



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2022년12월02일
(11) 등록번호 10-2472274
(24) 등록일자 2022년11월25일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

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

(52) CPC특허분류

C10G 69/02 (2013.01)
C10G 45/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2020-7004596

(22) 출원일자(국제) 2018년07월13일

심사청구일자 2020년07월30일

(85) 번역문제출일자 2020년02월17일

(65) 공개번호 10-2020-0030105

(43) 공개일자 2020년03월19일

(86) 국제출원번호 PCT/US2018/042015

(87) 국제공개번호 WO 2019/018223

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

샤이크 카리무딘

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

당 렌후이

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

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 조민환

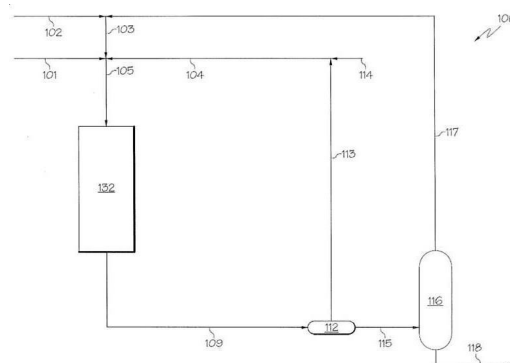
(54) 발명의 명칭 중질유 개질에 이은 증류에 의한 중질유 처리 시스템 및 방법

(57) 요약

일 실시 예에 따르면, 개질유를 형성하기 위해 중질유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하는 단계를 포함하는 방법에 의해 중질유를 처리할 수 있으며, 상기 개질하는 단계는 상기 중질유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하기 위해 상기 중질유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈

(뒷면에 계속)

대표도



질소 촉매 및 수소화 분해 촉매와 접촉시키는 단계를 포함한다. 상기 방법은 상기 개질유를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 더 포함할 수 있고; 이때 상기 개질유의 최종 비등점은 540℃ 이하이다.

(52) CPC특허분류

C10G 47/20 (2013.01)
C10G 53/02 (2013.01)
C10G 57/00 (2022.08)
C10G 65/10 (2013.01)
C10G 65/12 (2013.01)
C10G 67/02 (2013.01)
C10G 69/04 (2013.01)
C10G 69/06 (2013.01)
C10G 2300/202 (2013.01)

(72) 발명자

타미미 마진

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

아바 이브라힘

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

부란 압텐누르

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

명세서

청구범위

청구항 1

원유 처리 방법으로서,

개질유를 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하는 단계로서, 상기 개질하는 단계는

25도 내지 50도의 미국 석유 학회(API, American Petroleum Institute) 비중을 갖는 원유 및 수소로 이루어진 전처리 촉매 투입물 분류를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하고;

상기 원유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하기 위해 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 개질하는 단계; 및

상기 개질유를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 포함하며;

상기 개질유의 최종 비등점은 540℃ 이하이고,

상기 수소화 분해 촉매는 중립 다공질 비석(mesoporous zeolite) 및 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 중립 다공질 비석은 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 처리 방법.

청구항 2

원유 처리 방법으로서,

개질유를 형성하기 위해 상기 원유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하는 단계로서, 상기 개질하는 단계는

25도 내지 50도의 미국 석유 학회(API, American Petroleum Institute) 비중을 갖는 원유 및 수소로 이루어진 전처리 촉매 투입물 분류를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 수소화 처리 촉매 시스템으로 직접 전달하고;

상기 원유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하기 위해 상기 원유를 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매, 상기 수소화 탈질소 촉매 및 상기 수소화 분해 촉매와 접촉시키는 것을 포함하는, 상기 개질하는 단계; 및

상기 개질유의 적어도 일부를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 포함하며;

상기 분리 장치로 전달된 상기 개질유의 적어도 일부는 상기 개질유의 최종 성분들(heaviest components)을 포함하고,

상기 수소화 분해 촉매는 중립 다공질 비석(mesoporous zeolite) 및 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 중립 다공질 비석은 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 처리 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 운송 연료들은 휘발유, 등유 또는 경유로부터 선택되는, 원유 처리 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분리 장치는 증류탑을 포함하는, 원유 처리 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 분리 장치는 일련의 분리 유닛을 포함하는, 원유 처리 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매 및 상기 수소화 탈질소 촉매는 복수의 반응기에 일렬로 위치되는, 원유 처리 방법.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 수소화 분해 촉매는 상기 복수의 반응기 하류의 반응기에 위치되는, 원유 처리 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 복수의 반응기 하류의 상기 반응기는 충전층 반응기인, 원유 처리 방법.

청구항 9

제7항에 있어서, 상기 복수의 반응기 하류의 상기 반응기는 유동층 반응기인, 원유 처리 방법.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 수소화 탈질소 촉매는 알루미늄 지지체에 하나 이상의 금속을 포함하는, 원유 처리 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 상기 알루미늄 지지체는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는, 원유 처리 방법.

청구항 14

삭제

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 전이 촉매는 수소화 탈금속(HDM) 반응 유출물 분류에서 일정량의 금속 성분 및 일정량의 황 성분을 제거하도록 동작될 수 있는, 원유 처리 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 원유의 최종 비등점이 540℃를 초과하는, 원유 처리 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 상기 원유로부터 금속의 적어도 일부를 수소화 탈금속 반응 구역에서 제거하여 수소화 탈금속 반응 유출물을 형성하고,

상기 수소화 탈금속 반응 유출물로부터 금속의 적어도 일부 및 질소의 적어도 일부를 전이 반응 구역에서 제거하여 전이 반응 유출물을 형성하고, 이때, 상기 전이 반응 구역은 상기 수소화 탈금속 반응 구역의 하류에 위치되고,

상기 전이 반응 유출물로부터 질소의 적어도 일부를 수소화 탈질소 반응 구역에서 제거하여 수소화 탈질소 반응 유출물을 형성하고, 이때, 상기 수소화 탈질소 반응 구역은 상기 전이 반응 구역의 하류에 위치되고,

상기 수소화 탈질소 반응 유출물에서 방향족 성분을 수소화 분해 반응 구역에서 제거하여 개질된 연료를 형성하고, 이때, 상기 수소화 분해 반응 구역은 상기 수소화 탈질소 반응 구역의 하류에 위치되는, 원유 처리 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 관련 출원 상호 참조

[0002] 본 출원은 2017년 7월 17일에 출원된 미국 가 특허 출원 제62/533,416호에 대한 우선권을 주장하며, 이의 전체 내용이 참고로 통합된다.

[0003] 기술분야

[0004] 본 개시는 석유계 원료의 처리를 위한 공정들 및 장치들에 관한 것이다. 보다 구체적으로, 본 개시의 실시 예들은 원유를 포함한 중질유를 처리하여 화학 생성물들 및 중간체들을 형성하는 것에 관한 것이다.

배경 기술

[0005] 원유와 같은 석유 화학 원료들은 에틸렌, 프로필렌, 부텐, 부타디엔 및 벤젠, 톨루엔 및 자일렌과 같은 방향족 화합물들과 같은 화학 반응 중간체들로 전환될 수 있으며, 이것들은 석유 화학 산업의 상당 부분을 위한 기본 중간체들이다. 그것들은 주로 나프타, 등유, 또는 심지어 가스유와 같은 석유 가스 및 증류의 열 분해(때로 "증기 열분해" 또는 "증기 분해"로 지칭됨)를 통해 얻어진다. 또한, 석유 화학 공급물들은 휘발유, 경유 등과 같은 운송 연료로 전환될 수 있다. 그러나, 이러한 기본 중간체 화합물 및 연료에 대한 요구가 증가함에 따라, 전통적인 정제 작업들을 넘어 다른 생산 방법들이 고려되어야 한다.

발명의 내용

[0006] 원유와 같은 중질유 원료로부터 운송 연료를 생산하는 공정들이 요구된다. 하나 이상의 실시 예에서, 촉매 처리 공정들(여기서 때로 전처리, 수소화 처리 또는 수소화 처리로 지칭됨) 및 그러한 공정들에 사용할 촉매들 개시된다. 하나 이상의 실시 예에서, 촉매는 촉매 기능을 향상시켰고, 특히 방향족 분해 기능을 향상시켰으며, 그러한 촉매 처리 공정들을 통해, 중질유가 개질되고 후속 분리에 의해 적어도 운송 연료들로 전환될 수 있다. 증류와 같은 분리는 개질유의 최종 비등점을 감소시키는 임의의 중간 단계들 없이 수행될 수 있다.

[0007] 본원에 설명되는 촉매 처리 공정들(예를 들어, 개질)은 후속하여 여기에 개시되는 다수의 상이한 공정에 의해 원하는 석유 화학 제품들로 정제될 수 있는 원유 공급 원료에서 적어도 방향족 함량, 금속 함량 및 질소 함량을 감소시키는 것과 관련하여 향상된 촉매 기능을 가질 수 있다. 하나 이상의 실시 예에 따르면 중질유는 일련로 배열되는 4개의 촉매에 의해 처리될 수 있으며, 이때 제1 촉매(즉, 수소화 탈금속 촉매)의 주요 기능은 중질유에서 금속들을 제거하는 것이고, 제2 촉매(즉, 전이 촉매)의 주요 기능은 중질유에서 금속들, 황 및 질소를 제거하고 제1 촉매와 제3 촉매 간에 전이 영역을 제공하는 것이고, 제3 촉매(즉, 수소화 탈질소 촉매)의 주요 기능은 중질유에서 질소, 황 또는 양자를 더 제거하고 방향족들을 포화시키는 것이며, 제4 촉매(즉, 수소화 분해 촉매)의 주요 기능은 중질유에서 방향족 성분을 감소시키는 것이다. 전체 전처리 공정은 중질유 공급 원료에 대한 파라핀 농도 증가, 다핵 방향족 탄화수소 농도 감소 및 전처리유의 최종 비등점 감소 중 하나 이상을 야기할 수 있다.

[0008] 수소화 처리 다음, 개질된 중질유는 증류에 의해 적어도 하나 이상의 운송 연료로 추가 처리될 수 있다. 예를 들어, 개질된 중질유는 처리를 위해 분리 유닛으로 바로 전달될 수 있다. 추가 실시 예들에서, 몇몇 중간 단계가 존재할 수 있으나, 개질된 중질유의 중질 대부분은 분리 장치로 전달되는 분류에 유지될 수 있다.

[0009] 일 실시 예에 따르면, 중질유가 상기 중질유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하여 개질유를 형성하는 단계로서, 상기 중질유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 중질유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하는 단계를 포함하는, 상기 개질유를 형성하는 단계를 포함할 수 있는 방법에 의해 처리될 수 있다. 상기 방법은 상기 개질유를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 더 포함할 수 있고; 이때 상기 개질유의 최종 비등점은 540℃ 이하이다.

[0010] 다른 실시 예에 따르면, 중질유가 상기 중질유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하여 개질유를 형성하는 단계로서, 상기 중질유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 중질유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하는 단계를 포함하는, 상기 개질유를 형성하는 단계를 포함할 수 있는 방법에 의해 처리될 수 있다. 상기 방법은 상기 개질유를 하나

이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 더 포함할 수 있고; 적어도 상기 개질유의 최종 성분들이 상기 분리 장치로 전달된다.

