



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년11월01일

(11) 등록번호 10-1671531

(24) 등록일자 2016년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 25/00 (2006.01) C10G 35/04 (2006.01)

C10G 45/04 (2006.01) C10G 69/08 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7023640

(22) 출원일자(국제) 2009년03월27일

심사청구일자 2014년03월19일

(85) 번역문제출일자 2010년10월22일

(65) 공개번호 10-2010-0137540

(43) 공개일자 2010년12월30일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2009/000337

(87) 국제공개번호 WO 2009/133260

국제공개일자 2009년11월05일

(30) 우선권주장

08/02.345 2008년04월25일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문현

US06409910 B1

JP2004513860 A

JP2000351976 A

(73) 특허권자

아이에프피 에너지스 누벨

프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4

(72) 발명자

꼬쟁 장

프랑스 에프-78580 마우레 루뜨 테르베빌-라 마제
뒤끄루 올리비에

프랑스 에프-78430 루벵시엥 알레 테 수다네 22

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

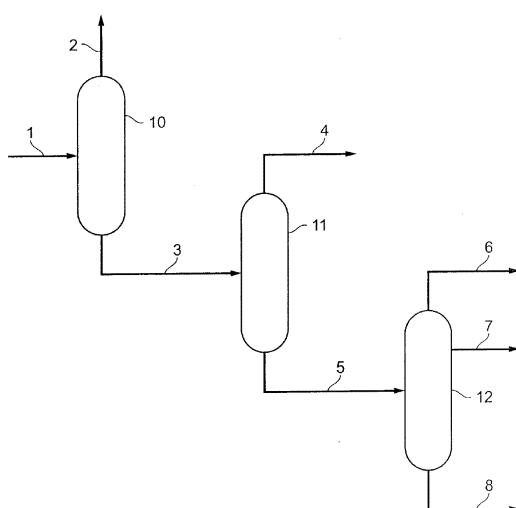
전체 청구항 수 : 총 9 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 탄화수소 것으로부터의 염소 화합물의 제거

(57) 요약

본 발명은, 개질, 방향족 생성, 탈수소화, 이성질화 또는 수소화 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부의 수소의 존재하의 접촉에 의해, 염화수소 및 유기염소 화합물 형태의 염소를 제거하여 정제 방법에 관한 것으로, 상기 배출물의 일부는 올레핀, 염화수소 및 유기염소 화합물을 포함하고, 제거 구역에서는 미네랄 담체에 증착되는 VIII 군으로부터의 적어도 하나의 금속을 함유하는 제 1 덩어리 및 염화수소 흡착제인 제 2 덩어리의 2 개의 덩어리의 사슬 구성을 포함한다.

대 표 도

(72) 발명자

드뷔스셰르 깽맹

프랑스 에프-92500 르이 말메종 르 쥬느비에브 꾸
뛰리에 (바 7) 30

르펠띠에 파비앙

프랑스 에프-92500 르이 말메종 르 소뻬 로드리게
스 61 비

명세서

청구범위

청구항 1

염화수소 및 유기 염소 화합물 형태의 염소의 제거에 의해 개질 구역으로부터의 배출물의 일부를 정제하는 방법으로서,

상기 배출물은 올레핀, 염화수소 및 유기 염소 화합물을 포함하고,

제 1 덩어리 및 제 2 덩어리의 늘어진 배열 (serial arrangement) 을 포함하는 제거 구역에서 수소의 존재하에 상기 배출물의 일부를 접촉하는 단계를 포함하고,

