요 성분(예를 들어, 스트림 함량의 50 중량%(wt%), 70 중량%, 90 중량%, 95 중량%, 또는 심지어 95 중량% 내지 스트림 함량의 100 중량%)일 수 있는 것으로 추가로 이해되어야 한다.

[0020] 본 개시내용 전반에 걸쳐 사용되는 기공 크기는 달리 특정하지 않는 한 평균 기공 크기에 관한 것으로 이해되어야 한다. 평균 기공 크기는 브루너-에메트-텔러(Brunauer-Emmett-Teller: BET) 분석으로부터 결정될 수 있다. 또한, 평균 기공 크기는 투과 전자 현미경(TEM) 특징분석에 의해 확인될 수 있다.

[0021] 도 1을 참조하면, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110) 및 수소첨가분해 반응 구역(120) 중 하나 이상을 포함하는 사전처리 시스템이 개략적으로 도시된다. 본 개시내용의 구현예에 따르면, 중유 공급 스트림(101)은 수소 스트림(104)과 혼합될 수 있다. 수소 스트림(104)은 사전처리 촉매 투입 스트림(105)을 형성하기 위해, 재순환된 공정 가스 성분 스트림으로부터의 소비되지 않은 수소 가스(113), 수소 공급 스트림으로부터의 구성 수소(make-up hydrogen)(114), 또는 둘 모두를 포함할 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 사전처리 촉매 투입 스트림(105)은 350°C 내지 450°C의 공정 온도로 가열될 수 있다. 사전처리 촉매 투입 스트림(105)은 HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110) 및 수소첨가분해 반응 구역(120)을 포함하는, 일련의 반응 구역에 진입하고 이를 통해 진행할 수 있다. HDM 반응 구역(106)은 HDM 촉매를 포함하며, 전이 반응 구역(108)은 전이 촉매를 포함하며, HDN 반응 구역(110)은 HDN 촉매를 포함하며, 수소첨가분해 반응 구역(120)은 수소첨가분해 촉매를 포함한다.

[0022] 기술된 시스템 및 공정은 촉매 수소첨가처리 사전처리 공정을 이용하는 원유, 진공 잔부, 타르 샌드(tar sand), 역청(bitumen) 및 진공 가스유를 포함하는 매우 다양한 중유 공급물(중유 공급 스트림(101)에서)에 대해 적용 가능하다. 중유 공급물은 원유인 경우에, 이는 25도 내지 50도의 미국 석유 협회(API) 비중(gravity)을 가질 수 있다. 예를 들어, 사용된 중유 공급물은 아랍 중질급 원유(Arab Heavy crude oil)일 수 있다. 아랍 중질급 원유에 대한 통상적인 성질은 하기 표 1에 나타나있다.

[0023] 표 1 - 아랍 중질급 수출 공급원료

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

[0024]

[0025]

도 1을 계속 참조하면, 사전처리 촉매 투입 스트림(105)은 사전처리 반응기(130)에 도입될 수 있다. 하나 이상의 구현예에 따르면, 사전처리 반응기(130)는 직렬로 배열된 다수의 반응 구역(예를 들어, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110) 및 수소첨가분해 반응 구역(120))을 포함할 수 있으며, 이러한 반응 구역들 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이러한 구현예에서, 사전처리 반응기(130)는 HDM 반응 구역(106)에서 HDM 촉매를 포함하는 HDM 촉매층, 전이 반응 구역(108)에서 전이 촉매를 포함하는 전이 촉매층, HDN 반응 구역(110)에서 HDN 촉매를 포함하는 HDN 촉매층, 및 수소첨가분해 반응 구역(120)에서 수소첨가분해 촉매를 포함하는 수소첨가분해 촉매층을 포함한다.

[0026]

하나 이상의 구현예에 따르면, 중유를 포함하는 사전처리 촉매 투입 스트림(105)은 HDM 반응 구역(106)에 도입되고 HDM 촉매에 의해 접촉된다. 사전처리 촉매 투입 스트림(105)과 HDM 촉매에 의한 접촉은 사전처리 촉매 투입 스트림(105)에 존재하는 금속들 중 적어도 일부를 제거할 수 있다. HDM 촉매와 접촉한 후, 사전처리 촉매 투입 스트림(105)은 HDM 반응 유출물로 전환될 수 있다. HDM 반응 유출물은 사전처리 촉매 투입 스트림(105)의 함량과 비교하여 감소된 금속 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, HDM 반응 유출물은 사전처리 촉매 투입 스트림(105)으로서 적어도 70 중량% 더 적은, 적어도 80 중량% 더 적은, 또는 심지어 적어도 90 중량% 더 적은 금속을 가질 수 있다.

[0027]

하나 이상의 구현예에 따르면, HDM 반응 구역(106)은 350°C 내지 450°C, 예를 들어 370°C 내지 415°C의 가중 평균 층 온도를 가질 수 있고, 30 bar 내지 200 bar, 예를 들어, 90 bar 내지 110 bar의 압력을 가질 수 있다. HDM 반응 구역(106)은 HDM 촉매를 포함하며, HDM 촉매는 HDM 반응 구역(106)의 전체를 채울 수 있다.

[0028]

HDM 촉매는 주기율표의 국제 순수 및 응용 화학 연합(International Union of Pure and Applied Chemistry: IUPAC) 5족, 6족 또는 8족 내지 10족으로부터의 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, HDM 촉매는 몰리브덴을 포함할 수 있다. HDM 촉매는 지지 물질을 추가로 포함할 수 있으며, 금속은 지지 물질 상에 배치될 수 있다. 일 구현예에서, HDM 촉매는 알루미늄 지지체 상의 몰리브덴 금속 촉매(때때로, "Mo/Al₂O₃ 촉매"로서 지칭됨)를 포함할 수 있다. 본 개시내용 전반에 걸쳐, 개시된 촉매들 중 임의의 촉매에 함유된 금속은 설파이드 또는 옥사이드, 또는 심지어 다른 화합물로서 존재할 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0029]

일 구현예에서, HDM 촉매는 지지 물질 상의 금속 설파이드를 포함할 수 있으며, 여기서, 금속은 주기율표의 IUPAC 5족, 6족, 및 8족 내지 10족, 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 지지 물질은 감마-알루미나 또는 실리카/알루미나 압출물, 구체, 실린더, 비드, 펠렛 및 이들의 조합일 수 있다.

[0030]

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. HDM의 촉매가 최상으로 비교적 큰 기공 용적, 예를 들어, 적어도 0.8 cm³/g(예를 들어, 적어도 0.9 cm³/g, 또는 심지어 적어도 1.0 cm³/g)을 갖는 것으로서 기술될 수 있다. HDM 촉매의 기공 크기는 주로 거대 다공성(즉, 50 nm 초과)의 기공 크기를 가짐)일 수 있다. 이것은 HDM 촉매의 표면 및 선택적으로 도펀트 상에 금속의 흡수에 대한 큰 용량을 제공할 수 있다. 일 구현예에서, 도펀트는 붕소, 규소, 할로젠, 인 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0031]

하나 이상의 구현예에서, HDM 촉매는 0.5 중량% 내지 12 중량%의 몰리브덴 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 2 중량% 내지 10 중량% 또는 3 중량% 내지 7 중량%의 몰리브덴 옥사이드 또는 설파이드), 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.