[0011]

본 개시에 설명된 기술의 추가 특징들 및 이점들은 하기의 구체적인 내용에 제시될 것이고, 이는 부분적으로는 구체적인 내용으로부터 해당 기술분야의 통상의 기술자들에게 쉽게 명백해지거나 하기의 구체적인 내용, 청구범위뿐만 아니라 첨부된 도면들을 비롯하여 본 개시에 설명된 기술을 실시함으로써 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012]

본 개시 내용의 구체적인 실시 예들에 대한 이하의 구체적인 내용은 다음의 도면들과 함께 읽힐 때 가장 잘 이해될 수 있으며, 이때 같은 구조는 같은 참조 부호들로 표시되고 여기서:

도 1은 본 개시에 설명된 하나 이상의 실시 예에 따른, 화학적 전처리 시스템의 일반화된 도해를 도시한다;

도 2는 본 개시에 설명된 하나 이상의 실시 예에 따른, 수소화 탈금속(HDM, hydrodemetalization) 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소(HDN, hydrodenitrogenation) 촉매 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 화학적 전처리 시스템의 일반화된 도해를 도시한다;

도 3은 본 개시에 설명된 하나 이상의 실시 예에 따른, 수소화 탈금속(HDM) 촉매, 전이 촉매 및 수소화 탈질소(HDN) 촉매를 포함하는 화학적 전처리 시스템 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 하류 충전층 전처리 반응기의 일반화된 도해를 도시한다;

도 4는 본 개시에 설명된 하나 이상의 실시 예에 따른, 수소화 탈금속(HDM) 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소(HDN) 촉매를 포함하는 화학적 전처리 시스템 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 하류 유동층 전처리 반응기의 일반화된 도해를 도시한다; 그리고

도 5는 본 개시에 설명된 하나 이상의 실시 예에 따른, 개질된 중질유가 증류탑으로 바로 도입되는 화학적 전처리 시스템에 후속하여 이용되는 화학적 처리 시스템의 일반화된 도해를 도시한다.

단순화된 개략도들 및 도 1 내지 도 5에 대한 설명을 위해, 특정 화학적 처리 작업들의 기술분야의 통상의 기술자들에게 채용되고 주지될 수 있는 다수의 밸브, 온도 센서, 전자 제어기 등은 포함되지 않는다. 또한, 종래 화학적 처리 작업들에 보통 포함되는 동반 구성요소들, 예를 들어, 정제기들, 이퀄라이저, 예를 들어, 공기 공급 장치들, 촉매 호퍼들 및 연도 가스 취급기는 도시되지 않는다. 이러한 구성요소들이 개시된 본 실시 예들의 사상과 범위 내인 점을 알게 될 것이다. 그러나, 본 개시에 설명되는 것들과 같은 가동 구성요소들은 본 개시에 설명되는 실시 예들에 추가될 수 있다.

또한 도면들의 화살표들은 공정 분류들을 나타낸다는 것을 유의해야 한다. 그러나, 화살표들은 두 개 이상의 시스템 구성요소 사이에서 공정 증기를 전달하는 역할을 할 수 있는 전이선들을 등가적으로 나타낼 수도 있다. 또한, 시스템 구성요소들을 연결하는 화살표들은 각 소정의 시스템 구성요소에서의 유입구들 또는 유출구들을 정의한다. 화살표 방향은 일반적으로 화살표로 나타낸 물리적 전이선 내에 포함되는 분류의 물질들의 주 이동 방향과 상응한다. 또한, 두 개 이상의 시스템 구성요소를 연결하지 않는 화살표들은 도시된 시스템을 빠져나갈 수 있는 생성물 분류 또는 도시된 시스템으로 들어갈 수 있는 시스템 유입 분류를 나타낸다. 생성물 분류들은 동반되는 화학적 처리 시스템들에서 추가 처리될 수 있거나 최종 생성물들로서 상용될 수 있다. 시스템 유입 분류들은 동반 화학적 처리 시스템들로부터 전달되는 분류들일 수 있거나 처리되지 않은 공급 원료 분류들일 수 있다. 또한, 파선 또는 점선은 임의적인 단계 또는 분류를 나타낼 수 있다. 예를 들어, 시스템에서의 재순환 분류들이 임의적일 수 있다. 그러나, 모든 실선이 필수 전이선들 또는 화학적 분류들을 나타내는 것은 아닐 수 있음을 이해해야 한다.

이제 다양한 실시 예가 보다 상세히 언급될 것이며, 그 일부 실시 예가 첨부 도면들에 도시되어 있다. 가능할 때, 동일한 또는 유사한 부분들을 나타내기 위해 도면 전체에서 동일한 참조 부호들이 사용될 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013]

개괄적으로, 본 개시에는 원유와 같은 중질유를 처리하기 위한 시스템들 및 방법들의 다양한 실시 예가 설명된다. 하나 이상의 실시 예에 따르면, 중질유 처리는 개질 공정에 이어 운송 연료들로의 하류 분리를 포함할 수 있다. 개괄적으로, 개질 공정은 중질유에서 질소, 황 및 하나 이상의 금속의 적어도 일부 중 하나 이상을 제거할 수 있고, 추가로 중질유에서 방향족 모이티티들을 분해할 수 있다. 하나 이상의 실시 예에 따르면, 중질유는 수소화 탈금속 촉매(본 개시에서 때로 "HDM 촉매"로 약칭됨), 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매(본 개시에서 때로

"HDN 촉매"로 약칭됨) 및 수소화 분해 촉매로 처리될 수 있다. HDM 촉매, 전이 촉매, HDN 촉매 및 수소화 분해 촉매는 다수의 층을 갖는 충전층 반응기와 같은 단일 반응기에 포함되거나, 일렬로 배열된 두 개 이상의 반응기에 포함되어, 일렬로 위치될 수 있다.

[0014] 전처리 공정의 실시 예들, 뿐만 아니라 전처리 공정 이후 공정들이 여기에 설명된다. 전처리 이후 이용되는 시스템들은 "화학적 처리 시스템" 또는 대안적으로 "전처리 후 공정" 또는 "하류 처리"로 지칭될 수 있다. 개시된 화학적 처리 시스템들 중 임의의 시스템이 여기에 설명된 전처리 공정들 중 임의의 공정과 함께 실시될 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 도 1 내지 도 4는 전처리 처리의 실시 예들을 도시하고, 도 5는 분리에 의한 화학적 처리 시스템들(즉, 전처리 후 처리)의 실시 예들을 도시한다. 도 1 내지 도 4에 도시되거나 도 1 내지 도 4에 대하여 설명된 것들과 같은 전처리 시스템들의 실시 예들 중 임의의 실시 예가 도 5의 도면의 구성들 또는 도 5에 대하여 설명된 임의의 다른 처리 구성과 같이 여기에 설명된 하류 처리 구성들 중 임의의 구성과 이용될 수 있음이 이해되어야 한다.

[0015] 본 개시에서 사용될 때, "반응기(reactor)"는 임의적으로 하나 이상의 촉매의 존재 하에 하나 이상의 반응물 사이에서 하나 이상의 화학 반응이 발생할 수 있는 용기, 컨테이너 또는 기타 같은 종류의 것을 지칭한다. 예를 들어, 반응기에는 배치 반응기, 연속 교반식-탱크 반응기(CSTR) 또는 플러그 흐름 반응기로서 동작하도록 구성된 탱크 또는 튜브형 반응기가 포함될 수 있다. 예시적인 반응기에는 고정층 반응기들 및 유동층 반응기들과 같은 충전층 반응기들이 포함된다. 하나 이상의 "반응 구역"이 반응기에 배치될 수 있다. 본 개시에서 사용될 때, "반응 구역(reaction zone)"은 반응기에서 특정 반응이 일어나는 영역을 지칭한다. 예를 들어, 다수의 촉매층을 갖는 충전층 반응기는 다수의 반응 구역을 가질 수 있으며, 이때 각 반응 구역은 각 촉매층의 영역에 의해 한정된다.

[0016] 본 개시에서 사용될 때, "분리 유닛(separation unit)"은 공정 분류에서 서로 혼합되는 하나 이상의 화학물을 적어도 부분적으로 분리시키는 임의의 분리 장치를 지칭한다. 예를 들어, 분리 유닛은 상이한 화학 종들을 서로 선택적으로 분리하여, 하나 이상의 화학적 부분을 형성할 수 있다. 분리 유닛들의 예들은 증류탑, 플래쉬 드럼, 녹아웃 드럼, 녹아웃 포트, 원심 분리기, 여과 장치, 트랩, 스크리버, 팽창 장치, 멤브레인, 용매 추출 장치 및 기타 같은 종류의 것을 포함하나, 이에 제한되는 것은 아니다. 본 개시에 설명되는 분리 공정들은 다른 화학 성분 모두로부터 하나의 화학 성분 모두를 완전히 분리하지 못할 수 있음이 이해되어야 한다. 본 개시에 설명된 분리 공정들은 상이한 화학 성분들을 서로 "적어도 부분적으로" 분리한다는 점이 이해되어야 하고, 명시적으로 언급하지 않더라도, 분리는 부분 분리만을 포함할 수 있음이 이해되어야 한다. 본 개시에서 사용될 때, 하나 이상의 화학 성분은 공정 분류로부터 "분리되어" 새로운 공정 분류를 형성할 수 있다. 일반적으로, 공정 분류는 분리 유닛으로 들어가고 원하는 조성의 둘 이상의 공정 분류로 분할되거나 분리될 수 있다. 또한, 일부 분리 공정에서, "경질 부분" 및 "중질 부분"은 분리 유닛을 개별적으로 빠져나갈 수 있다. 일반적으로, 경질 부분 분류는 중질 부분 분류보다 비등점이 낮다. 또한, 하나의 분리 유닛만이 도면에 도시되거나 설명된 경우, 동일하거나 실질적으로 동일한 분리를 수행하기 위해 두 개 이상의 분리 유닛이 채용될 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 다수의 배출구를 갖는 증류탑이 설명되는 경우, 일렬로 배열된 몇몇 분리기가 공급물 분류를 동등하게 분리할 수 있고 그러한 실시 예는 본원에 설명된 실시 예의 범위 내에 있는 것으로 고려된다.

[0017] "반응 유출물(reaction effluent)"은 일반적으로 특정 반응 또는 분리 니루 분리 유닛, 반응기 또는 반응 구역을 빠져나가는 분류를 지칭하는 것으로 이해되어야 한다. 일반적으로, 반응 유출물은 분리 유닛, 반응기 또는 반응 구역으로 들어간 분류와는 상이한 조성을 갖는다. 유출물이 다른 시스템 유닛으로 전달될 때, 그 시스템 분류의 일부만이 전달될 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 후류(slip stream)는 유출물의 일부를 운반해 갈 수 있는데, 이는 유출물의 일부만이 하류 시스템 유닛으로 들어간다는 것을 의미한다.

[0018] 본 개시에서 사용될 때, "촉매"는 특정 화학 반응의 속도를 증가시키는 임의의 물질을 지칭한다. 본 개시에 설명되는 촉매들은 이에 제한되지는 않지만, 수소화 탈금속, 수소화 탈황, 수소화 탈질소, 수소화 탈방향족, 방향족 분해 또는 이들의 조합과 같은 다양한 반응을 촉진하는 데 이용될 수 있다. 본 개시에서 사용될 때, "분해(cracking)"는 일반적으로 탄소-탄소 결합들을 갖는 분자가 탄소-탄소 결합들 중 하나 이상이 끊어져 하나보다 많은 분자로 나누어지거나; 방향족과 같은 순환 모이어티를 포함하는 화합물이 순환 모이어티를 포함하지 않는 화합물로 전환되거나; 또는 탄소-탄소 이중 결합들을 갖는 분자가 탄소-탄소 단일 결합들로 환원되는 화학 반응을 지칭한다. 일부 촉매는 다수의 형태의 촉매 활성을 가질 수 있고, 하나의 특정 기능에 의해 촉매로 여겨진다고 해서 촉매가 다른 기능에 대해서도 촉매적으로 활성일 수는 없다.