상기 제 1 덩어리는 미네랄 담체에 증착된 팔라듐을 포함하는 덩어리이고, 상기 제 2 덩어리는 염화수소 흡착제이고,

상기 제 1 덩어리의 미네랄 담체는 알루미나로 이루어진 볼 또는 원통형 압출물로 이루어져 있고,

상기 팔라듐은 상기 담체 상에 비드 또는 압출물의 반경의 80 % 를 초과하지 않도록 나타나고 100 ~ 700 마이크로 미터의 스킨의 두께로 존재하는 정제 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 개질 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부는 가스-액체 분리기를 통하여 순환하고, 상기 분리기에서는 수소 농축 가스 유동 (A) 및 액체 배출물 (B) 을 유발하고, 상기 액체 배출물은 안정화 구역으로 가게 되며, 상기 안정화 구역에서는 제 1 경량 컷 (C) 및 제 1 중량 컷 (D) 의 적어도 2 개의 컷을 유발하며, 상기 제 1 중량 컷은 분류 칼럼으로 가게 되어, 상기 분류 칼럼에서는 상기 분류 칼럼의 헤드에서 나와서 벤젠 수소화 구역으로 갈 수 있는 제 2 경량 컷 (E1) 및 제 2 중량 컷 (F) 의 적어도 2 개의 컷의 생성을 유발하며, 정제 구역은, 가스-액체 분리기, 안정화 칼럼 또는 분류 칼럼으로부터의 어떠한 유동에 배치되는 정제 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

상기 분류 칼럼에서는 상기 분류 칼럼의 헤드에서 나오는 제 2 경량 컷 (E1), 상기 분류 칼럼의 헤드와 공급부 사이에서 나오는 컷 (E2), 및 제 2 중량 컷 (F) 의 적어도 3 개의 컷의 생성을 유발하며, 상기 컷 (E1, E2) 각각은 벤젠 수소화 구역으로 갈 수 있는 정제 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 정제 구역은 수소 농축 가스 유동 (A), 액체 배출물 (B) 또는 컷 (E1 또는 E2) 중 적어도 하나에 배치되는 정제 방법.

청구항 5

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제거 구역은 수소 대 염소의 몰비가 5 보다 큰 수소의 존재하에서 25 ~ 350°C 의 온도 및 0.2 ~ 5 MPa 의 압력에서 작동되는 정제 방법.

청구항 6

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 제거 구역의 2 개의 덩어리는 동일한 반응기 또는 2 개의 상이한 반응기에 충전되는 정제 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 2 개의 덩어리는 동일한 반응기에서 충전되는 정제 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 제 2 덩어리는, 포화되면, 처리될 충전물을 염화수소 흡착제를 포함하는 제 3 반응기 쪽으로 전환시키면서 별도로 배출되는 정제 방법.

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

제 1 항 내지 제 4 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 염화수소 흡착제는 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속으로 촉진된 알루미나인 정제 방법.

발명의 설명**기술 분야**

[0001]

본 발명은 염화수소 및 유기염소 화합물 형태의 염소를 제거함으로써 정제하는 공정에 관한 것이다.

[0002]

본 발명은 개질 영역으로부터의 배출물 일부에서 염소를 제거함으로써 정제하는 공정의 경우에 대해서 설명할 것이다.

배경 기술

[0003]

촉매 개질의 일 목적은 옥탄가가 증가한 탄화수소를 수득하는 것이다. 분기형, 고리형 및 방향족 정도가 증가하는 것에 비례하여 탄화수소의 옥탄가가 높게 형성된다. 이러한 방식으로, 탄화수소에 대한 고리화 또는 방향족화 반응이 촉진된다.

[0004]

통상적으로, 상기 탄화수소의 고리화 반응 및 방향족화 반응은 염소화 바이메탈 이종 촉매 (chlorinated bimetallic heterogeneous catalysts) 의 존재하에서 실시된다. 이러한 염소화 촉매는 알루미나계이고 또 한 대부분의 경우에 백금 및 다른 금속, 예를 들어 주석, 레늄 또는 이리듐을 포함한다. 이러한 촉매에서의 염소의 존재는, 알루미나에 침가되어, 시간에 따라서 백금의 재분산시 시스템 및 입자에 대한 전체 산도를 보장하여, 촉매의 촉매 활성을 안정화시킬 수 있기 때문에 중요하다.

[0005]

하지만, 염소의 침가는 단점이 없는 해결책인 것은 아니다. 실제로, 시간이 경과함에 따라, 특히 염화수소 형태의 염소의 용출이 발견된다. 이러한 용출은 촉매에 염소를 공급하기 위해 일정한 필요에 의해 우선 나타나게 된다. 또한 이는 촉매 개질 작업으로부터 가스성 및 액체 배출물에 염화수소 및 다른 염소 화합물이 존재하도록 유도하고, 이는 설치물의 부식면에서의 문제점, 염소 기재의 증착물 또는 염의 형성과 관련된 문제점, 또는 하류측에 위치된 촉매, 예를 들어 벤젠 수소화 촉매의 가속화된 오염물과 관련된 문제점을 유발할 수 있다.