- [0032] 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 일부 구현예에서, HDM 반응 구역(106)에서의 반응 동안, 증류에 존재하는 포르피린 타입 화합물이 먼저 수소를 사용하여 촉매에 의해 수소첨가되어 중간체를 생성시키는 것으로 사료된다. 1차 수소첨가화 후에, 포르피린 분자의 중심에 존재하는 니켈 또는 바나듐은 수소를 이용하여 환원되고, 이후에, 황화수소(H₂S)를 이용하여 상응하는 설파이드로 추가로 환원된다. 최종 금속 설파이드는 촉매 상에 증착되어, 이에 따라, 천연 원유로부터 금속 설파이드를 제거한다. 황은 또한, 황 함유 유기 화합물로부터 제거된다. 이러한 것은 병렬 경로를 통해 수행된다. 이러한 병렬 반응의 속도는 고려되는 황 종에 따를 수 있다. 전반적으로, 수소는 공정에서 H₂S로 전환되는 황을 추출하기 위해 사용된다. 나머지 황-부재 탄화수소 분절은 액체 탄화수소 스트림에 잔류한다.
- [0033] HDM 반응 유출물은 HDM 반응 구역(106)에서 전이 촉매에 의해 접촉되는 전이 반응 구역(108)으로 진행될 수 있다. 전이 촉매에 의한 HDM 반응 유출물과의 접촉은 HDM 반응 유출물 스트림에 존재하는 금속들 중 적어도 일부분을 제거할 수 있을뿐만 아니라 HDM 반응 유출물 스트림에 존재하는 질소 중 적어도 일부분을 제거할 수 있다. 전이 촉매와 접촉한 후에, HDM 반응 유출물은 전이 반응 유출물로 전환된다. 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물과 비교하여 감소된 금속 함량 및 질소 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물로서 적어도 1 중량% 더 적은, 적어도 3 중량% 더 적은, 또는 심지어 적어도 5 중량% 더 적은 금속 함량을 가질 수 있다. 추가적으로, 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물로서 적어도 10 중량% 더 적은, 적어도 15 중량% 더 적은, 또는 심지어 적어도 20 중량% 더 적은 질소를 가질 수 있다.
- [0034] 구현예에 따르면, 전이 반응 구역(108)은 약 370°C 내지 410°C의 가중 평균 층 온도를 갖는다. 전이 반응 구역(108)은 전이 촉매를 포함하며, 전이 촉매는 전이 반응 구역(108) 전체를 채울 수 있다.
- [0035] 일 구현예에서, 전이 반응 구역(108)은 HDM 반응 유출물 스트림으로부터 소정 양의 금속 성분 및 소정 양의 황 성분을 제거하기 위해 작동할 수 있다. 전이 촉매는 압출물의 형태로 알루미늄이나 기반 지지체를 포함할 수 있다.
- [0036] 일 구현예에서, 전이 촉매는 IUPAC 6족으로부터의 하나의 금속, 및 IUPAC 8족 내지 10족으로부터의 하나의 금속을 포함한다. 예시적인 IUPAC 6족 금속은 몰리브덴 및 텅스텐을 포함한다. 예시적인 IUPAC 8족 내지 10족 금속은 니켈 및 코발트를 포함한다. 예를 들어, 전이 촉매는 티타니아 지지체 상의 Mo 및 Ni 몰리브덴과 니켈(때때로, "Mo-Ni/Al₂O₃ 촉매"로서 지칭됨)을 포함할 수 있다. 전이 촉매는 또한 붕소, 인, 할로겐, 규소 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 도펀트를 함유 할 수 있다. 전이 촉매는 140 m²/g 내지 200 m²/g(예를 들어, 140 m²/g 내지 170 m²/g, 또는 170 m²/g 내지 200 m²/g)의 표면적을 가질 수 있다. 전이 촉매는 0.5 cm³/g 내지 0.7 cm³/g(예를 들어, 0.6 cm³/g)의 중간 기공 용적을 가질 수 있다. 전이 촉매는 일반적으로 12 nm 내지 50 nm 범위의 기공 크기를 갖는 메소다공성 구조를 포함할 수 있다. 이러한 특징은 HDM 및 HDS에서 균형을 이루는 활성을 제공한다.
- [0037] 하나 이상의 구현예에서, 전이 촉매는 10 중량% 내지 18 중량%의 몰리브덴 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 11 중량% 내지 17 중량%, 또는 12 중량% 내지 16 중량%의 몰리브덴 옥사이드 또는 설파이드), 1 중량% 내지 7 중량%의 니켈 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 2 중량% 내지 6 중량%, 또는 3 중량% 내지 5 중량%의 니켈 옥사이드 또는 설파이드), 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.
- [0038] 전이 반응 유출물은 전이 반응 구역(108)에서 HDN 촉매에 의해 접촉되는 HDN 반응 구역(110)으로 진행될 수 있다. HDN 촉매에 의한 전이 반응 유출물과의 접촉은 전이 반응 유출물 스트림에 존재하는 질소 중 적어도 일부를 제거할 수 있다. HDN 촉매와의 접촉 후에, 전이 반응 유출물은 HDN 반응 유출물로 전환될 수 있다. HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물과 비교하여 감소된 금속 함량 및 질소 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, 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 화합물 함량 감소를 가질 수 있다.
- [0039] 구현예에 따르면, HDN 반응 구역(110)은 370°C 내지 410°C의 가중 평균 층 온도를 갖는다. HDN 반응 구역(110)은 HDN 촉매를 포함하며, HDN 촉매는 HDN 반응 구역(110)의 전체를 채울 수 있다.
- [0040] 일 구현예에서, HDN 촉매는 지지 물질 상의 금속 옥사이드 또는 설파이드를 포함하며, 여기서, 금속은 주기율표

의 IUPAC 5족, 6족, 및 8족 내지 10족 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된다. 지지 물질은 압출물, 구체, 실린더 및 펠렛 형태의 감마-알루미나, 메소-다공성 알루미나, 실리카 또는 모두를 포함할 수 있다.

[0041] 일 구현예에 따르면, HDN 촉매는 180 m²/g 내지 240 m²/g(예를 들어, 180 m²/g 내지 210 m²/g, 또는 210 m²/g 내지 240 m²/g)의 표면적을 갖는 감마 알루미나 기반 지지체를 함유한다. HDN 촉매에 대한 이러한 비교적 큰 표면적은 더 작은 기공 용적(예를 들면, 1.0 cm³/g 미만, 0.95 cm³/g 미만, 또는 심지어 0.9 cm³/g 미만)을 허용한다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 IUPAC 6족으로부터의 적어도 하나의 금속, 예를 들어, 몰리브덴, 및 IUPAC 8족 내지 10족으로부터의 적어도 하나의 금속, 예를 들어, 니켈을 함유한다. HDN 촉매는 또한 붕소, 인, 규소, 할로젠 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 적어도 하나의 도펀트를 포함할 수 있다. 일 구현예에서, 코발트는 HDN 촉매의 탈황화를 증가시키기 위해 사용될 수 있다. 일 구현예에서, HDN 촉매는 HDM 촉매와 비교하여 활성 상을 위한 더 높은 금속 적재량을 갖는다. 이러한 증가된 금속 적재는 증가된 촉매 활성을 야기시킬 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 몰 비율(Ni/(Ni+Mo))을 갖는다. 코발트를 포함하는 구현예에서, (Co+Ni)/Mo의 몰 비율은 0.25 내지 0.85(예를 들어, 0.25 내지 0.5, 또는 0.5 내지 0.85)의 범위일 수 있다.

[0042] 다른 구현예에 따르면, HDN 촉매는 적어도 25 nm의 평균 기공 크기를 가질 수 있는, 메소다공성 물질, 예를 들어, 메소다공성 알루미나를 함유할 수 있다. 예를 들어, HDN 촉매는 적어도 30 nm, 또는 심지어 적어도 35 nm의 평균 기공 크기를 갖는 메소다공성 알루미나를 포함할 수 있다. 25 nm 미만과 같은, 비교적 작은 평균 기공 크기를 갖는 HDN 촉매는 본 개시내용에서 통상적인 HDN 촉매로서 지칭될 수 있고, 본 발명에 개시된 더 큰 기공-크기의 HDN 촉매와 비교하여 비교적 불량한 촉매 성능을 가질 수 있다. 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 갖는 알루미나 지지체를 갖는 HDN 촉매의 구현예는 본 개시내용에서 "메소-다공성 알루미나 지지 촉매"로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, HDM 촉매의 메소다공성 알루미나는 25 nm 내지 50 nm, 30 nm 내지 50 nm, 또는 35 nm 내지 50 nm 범위의 평균 기공 크기를 가질 수 있다. 구현예에 따르면, HDN 촉매는 비교적 큰 표면적, 비교적 큰 기공 용적, 또는 둘 모두를 갖는 알루미나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 메소다공성 알루미나는 적어도 약 225 m²/g, 적어도 약 250 m²/g, 적어도 약 275 m²/g, 적어도 약 300 m²/g, 또는 심지어 적어도 약 350 m²/g, 예를 들어, 225 m²/g 내지 500 m²/g, 200 m²/g 내지 450 m²/g, 또는 300 m²/g 내지 400 m²/g의 표면적을 가짐으로써 비교적 큰 표면적을 가질 수 있다. 하나 이상의 구현예에서, 메소다공성 알루미나는 적어도 약 1 mL/g, 적어도 약 1.1 mL/g, 적어도 1.2 mL/g, 또는 심지어 적어도 1.2 mL/g, 예를 들어, 1 mL/g 내지 5 mL/g, 1.1 mL/g 내지 3 mL/g, 또는 1.2 mL/g 내지 2 mL/g의 기공 용적을 갖는 비교적 큰 기공 용적을 가질 수 있다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 메소-다공성 알루미나 지지 HDN 촉매는 촉매 내외로 전달되는 더 큰 분자를 용이하게 할 수 있는 추가 활성 사이트 및 더 큰 기공 채널을 제공할 수 있는 것으로 사료된다. 추가적인 활성 사이트 및 더 큰 기공 채널은 더 높은 촉매 활성, 더 긴 촉매 수명, 또는 둘 모두를 야기시킬 수 있다. 일 구현예에서, 도펀트는 붕소, 규소, 할로젠, 인 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