[0019] 도 1 내지 도 5의 개략적인 흐름도들에서 두 개 이상의 선이 교차할 때 두 개 이상의 공정 분류가 "혼합" 또는

"조합"됨을 이해해야 한다. 혼합 또는 조합은 또한 두 분류를 같은 반응기, 분리 유닛 또는 다른 시스템 구성요소에 바로 도입함으로써 혼합하는 것을 포함할 수 있다.

[0020] 본 개시에 설명된 바와 같이 촉매들에 의해 수행되는 반응들은 공정 분류로부터 화학 성분, 이를테면 화학 성분의 일부만을 제거할 수 있음을 이해해야 한다. 예를 들어, 수소화 탈금속(HDM) 촉매는 공정 분류로부터 하나 이상의 금속의 일부를 제거하는 반응을 촉진시키기 위한 유효량으로 존재할 수 있다. 수소화 탈질소(HDN) 촉매는 공정 분류에 존재하는 질소의 일부를 제거하는 반응을 촉진시키기 위한 유효량으로 존재할 수 있다. 수소화 탈황(HDS) 촉매는 공정 분류에 존재하는 황의 일부를 제거하는 반응을 촉진시키기 위한 유효량으로 존재할 수 있다. 또한, 수소화 분해 촉매, 이를테면 수소화 탈방향족(HDA) 촉매는 그러한 방향족 모이어티들을 포화 및 분해하여 공정 분류에서 방향족 모이어티들의 양을 감소시키는 반응을 촉진시키기 위한 유효량으로 존재할 수 있다. 본 개시의 전반에 걸쳐, 특정 촉매는 그것이 특정 기능을 갖는 것으로서 언급될 때 반드시 기능이 특정 화학 성분 또는 모이어티의 제거 또는 분해에 제한되는 것은 아님이 이해되어야 한다. 예를 들어, 본 개시에서 HDN 촉매로 식별되는 촉매는 HDA 기능, HDS 기능 또는 양 기능을 추가로 제공할 수 있다.

[0021] 또한, 분류들은 분류의 성분들로 명명될 수 있고, 분류로 명명되는 성분은 분류의 주요 성분(이를테면 분류의 함량의 50 중량 퍼센트(wt.%), 70 wt.%, 90 wt.%, 95 wt.% 또는 심지어 95 wt.% 내지 분류의 함량의 100 wt.%를 포함함)일 수 있음이 이해되어야 한다.

[0022] 본 개시 전체에 걸쳐 사용될 때, 공극 크기는 달리 명시되지 않는 한 평균 공극 크기와 관련되는 것으로 이해되어야 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.

[0023] 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 실시 예들이 도 2 내지 도 4에서 상세히 설명됨이 이해되어야 한다. 그러나, 도 1의 일반화 된 전처리 시스템(100)의 공급 원료, 생성물, 재순환 분류 등은 도 2 내지 도 4에 대하여 설명된 실시 예들에도 적용됨이 이해되어야 한다.

[0024] 도 1을 참조하여, 본 발명의 실시 예들에 따르면, 중질유 공급물 분류(101)는 수소 분류(104)와 혼합될 수 있다. 수소 분류(104)는 재순환된 공정 가스 성분 분류(113)로부터의 미사용 수소 가스, 수소 공급물 분류(114)로부터의 보충 수소 또는 양자를 포함하여, 중질유 공급물 분류(101)와 혼합되고 전처리 촉매 투입물 분류(105)를 형성할 수 있다. 하나 이상의 실시 예에서, 전처리 촉매 투입물 분류(105)는 350 섭씨 온도(°C) 내지 450°C의 공정 온도로 가열될 수 있다. 전처리 촉매 투입물 분류(105)는 수소화 처리 촉매 시스템(132)으로 들어가 그것을 통과할 수 있다. 여기에 설명될 때, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 HDM 반응 구역, 전이 반응 구역, HDN 반응 구역 및 수소화 분해 반응 구역을 비롯한, 일련의 반응 구역을 포함할 수 있다.

[0025] 설명된 시스템들 및 공정들은 촉매 수소화 처리 전처리 공정을 사용하여 원유, 진공 잔류물, 타르 샌드, 역청 및 진공 가스유를 비롯한, 매우 다양한 중질유 공급물에(중질유 공급물 분류(101)에서의) 적용 가능하다. 중질유 공급유가 원유일 경우, 그것은 25도 내지 50도의 미국 석유 학회(API, American Petroleum Institute) 비중을 가질 수 있다. 예를 들어, 이용되는 중질유 원료 Arab 중질 원유일 수 있다. Arab 중질 원유에 대해 통상적인 속성들이 표 1에 제시되어 있다.

표 1

Arab 중질 수출 공급 원료

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

[0026]

[0027]

계속해서 도 1을 참조하면, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 전처리 촉매 투입물 분류(105)와 수소화 처리 촉매 시스템(132)과의 상호 작용에 의해 형성될 수 있다. 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 분리 유닛(112)으로 들어갈 수 있고 재순환된 공정 가스 성분 분류(113) 및 중간 액체 생성물 분류(115)로 분리될 수 있다. 일 실시 예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 또한 수소 황화물 및 다른 공정 가스들을 제거하여 재순환된 공정 가스 성분 분류(113)에서 재순환될 수소의 순도를 증가시키기 위해 정제될 수도 있다. 공정에서 소비된 수소는 새로운 보충 수소 공급물 분류(114)로부터 새로운 수소의 첨가에 의해 보상될 수 있으며, 이는 증기 또는 나프타 개질기 또는 다른 공급원으로부터 유래될 수 있다. 재순환된 공정 가스 성분 분류(113) 및 보충 수소 공급물 분류(114)는 조합하여 수소 분류(104)를 형성할 수 있다. 일 실시 예에서, 중간 액체 생성물 분류(115)는 경질 탄화수소 부분 분류(117) 및 전처리 최종 액체 생성물 분류(118)를 분리하기 위해 분리 유닛(116)에서 분리될 수 있지만; 이러한 분리 단계는 임의적이라는 것이 이해되어야 한다. 추가 실시 예들에서, 분리 유닛(116)은 플래쉬 용기일 수 있다. 일 실시 예에서, 경질 탄화수소 부분 분류(117)는 재순환으로서 작용하고 새로운 경질 탄화수소 회석제 분류(102)와 혼합되어 경질 탄화수소 회석제 분류(103)를 생성한다. 새로운 경질 탄화수소 회석제 분류(102)는 수소화 처리 촉매 시스템(132)에서 하나 이상의 촉매의 불활성화를 추가로 감소시키도록 돕기 위하여 필요에 따라 보충 회석제를 제공하는 데 사용될 수 있다.

[0028]

하나 이상의 실시 예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109), 중간 액체 생성물 분류(115) 및 전처리 최종 액체 생성물 분류(118) 중 하나 이상은 중질유 공급물 분류(101)와 비교하여 방향족 함량이 감소될 수 있다. 또한, 실시 예들에서, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109), 중간 액체 생성물 분류(115) 및 전처리 최종 액체 생성물 분류(118) 중 하나 이상은 중질유 공급물 분류(101)와 비교하여 황, 금속, 아스팔텐, 콘래드슨 탄소, 질소 함량 또는 이들의 조합들이 감소될 수 있을 뿐만 아니라, API 비중 및 경유 및 진공 증류 수율이 증가될 수 있다.

[0029]

하나 이상의 실시 예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 중질유 공급물 분류(101)에 대하여 적어도 약 80 wt.%, 적어도 90 wt.% 또는 심지어 적어도 95 wt.%의 질소가 감소될 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 중질유 공급물 분류(101)에 대하여 적어도 약 85 wt.%, 적어도 90 wt.% 또는 심지어 적어도 99 wt.%의 황이 감소될 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 중질유 공급물 분류(101)에 대하여 적어도 약 70 wt.%, 적어도 약 80 wt.% 또는 심지어 적어도 85 wt.%의 방향족 함량이 감소될 수 있다. 다른 실시 예에 따르면, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 중질유 공급물 분류(101)에 대하여 적어도 약 80 wt.%, 적어도 90 wt.% 또는 심지어 적어도 99 wt.%의 금속이 감소될 수 있다.

[0030]

계속해서 도 1을 참조하면, 다양한 실시 예에서, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109), 중간 액체 생성물 분류

(115) 및 전처리 최종 액체 생성물 분류(118) 중 하나 이상은 본 개시에 후속하여 설명될 바와 같은 도 5의 분리 투입물 분류(410)로 사용하기에 적합할 수 있다. 본 개시에서 사용될 때, 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109), 중간 액체 생성물 분류(115) 및 전처리 최종 액체 생성물 분류(118) 중 하나 이상은 적어도 도 5의 시스템들에 의해 처리되는 하류일 수 있는 "개질유"로 지칭될 수 있다. 개질유는 일부 실시 예에서, 540℃ 미만의 최종 비등점을 가질 수 있으며, 이는 하류 분리에서의 추가 전환 효율을 증가시킬 수 있다. 추가 실시 예들에서, 적어도 90 wt.%, 적어도 95 wt.% 또는 심지어 적어도 99wt.%의 개질유가 540℃ 이하의 비등점을 가질 수 있다. 추가 실시 예들에서, 개질유는 520℃, 500℃, 480℃, 460℃, 440℃, 420℃, 400℃, 380℃, 360℃, 340℃, 320℃ 또는 심지어 300℃ 이하의 최종 비등점을 가질 수 있다. 개질유의 최종 비등점은 전처리 시스템(100)에서 후속하는 임의적 분리 단계들에 의해 경질 부분들만이 제거되기 때문에 전처리 반응 촉매 유출물 분류(109)의 최종 비등점과 동일하다는 것이 이해되어야 한다.

[0031] 이제 도 2를 참조하여, 하나 이상의 실시 예에 따르면, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 일렬로 배열된 다수의 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 그것들로 구성될 수 있고 이러한 반응 구역들의 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이러한 반응 구역들의 각각은 도 2의 전처리 반응기(130)로서 도시된 바와 같이, 일렬로 다수의 층을 갖는 충전층 반응기로서 단일 반응기에 포함될 수 있다. 그러한 실시 예들에서, 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 실시 예들에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110) 및 수소화 분해 반응 구역(120)은 각각 일렬로 배열된 복수의 충전층 반응기에 포함될 수 있다. 추가 실시 예들에서, 각 반응 구역은 별개의, 단일 충전층 반응기에 포함된다. 고려되는 실시 예들은 일렬로 배열된 충전된 촉매층들이 단일 반응기 또는 각각 하나 이상의 촉매층을 포함하는 다수의 반응기에 포함된 것을 포함한다는 것을 이해해야 한다. 비교적 많은 양의 촉매가 필요할 때, 그러한 촉매들을 별개의 반응기들에 수용하는 것이 바람직할 수 있음을 이해해야 한다.