[0006]

촉매 개질은 수소를 발생시킨다. 석유 정제시, 수소는 특히 환경 보호를 개선할 목적으로 상당히 개량되고 있는 수소처리시 이를 사용하기 때문에 특히 값비싼 생성물이다.

[0007]

약 2 MPa 또는 그 이상의 압력에서 작동하는 종래의 촉매 개질로부터의 배출물로서, 가스성 배출물은 대부분 수소, 메탄, 에탄 등의 경량 탄화수소로 구성되고 일반적으로 미량의 염화수소 및 물을 가진다. 그리하여, 상기 배출물, 예를 들어 알루미나계 고형물로부터 미량의 염화수소를 전부 제거한 후, 재순환하여 정제 상황에서

정제된 수소를 사용할 수 있는 것은 중요하다.

[0008] 더욱이, 최근 재생 공정이 고안되었고 또한 현장에서 상당히 개량되었다. 이러한 공정은 0.3 근방 ~ 1.5 MPa 또는 그 이하의 압력에서 작동한다.

[0009] 재생 촉매 개질 작업으로 인한 배출물로서, 수소 이외에, 경량 탄화수소, 미량의 염화수소와 물, 미량의 불포화 탄화수소, 예를 들어 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔 등이 검출되었다. 염소의 존재하에서 흡착제와 접촉하는 상기 불포화 탄화수소는, 적어도 부분적으로 유기염소 화합물로 변환되고, 이 유기염소 화합물은 고분자량의 올리머 전구체이다. 이러한 '그린 오일 (green oil)'은 설치물에서 막힘을 유발할 수 있다. 그리하여, 흡착제의 수명을 상당히 저감시키는 것으로 나타났고: 어떠한 경우에, 4 ~ 5 배 저감시키는 것으로 나타났다.

[0010] 이러한 현상은 또한 촉매 개질로부터의 액체 배출물에서 염소를 제거하는데 사용되는 알루미나계 고형물과 연관되어 나타나며, 이는 존재하는 유기염소 화합물을 전체적으로 제거하지 못하며 또한 모노올레핀/디올레핀 및 염화수소의 존재시 유기염소 화합물의 형성을 유발할 수 있다.

[0011] 유럽특허출원 제 1053053 호에는 가스 또는 액체에 포함되는 할로겐 화합물을 제거, 저감 및/또는 억제하는 공정이 기재되어 있고, 상기 가스 또는 액체는, 알칼리 금속으로부터 선택된 적어도 하나의 원소를 포함하는 적어도 하나의 화합물의 알루미나에 중착시킴으로써 또한 이러한 중착 작업 후에 적어도 600°C의 온도에서 알루미나를 하소시킴으로써 얻어지는 조성물과 접촉하게 된다.

[0012] 유럽특허출원 제 0948995 호에는 기체 또는 액체에 포함되는 할로겐 화합물을 제거하는 공정이 기재되어 있고, 상기 가스 또는 액체는, 알루미나 및/또는 수화된 알루미나 및 VIII, IB 및/또는 IIB 군의 금속에 의해 형성되는 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속 원소를 포함하는 조성물과 접촉하게 된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0013] 본원의 목적은, 특히 가스 또는 액체에 포함되는 염소 화합물 및 염화수소를 효과적으로 제거하는 개선된 공정을 제공하는 것이다. 본 발명의 다른 목적은 재생 개질 공정의 하류측에서, 올리고머의 형성, 특히 '그린 오일'이라고 하는 염소화 올리고머의 형성을 실질적으로 저감시키거나 실제로 억제하는 조성물을 사용하는 공정을 제공하는 것이다.

[0014] 본 발명의 장점은, 염소 화합물을 억제함으로써, 특히 NH₄Cl의 해로운 형성 및 염소와 관련된 부식 문제를 방지할 수 있다는 것이다.