[0043] 기술된 구현예에 따르면, HDN 촉매는 알루미나와 같은 지지 물질을 산 해교된 알루미나와 같은 결합제와 혼합시킴으로써 생성될 수 있다. 물 또는 다른 용매는 압출 가능한 상을 형성하기 위해 지지 물질 및 결합제의 혼합물에 첨가될 수 있으며, 이는 이후에, 요망되는 형상으로 압출된다. 압출물은 상승된 온도(예를 들어, 적어도 100 °C, 예를 들어, 110°C)에서 건조될 수 있고, 이후에 적합한 온도(예를 들어, 적어도 400°C, 적어도 450°C, 예를 들어, 500°C의 온도)에서 소성될 수 있다. 소성된 압출물은 촉매 전구체 물질, 예를 들어, Mo, Ni 또는 이들의 조합을 포함하는 전구체 물질을 함유하는 수용액으로 함침될 수 있다. 예를 들어, 수용액은 몰리브덴, 니켈, 및 인을 포함하는 화합물을 포함하는 HDN 촉매를 형성하기 위해 암모늄 헥사몰리브데이트, 니켈 니트레이트, 및 인산을 함유할 수 있다.

[0044] 메소-다공성 알루미나 지지체가 사용되는 구현예에서, 메소-다공성 알루미나는 60 내지 90°C에서 물에 베마이트 분말을 분산시킴으로써 합성될 수 있다. 이후에, HNO₃과 같은 산은 수용액 중에서 베마이트에 0.3 내지 3.0의 HNO₃:Al³⁺의 비율로 첨가될 수 있으며, 용액은 졸(sol)을 형성하기 위해 60°C 내지 90°C에서 여러 시간, 예를 들어, 6시간 동안 교반된다. 코폴리머, 예를 들어, 트리블록 코폴리머는 실온에서 졸에 첨가될 수 있으며, 여기서, 코폴리머:Al의 몰 비율은 0.02 내지 0.05이고, 여러 시간, 예를 들어, 3시간 동안 에이징될 수 있다. 졸/코폴리머 혼합물은 여러 시간 동안 건조되고, 이후에, 소성된다.

[0045] 하나 이상의 구현예에 따르면, HDN 촉매는 10 중량% 내지 18 중량%의 몰리브덴 옥사이드 또는 설파이드(예를 들

어, 13 중량% 내지 17 중량%, 또는 14 중량% 내지 16 중량%의 몰리브덴 옥사이드 또는 설파이드), 2 중량% 내지 8 중량%의 니켈의 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 3 중량% 내지 7 중량%, 또는 4 중량% 내지 6 중량%의 니켈의 옥사이드 또는 설파이드), 및 74 중량% 내지 88 중량%의 알루미늄(예를 들어, 76 중량% 내지 84 중량%, 또는 78 중량% 내지 82 중량%의 알루미늄)를 포함할 수 있다.

[0046] HDM 촉매와 유사한 방식으로, 그리고, 또한 임의의 이론으로 제한하도록 의도되는 것은 아니지만, 수소첨가탈질화 및 수소첨가탈방향족화가 관련된 반응 메커니즘을 통해 작동할 수 있는 것으로 사료된다. 둘 모두는 어느 정도의 수소첨가화를 수반한다. 수소첨가탈질화를 위하여, 유기 질소 화합물은 대개 헤테로시클릭 구조의 형태를 가지며, 헤테로원자는 질소이다. 이러한 헤테로시클릭 구조는 질소의 헤테로원자의 제거 전에 포화될 수 있다. 유사하게, 수소첨가탈방향족화는 방향족 고리의 포화를 수반한다. 각 이러한 반응은, 촉매가 다른 것에 비해 하나의 타입의 전달을 선호하는 데 선택적이고 이러한 전달이 경쟁적이기 때문에, 각 촉매 타입에 대해 상이한 양으로 일어날 수 있다.

[0047] 본 발명에 기술된 방법 및 시스템의 일부 구현예가 적어도 25 nm의 평균 기공 크기를 갖는 다공성 알루미늄을 포함하는 HDN 촉매를 사용할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 그러나, 다른 구현예에서, 다공성 알루미늄의 평균 기공 크기는 약 25 nm 미만일 수 있고, 심지어 미세다공성일 수도 있다(즉, 2 nm 미만의 평균 기공 크기를 가짐).

[0048] 도 1을 계속 참조하면, HDN 반응 유출물은 HDN 반응 구역(110)에서 수소첨가분해 촉매에 의해 접촉되는 수소첨가분해 반응 구역(120)으로 진행될 수 있다. 수소첨가분해 촉매에 의한 HDN 반응 유출물과의 접촉은 HDN 반응 유출물 중에 존재하는 방향족 화합물 함량을 감소시킬 수 있다. 수소첨가분해 촉매와 접촉한 후, HDN 반응 유출물은 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)으로 전환된다. 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 HDN 반응 유출물과 비교하여 감소된 방향족 화합물 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 HDN 반응 유출물로서 적어도 50 중량% 더 적은, 적어도 60 중량% 더 적은, 또는 심지어 적어도 80 중량% 더 적은 방향족 화합물 함량을 가질 수 있다.

[0049] 수소첨가분해 촉매는 주기율표의 IUPAC 5족, 6족, 8족, 9족 또는 10족으로부터의 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소첨가분해 촉매는 IUPAC 5족 또는 6족으로부터의 하나 이상의 금속, 및 주기율표의 IUPAC 8족, 9족 또는 10족으로부터의 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소첨가분해 촉매는 IUPAC 6족으로부터의 몰리브덴 또는 텅스텐, 및 IUPAC 8족, 9족 또는 10족으로부터의 니켈 또는 코발트를 포함할 수 있다. HDM 촉매는 지지 물질을 추가로 포함할 수 있으며, 금속은 지지 물질, 예를 들어, 제올라이트 상에 배치될 수 있다. 일 구현예에서, 수소첨가분해 촉매는 메소다공성인 제올라이트 지지체 상의 텅스텐 및 니켈 금속 촉매(때때로 "W-Ni/메소-제올라이트 촉매"로 지칭됨)를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 수소첨가분해 촉매는 메소다공성인 제올라이트 지지체 상의 몰리브덴 및 니켈 금속 촉매(때때로 "Mo-Ni/메소-제올라이트 촉매"로 지칭됨)를 포함할 수 있다.