[0032] 하나 이상의 실시 예에 따르면, 중질유를 포함하는 전처리 촉매 투입물 분류(105)는 HDM 반응 구역(106)에 도입되고 HDM 촉매가 접촉된다. HDM 촉매를 전처리 촉매 투입물 분류(105)와 접촉시키는 것은 전처리 촉매 투입물 분류(105)에 존재하는 금속들의 적어도 일부를 제거하는 반응, 이를테면 수소화 탈금속 반응을 촉진시킬 수 있다. HDM 촉매와의 접촉 이후, 전처리 촉매 투입물 분류(105)는 HDM 반응 유출물로 전환될 수 있다. HDM 반응 유출물은 전처리 촉매 투입물 분류(105)의 함량과 비교하여 감소된 금속 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, HDM 반응 유출물은 전처리 촉매 투입물 분류(105)로서 적어도 70 wt.% 미만, 적어도 80 wt.% 미만 또는 심지어 적어도 95 wt.% 미만의 금속을 가질 수 있다.

[0033] 하나 이상의 실시 예에 따르면, HDM 반응 구역(106)은 350℃ 내지 450℃, 이를테면 370℃ 내지 415℃의 가중된 평균 층 온도를 가질 수 있고 30 bar 내지 200 bar, 이를테면 90 bar 내지 110 bar의 압력을 가질 수 있다. HDM 반응 구역(106)은 HDM 촉매를 포함하고, HDM 촉매는 HDM 반응 구역(106) 전체를 채울 수 있다.

[0034] HDM 촉매는 주기율표의 국제 순정 및 응용 화학 연합(IUPAC, International Union of Pure and Applied Chemistry) 5, 6 또는 8-10족으로부터의 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 실시 예에서, HDM 촉매는 알루미나 지지체(때로 "Mo/Al₂O₃ 촉매"로 지칭됨) 상에 몰리브덴 금속 촉매를 포함할 수 있다. 본 개시의 전반에 걸쳐, 개시된 촉매들 중 임의의 촉매에 포함된 금속들은 황화물 또는 산화물 또는 심지어 다른 화합물로 존재할 수 있는 것이 이해되어야 한다.

[0035] 일 실시 예에서, HDM 촉매는 지지 물질 상에 금속 황화물을 포함할 수 있으며, 이때 금속은 주기율표의 IUPAC 5, 6, 및 8-10족 원소들 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된다. 지지 물질은 감마-알루미나 또는 실리카/알루미나 압출물, 구체, 실린더, 비드, 펠렛 및 이의 조합일 수 있다.

[0036] 일 실시 예에서, HDM 촉매는 표면적이 100 m²/g 내지 160 m²/g(이를테면, 예를 들어, 100 m²/g 내지 130 m²/g 또는 130 m²/g 내지 160 m²/g)인 감마-알루미나 지지체를 포함할 수 있다. HDM 촉매는 적어도 0.8 cm³/g(예를 들어, 적어도 0.9 cm³/g 또는 심지어 적어도 1.0 cm³/g)과 같은 비교적 큰 공극 용적을 갖는 것으로서 가장 잘 설명될 수 있다. HDM 촉매의 공극 크기는 대부분 거대 다공성(즉, 공극 크기가 50 nm를 초과)일 수 있다. 이는 HDM 촉매의 표면 및 임의적으로 도펀트 상에서의 금속 흡수를 위한 큰 용량을 제공할 수 있다. 일 실시 예에서,

도펀트는 붕소, 규소, 할로젠, 인 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있다.

- [0037] 하나 이상의 실시 예에서, HDM 촉매는 0.5 wt.% 내지 12 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(이를테면 2 wt.% 내지 10 wt.% 또는 3 wt.% 내지 7 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물) 및 88 wt.% 내지 99.5 wt.%의 알루미늄(이를테면 90 wt.% 내지 98 wt.% 또는 93 wt.% 내지 97 wt.%의 알루미늄)을 포함할 수 있다.
- [0038] 이론에 구속됨이 없이, 일부 실시 예에서는, HDM 반응 구역(106)에서의 반응 동안, 중질유에 존재하는 포르피린형 화합물들의 수소를 통한 수소화를 촉진하여 중간체를 생성하는 것으로 여겨진다. 이러한 일차 수소화 이후, 중간체의 포르피린 분자의 중심에 존재하는 니켈 또는 바나듐은 수소에 의해 환원된 다음, 황화수소(H_2S)에 의해 상응하는 황화물로 추가로 환원된다. 최종 금속 황화물은 촉매 상에 침착됨에 따라, 버진 원유에서 금속 황화물을 제거한다. 황은 또한 평행 경로를 통해 황-함유 유기 화합물들에서 제거된다. 이러한 평행 반응들의 속도들은 고려되는 황의 종류에 따를 수 있다. 전반적으로, 수소는 공정에서 H_2S 로 전환되는 황을 추출하는 데 사용된다. 나머지 황이 없는 탄화수소 부분들은 액체 탄화수소 분류에 남는다.
- [0039] HDM 반응 유출물은 HDM 반응 구역(106)으로부터 전이 반응 구역(108)으로 통과될 수 있으며, 이때 그것에는 전이 촉매가 접촉된다. 전이 촉매에 의한 HDM 반응 유출물과의 접촉은 HDM 반응 유출물 분류에 존재하는 금속들의 적어도 일부를 제거할 수 있는 반응뿐만 아니라 HDM 반응 유출물 분류에 존재하는 질소의 적어도 일부를 제거하는 반응을 촉진시킬 수 있다. 전이 촉매와의 접촉 이후, 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 50 wt.% 미만, 적어도 80 wt.% 미만 또는 심지어 적어도 90 wt.% 미만의 금속 함량을 가질 수 있다. 또한, 전이 반응 유출물은 HDM 반응 유출물로서 적어도 10 wt.% 미만, 적어도 15 wt.% 미만 또는 심지어 적어도 20 wt.% 미만의 질소를 가질 수 있다.
- [0040] 실시 예들에 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) 전체를 채울 수 있다.
- [0041] 일 실시 예에서, 전이 반응 구역(108)은 HDM 반응 유출물 분류에서 일정량의 금속 성분 및 일정량의 황 성분을 제거하도록 동작될 수 있다. 전이 촉매는 압출물들의 형태로 알루미늄 기반의 지지체를 포함할 수 있다.
- [0042] 일 실시 예에서, 전이 촉매는 IUPAC 6족으로부터의 하나의 금속 및 IUPAC 8-10족으로부터의 하나의 금속을 포함한다. IUPAC 6족 금속들의 예들은 몰리브덴 및 텅스텐을 포함한다. 예시적인 IUPAC 8-10족 금속들은 니켈 및 코발트를 포함한다. 예를 들어, 전이 촉매는 티타니아 지지체 상에 Mo 및 Ni를 포함할 수 있다(때로 "Mo-Ni/ Al_2O_3 촉매"로 약칭됨). 전이 촉매는 또한 붕소, 인, 할로젠, 규소 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 도펀트를 포함할 수 있다. 전이 촉매는 140 m^2/g 내지 200 m^2/g (이를테면 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 (이를테면 0.6 cm^3/g)의 중간 공극 용적을 가질 수 있다. 전이 촉매는 일반적으로 12 nm 내지 50 nm 범위의 공극 크기들을 갖는 중립 다공질 구조를 포함할 수 있다. 이러한 특성들은 HDM 및 HDS에서의 활성 균형을 제공한다.
- [0043] 하나 이상의 실시 예에서, 전이 촉매는 10 wt.% 내지 18 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(이를테면 11 wt.% 내지 17 wt.% 또는 12 wt.% 내지 16 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 1 wt.% 내지 7 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물(이를테면 2 wt.% 내지 6 wt.% 또는 3 wt.% 내지 5 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물) 및 75 wt.% 내지 89 wt.%의 알루미늄(이를테면 77 wt.% 내지 87 wt.% 또는 79 wt.% 내지 85 wt.%의 알루미늄)을 포함할 수 있다.
- [0044] 전이 반응 유출물은 전이 반응 구역(108)으로부터 HDN 반응 구역(110)으로 통과될 수 있으며, 이때 그것에는 HDN 촉매가 접촉된다. HDN 촉매에 의한 전이 반응 유출물과의 접촉은 전이 반응 유출물 분류에 존재하는 질소의 적어도 일부를 제거하는 반응, 이를테면 수소화 탈금속 반응을 촉진시킬 수 있다. HDN 촉매와의 접촉 이후, 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 비해 적어도 80 wt.%, 적어도 85 wt.% 또는 심지어 적어도 90 wt.%의 질소 함량이 감소될 수 있다. 다른 실시 예에서, HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물에 비해 적어도 80 wt.%, 적어도 90 wt.% 또는 심지어 적어도 95 wt.%의 황 함량이 감소될 수 있다. 다른 실시 예에서, HDN 반응 유출물은 전이 반응 유출물에 비해 적어도 25 wt.%, 적어도 30 wt.% 또는 심지어 적어도 40 wt.%의 방향족 함량이 감소될 수 있다.