[0015] 본 발명의 다른 장점은, 염소 화합물을 억제함으로써, 하류측 유닛의 촉매, 특히 벤젠 수소화 유닛의 촉매를 보호할 수 있다는 것이다.

과제의 해결 수단

[0016] 본 발명은, 개질, 방향족 생성, 탈수소화, 이성질화 또는 수소화 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부의 수소의 존재하의 접촉에 의해, 염화수소 및 유기염소 화합물 형태의 염소를 제거하여 정제하는 방법에 관한 것으로, 상기 배출물의 일부는 올레핀, 염화수소 및 유기염소 화합물을 포함하고, 제거 구역에서는 미네랄 담체에 중착되는 VIII 군으로부터의 적어도 하나의 금속을 함유하는 제 1 덩어리 및 염화수소 흡착제인 제 2 덩어리의 2 개의 덩어리 (masses)의 사슬 구성을 포함한다.

[0017] 본원에서, 분류법 CAS에 따른 VIII 군은 새로운 IUPAC 분류법에 따른 8 ~ 10 칼럼의 금속에 대응한다 (화학 및 물리의 CRC 핸드북, 제 81 판 (2000 ~ 2001), 편찬처 CRC Press, 저작자 D R Lide).

[0018] 본 특허 출원에서, 올레핀이라는 용어는 모노올레핀 및/또는 디올레핀에 대응한다.

[0019] 본 발명은, 개질, 방향족 생성, 탈수소화, 이성질화 또는 수소화 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부의 수소의 존재하의 접촉에 의해, 염화수소 및 유기염소 화합물 형태의 염소를 제거하여 정제하는 방법에 관한 것으로, 상기 배출물의 일부는 올레핀, 염화수소 및 유기염소 화합물을 포함하고, 제거 구역에서는 미네랄 담체에 중착되는 VIII 군으로부터의 적어도 하나의 금속을 함유하는 제 1 덩어리 및 염화수소 흡착제인 제 2 덩어리의 2 개의 덩어리의 사슬 구성을 포함한다.