[0050] 본 개시내용에 기술된 촉매 시스템의 수소첨가분해 촉매의 구현예에 따르면, 지지 물질(즉, 메소다공성 제올라이트)은 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 가짐으로써 메소다공성으로 특징될 수 있다. 비교를 위해, 통상적인 제올라이트-기반 수소첨가분해 촉매는 미세다공성인 제올라이트를 함유하는데, 이는 2 nm의 평균 기공 크기를 가짐을 의미한다. 이론으로 제한하고자 하는 것은 아니지만, 본 발명에 기술된 수소첨가분해 촉매의 비교적 큰 기공 크기(즉, 메소다공성)는 더 큰 분자가 제올라이트 내측으로 확산할 수 있는 것으로 사료되며, 이는 촉매의 반응 활성 및 선택성을 향상시키는 것으로 사료된다. 증가된 기공 크기와 관련하여, 방향족 화합물 함유 분자는 촉매 내로 더욱 용이하게 확산할 수 있으며, 방향족 화합물 분해는 증가될 수 있다. 예를 들어, 일부 통상적인 구현예에서, 수소첨가가공 촉매에 의해 전환된 공급원료는 진공 가스유, 예를 들어, 유체 촉매 분해 반응기로부터의 경질 순환유(light cycle oil), 또는 예를 들어 코킹 유닛(coking unit)으로부터의 코커 가스유(coker gas oil)일 수 있다. 이러한 오일의 분자 크기는 원유 및 대기 잔류 물과 같은 중유의 분자 크기에 비해 상대적으로 작으며, 이는 본 방법 및 시스템의 공급원료일 수 있다. 중유는 일반적으로 통상적인 제올라이트 내부로 확산될 수 없고, 제올라이트 내부에 위치한 활성 사이트 상에서 전환될 수 없다. 이에 따라, 더 큰 기공 크기를 갖는 제올라이트(즉, 메소다공성 제올라이트)는 확산 한계를 극복하기 위해 중유의 더 큰 분자를 만들 수 있고, 중유의 더 큰 분자의 가능한 반응 및 전환을 만들 수 있다.

[0051] 제올라이트 지지 물질은 특정 타입의 제올라이트로 반드시 제한되는 것은 아니다. 그러나, Y, Beta, AWLZ-15, LZ-45, Y-82, Y-84, LZ-210, LZ-25, 실리카라이트 또는 모르데나이트와 같은 제올라이트가 본 발명에 기술된 수소첨가분해 촉매에서 사용하기에 적합할 수 있다는 것이 고려된다. 예를 들어, W, Ni, Mo, 또는 이들의 조합과

같은 하나 이상의 촉매 금속이 함침될 수 있는 적합한 메소다공성 제올라이트는 적어도 미국특허번호 제 7,785,563호; 문헌[Zhang et al., Powder Technology 183 (2008) 73-78; Liu et al., Microporous and Mesoporous Materials 181 (2013) 116-122; Garcia-Martinez et al., Catalysis Science & Technology, 2012(DOI: 10.1039/c2cy00309k)]에 기술되어 있다.

[0052] 하나 이상의 구현예에서, 수소첨가분해 촉매는 18 중량% 내지 28 중량%의 텅스텐의 설파이드 또는 옥사이드(예를 들어, 20 중량% 내지 27 중량%, 또는 22 중량% 내지 26 중량%의 텅스텐 또는 텅스텐 설파이드 또는 옥사이드), 2 중량% 내지 8 중량%의 니켈 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 3 중량% 내지 7 중량%, 또는 4 중량% 내지 6 중량%의 니켈의 옥사이드 또는 설파이드), 및 5 중량% 내지 40 중량%의 메소다공성 제올라이트(예를 들어, 10 중량% 내지 35 중량%, 또는 10 중량% 내지 30 중량%의 제올라이트)를 포함할 수 있다. 다른 구현예에서, 수소첨가분해 촉매는 12 중량% 내지 18 중량%의 몰리브덴의 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 13 중량% 내지 17 중량%, 또는 14 중량% 내지 16 중량%의 몰리브덴의 옥사이드 또는 설파이드), 2 중량% 내지 8 중량%의 니켈의 옥사이드 또는 설파이드(예를 들어, 3 중량% 내지 7 중량%, 또는 4 중량% 내지 6 중량%의 니켈 옥사이드 또는 설파이드), 및 5 중량% 내지 40 중량%의 메소다공성 제올라이트(예를 들어, 10 중량% 내지 35 중량%, 또는 10 중량% 내지 30 중량%의 메소다공성 제올라이트)를 포함할 수 있다.

[0053] 기술된 수소첨가분해 촉매는 메소다공성 제올라이트를 선택하고 메소다공성 제올라이트를 하나 이상의 촉매 금속으로 함침시킴으로써, 또는 메소다공성 제올라이트를 다른 성분과 동시 혼련(comulling)시킴으로써 제조될 수 있다. 함침 방법을 위하여, 메소다공성 제올라이트, 활성 알루미늄(예를 들어, 베마이트 알루미늄), 결합제(예를 들어, 산 해교된 알루미늄)가 혼합될 수 있다. 적절한 양의 물은 압출기를 이용하여 압출될 수 있는 반죽(dough)을 형성하기 위해 첨가될 수 있다. 압출물은 80°C 내지 120°C에서 4시간 내지 10시간 동안 건조되고, 이후에, 500°C 내지 550°C에서 4시간 내지 6시간 동안 소성될 수 있다. 소성된 압출물은 Ni, W, Mo, Co, 또는 이들의 조합을 포함하는 화합물에 의해 제조된 수용액으로 함침될 수 있다. 2개 이상의 금속 촉매 전구체는 2개의 금속 촉매가 요망될 때, 사용될 수 있다. 그러나, 일부 구현예는 Ni, W, Mo 또는 Co 중 하나만을 포함할 수 있다. 예를 들어, W-Ni 촉매가 요구되는 경우에, 촉매 지지 물질은 니켈 니트레이트 6수화물(즉, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) 및 암모늄 메타텅스테이트(즉, $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$)의 혼합물에 의해 함침될 수 있다. 함침된 압출물은 80°C 내지 120°C에서 4시간 내지 10시간 동안 건조되고, 이후에, 450°C 내지 500°C에서 4시간 내지 6시간 동안 소성될 수 있다. 동시혼련 방법을 위하여, 메소다공성 제올라이트는 알루미늄, 결합제, 및 W 또는 Mo, Ni 또는 Co를 포함하는 화합물(예를 들어, Mo-Ni가 요망되는 경우에, MoO_3 또는 니켈 니트레이트 6수화물)과 혼합될 수 있다.

[0054] 본 발명에 기술된 방법 및 시스템의 일부 구현예가 메소다공성 제올라이트(즉, 2 nm 내지 50 nm의 평균 기공 크기를 가짐)를 포함하는 수소첨가분해 촉매를 사용할 수 있는 것으로 이해되어야 한다. 그러나, 다른 구현예에서, 제올라이트의 평균 기공 크기는 2 nm 미만일 수 있다(즉, 미세다공성).

[0055] 기술된 하나 이상의 구현예에 따르면, HDM 촉매:전이 촉매:HDN 촉매:수소첨가분해 촉매의 체적비는 5 내지 20:5 내지 30:30 내지 70:5 내지 30(예를 들어, 5 내지 15:5 내지 15:50 내지 60:15 내지 20, 또는 대략 10:10:60:20의 체적 비율)일 수 있다. 촉매의 비율은 가공되는 오일 공급원료에서의 금속 함량에 적어도 부분적으로 따를 수 있다.

[0056] 도 1을 계속 참조하면, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 분리 유닛(112)에 진입할 수 있고, 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113) 및 중간 액체 생성물 스트림(115)으로 분리될 수 있다. 일 구현예에서, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 또한, 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113)에서 재순환되는 수소의 순도를 증가시키기 위해 황화수소 및 다른 공정 가스를 제거하도록 정제될 수 있다. 상기 공정에서 소비된 수소는 스팀 또는 나프타 개질기 또는 다른 소스로부터 유도 될 수 있는, 수소 공급 스트림(114)으로부터의 새로운 수소의 첨가에 의해 보상될 수 있다. 재순환된 공정 가스 성분 스트림(113) 및 새로운 구성 수소 공급 스트림(114)은 수소 스트림(104)을 형성하기 위해 조합할 수 있다. 일 구현예에서, 공정으로부터의 중간 액체 생성물 스트림(115)은 경질 탄화수소 분획 스트림(117)과 사전처리 최종 액체 생성물 스트림(118)을 분리하기 위해 플래시 용기(flash vessel)(116)에서 플래싱될 수 있다. 그러나, 이러한 플래싱 단계는 선택 사항인 것으로 이해되어야 한다. 일 구현예에서, 경질 탄화수소 분획 스트림(117)은 재순환물로서 작용하고, 경질 탄화수소 회석제 스트림(103)을 생성시키기 위해 새로운 경질 탄화수소 회석제 스트림(102)과 혼합된다. 새로운 경질 탄화수소 회석제 스트림(102)은 사전처리 반응기(130)에서 촉매들 중 하나 이상의 불활성화를 추가로 감소시키는 데 도움을 주기 위해, 필요에 따라 공정에 구성 회석제를 제공하는 데 사용될 수 있다.