- [0045] 실시 예들에 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) 전체를 채울 수 있다.
- [0046] 일 실시 예에서, HDN 촉매는 지지체 물질 상에 금속 산화물 또는 황화물을 포함하고, 여기서 금속은 주기율표의 IUPAC 5, 6 및 8-10족 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택된다. 지지 물질은 압출물, 구체, 실린더 및 펠렛 형태의 감마-알루미나, 중립 다공질 알루미나, 실리카 또는 양자를 포함할 수 있다.
- [0047] 일 실시 예에 따르면, HDN 촉매는 180 m²/g 내지 240 m²/g(이를테면 180 m²/g 내지 210 m²/g 또는 210 m²/g 내지 240 m²/g)의 표면적을 갖는 감마 알루미나 기반의 지지체를 포함한다. HDN 촉매에 대한 이러한 비교적 큰 표면적은 보다 작은 공극 용적(예를 들어, 1.0 cm³/g 미만, 0.95 cm³/g 미만 또는 심지어 0.9 cm³/g 미만)을 허용한다. 일 실시 예에서, HDN 촉매는 몰리브덴과 같은 IUPAC 6족으로부터의 적어도 하나의 금속 및 니켈과 같은 IUPAC 8-10족으로부터의 적어도 하나의 금속을 포함한다. HDN 촉매는 또한 붕소, 인, 규소, 할로겐 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 도판트를 포함할 수 있다. 일 구현 예에서, HDN 촉매는 탈황을 추가로 촉진하는 코발트를 포함할 수 있다. 일 실시 예에서, HDN 촉매는 HDM 촉매와 비교하여 활성기를 위한 더 높은 금속 로딩을 갖는다. 이러한 금속 로딩 증가는 촉매 활성 증가를 유도할 수 있다. 일 실시 예에서, HDN 촉매는 니켈 및 몰리브덴을 포함하고, 0.1 내지 0.3(이를테면 0.1 내지 0.2 또는 0.2 내지 0.3)의 니켈 대 몰리브덴 몰비(Ni/(Ni + Mo))를 갖는다. 코발트를 포함하는 실시 예에서, (Co+Ni)/Mo의 몰비는 0.25 내지 0.85(예를 들어, 0.25 내지 0.5 또는 0.5 내지 0.85)의 범위 내일 수 있다.
- [0048] 다른 실시 예에 따르면, HDN 촉매는 평균 공극 크기가 적어도 25 nm일 수 있는 중립 다공질 알루미나와 같은 중립 다공질 물질을 포함할 수 있다. 예를 들어, HDN 촉매는 평균 공극 크기가 적어도 30 nm 이상 또는 심지어 적어도 35 nm인 중립 다공질 알루미나를 포함할 수 있다. 2nm 미만과 같이 비교적 작은 평균 공극 크기를 갖는 HDN 촉매는 본 개시에서 종래 HDN 촉매로 지칭될 수 있고, 본원에 개시된 큰 공극 크기를 갖는 HDN 촉매와 비교하여 촉매 성능이 상대적으로 열악할 수 있다. 평균 공극 크기가 2 nm 내지 50 nm인 알루미나 지지체를 갖는 HDN 촉매들의 실시 예들은 본 개시에서 "중립 다공질 알루미나 지지 촉매"로 지칭될 수 있다. 하나 이상의 실시 예에서, HDM 촉매의 중립 다공질 알루미나 평균 공극 크기는 2 nm 내지 50 nm, 25 nm 내지 50 nm, 30 nm 내지 50 nm 또는 35 nm 내지 50 nm 범위 내일 수 있다. 실시 예들에 따르면, HDN 촉매는 비교적 큰 표면적, 비교적 큰 공극 부피 또는 양자를 갖는 알루미나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 중립 다공질 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, 이를테면 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 실시 예에서, 중립 다공질 알루미나는 적어도 약 1 mL/g, 적어도 약 1.1 mL/g, 적어도 약 1.2 mL/g 또는 심지어 적어도 약 1.2 mL/g, 이를테면 1 mL/g 내지 5 mL/g, 1.1 mL/g 내지 3 또는 1.2 mL/g 내지 2 mL/g의 공극 용적을 가짐으로써 비교적 큰 공극 용적을 가질 수 있다. 이론에 구속됨 없이, 중립 다공질 알루미나 지지 HDN 촉매는 보다 큰 분자가 촉매 내외로 전달되는 것을 용이하게 할 수 있는 추가적인 활성 부위들 및 보다 큰 공극 채널들을 제공할 수 있는 것으로 여겨진다. 추가적인 활성 부위들 및 보다 큰 공극 채널들은 보다 높은 촉매 활성, 보다 긴 촉매 수명 또는 양자를 조래할 수 있다. 일 실시 예에서, HDN 촉매는 붕소, 규소, 할로겐, 인 및 이들의 조합들로 이루어진 군으로부터 선택될 수 있는 도판트를 포함할 수 있다.
- [0049] 설명된 실시 예들에 따르면, HDN 촉매는 알루미나와 같은 지지 물질을 산 펩티드화된 알루미나와 같은 결합제와 혼합함으로써 생산될 수 있다. 물 또는 다른 용매가 지지 물질 및 결합제의 혼합물에 첨가되어 그 다음 원하는 형상으로 압출되는 압출 가능한 상을 형성한다. 압출물은 상승된 온도(이를테면 100℃ 초과, 이를테면 110℃)에서 건조된 다음 적합한 온도(이를테면 적어도 400℃ 또는 적어도 450℃, 이를테면 500℃의 온도)에서 하소될 수 있다. 하소된 압출물들은 Mo, Ni 또는 이들의 조합들을 포함하는 전구체 물질들과 같은 촉매 전구체 물질들을 포함하는 수용액으로 함침될 수 있다. 예를 들어, 수용액은 헵탄몰리브덴산 암모늄, 질산 니켈 및 인산을 포함하여 몰리브덴, 니켈 및 인을 포함하는 화합물들을 포함하는 HDN 촉매를 형성할 수 있다.
- [0050] 중립 다공질 알루미나 지지체가 이용되는 실시 예들에서, 중립 다공질 알루미나는 60℃ 내지 90℃에서 물에 베마이트 분말을 분산시킴으로써 함성될 수 있다. 그 다음, 0.3 내지 3.0의 HNO₃:Al³⁺ 비로 HNO₃와 같은 산이 수용액 중의 베마이트에 첨가될 수 있고, 용액이 60℃ 내지 90℃에서 수 시간, 이를테면 6시간 동안 교반되어 졸이 수득된다. 3 블록 공중합체와 같은 공중합체가 실온에서 졸에 첨가될 수 있으며, 이때 공중합체:Al의 몰비는

0.02 내지 0.05이고 수 시간 이룰테면 3시간 동안 숙성된다. 졸/공중합체 혼합물이 수 시간 동안 건조된 다음 하소된다.

[0051] 하나 이상의 실시 예에 따르면, HDN 촉매는 10 wt.% 내지 18 wt.%의 폴리브덴 산화물 또는 황화물(이를테면 13 wt.% 내지 17 wt.% 또는 14 wt.% 내지 16 wt.%의 폴리브덴 산화물 또는 황화물), 2 wt.% 내지 8 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물(이를테면 3 wt.% 내지 7 wt.% 또는 4 wt.% 내지 6 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물) 및 74 wt.% 내지 88 wt.%의 알루미늄(이를테면 76 wt.% 내지 84 wt.% 또는 78 wt.% 내지 82 wt.%의 알루미늄)를 포함할 수 있다.

[0052] HDM 촉매와 유사한 방식으로, 또한 임의의 이론에 구속되지 않도록 의도하면서, 수소화 탈질소 및 수소화 탈방향족이 관련된 반응 메커니즘들을 통해 동작할 수 있는 것으로 여겨진다. 양자는 어느 정도의 수소화를 수반한다. 수소화 탈질소의 경우, 유기 질소 화합물들은 일반적으로 헤테로 고리 구조들 형태이며, 헤테로 원자는 질소이다. 이러한 헤테로 고리 구조들은 질소의 헤테로 원자의 제거 이전에 포화될 수 있다. 유사하게, 수소화 탈방향족은 방향족 고리들의 포화를 수반한다. 각각의 촉매는 다른 것들보다 한 유형의 전달을 선택적으로 촉진시킬 수 있고 전달이 경쟁하기 때문에 이러한 반응들의 각각은 각 촉매의 양 또는 유형에 따라 상이한 정도로 발생할 수 있다.

[0053] 본원에 설명된 방법들 및 시스템들의 일부 실시 예는 평균 공극 크기가 적어도 25 nm인 다공질 알루미늄을 포함하는 HDN 촉매를 이용할 수 있음을 이해해야 한다. 그러나, 다른 실시 예들에서, 다공질 알루미늄의 평균 공극 크기는 약 25 nm 미만일 수 있고, 심지어 미세 다공질일 수도 있다(즉, 평균 공극 크기가 2 nm 미만).

[0054] 계속해서 도 2를 참조하면, HDN 반응 유출물은 HDN 반응 구역(110)으로부터 수소화 분해 반응 구역(120)으로 통과될 수 있으며, 이때 그것에는 수소화 분해 촉매가 접촉된다. 수소화 분해 촉매에 의한 HDN 반응 유출물과의 접촉은 HDN 반응 유출물에 존재하는 방향족 함량을 감소시키는 반응을 촉진시킬 수 있다. 수소화 분해 촉매와의 접촉 이후, HDN 반응 유출물은 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)로 전환된다. 전처리 촉매 반응 유출물 분류(109)는 HDN 반응 유출물과 비교하여 감소된 방향족 함량을 가질 수 있다. 예를 들어, 전처리 촉매 반응 유출물(109)은 HDN 반응 유출물로서 적어도 50 wt.% 미만, 적어도 60 wt.% 미만 또는 심지어 적어도 80 wt.% 미만의 방향족 함량을 가질 수 있다.

[0055] 수소화 분해 촉매는 주기율표의 IUPAC 5, 6, 8, 9 또는 10족으로부터의 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소화 분해 촉매는 주기율표의 IUPAC 5 또는 6족으로부터의 하나 이상의 금속 및 IUPAC 8, 9 또는 10족으로부터의 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 예를 들어, 수소화 분해 촉매는 IUPAC 6족으로부터의 폴리브덴 또는 텅스텐 및 IUPAC 8, 9, 또는 10족으로부터의 니켈 또는 코발트를 포함할 수 있다. HDM 촉매는 비석과 같은 지지 물질을 더 포함할 수 있고, 금속은 지지 물질 상에 배치될 수 있다. 일 실시 예에서, 수소화 분해 촉매는 중립 다공질인 비석 지지체(때로 "W-Ni/중립-비석 촉매"로 지칭됨) 상에 텅스텐 및 니켈 금속 촉매를 포함할 수 있다. 다른 실시 예에서, 수소화 분해 촉매는 중립 다공질인 비석 지지체(때로 "Mo-Ni/중립-비석 촉매"로 지칭됨) 상에 폴리브덴 및 니켈 금속 촉매를 포함할 수 있다.

[0056] 본 개시에 설명된 수소 처리 촉매 시스템들의 수소화 분해 촉매들의 실시 예들에 따르면, 지지 물질(즉, 중립 다공질 비석)은 평균 공극 크기가 2 nm 내지 50 nm인 중립 다공질인 것을 특징으로 할 수 있다. 비교로서, 종래 비석 기반 수소화 분해 촉매들은 미세 다공질인 비석들을 함유할 수 있는데, 이는 그것들의 평균 공극 크기가 2 nm 미만임을 의미한다. 이론에 구속됨 없이, 본원에 설명된 수소화 분해 촉매들의 비교적 큰 공극 크기들(즉, 중립 공극도)는 더 큰 분자들이 비석 내부로 확산될 수 있다고 여겨지며, 이는 촉매의 반응 활성 및 선택성을 향상시키는 것으로 여겨진다. 공극 크기의 증가로 인해, 방향족 함유 분자들은 촉매 내로 보다 쉽게 확산될 수 있고, 방향족 분해가 증가될 수 있다. 예를 들어, 일부 종래 실시 예에서, 수소 처리 촉매들에 의해 전환된 공급 원료는 진공 가스유; 예를 들어, 유체 촉매 분해 반응기로부터의 경질 순환유; 또는 예를 들어, 코킹 유닛으로부터의 코커 가스유일 수 있다. 이러한 유들의 분자 크기들은 본 방법들 및 시스템들의 공급 원료일 수 있는 원유 및 대기 잔류물과 같은 중질유의 분자 크기들에 비해 상대적으로 작다. 중질유는 일반적으로 종래의 비석 내부로 확산될 수 없고, 비석 내부에 위치한 활성 부위들 상에서 전환될 수 없다. 따라서, 보다 큰 공극 크기들을 갖는 비석들(즉, 중립 다공질 비석들)은 중질유의 보다 큰 분자들이 확산 한계를 극복하도록 허용할 수 있고, 중질유의 보다 큰 분자들의 반응 및 전환을 촉진시킬 수 있다.

[0057] 비석 지지 물질은 반드시 특정 유형의 비석으로 제한되지는 않는다. 그러나, Y, 베타, AWLZ-15, LZ-45, Y-82, Y-84, LZ-210, LZ-25, 실리카라이트 또는 모데나이트와 같은 비석들이 본원에 설명된 수소화 분해 촉매에 사용하기에 적합할 수 있는 것으로 고려된다. 예를 들어, W, Ni, Mo 또는 이들의 조합들과 같은 하나 이상의 촉매

금속으로 함침될 수 있는 적합한 중립 다공질 비석들은 적어도 미국 특허 번호 7,785,563; Zhang 등, Powder Technology 183(2008) 73-78; Liu 등, Microporous and Mesoporous Materials 181(2013) 116-122; 및 Garcia-Martinez 등, Catalysis Science & Technology, 2012(DOI : 10.1039/c2cy00309k)에 설명되어 있다.