- [0020] 바람직한 변형예에 따라서, 상기 개질 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부는 가스-액체 분리기를 통하여 순환하고, 상기 분리기에서는 수소 농축 가스 유동 (A) 및 액체 배출물 (B) 을 유발하고, 상기 액체 배출물은 안정화 구역으로 가게 되며, 상기 안정화 구역에서는 제 1 경량 컷 (C) 및 제 1 중량 컷 (D) 의 적어도 2 개의 컷을 유발하며, 상기 제 1 중량 컷은 분류 칼럼으로 가게 되어, 상기 분류 칼럼에서는 상기 분류 칼럼의 헤드에서 나오는 제 2 경량 컷 (E1), 선택적으로 상기 분류 칼럼의 헤드와 공급부 사이에서 나오는 컷 (E2) 및 제 2 중량 컷 (F) 의 적어도 2 개의 컷의 생성을 유발하며, 상기 컷 (E1, E2) 각각은 벤젠 수소화 구역으로 갈 수 있다. 상기 정제 구역은, 가스-액체 분리기, 안정화 칼럼 또는 분류 칼럼으로부터의 어떠한 유동에 배치된다.
- [0021] 본원의 바람직한 변형예에 따라서, 상기 정제 구역은 수소 농축 가스 유동 (A), 액체 배출물 (B) 또는 컷 (E1 또는 E2) 중 적어도 하나에 배치된다.
- [0022] 변형예에 따라서, 접촉 작업시, 개질, 방향족 생성, 탈수소화, 이성질화 또는 수소화 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부의 제거 구역에 수소가 첨가된다.
- [0023] 접속 구역의 2 개의 덩어리는 일반적으로 동일한 반응기 또는 2 개의 상이한 반응기에 충전된다. 2 개의 덩어리가 동일한 반응기에 충전되는 경우에, 제 1 덩어리는 일반적으로 촉매성 덩어리이고, 제 2 덩어리는 일반적으로 염화수소 흡착제이다.
- [0024] 변형예에 따라서, 상기 2 개의 덩어리는 동일한 반응기에 배치되고, 제 1 덩어리는 일반적으로 접속 구역의 헤드에 배치된다. 그 후, 상기 제 1 덩어리는 상기 구역의 전체 체적의 일반적으로 10% ~ 60% 에 대응하는 체적을 점유한다.
- [0025] 변형예에 따라서, 상기 제 2 덩어리가 포화되면, 처리될 충전물을 염화수소 흡착제를 포함하는 제 3 반응기 쪽으로 전환시키면서 별도로 배출된다. 이렇게 함으로써, 작동의 연속성을 보장할 수 있다.
- [0026] 선택되는 VIII 군으로부터의 금속은 팔라듐 및/또는 백금인 것이 바람직하다. 상기 금속은 당업자에게 알려진 방법을 사용하여, 즉 용해성 팔라듐 및 백금 염의 수용액으로 함침시킴으로써 담체에 증착된다. 예를 들어, VIII 군으로부터의 금속이 팔라듐이면, 팔라듐 전구체의 수용액 또는 유기 용액으로 함침시키는 것을 포함하는 프로세서에 의해 상기 금속이 주입될 수 있다. 이 전구체는, 예를 들어 염화 팔라듐, 질산 팔라듐, 테트라아민 팔라듐 디하이드록사이드, 테트라아민 팔라듐 클로라이드 등의 미네랄 화합물, 또는 예를 들어 팔라듐 bis z-아릴 또는 팔라듐 bis-아세틸아세토네이트 등의 유기금속 화합물일 수 있다. 상기 팔라듐은 바람직하게는 스키 형태로, 즉 촉매 입자, 예를 들어 볼 또는 원통형 압출물의 표면에 증착되고, 상기 입자안으로의 침투로 볼 또는 원통의 반경의 예를 들어 80% 를 초과하지 않는 주변 층에 포함된다. 스키의 두께는 일반적으로 100 ~ 700 마이크로미터이다.
- [0027] 상이한 원소를 주입한 후에, 촉매는 일반적으로 약 120°C 에서 건조된 후 일반적으로 150 ~ 700°C 의 온도에서 하소된다.
- [0028] 팔라듐 또는 백금 함량은 일반적으로 0.1 중량% ~ 1 중량% 이고, 바람직하게는 0.2 중량% ~ 0.6 중량% 이다.
- [0029] 사용되는 미네랄 담체는 알루미나, 실리카, 실리카 알루미나, 실리카 마그네시아, 산화 티타늄, 제올라이트 유형의 알루미노실리케이트, 단독으로 사용되거나 서로 혼합되어 사용되는 이들의 고형물 전부로부터 선택될 수 있다. 바람직하게는 알루미나가 사용된다.
- [0030] 제 2 덩어리는 염화수소를 효과적으로 흡수하는 것으로 알려진 것으로부터 선택될 수 있다. 상기 덩어리는, 일반적으로 비표면적이 50 ~ 400 m²/g 인 알루미나에 증착되는 1 종 이상의 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 화합물에 의해 형성될 수 있다.
- [0031] 상기 덩어리는 또한, 특히 구리 및/또는 아연 기재의 혼합 산화물을 포함할 수 있다.
- [0032] 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속의 함량은, 조성물의 전체 중량에 대하여 일반적으로 0.5 중량% ~ 70 중량% 이고, 바람직하게는 2 중량% ~ 35 중량% 이다.
- [0033] 알칼리 금속 및 알칼리 토류 금속 원소의 증착은, 당업자에게 공지된 어떠한 방법에 의해, 예를 들어 용해성 알칼리 금속 또는 알칼리 토류 금속 염의 수용액으로 알루미나를 함침시킴으로써 유효할 수 있다. 이러한 함침 후에, 상기 덩어리는 적절한 방법으로 건조 및 하소되고, 상기 하소 온도는 일반적으로 300 ~ 900°C 이다.
- [0034] 제 2 덩어리는 최고 수준의 접근성 및 최고의 가능한 염화수소 흡수 용량을 가능하게 하는 어떠한 형태일 수 있다. 예를 들어, 어떠한 형상, 예를 들어 세갈래형일 수 있는 볼 또는 압출물을 사용할 수 있다. 볼 및

압출물의 평균 직경은 가능한 한 가장 작고, 예를 들어 1 ~ 5 mm 일 수 있으며, 반응기에서의 과도하게 큰 압력 강하를 유발하지 않도록 주의해야 한다.