- [0057] 하나 이상의 구현예에서, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115) 및 사전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은 증류 공급 스트림(101)과 비교하여 감소된 방향족 화합물 함량을 가질 수 있다. 추가적으로, 구현예에서, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115) 및 사전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은 상당히 감소된 황, 금속, 아스팔텐, 콘래드슨 탄소(Conradson carbon), 질소 함량 또는 이들의 조합뿐만 아니라, 증류 공급 스트림(101)과 비교하여 증가된 API 및 증가된 디젤 및 진공 증류물 수율을 나타낸다.
- [0058] 일 구현예에 따르면, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 증류 공급 스트림(101)에 대하여, 적어도 약 80 중량%의 질소 감소, 적어도 90 중량%의 질소 감소 또는 심지어 적어도 95 중량%의 질소 감소를 가질 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 증류 공급 스트림(101)에 대하여, 적어도 약 85 중량%의 황 감소, 적어도 90 중량%의 황 감소, 또는 심지어, 적어도 99 중량%의 황 감소를 가질 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 증류 공급 스트림(101)에 대하여, 적어도 약 70 중량%의 방향족 화합물 함량 감소, 적어도 80 중량%의 방향족 화합물 함량 감소, 또는 심지어 적어도 85 중량%의 방향족 화합물 함량 감소를 가질 수 있다. 다른 구현예에 따르면, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109)은 증류 공급 스트림(101)에 대하여, 적어도 약 80 중량%의 금속 감소, 적어도 90 중량%의 금속 감소, 또는 심지어 적어도 99 중량%의 금속 감소를 가질 수 있다.
- [0059] 도 1을 계속 참조하면, 다양한 구현예에서, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115) 및 사전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은 본 개시내용에서 후속하여 기술되는 바와 같이, 도 2 또는 도 3에 도시된 바와 같은 정제 공정의 개량된 연료 스트림(220)으로서 사용하기에 적합할 수 있다. 본 개시내용에서 사용되는 바와 같이, 사전처리 촉매 반응 유출물 스트림(109), 중간 액체 생성물 스트림(115) 및 사전처리 최종 액체 생성물 스트림(118) 중 하나 이상은 도 2 및 도 3을 참조로 하여 기술된 바와 같은 정제에 의해 다운스트림 가공될 수 있는 "개량된 연료"로서 지칭될 수 있다.
- [0060] 기술된 시스템 및 공정의 구현예에서, 개량된 연료 스트림(220)은 다운스트림 화학적 가공 시스템, 예를 들어, 도 2에 도시된 바와 같은 수소첨가분해 공정 유닛을 갖는 코킹 정제장치(200) 또는 도 3에 도시된 바와 같은 유체 촉매 분해(FCC) 전환 유닛을 갖는 코킹 정제장치(300)를 위한 공급원료로서 또는 공급원료의 일부로서 사용될 수 있다. 이러한 구현예에서, 개량된 연료 스트림(220)은 수소첨가분해 공정 또는 FCC 공정에 의해 하나 이상의 석유화학 분획(예를 들어, 예컨대, 가솔린, 증류 연료, 연료유 또는 코크스)을 형성하도록 처리된다. 개량된 연료 스트림(220)이 공급원료의 일부로서 사용되는 경우, 공급원료의 균형은 도 1을 참조로 하여 기술되는 사전처리 단계로부터 유도되지 않은 원유일 수 있다. 예시적인 코킹 정제장치의 단순 개략도는 도 2에 도시되어 있다. 다운 스트림 가공 시스템의 구현예가 도 2 및 도 3을 참조로 하여 본 개시내용에 기술되어 있지만, 이러한 다운스트림 공정이 도 1을 참조로 하여 기술된 사전-처리, 개량 공정로 제한되지 않는 것으로 이해되어야 한다.
- [0061] 도 2는 수소첨가분해 공정 유닛을 갖는 코킹 정제장치를 갖는 지연 코킹 정제장치(200)의 제1 구현예를 나타낸다. 도 2에서, 도 1로부터의 중간 액체 생성물 스트림(115) 또는 사전처리 최종 액체 생성물 스트림(118)을 포함할 수 있는 개량된 연료 스트림(220)은 대기 증류 컬럼(230)에 진입하며, 여기서, 이는 적어도 3개의 분획(그러나, 이로 제한되지 않음)으로 분리될 수 있다. 3개의 분획은 직류 나프타 스트림(232), 대기 가스유 스트림(234) 및 대기 잔부 스트림(236)을 포함할 수 있다. 추가적인 구현예에서, 천연 원유는 도 2 및 도 3의 지연 코킹 정제장치(200, 300)를 위한 공급원료로서 개량된 연료 스트림(220)과 함께 첨가될 수 있다.
- [0062] 대기 잔부 스트림(236)은 진공 증류 컬럼(240)에 진입할 수 있으며, 여기서, 대기 잔부 스트림(236)은 진공 가스유 스트림(242)과 진공 잔부 스트림(244)으로 분리될 수 있다. 도 2에 도시된 구현예에서, 슬립스트림(slipstream)(246)은 진공 잔부 스트림(244)으로부터 제거되고 연료유 수집 탱크(206)로 송부될 수 있다. 잔여 진공 잔부 스트림(244)은 지연 코킹 공정 유닛(250)에 진입할 수 있으며, 여기서, 진공 잔부 스트림(244)은 코커 나프타 스트림(252), 코커 가스유 스트림(254), 중질 코커 가스유 스트림(256) 및 그린 코크스 스트림(258)을 생성시키기 위해 처리될 수 있으며, 그린 코크스 스트림(258)은 이후에 코크스 수집 탱크(208)로 송부된다. 본 개시내용에서 사용되는 그린 코크스(green coke)는 더 우수한 품질의 코크스에 대한 다른 이름이다. 더 낮은 코크스 수율과 함께, 보다 큰 액체 수율이 관찰되어 더 많은 양의 코커 가스유 스트림(254) 및 중질 코커 가스유 스트림(256)을 야기시킬 수 있다. 개시된 시스템 및 방법에서 코커 가스유 스트림(254)은 가스유 수소첨가처리(270)로 공급될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 코커 가스유 스트림(254)은 상대적으로 다량의 불포화 함량, 특히 다운 스트림의 HDN 촉매를 불활성화시킬 수 있는 올레핀을 가질 수 있다. 이러한 스트림의 증가된 수율은 대개 가스유 수소첨가처리(270) 촉매 사이클 길이를 제한할 것이다. 그러나, 개시된 시스템 및 방법의

구현예에서, 가스유 수소첨가처리(270)로의 이러한 증가된 공급물은 대기 가스유 스트림(234)의 개선된 성질(즉, 공급물 중에 적은 황 및 방향족 화합물)로 인해 처리될 수 있다.

[0063] 도 2를 계속 참조하면, 대기 가스유 스트림(234)과 함께 코커 가스유 스트림(254)은 불순물을 추가로 제거하기 위하여 가스유 수소첨가처리기(270)로 송부될 수 있다. 일부 구현예에 따르면, 코커 가스유 스트림(254) 및 ATM 가스유 스트림(234)은 다량의 불포화 함유물, 특히 다운스트림의 HDN 촉매를 불활성화시킬 수 있는 올레핀을 갖는다. 이러한 스트림의 증가된 수율은 대개 가스유 수소첨가처리기(270) 촉매 사이클 길이를 제한할 수 있다. 그러나, 개시된 시스템 및 방법의 일 구현예에 따르면, 가스유 수소첨가처리기(270)로의 증가된 공급물은 ATM 가스유 스트림(234) 및 코커 가스유 스트림(254)의 개선된 성질로 인해 처리될 수 있다. 증류물 연료 스트림(272)은 가스유 수소첨가처리기(270)에서 배출되고, 증류물 연료 수집 탱크(204) 내로 도입된다.

[0064] 코커 나프타 스트림(252)은 직류 나프타 스트림(232)과 함께, 나프타 수소첨가처리기(280)로 송부된다. 코커 나프타 스트림(252) 및 직류 나프타 스트림(232)은 대개 도 1을 참고로 하여 기술된 사전처리 단계 없이 함유하는 것보다 더 적은 양의 황 및 방향족 화합물을 가지며, 나프타 수소첨가처리기(280)는 일반적으로 요구되는 정도로 많은 수소첨가탈황화를 수행할 필요가 없을 수 있으며, 이는 처리량 증가 및 궁극적으로, 더 큰 가솔린 분획 수율을 가능하게 한다.