[0058] 하나 이상의 실시 예에서, 수소화 분해 촉매는 18 wt.% 내지 28 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(예를 들어, 20 wt.% 내지 27 wt.% 또는 22 wt.% 내지 26 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 2 wt.% 내지 8 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물(예를 들어, 3 wt.% 내지 7 wt.% 또는 4 wt.% 내지 6 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물) 및 5 wt.% 내지 40 wt.%의 알루미늄(예를 들어, 10 wt.% 내지 35 wt.% 또는 10 wt.% 내지 30 wt.%의 알루미늄)을 포함할 수 있다. 다른 실시 예에서, 수소화 분해 촉매는 12 wt.% 내지 18 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물(예를 들어, 13 wt.% 내지 17 wt.% 또는 14 wt.% 내지 16 wt.%의 몰리브덴 산화물 또는 황화물), 2 wt.% 내지 8 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물(예를 들어, 3 wt.% 내지 7 wt.% 또는 4 wt.% 내지 6 wt.%의 니켈 산화물 또는 황화물) 및 5 wt.% 내지 40 wt.%의 알루미늄(예를 들어, 10 wt.% 내지 35 wt.% 또는 10 wt.% 내지 30 wt.%의 알루미늄)을 포함할 수 있다.

[0059] 설명된 수소화 분해 촉매들은 중립 다공질 비석을 선택하고 중립 다공질 비석을 하나 이상의 촉매 금속으로 함침시키거나 중립 다공질 비석을 다른 성분들과 함께 혼련시킴으로써 제조될 수 있다. 함침 방법의 경우, 중립 다공질 비석, 활성 알루미늄(예를 들어, 베마이트 알루미늄) 및 결합제(예를 들어, 산 펄티드화된 알루미늄)가 혼합될 수 있다. 적당량의 물이 압출기를 사용하여 압출될 수 있는 도우를 형성하도록 첨가될 수 있다. 압출물은 80℃ 내지 120℃에서 4시간 내지 10시간 동안 건조된 다음, 500℃ 내지 550℃에서 4시간 내지 6시간 동안 하소될 수 있다. 하소된 압출물은 Ni, W, Mo, Co 또는 이들의 조합들을 포함하는 화합물들로 제조된 수용액으로 함침될 수 있다. 두 개의 촉매 금속이 요구되는 경우 두 개 이상의 촉매 금속 전구체가 사용될 수 있다. 그러나, 일부 실시 예는 Ni, W, Mo 또는 Co 중 단지 하나를 포함할 수 있다. 예를 들어, 촉매 지지 물질은 W-Ni 수소화 분해 촉매가 바람직한 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. 압출물은 80℃ 내지 120℃에서 4시간 내지 10시간 동안 건조된 다음, 450℃ 내지 500℃에서 4시간 내지 6시간 동안 하소될 수 있다. 함께 혼련시키는 방법의 경우, 중립 다공질 비석은 알루미늄, 결합제 및 W 또는 Mo, Ni 또는 Co를 포함하는 화합물들(예를 들어, Mo-Ni가 요구되는 경우 MoO_3 또는 질산 니켈 육수화물)과 혼합될 수 있다.

[0060] 본원에 설명된 방법들 및 시스템들의 일부 실시 예는 중립 다공질 비석(즉, 평균 공극 크기가 2 nm 내지 50 nm)를 포함하는 수소화 분해 촉매를 이용할 수 있음을 이해해야 한다. 그러나, 다른 실시 예들에서, 비석의 평균 공극 크기는 2 nm 미만(즉, 미세 다공질)일 수 있다.

[0061] 설명된 하나 이상의 실시 예에 따르면, HDM 촉매 : 전이 촉매 : HDN 촉매 : 수소화 분해 촉매의 용적비는 5-20 : 5-30 : 30-70 : 5-30일 수 있다. 촉매들의 비는 처리된 공급 원료유에 적어도 부분적으로 따를 수 있다.

[0062] 이제 도 3을 참조하여, 하나 이상의 실시 예에 따르면, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 일렬로 배열된 다수의 충전층 반응 구역(예를 들어, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108) 및 HDN 반응 구역(110))을 포함할 수 있고 이러한 반응 구역들의 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이러한 구역들의 각각은 도 3에서 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 및 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)로서 도시된, 다수의 층을 일렬로 갖는 충전층 반응기로서 단일 반응기에 포함될 수 있다. 다른 실시 예들에서는, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108) 및 HDN 반응 구역(110)이 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)와 일렬로 배열된 복수의 충전층 반응기에 포함될 수 있다. 추가 실시 예들에서, 각 반응 구역은 별개의, 단일 충전층 반응기에 포함된다. 상류 충전층 수소 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. 그러한 실시 예들에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110) 및 수소화 분해 반응 구역(120)은 도 2의 시스템에 대하여 개시된 각각의 촉매들, 처리 조건들 등을 이용할 수 있다. 도 3의 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기의 구성은 이에 제한되지는 않지만 상이한 수소 함량, 온도 또는 압력과 같은 반응 조건들이 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기 및 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)의 동작에 대해 상이할 때 특히 유리할 수 있다. 그러한 실시 예들에서, 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기로부터 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)로 분류(131)가 전달된다.

[0063] 이제 도 4를 참조하여, 하나 이상의 실시 예에 따르면, 수소화 처리 촉매 시스템(132)은 일렬로 배열된 다수의 충전층 반응 구역(예를 들어, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108) 및 HDN 반응 구역(110))을 포함할 수 있고 이러한 반응 구역들의 각각은 촉매층을 포함할 수 있다. 이러한 구역들의 각각은 도 3에서 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 및 하류 유체층 수소화 분해 반응기(138)로서 도시된, 다수의 층을 일렬로 갖는 충전층 반응기로서 단일 반응기에 포함될 수 있다. 다른 실시 예들에서는, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108) 및 HDN 반응 구역(110)이 각각 하류 충전층 수소화 분해 반응기(136)와 일렬로 배열된 복수의 충전층 반응기에 포함될 수 있다. 추가 실시 예들에서, 각 반응 구역은 별개의, 단일 충전층 반응기에 포함된다. 상류 충전층 수소 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 유체층 수소화 분해 반응기(138)는 수소화 분해 반응 구역(120)을 포함할 수 있다. 그러한 실시 예들에서, HDM 반응 구역(106), 전이 반응 구역(108), HDN 반응 구역(110) 및 수소화 분해 반응 구역(120)은 도 2의 시스템에 대하여 개시된 각각의 촉매들, 처리 조건들 등을 이용할 수 있다. 도 4의 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기의 구성은 이에 제한되지는 않지만 상이한 수소 함량, 온도 또는 압력과 같은 반응 조건들이 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기 및 하류 유체층 수소화 분해 반응기(138)의 동작에 대해 상이할 때 특히 유리할 수 있다. 공정 유체(139)는 수소화 분해 반응 구역(120)의 수소화 분해 촉매를 유체화할 수 있다. 그러한 실시 예들에서, 상류 충전층 수소 처리 반응기(134) 또는 복수의 상류 충전층 반응기로부터 하류 유체층 수소화 분해 반응기(138)로 분류(131)가 전달된다. 도 4의 실시 예의 유체층은 도 2 및 도 2의 충전층 구성들과 비교하여 특정 수소화 분해 촉매들에 유리할 수 있다.

[0064] 이제 도 5를 참조하면, 하나 이상의 실시 예에서, 개질유(분리 투입물 분류(410)에 존재하는)가 개질유를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치(412)로 도입될 수 있다. 예를 들어, 분리 투입물 분류(410)는 휘발유(414), 등유(416) 또는 경유(418) 중 하나 이상으로 분리될 수 있다. 도 5에 도시된 바와 같은 일 실시 예에서, 단일 증류탑은 분리 투입물 분류(410)의 내용물을 분리시킨다. 추가 실시 예들에서, 다수의 분리 유닛은 분리 투입물 분류(410)의 셋 이상의 분류로의 분리를 위해 이용된다.

[0065] 추가 실시 예들에서, 여기서 설명된 운송 연료들에 추가하여 또는 그것들과 조합하여 다른 공정 생성물들이 고려된다. 예를 들어, 분리 투입물 분류(410)의 일정 부분은 추가 처리될 수 있거나 추가 처리를 위해 시스템에서 재순환될 수 있는 비운송 연료일 수 있다.

[0066] 예들

[0067] 중질 연료의 개질을 위한 방법들 및 시스템들의 다양한 실시 예는 다음 예들에 의해 더 분명하게 될 것이다. 본 예들은 사실상 예시적인 것이고, 본 개시의 기술 요지를 제한하는 것으로 이해되어서는 안 된다.

[0068] 예 1 - 중립 다공질 수소화 분해 촉매의 제조

[0069] 본 개시에서 전술된 중립 다공질 비석을 포함하는 수소화 분해 촉매를 합성하였다. 74.0 g의 시판용 NaY 비석(Zeolyst에서 CBV-100으로 시판됨)을 400 밀리리터(mL)의 3 몰(M) 수산화 나트륨(NaOH) 용액에 첨가하고 100℃에서 12시간 동안 교반하였다. 그 다음, 60.0 g의 브롬화 세틸 트리메틸암모늄(CTAB)를 제조된 혼합물에 첨가하고 3 M 염산 용액으로 산도를 10 pH로 제어하였다. 혼합물을 80℃에서 9시간 동안 숙성시킨 다음, 테플론 라이닝된 스테인레스 스틸 오토 클레이브로 옮기고 100℃에서 24시간 동안 결정화시켰다. 결정화 이후, 샘플을 탈이온수로 세척하고, 110℃에서 12시간 동안 건조시키며, 550℃에서 6시간 동안 하소시켰다. 제조된 샘플을 2.5 M 질산 암모늄(NH_4NO_3) 용액으로 90℃에서 2시간 동안 이온 교환시킨 다음, 500℃에서 1시간 동안 증기 처리(분당 1 밀리리터(mL/분)의 유량으로)하였다. 그 다음, 샘플을 다시 2.5 M NH_4NO_3 용액으로 이온 교환시켰다. 마지막으로, 샘플을 100℃에서 12시간 동안 건조시키고 550℃에서 4시간 동안 하소시켜 중립 다공질 비석 Y를 형성하였다. 모르타르에서, 34 그램(g)의 중립 다공질 비석 Y, 15 g의 삼산화 몰리브덴(MoO_3), 20 g의 질산 니켈(II) 옥수화물($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 및 30.9 g의 알루미늄(Sasol에서 PURALOX® HP 14/150으로 시판됨)를 균등하게 혼합하였다. 그 다음, 알루미늄(Sasol에서 CATAPAL®로 시판됨) 및 희질산(HNO_3)(점화 상실: 70 wt.%)으로 제조된 98.6 g의 결합제를 첨가하였으며, 적당량의 물을 첨가하여 혼합물을 페이스트하여 도우를 형성하였다. 도우를 압출기로 압출하여 실린더형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다.