- [0035] 처리되는 개질 구역으로부터의 배출물의 일부는, 염소로서 일반적으로 0.1 ~ 50 중량ppm 의 염소화 화합물을 포함한다. 일반적으로, 제거 구역은 수소의 존재하에서, 바람직하게는 5 보다 큰 수소 대 염소의 몰비, 매우 바람직하게는 $5 \sim 10^6$ 의 수소 대 염소의 몰비로, 25 ~ 350°C 의 온도, 바람직하게는 35 ~ 200°C 의 온도, 더욱 바람직하게는 130 ~ 180°C 의 온도 및 0.2 ~ 5 MPa 의 압력, 바람직하게는 0.5 ~ 4 MPa 의 압력, 바람직하게는 1 ~ 3 MPa 의 압력에서 작동된다.

[0036] 정제될 가스의 공간 속도는, 가스의 체적 TPN 에 의한 시간당 유량을 덩어리 체적으로 나눔 (GHSV) 으로써 표현되고, 일반적으로 $50 \sim 2000 \text{ h}^{-1}$, 바람직하게는 $100 \sim 1000 \text{ h}^{-1}$ 이다.

[0037] 정제될 액체의 공간 속도는, 액체의 체적에 의한 시간당 유량을 덩어리 체적으로 나눔 (LHSV) 으로써 표현되고, 일반적으로 $1 \sim 50 \text{ h}^{-1}$, 바람직하게는 $2 \sim 40 \text{ h}^{-1}$ 이다.

[0038] 초기에, 수소는 처리될 탄화수소 충전물에 존재할 수 있다. 특히, 100 몰ppm 으로부터의 용해된 형태의 액체 충전물에 존재할 수도 있다. 수소는 또한 접촉 작동시 개질, 방향족 생성, 탈수소화, 이성질화 또는 수소화 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부에 대하여 제거 구역에 험가될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0039] 도 1 은 개질 구역으로부터의 배출물을 처리하는 것을 도시한 도면.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0040] 개질 구역으로부터의 배출물의 적어도 일부는 라인 (1)에 의해 가스-액체 분리기 (10)를 통하여 순환하고, 상기 분리기에서는 라인 (2)에 의해 유동하는 수소 농축 가스 유동 (A) 및 라인 (3)에 의해 유동하는 액체 배출물 (B)을 유발하고, 상기 액체 배출물은 라인 (3)에 의해 안정화 구역 (11)으로 가게 되며, 상기 안정화 구역에서는 적어도 2개의 컷, 즉 라인 (4)에 의해 유동하는 제 1 경량 컷 (C) 및 라인 (5)을 통하여 유동하는 제 1 중량 컷 (D)을 유발하며, 상기 제 1 중량 컷은 라인 (5)을 통하여 분류 칼럼 (12)으로 가게 되어, 상기 분류 칼럼에서는 적어도 2개의 컷, 즉 상기 분류 칼럼의 헤드에서 나와서 라인 (6)에 의해 유동하는 제 2 경량 컷 (E1), 선택적으로 상기 분류 칼럼의 헤드와 공급부 사이에서 나와서 라인 (7)을 통하여 유동하는 컷 (E2), 및 라인 (8)을 통하여 유동하는 제 2 중량 컷 (F)의 생성을 유발하며, 상기 컷 (E1, E2) 각각은 벤젠 수소화 구역으로 갈 수 있다. 정제 구역은, 가스-액체 분리기 (10), 안정화 칼럼 (11) 또는 분류 칼럼 (12)으로부터의 어떠한 유동에 배치된다.

실시예 1 : 비교예

- [0042] 이 프로세서에서는 유럽특허출원 제 1053053 호에 기재된 형성 방법에 따라서 형성된 알루미나를 사용한다. 이 알루미나는 2 ~ 5 μm 로 측정되는 볼 형태이고 또한 비표면적이 $349 \text{ m}^2/\text{g}$ 이다. NaNO_3 용액의 건식 함침에 의해 나트륨이 우선 포함되어, 100°C 에서 건조하고 또한 820°C 에서 하소한 후에 6.7 중량% 나트륨을 생성하게 된다.