[0065] 지연 코킹 공정 유닛(250)에서 처리량의 증가를 더 가능하게 하는 개시된 시스템 및 방법의 구현예의 다른 장점은 ATM 가스유 스트림(234)이 현저히 적은 황 함량을 가질 수 있다는 사실이다.

[0066] 증질 코커 가스유 스트림(256)과 함께 진공 가스유 스트림(242)은 수소첨가분해된 나프타 스트림(262) 및 수소첨가분해된 중간 증류물 스트림(264)을 형성하도록 개량하기 위해 수소첨가분해기(260)로 송부될 수 있으며, 수소첨가분해된 중간 증류물 스트림(264)은 증류물 연료 스트림(272)과 함께, 증류물 연료 수집 탱크(204)로 공급된다.

[0067] 수소첨가처리된 나프타 스트림(282) 및 수소첨가분해된 나프타 스트림(262)은 나프타 개질장치(290)에 도입되며, 여기서, 수소첨가처리된 나프타 스트림(282) 및 수소첨가분해된 나프타 스트림(262)은 저 옥탄 연료로부터 가솔린(292)으로 알려진 고-옥탄 액체 생성물로 전환될 수 있다. 나프타 개질장치(290)는 나프타 공급원료 내의 탄화수소 분자를 재배열하거나 재구성 할 수 있을뿐만 아니라 일부 분자를 보다 작은 분자로 분해할 수 있을 것으로 사료된다. 전체 효과는 생성물 개질물이 나프타 공급원료의 탄화수소보다 더 큰 옥탄가를 갖는 더 복잡한 분자 형상을 갖는 탄화수소를 함유할 수 있다는 것이다. 그렇게 할 때, 나프타 개질장치(290)는 탄화수소 분자로부터 수소 원자를 분리하고 도 1의 구성 수소 공급물 스트림(114)으로 사용하기 위해 매우 많은 양의 부산물 수소 가스를 생성한다.

[0068] 보편적으로 작동되는 코킹 정제소는 지연 코크스 공정 유닛(250)에 의해 처리량이 제한될 것이다. 이에 따라, 정제소의 최대 처리량은 또한 지연 코킹 공정 유닛(250)을 통해 가능한 최대 처리량에 의해 제한될 것이다. 그러나, 개시된 사전처리 시스템 및 방법은 유리하게, 놀랄만큼 개선된 결과로 정제소를 통한 증가된 양의 증유의 가공을 가능하게 한다.

[0069] 개시된 시스템 및 방법의 경우와 같이, 개량된 증유는 도 2에 도시된 바와 같이 정제소 구성에서 처리될 수 있으며, 적어도 황 및 방향족 화합물 함량의 감소는 다운스트림 공정의 성능에 유리하게 영향을 미치게 할 것이다.

[0070] 개량된 증유가 후속 정제 공정(미도시됨), 예를 들어 지연 코킹 공정 유닛을 갖는 지연 코킹 설비를 위한 공급원료로서 미처리된 원유와 조합되는 구현예에서, 지연 코킹 공정 유닛은 액체 생성물 모두의 개선된 수율 및 석유 코크스 품질의 향상(낮은 황 및 금속)과 함께, 원래 설계된 것과 본질적으로 동일한 코크스 조작 용량으로 진행할 수 있다. 지연 코킹 공정 유닛(250)에 대한 긍정적인 영향 중 하나는, 개량된 원유가 회석제와 같이 작용하기 때문에, 공급 스트림이 적은 금속, 탄소 및 황을 가질 것이라는 것이다. 적은 황의 영향은 최종 코크스 생성물이 더 높은 등급을 가질 것이고, 이에 그린 코크스 스트림(258)의 증가를 야기시킬 것임을 의미할 것이다.

[0071] 동일한 하부 전환을 이용하지만 상이한 진공 가스유 전환을 갖는 FCC 전환 유닛을 갖는 코킹 정제소를 포함하는 제2 정제소 구현예(300)가 도 3에 도시되어 있다. 이러한 구현예에서, 개량된 연료 스트림(220)은 단지 도 2에서와 같이 이러한 정제소에 공급될 수 있다. 도 2 및 도 3의 구현예는 주로 도 3이 수소첨가분해기 대신에 VGO 수소첨가처리기(255) 및 FCC 유닛(265)의 조합을 이용한다는 점에서 상이한 것을 제외하고 매우 유사하다. 도 2에 도시된 공정을 참고로 하여 기술된 바와 같이, 개량된 연료 스트림(220)의 사전처리된 가공은 도 3의 정제소

구성 내에서 많은 또는 모든 공정 유닛에 영향을 미칠 것이다. 유사한 이점, 예를 들어, 액체 수율 증가 및 코크스 생산 감소는 이전 예와 같이 지연 코킹 공정 유닛(250)으로 나타날 수 있다. 이전에 논의된 바와 같이, 이는 지연된 코킹 공정 유닛(250)을 통해 더 큰 처리량을 가능하게 하여 정제소를 통해 더 많은 처리량을 가능하게 할 것이다. 또한, 코커 가스유 스트림(254)의 낮은 황 함량, 및 가스유 수소첨가처리기(270)로부터 감소된 HDS 요건에 대한 이의 영향으로 인해, 가스유 수소첨가처리기(270)에서 코커 가스유 스트림(254)을 추가로 가공하기 위한 능력이 증가될 수 있다.

[0072] 도 3에 도시된 바와 같이, 탈황화된 진공 가스유 스트림(257)[VGO 수소첨가처리기(255)로부터]은 FCC 유닛(265)에 도입될 수 있으며, 여기서, 이는 다수의 스트림을 생성하기 위해 수소첨가분해될 수 있다. 이러한 스트림들은 경질 순환유 스트림(266), FCC 가솔린 스트림(267) 및 중질 순환유 스트림(269)을 포함할 수 있다. 경질 순환유 스트림(266)은 증류물 연료 스트림(272)을 형성하기 위해 가스유 수소첨가처리기(270)에서 ATM 가스유 스트림(234) 및 코커 가스유 스트림(254)과 조합될 수 있다. 중질 순환유 스트림(269)은 연료 오일 수집 탱크(206)에서 슬립스트림(246)과 조합될 수 있다. FCC 가솔린 스트림(267)은 가솔린 풀 수집 탱크(202)에서 가솔린 스트림(292)에 의해 합쳐질 수 있다.

[0073] **실시예**

[0074] 중질 연료의 개량을 위한 방법 및 시스템의 다양한 구현에는 하기 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 본 실시예는 본질적으로 예시적인 것이고, 본 개시내용의 주제를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0075] **실시예 1 - 메소다공성 수소첨가분해 촉매의 제조**

[0076] 본 개시내용에서 이전에 기술된 바와 같은 메소다공성 제올라이트를 포함하는 수소첨가분해 촉매를 합성하였다. 74.0 g의 상업적 NaY 제올라이트(Zeolyst로부터 CBV-100으로 상업적으로 입수 가능함)을 400 밀리리터(mL)의 3 몰(M) 소듐 하이드록사이드(NaOH) 용액에 첨가하고, 100°C에서 12시간 동안 교반하였다. 이후에, 60.0 g의 세틸 트리메틸암모늄 브로마이드(CTAB)를, 산도를 3M 염산 용액으로 10 pH에서 조절하면서, 제조된 혼합물에 첨가하였다. 혼합물을 80°C에서 9시간 동안 에이징시키고, 이후에, 테프론-라이닝된 스테인레스강 오토클레이브로 옮기고, 100°C에서 24시간 동안 결정화시켰다. 결정화 후에, 샘플을 탈이온수로 세척하고, 110°C에서 12시간 동안 건조시키고, 550°C에서 6시간 동안 소성시켰다. 제조시 샘플을 90°C에서 2시간 동안 2.5M 암모늄 니트레이트(NH₄NO₃) 용액으로 이온-교환시키고, 이후에, 500°C에서 1시간 동안 스팀 처리(분당 1 밀리리터(mL/분)의 유량으로)를 수행하였다. 이후에, 샘플을 2.5M NH₄NO₃ 용액으로 다시 이온교환시켰다. 최종적으로 샘플을 100°C에서 12시간 동안 건조시키고, 550°C에서 4시간 동안 소성시켜 메소다공성 제올라이트 Y를 형성하였다. 몰타르에서, 34 그램(g)의 메소 다공성 제올라이트 Y, 15 g의 몰리브덴 트리옥사이드(MoO₃), 20 g의 니켈(II) 니트레이트 6수화물(Ni(NO₃)₂ · 6H₂O) 및 30.9 g의 알루미늄아(Sasol로부터 PURALOX® HP 14/150로 상업적으로 입수 가능함)를 균일하게 혼합하였다. 이후에, 98.6 g의, 알루미늄아(Sasol로부터 CATAPAL®로 상업적으로 입수 가능함) 및 묽은 질산(HNO₃)(점화 손실: 70 중량%)으로부터 제조된 결합체를 첨가하였고, 여기에 적절한 양의 물을 첨가함으로써 이를 혼합물로 반죽하여 반죽(dough)을 형성하였다. 반죽을 압출기로 압출하여 실린더형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110°C에서 밤새 건조시키고, 500°C에서 4시간 동안 소성시켰다.