[0070] **예 2 - 종래 수소화 분해 촉매의 제조**

[0071] 시판 미세 다공질 비석을 이용한 예 1의 방법과 유사한 방법으로 종래 수소화 분해 촉매(미세 다공질 비석을 포함)를 생산하였다. 모르타르에서, 34 g의 미세 다공질 비석(Micrometrics에서 ZEOLYST® CBV-600으로 시판됨), 15 g의 MoO_3 , 20 g의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 및 30.9 g의 알루미늄(Sasol에서 PURALO® HP 14/150으로 시판됨)를 균등하게 혼합하였다. 그 다음, 베마이트 알루미늄(Sasol에서 CATAPAL®로 시판됨) 및 희질산(HNO_3) (점화 상실: 70 wt.%)으로 제조된 98.6 g의 결합제를 첨가하였으며, 적절한 양의 물을 첨가하여 혼합물을 페이스트하여 도우를 형성하였다. 도우를 압출기로 압출하여 실린더형 압출물을 형성하였다. 압출물을 110°C에서 밤새 건조시키고, 500°C에서 4시간 동안 하소시켰다.

[0072] **예 3 - 제조된 수소화 분해 촉매들의 분석**

[0073] 제조된 예 1 및 예 2의 촉매들을 BET 분석으로 분석하여 표면적 및 공극 용적을 결정하였다. 또한, 미소공(2 nm 미만) 및 중기공(2 nm 초과) 표면적 및 공극 용적을 결정하였다. 그 결과들이 표 2에 나타내었으며, 이는 예 1 (종래)의 촉매가 중기공 표면적 및 중기공 공극 용적보다 많은 미소공 표면적 및 미소공 공극 용적을 가짐을 나타낸다. 또한, 예 2의 촉매는 미소공 표면적 및 미소공 공극 용적보다 더 많은 중기공 표면적 및 중기공 공극 용적을 가졌다. 이러한 결과들은 예 1의 촉매는 미세 다공질(즉, 평균 공극 크기가 2 nm 미만)이고 예 2의 촉매는 중립 다공질(즉, 평균 공극 크기가 2 nm 이상)이었음을 나타낸다.

표 2

예 1 및 예 2의 촉매들의 공극도 분석

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

[0074]

[0075] **예 4 - 중립 다공질 HDN 촉매의 제조**

[0076] 중립 다공질 HDN 촉매를 설명된 방법으로 제조하였으며, 이때 중립 다공질 HDN 촉매는 29.0 nm로 측정된 평균 공극 크기를 가졌다. 먼저, 80°C에서 1000 mL의 물에 68.35 g의 베마이트 알루미늄 분말(Sasol에서 CATAPAL®로 시판됨)을 혼합하여 50 g의 중립 다공질 알루미늄을 제조하였다. 그 다음, 378 mL의 1 M HNO_3 를 H^+ 대 Al^{3+} 의 몰비가 1.5가 되도록 첨가하고 혼합물을 80°C에서 6시간 동안 계속 교반하여 졸을 수득하였다. 그 다음, 113.5 g의 3 블록 공중합체(BASF에서 PLURONIC®으로 시판됨)를 실온에서 졸에 용해시킨 다음 3시간 동안 숙성시켰으며, 이때 공중합체 대 Al의 몰비는 0.04와 동일하였다. 그 다음 혼합물을 110°C에서 밤새 건조시키고 그 다음 500°C에서 4시간 동안 하소시켜 중립 다공질 알루미늄을 형성하였다.

[0077] 50 g(건조 기준)의 중립 다공질 알루미늄을 41.7 g(건조 기준 12.5 g의 알루미늄)의 산 펩티드화된 알루미늄(Sasol에서 CATAPAL®로 시판됨)와 혼합하여 중립 다공질 알루미늄으로 촉매를 제조하였다. 적당량의 물을 혼합물에 첨가하여 도우를 형성하였고 도우 재료를 압출하여 삼엽 압출물들을 형성하였다. 압출물들을 110°C에서 밤새 건조시키고 550°C에서 4시간 동안 하소시켰다. 하소된 압출물들은 94.75 g의 헵탄몰리브덴산 암모늄, 12.5 g의 질산 니켈 및 3.16 g의 인산을 함유하는 50 mL의 수용액으로 습식 초기 함침시켰다. 함침된 촉매를 110°C에서

밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다.

[0078] 예 5 - 종래 HDN 촉매의 제조

[0079] 50 g(건조 기준)의 알루미늄(Sasol에서 PURALOX® HP 14/150으로 시판됨)를 41.7 g(즉, 건조 기준 12.5 g의 알루미늄)의 산 펩티드화된 알루미늄(Sasol에서 CATAPAL®로 시판됨)와 혼합하여 종래 알루미늄으로 촉매를 제조하였다. 적당량의 물을 혼합물에 첨가하여 도우를 형성하였고 도우 재료를 압출하여 삼엽 압출물들을 형성하였다. 압출물들을 110℃에서 밤새 건조시키고 550℃에서 4시간 동안 하소시켰다. 하소된 압출물들은 94.75 g의 헵탄물 리브덴산 암모늄, 12.5 g의 질산 니켈 및 3.16 g의 인산을 함유하는 50 mL의 수용액으로 습식 초기 함침시켰다. 함침된 촉매를 110℃에서 밤새 건조시키고 500℃에서 4시간 동안 하소시켰다. 종래 HDN 촉매는 10.4 nm로 측정된 평균 공극 크기를 가졌다.

[0080] 예 6 - 제조된 HDN 촉매들의 촉매 성능

[0081] 예 4 및 예 5의 촉매들의 반응 성능을 비교하기 위해, 양 촉매를 고정층 반응기에서 시험하였다. 각 실행에 대해, 80 mL의 선택된 촉매를 로딩하였다. 공급 원료 속성들, 동작 조건들 및 결과들이 표 3에 요약되어 있다. 결과들은 예 4의 촉매의 수소화 탈질소 성능이 예 5의 종래 촉매의 수소화 탈질소 성능보다 양호함을 나타냈다.

표 3

예 4 및 예 5의 촉매들의 공극도 분석

촉매	공급유	예 5 (종래)	예 4
조건들			
온도 (°C)		390	390
압력 (bar)		150	150
액 시공간 속도(LHSV) (시간 ⁻¹)		0.5	0.5
H ₂ /석유 비 (L/L)		1200	1200
생성물 속성들			
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

[0083] 예 7 - HDN 및 수소 처리 촉매들의 촉매 성능

[0084] 예 2의 촉매 및 예 5의 촉매를 포함하는 종래 촉매 시스템을 예 1의 촉매 및 예 4의 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 비교하기 위해, 4-층 반응기 시스템에서 실험들을 수행하였다. 4-층 반응기 유닛은 HDM 촉매, 전이 촉매,

HDM 촉매 및 수소화 분해 촉매를 모두 일렬로 포함하였다. 원료 및 반응기 조건들은 표 3에 보고된 조건들과 동일했다. 표 4는 샘플 시스템들에서의 성분들 및 각 성분의 용적량을 나타낸다. 시험에 300 mL 반응기를 이용하였다.

표 4

촉매층 로딩

	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2	용적 (mL)
HDM 촉매	시판되는 HDM 촉매	시판되는 HDM 촉매	15
전이 촉매	HDM 및 HDS 기능들의 시판되는 전이 촉매	HDM 및 HDS 기능들의 시판되는 전이 촉매	15
HDM 촉매	예 5의 촉매	예 4의 촉매	90
수소화 분해 촉매	예 2의 촉매	예 1의 촉매	30

[0085]

[0086]

표 5는 액 시공간 속도들이 0.2 시간⁻¹ 및 0.3 시간⁻¹인 표 4의 샘플 시스템 1 및 샘플 시스템 2에 대한 촉매 결과들을 보고한다. 결과들은 예 1 및 예 4의 촉매들을 포함하였던 촉매 시스템(샘플 시스템 2)이 수소화 탈질소, 수소화 탈황 및 540°C+ 잔류물들의 전환에서 더 양호한 성능을 보였음을 나타냈다.

표 5

촉매 성능 결과들

LHSV (시간 ⁻¹)	0.2		0.3	
촉매 시스템	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2	샘플 시스템 1 (종래)	샘플 시스템 2
생성물 속성들				
밀도	0.8306	0.771	0.8442	0.8181
S (ppmw)	73	230	301.7	238
N (ppmw)	5	<5	237.3	23
수득물, wt% 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

[0087]

[0088]

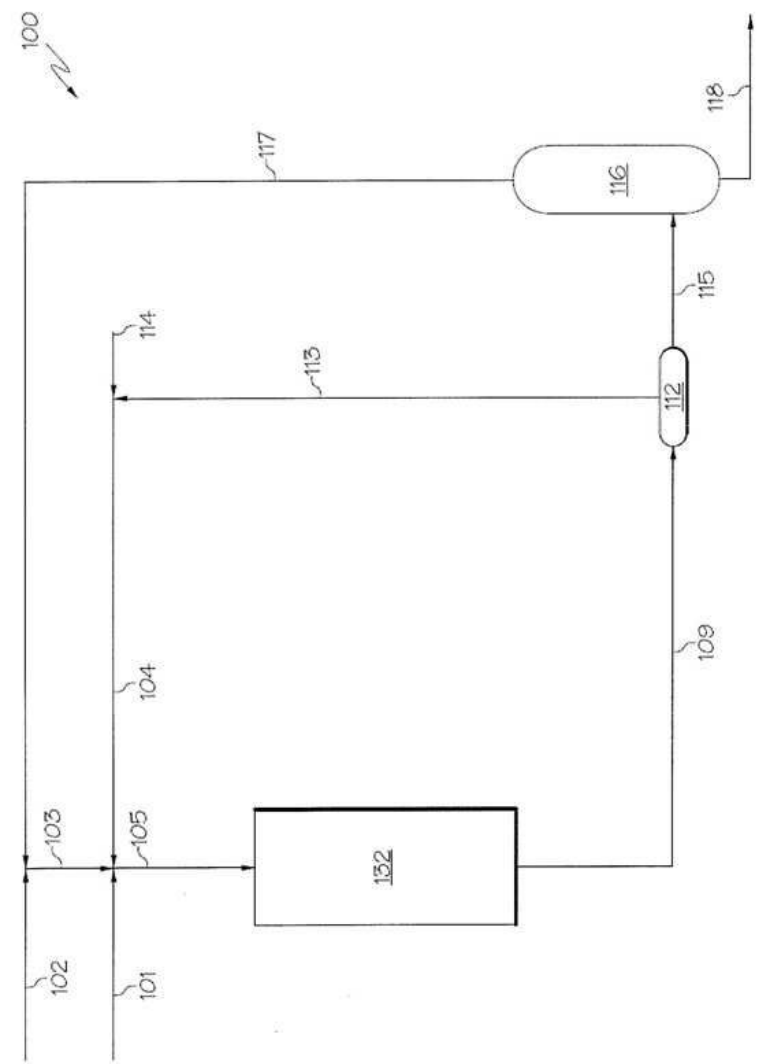
이하의 청구항들 중 하나 이상은 "~로서"라는 용어를 전이 문구로 이용한다. 본 기술을 정의하기 위해, 이러한 용어는 청구항들에 구조의 일련의 특성의 열거를 도입하기 위해 사용되는 개방형 전이 문구로 도입되고 보다 통

용되는 개방형 전문 용어 "포함하는"과 유사한 방식으로 해석되어야 한다.