[0043] 원통형 반응기에 100 cm^3 의 덩어리 A 를 배치하고, 이 반응기에 개질 유닛의 기체-액체 분리기로부터 나오는 액체 배출물 (격렬성이 큰 개질물 (high-severity reformatte)) 을 공급한다. 상기 배출물을 설명시 B 라고 한다.

[0044] 격렬성이 큰 개질물의 특징은 이하와 같다:

[0045]	ASTM 증류물	시작점: 20°C
[0046]		최종점: 200°C
[0047]	모노올레핀의 함량 :	1.9 중량%
[0048]	디올레핀의 함량:	1000 중량ppm

[0049] H_2 의 함량: 0.15 몰%

[0050] 염소의 함량 (예를 들어 HCl): 6 중량ppm (1)

[0051] 염소의 함량 (예를 들어 유기염소): 2 중량ppm (2)

[0052] (1) 분석 방법: UOP 588

[0053] (2) 분석 방법: ASTM D 4929

[0054] 개질물은 20 h^{-1} 의 액체 공간 속도에 해당하는 2 l/h 의 유량으로 순환된다. 반응기는 140°C 의 온도 및 1 MPa의 압력에서 작동된다.

[0055] 상기 반응기는 1000 시간 동안 작동된다.

[0056] 200 시간 및 1000 시간의 종료시 올레핀 및 염소의 함량이 측정된다.

[0057] 그로 인해 얻어지는 결과는 이하의 표에 요약되어 있다:

농도	200 시간 후	1000 시간 후
염소, 예를 들어 HCl (중량ppm)	0	1
염소, 예를 들어 유기염소 (중량ppm)	2	7

[0058]

[0059] 200 시간 종료시 덩어리에 의해 HCl 만이 흡수됨을 알 수 있다. 반대로, 1000 시간 종료시, 유기염소의 실질적인 농도의 발현이 현저하고, HCl 그 자체는 전체적으로 더이상 흡수되지 않는다. 이는, 덩어리가 HCl에 의해 포화되어, HCl 이 흡수되지 않고 HCl 이 존재하는 올레핀과 반응하여 유기염소 화합물을 형성한다는 것에 의해 설명된다.

[0060] 실시예 2: 본 발명

[0061] 알루미나에 증착된 0.3 중량% 팔라듐을 포함하는 덩어리 B를 형성한다. 팔라듐은 $Pd(NO_3)_2$ 로부터의 건식 함침에 의해 증착된다. 이 알루미나는 평균 직경이 3 mm 로 측정되는 볼 형태이고 또한 비표면적이 $120\text{ m}^2/\text{g}$ 이다. 함침한 후에, 상기 덩어리는 120°C 에서 건조된 후 450°C 에서 하소된다. 그로 인해 볼상에 스키н 형태로 남아 있는 팔라듐의 증착물을 얻게 된다. 이러한 스키н의 두께는 300 미크론이다.

[0062] 유럽특허출원 제 1053053 호에 따른 형성 방법을 사용하여, $NaNO_3$ 를 함침하고 또한 실시예 1에 기재된 바에 상응하는 알루미나를 820°C 에서 하소한 후에 6.7% Na를 포함하는 제 2 덩어리 C를 형성한다.

[0063] 원통형 반응기에 100 cm^3 의 상기 덩어리들을 배치하고, 즉 헤드에 제 1 덩어리를 배치하고, 바닥에 제 2 덩어리를 배치하며, 상기 헤드와 바닥은 금속 그리드에 의해 분리된다.

[0064] 실시예 1과 동일한 액체 충전물 및 동일한 조건에서 작동을 실시한다. 상기 반응기는 1000 시간 동안 작동되고, 올레핀 및 염소의 함량은 200 시간, 800 시간 및 1000 시간 종료시에 측정된다.