[0077] **실시예 2 - 통상적인 수소첨가분해 촉매의 제조**

[0078] 상업적 미세다공성 제올라이트를 사용하여, 실시예 1과 유사한 방법에 의해 통상적인 수소첨가분해 촉매(미세다공성 제올라이트를 포함함)를 생성하였다. 몰타르에서, 34 g의 미세다공성 제올라이트(Micrometrics로부터 ZEOLYST® CBV-600으로 상업적으로 입수 가능함), 15 g의 MoO₃, 20 g의 Ni(NO₃)₂·6H₂O 및 30.9 g의 알루미늄아(Sasol로부터 PURALOX® HP 14/150로 상업적으로 입수 가능함)를 균일하게 혼합하였다. 이후에, 98.6 g의, 베마이트 알루미늄아(Sasol로부터 CATAPAL®로 상업적으로 입수 가능함) 및 묽은 질산(HNO₃)(점화 손실: 70 중량%)으로부터 제조된 결합체를 첨가하였고, 여기에 적절한 양의 물을 첨가함으로써 이를 혼합물로 반죽하여 반죽을 형성하였다. 반죽을 압출기로 압출하여 실린더형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110°C에서 밤새 건조시키고, 500°C에서 4시간 동안 소성시켰다.

[0079] **실시예 3 - 제조된 수소첨가분해 촉매의 분석**

[0080] 제조된 실시예 1 및 실시예 2의 촉매를 BET 분석에 의해 분석하여 표면적 및 기공 용적을 측정하였다. 추가적으로, 미세기공(2 nm 미만) 및 메소기공(2 nm 초과) 표면적 및 기공 용적을 측정하였다. 결과는 표 2에 나타내었

는데, 이는 실시예 1의 촉매(종래)가 메소기공 표면적 및 메소기공 기공 용적보다 더 큰 미세기공 표면적 및 미세기공 기공 용적을 가짐을 나타낸다. 추가적으로, 실시예 2의 촉매는 미세기공 표면적 및 미세기공 기공 용적보다 더 큰 메소기공 표면적 및 메소기공 기공 용적을 갖는다. 이러한 결과는, 실시예 1의 촉매가 미세다공성이고(즉, 2 nm 미만의 평균 기공 크기), 실시예 2의 촉매가 메소다공성임(즉, 적어도 2 nm의 평균 기공 크기)을 나타낸다.

[0081] 표 2 - 실시예 1 및 실시예 2의 촉매의 다공성 분석

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

[0082]

[0083] **실시예 4 - 메소다공성 HDN 촉매의 제조**

[0084] 메소다공성 HDN 촉매를 기술된 방법에 의해 제조하였으며, 여기서, 메소다공성 HDN 촉매는 29.0 nm의 측정된 평균 기공 크기를 갖는다. 먼저, 80°C에서 1000 mL의 물에 68.35 g의 베마이트 알루미늄 분말(Sasol로부터 CATAPAL®로 상업적으로 입수 가능함)을 혼합함으로써 50 g의 메소다공성 알루미늄을 제조하였다. 이후에, 378 mL의 1M HNO₃을 1.5의 Al³⁺에 대한 H⁺의 몰비율로 첨가하고, 혼합물을 80°C에서 6시간 동안 교반하면서 유지시켜 졸(sol)을 수득하였다. 이후에, 113.5 g의 트리블록 코폴리머(BASF로부터 PLURONIC® P123로 상업적으로 입수 가능함)를 실온에서 졸에 용해시키고, 이후에, 3시간 동안 에이징시키고, 여기서, Al에 대한 코폴리머의 몰비율은 0.04이었다. 이후에, 혼합물을 110°C에서 밤새 건조시키고, 이후에, 500°C에서 4시간 동안 소성시켜 메소다공성 알루미늄을 형성하였다.

[0085] 50 g(건조 기준)의 메소다공성 알루미늄을 41.7 g(건조 기준으로 12.5 g의 알루미늄)의 산 해교된 알루미늄(Sasol로부터 CATAPAL®로 상업적으로 입수 가능함)와 혼합함으로써 메소다공성 알루미늄으로부터 촉매를 제조하였다. 적당량의 물을 혼합물에 첨가하여 반죽을 형성하고, 반죽 물질을 압출하여 삼엽체 압출물을 형성하였다. 압출물을 110°C에서 밤새 건조시키고, 550°C에서 4시간 동안 소성시켰다. 소성된 압출물을 94.75 g의 암모늄 헥사플루오로인산염, 12.5 g의 니켈 니트레이트, 및 3.16 g의 인산을 함유한 50 mL의 수용액에 습식 초기 함침시켰다. 함침된 촉매를 110°C에서 밤새 건조시키고, 500°C에서 4시간 동안 소성시켰다.

[0086] **실시예 5 - 종래의 HDN 촉매의 제조**

[0087] 50 g(건조 기준)의 알루미늄(Sasol로부터 PURALOX® HP 14/150로 상업적으로 입수 가능함)를 41.7 g(즉, 건조 기준으로 알루미늄 12.5 g)의 산 해교된 알루미늄(Sasol로부터 CATAPAL®로 상업적으로 입수 가능함)와 혼합함으로써 종래 알루미늄으로부터 촉매를 제조하였다. 적절한 양의 물을 혼합물에 첨가하여 반죽을 형성시키고, 반죽 물질을 압출하여 삼엽체 압출물을 형성시켰다. 압출물을 110°C에서 밤새 건조시키고, 550°C에서 4시간 동안 소성시켰다. 소성된 압출물을 94.75 g의 암모늄 헥사플루오로인산염, 12.5 g의 니켈 니트레이트, 및 3.16 g의 인산을 함유한 50 mL의 수용액에 습식 초기 함침시켰다. 함침된 촉매를 110°C에서 밤새 건조시키고, 500°C에서 4시간 동안 소성시켰다. 종래 HDN 촉매는 10.4 nm의 측정된 평균 기공 크기를 갖는다.

[0088] **실시예 6 - 제조된 HDN 촉매의 촉매 성능**

[0089] 실시예 4 및 실시예 5의 촉매의 반응 성능을 비교하기 위해, 두 촉매 모두를 고정층 반응기에서 시험하였다. 각 실행에 대해, 80 mL의 선택된 촉매를 적재하였다. 공급원료 성질, 작동 조건 및 결과는 표 3에 요약되어 있습니다. 결과는, 실시예 4의 촉매의 수소첨가탈질화 성능이 실시예 5의 종래 촉매의 수소첨가탈질화 성능보다 더 양호함을 나타내었다.

[0090] 표 3 - 실시예 4 및 실시예 5의 촉매의 다공성 분석

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

[0091]

[0092] 실시예 7 - HDN 및 수소첨가처리 촉매의 촉매 성능

[0093] 실시예 2의 촉매 및 실시예 5의 촉매를 포함하는 종래 촉매 시스템을 실시예 1의 촉매 및 실시예 4의 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 비교하기 위해, 4층 반응기 시스템에서 실험을 수행하였다. 4층 반응기 유닛은 HDM 촉매, 전이 촉매, HDN 촉매 및 수소첨가분해 촉매를 모두 직렬로 포함하였다. 공급물 및 반응기 조건은 표 3에 보고된 것과 동일하였다. 표 4는 샘플 시스템의 각 구성 성분의 구성 요소 및 체적양을 나타낸다. 실험을 위해 300 mL 반응기를 이용하였다.