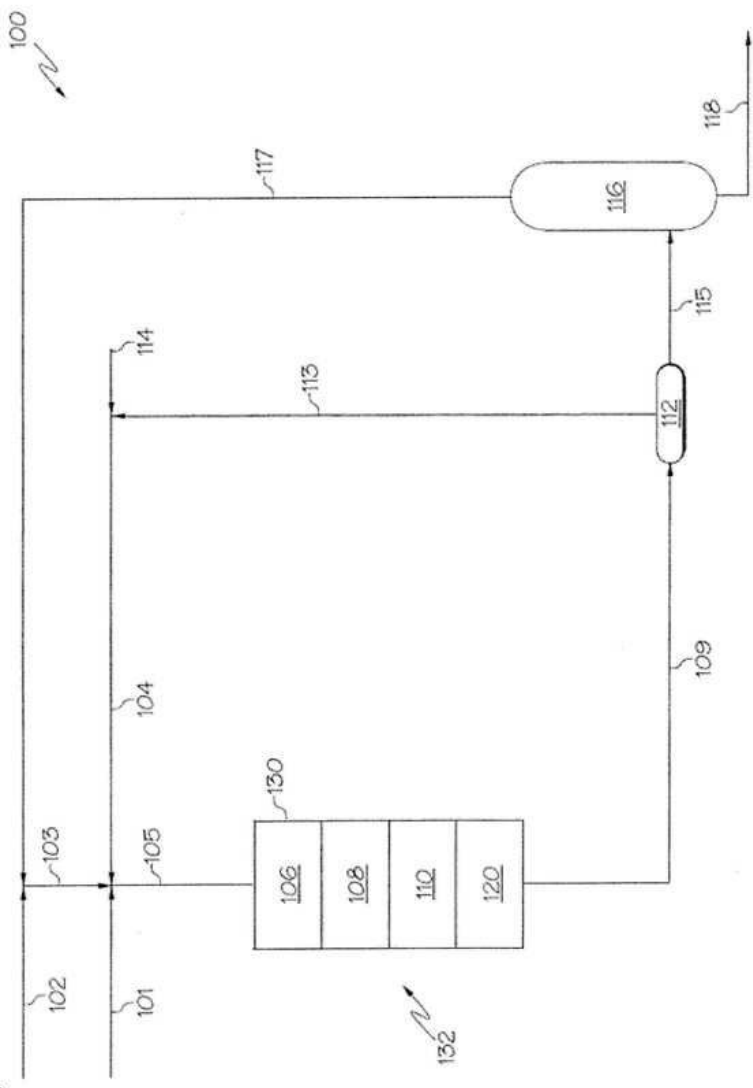
- [0089] 속성에 부여되는 임의의 두 정량적 값은 그 속성의 범위를 이룰 수 있고, 본 개시에서 소정의 속성의 모든 명시된 정량적 값으로부터 형성된 범위들의 모든 조합이 고려되는 것으로 이해해야 한다.
- [0090] 본 개시의 기술 요지가 구체적인 실시 예들을 참조하여 상세히 설명되었지만, 본 개시에 설명된 다양한 세부 사항은 본 설명에 수반되는 각 도면들에 특정 요소가 도시되어 있는 경우에도, 이러한 세부 사항들이 본 개시에 설명된 다양한 실시 예의 필수 구성요소들인 요소들에 관한 것임을 의미하는 것으로 받아들여져서는 안 된다. 오히려, 여기에 첨부된 청구항들은 본 개시의 효과 및 본 개시에 설명된 다양한 실시 예의 상응하는 범위의 특약인 것으로 취해져야 한다. 또한, 첨부된 청구항들의 범위에서 벗어나지 않고 변형 및 변화가 가능하다는 것이 명백할 것이다.
- [0091] 본 개시는 하나 이상의 비제한적인 양태를 포함한다. 제1 양태는 중질유 처리 방법을 포함할 수 있으며, 상기 방법은: 상기 중질유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하여 개질유를 형성하는 단계로서, 상기 중질유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 중질유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하는 단계를 포함하는, 상기 개질유를 형성하는 단계; 및 상기 개질유를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 포함할 수 있으며; 이때 상기 개질유의 최종 비등점은 540℃ 이하이다.
- [0092] 제2 양태는 중질유 처리 방법을 포함할 수 있으며, 상기 방법은: 상기 중질유의 적어도 일부를 개질(upgrading)하여 개질유를 형성하는 단계로서, 상기 중질유를 수소화 탈금속 촉매, 전이 촉매, 수소화 탈질소 촉매 및 수소화 분해 촉매와 접촉시켜 상기 중질유에서 금속, 질소 또는 방향족 성분의 적어도 일부를 제거하고 상기 개질유를 형성하는 단계를 포함하는, 상기 개질유를 형성하는 단계; 및 상기 개질유를 하나 이상의 운송 연료로 분리시키는 분리 장치로 상기 개질유의 적어도 일부를 전달하는 단계를 포함할 수 있으며; 적어도 상기 개질유의 최종 성분들이 상기 분리 장치로 전달된다.
- [0093] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 운송 연료들은 휘발유, 등유 또는 경유로부터 선택된다.
- [0094] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 분리 장치는 증류탑을 포함한다.
- [0095] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 분리 장치는 일련의 분리 유닛을 포함한다.
- [0096] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 수소화 탈금속 촉매, 상기 전이 촉매 및 상기 수소화 탈질소 촉매가 복수의 반응기에 일렬로 위치되고; 상기 수소화 분해 촉매는 상기 복수의 반응기 하류의 반응기에 위치된다.
- [0097] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 제2 반응기는 충전층 반응기이다.
- [0098] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 제2 반응기는 유동층 반응기이다.
- [0099] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 수소화 분해 촉매가 중립 다공질 비석(mesoporous zeolite) 및 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 중립 다공질 비석은 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는다.
- [0100] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 수소화 탈질소 촉매는 알루미늄 지지체 상에 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 알루미늄 지지체는 2 nm 내지 50 nm의 평균 공극 크기를 갖는다.
- [0101] 다른 양태는 이전 양태들 중 어느 하나의 양태에 있어서, 상기 중질유는 원유를 포함하고, 상기 원유는 25도 내지 50도의 미국 석유 학회(API, American Petroleum Institute) 비중을 갖는다.

도면

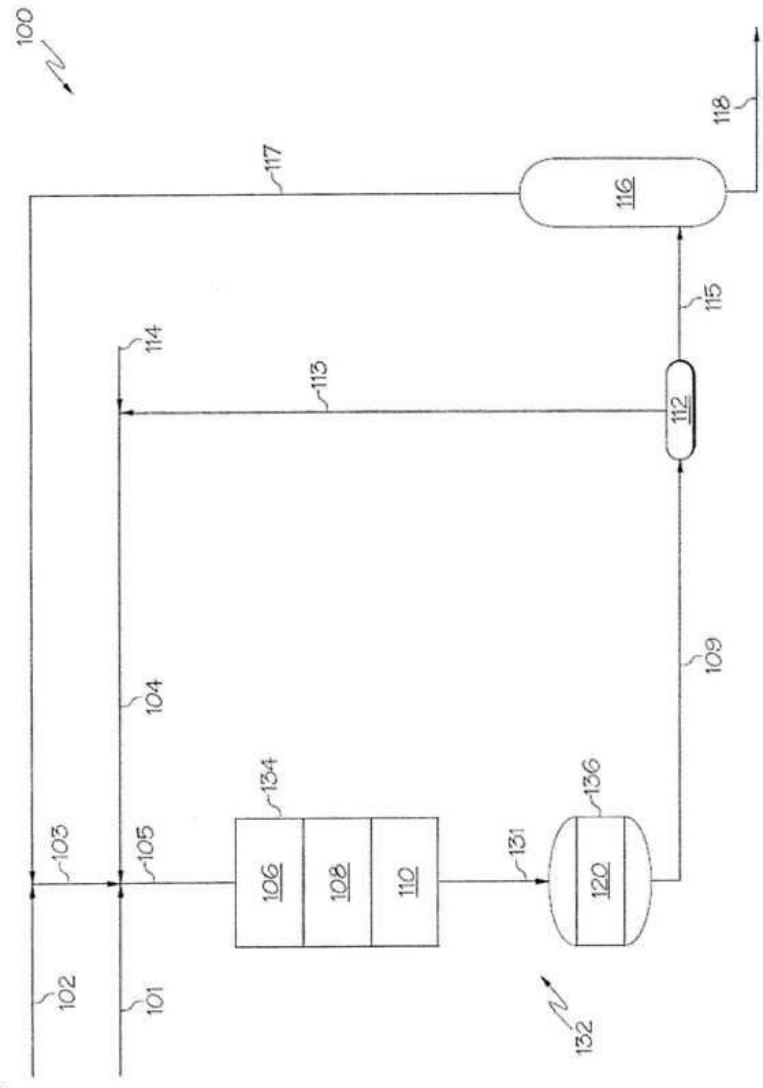
도면1



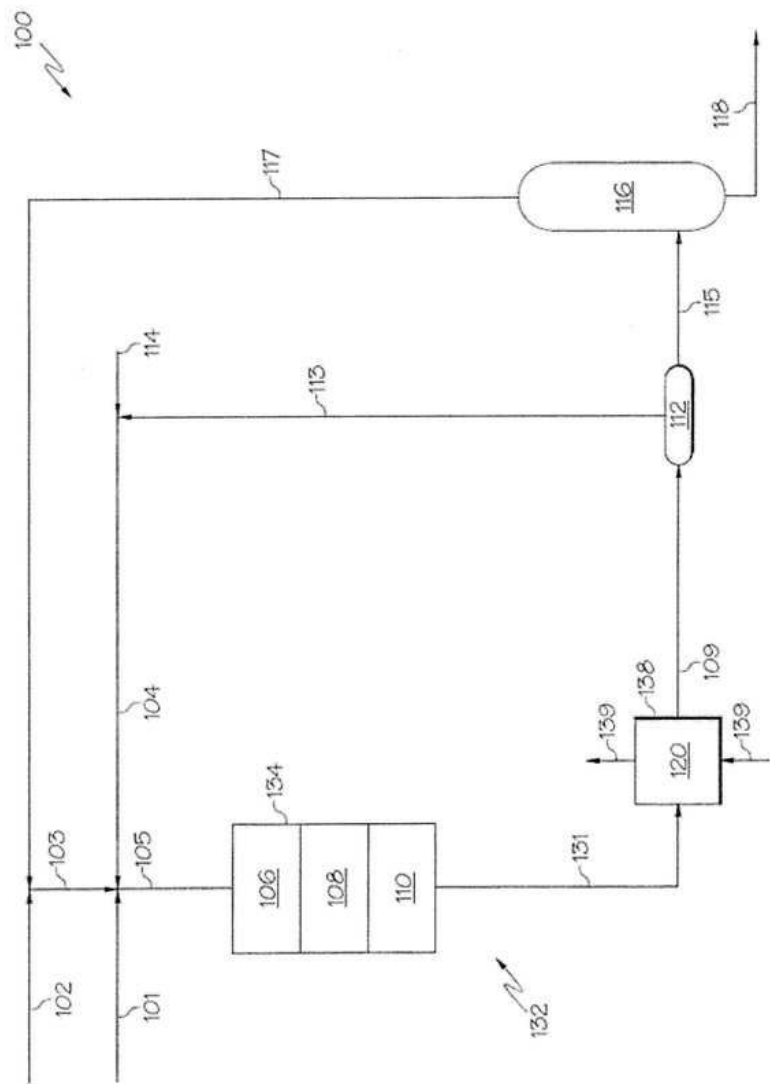
도면2



도면3



도면4



도면5