그로 인해 얻어지는 결과는 이하의 표에 요약되어 있다:

농도	200 시간 후	800 시간 후	1000 시간 후
염소, 예를 들어 HCl (총량ppm)	0	1	8
염소, 예를 들어 유기염소 (총량ppm)	0	0	0

유기염소 전부가 변형됨을 관찰하였다. 하지만, 제 1 미량의 HCl 이 800 시간 종료시에 나타났고, 이는 HCl
집속 덩어리의 평화 상태에 도달했음을 나타낸다.

실시예 3: 본 발명

본 실시예는 분류 칼럼으로부터 나온 경량 컷 (경량 개질물이라고 하며 또한 대부분의 벤젠을 포함함) 이 벤젠 수소화 구역으로 가기 전에 처리하는 것과 관련되어 있다. 이러한 컷을 설명시 E1 이라고 한다.

상기 컷의 특징은 이하와 같다:

ASTM 중류물 시작점: 35°C

최종점: 75°C

모노올레핀의 함량 : 1.0 중량%

디올레핀의 함량: 1000 중량 ppm

염소의 함량 (예를 들어 HCl): 2 중량ppm (1)

신규에 2 쌤이 그려온 100 → 61 파기드 출판 당시가 있는 제 1 번 올라온 떼에서는

신시에 2 mol 100 ml HCl 가소 데일리 C 는 캐 2 번호 기수에 충전된다.

한국된 출결부와 1~6/b이 유통하여 학교의 조건에 따른 일련의 산구 2개의 배우자를 통해 한다.

8 E: 140°C

안료 : 2.5 MR-

H. 음량: 240 l TPN/h (주 약 1 목 H / 총 전문의 목)

상기 2 개의 반응기는 1000 시간 동안 작동되며, 500 시간 및 1000 시간의 종료시 올레핀 및 염소의 함량을 측정한다.

그로 이해 여어지는 결과는 이하의 표에 요약되어 있다.

농도	500 시간 후	1000 시간 후
올레핀 (중량%)	0.1	0.1
염소, 예를 들어 HCl (중량ppm)	0	0
염소, 예를 들어 유기염소 (중량ppm)	0	0

[0086] 염소 화합물 전체가 전체적으로 제거되었음을 알 수 있다.

[0087] 실시예 4: 본 발명

[0088] 이번에는, 개질 유닛의 분리기로부터의 수소 농후 가스 배출물 (설명시 A라고 함) 을 처리하고, 그 조성은 이하의 표와 같다:

조성	몰%
H ₂	92
C ₁	1
C ₂	1.2
C ₃₊	1.3
C ₄₊	4.5
올레핀	0.1

[0089]

[0090] 염소 화합물의 분석은 이하의 표와 같다:

HCl	3 체적 ppm
유기염소	0

[0091]

[0092] 실시예 4는 덩어리 B 및 덩어리 C의 조합과 덩어리 A의 거동을 비교한 것이다.

[0093] 일방의 경우에는 실시예 1에서와 같이 충전된 반응기를 사용한 반면, 타방의 경우에는 실시예 2의 구성을 사용한 것이다.

[0094] 이하의 조건에서 작동이 실시된다:

[0095] 압력: 1.5 MPa

[0096] 온도: 40°C

[0097] 가스 유량: 80 ℓ / h (GHSV = 800 h⁻¹)

[0098] 200 시간 및 1000 시간 후에 얻어지는 결과는 이하의 표에 요약되어 있다:

	200 시간 후		1000 시간 후	
농도	구성		구성	
덩어리	A	B+C	A	B+C
올레핀(체적 ppm)	500	<10	500	<10
염소, 예를 들어 HCl (체적 ppm)	0	0	0.5	0.3
염소, 예를 들어 유기염소 (체적 ppm)	0	0	2.5	0

[0099]

[0100] 실시예 1의 덩어리 A는, 1000 시간 종료시, HCl 을 흡수에 의해서가 아니라 존재하는 올레핀에 첨가함으로써

제거하도록 한다. 반대로, 덩어리 B 및 덩어리 C 를 가진 실시예 2 의 구성은 HCl 을 실질적으로 전체적으로 제거하여, 존재하는 올레핀의 실질적으로 완전한 수소화에 의해 유기 염소의 형성을 방지한다.

도면

도면1