[0094] 표 4 - 촉매 층 적재

	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2	부피 (mL)
HDM 촉매	KFR-22 (Albemarle로부터 상업적으로 입수 가능함)	KFR-22 (Albemarle로부터 상업적으로 입수 가능함)	15
전이 촉매	KFR-33 (Albemarle로부터 상업적으로 입수 가능함)	KFR-33 (Albemarle로부터 상업적으로 입수 가능함)	15
HDN 촉매	실시예 5의 촉매	실시예 4의 촉매	90
수소첨가분해 촉매	실시예 2의 촉매	실시예 1의 촉매	30

[0095]

[0096] 표 5는 0.2 시간⁻¹ 및 0.3 시간⁻¹의 액체 시간당 공간 속도에서의 표 4의 샘플 시스템 1 및 샘플 시스템 2에 대한 촉매 결과를 보고한 것이다. 결과는 실시예 1 및 실시예 4의 촉매를 포함한 촉매 시스템이 수소첨가질화, 수소첨가탈황화, 및 540°C+ 잔부의 전환에서 더 양호한 성능을 나타냄을 보여주었다.

[0097] 표 5 - 촉매 성능 결과

LHSV (시 ⁻¹)	0.2		0.3	
촉매 시스템	샘플 시스템 1 (중래)	샘플 시스템 2	샘플 시스템 1 (샘플)	샘플 시스템 2
생성물 성질				
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

[0098]

[0099]

하기 청구항들 중 하나 이상은 전이 문구(transitional phase)로서 용어 "에 있어서(when)"를 사용한다는 것이 주지된다. 본 기술을 정의할 목적으로, 이러한 용어는 구조에 일련의 특징의 설명을 도입하기 위해 사용되는 개방형 전이 문구로서 청구항에 도입되고, 더욱 통상적으로 사용되는 개방형 전제 용어 "포함하는"과 같은 방식으로 해석되어야 한다는 것이 주지된다.

[0100]

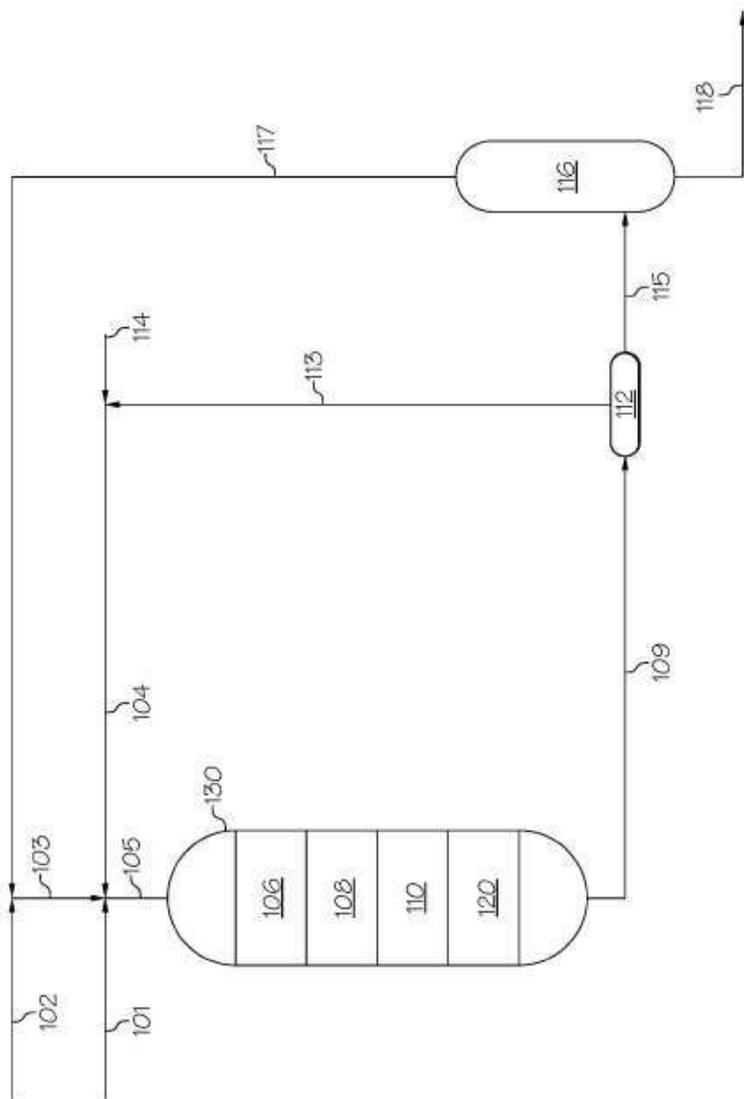
성질에 할당된 임의의 2개의 정량적 값은 소정 범위의 그러한 성질을 구할 수 있으며, 제공된 성질의 모든 기술된 정량적 값으로부터 형성된 범위들의 모든 조합은 본 개시내용에서 고려되는 것으로 이해되어야 한다.

[0101]

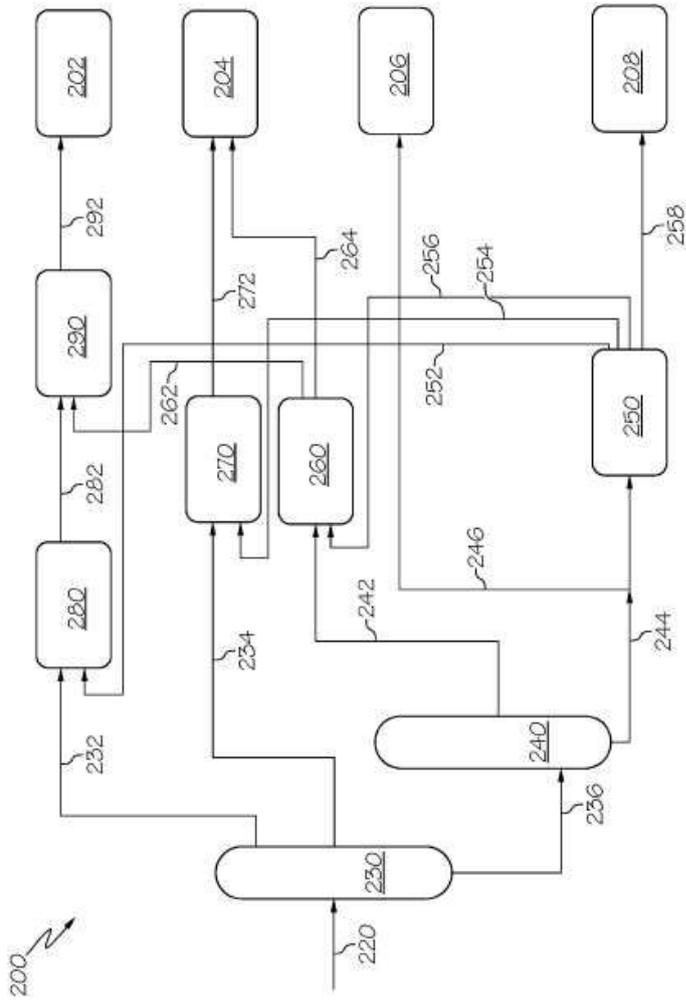
본 개시내용의 주제를 상세히 설명하고 특정 구현예를 참조하여, 본 개시내용에 기술된 다양한 세부사항은 본 설명에서 수반되는 각 도면에 특정 요소가 예시되어 있는 경우에도, 이러한 세부사항이 본 개시내용에 기술된 다양한 구현예의 본질적인 구성 성분인 요소에 관한 것을 시사하는 것으로 고려되지 않아야 한다는 것이 주지된다. 오히려, 본 명세서에 첨부된 청구범위는 본 개시내용의 너비의 유일한 진술 및 본 개시내용에 기술된 다양한 구현예의 상응하는 범위로서 간주되어야 한다. 또한, 첨부된 청구범위를 벗어나지 않고 수정 및 변형이 가능하다는 것이 명백할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

