



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년01월20일
(11) 등록번호 10-1698596
(24) 등록일자 2017년01월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 65/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2009-0127099

(22) 출원일자 2009년12월18일

심사청구일자 2014년12월15일

(65) 공개번호 10-2010-0071020

(43) 공개일자 2010년06월28일

(30) 우선권주장

08/07,270 2008년12월18일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1020030059837 A

KR100136264 B1

JP53101004 A

JP2004263117 A

(73) 특허권자

아이에프피 에너지 누벨르

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

(72) 발명자

베르스트라프 장

프랑스 69008 리용 튀 생 네스포르 0001 베

뒤로 위그

프랑스 69007 리용 튀 드 레포르 0029

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김진희

전체 청구항 수 : 총 18 항

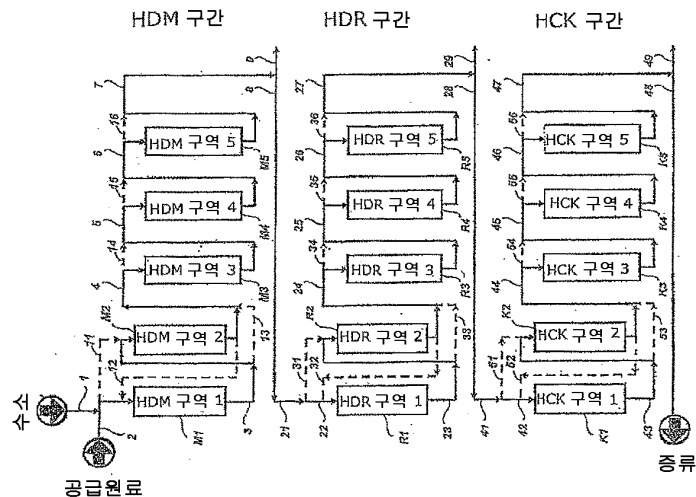
심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 200 중량 ppm 내지 2 중량%의 아스팔텐을 함유한 공급원료가 포함된 전환 가능한 반응기를 포함하는 수소화분해 방법

(57) 요약

본 발명은 200 중량 ppm 내지 2 중량%의 아스팔텐 및/또는 10 중량 ppm 초과와 금속을 함유하는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 방법에 관한 것으로, 수소화탈금속 촉매 및 임의로 수소화탈질 촉매를 함유하는 2 이상의 전환 가능한 반응 구역에서 수소화탈금속 처리하는 단계 및 이어서 수소화정련 처리하여 유기 질소 함량을 낮춘 다음 고정상 수소화분해 처리 및 증류하는 단계를 포함한다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

베르통시니 파브리스

프랑스 69007 리용 뤼 엠-마들렌 푸르까드 0006

상세 에릭

프랑스 69230 생 즈니 라발 세 드 라 뵈뤼 마씨에
르 0050

명세서

청구범위

청구항 1

200 중량 ppm 내지 2 중량%의 아스팔텐, 10 중량 ppm 초과인 금속, 또는 둘 다를 함유하는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 방법으로서,

- 상기 공급원료를 300℃ 및 450℃에서 50~300 bar의 전체 압력 하에 200~2,000 Nm³/m³의 수소/탄화수소 비로 수소화탈금속 처리하되, 상기 처리는 각각 1 이상의 수소화탈금속 촉매와 수소화탈질 촉매를 함유하는 2 이상의 전환 가능한 반응기에서 실시하고, 상기 반응기는 이하 정의되는 단계 b) 및 c)를 연속적으로 반복하는 것으로 이루어지는 순환 방식으로 사용되도록 직렬로 배치되며:

a) 반응기 중 하나의 탈활성화 시간, 막힘 시간, 또는 탈활성화 및 막힘 시간 이하의 기간에 걸쳐 반응기를 모두 함께 사용하는 단계,

b) 반응기 중 하나 이상이 우회되고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체되거나, 재생되거나, 또는 교체 및 재생되는 단계,

c) 반응기를 모두 함께 사용하며, 선행 단계 과정 동안 촉매가 재생되거나, 교체되거나, 또는 재생 및 교체된 전환 가능한 반응기를 그 처음 위치에서 재연결하거나 또는 전환 가능한 반응기 사이의 또다른 위치에서 재연결하는 단계로서, 전환 가능한 반응기 중 하나의 탈활성화 시간, 막힘 시간, 또는 탈활성화 및 막힘 시간 이하의 기간에 걸쳐 실시되는 단계,

- 이어서, 적어도 부분적으로 탈금속화되고 부분적으로 탈질된 유출물의 적어도 일부를 유기 질소 함량이 20 중량 ppm 미만으로 낮아지도록 1 이상의 수소화처리 촉매를 함유하는 수소화정련 구간에서 수소화정련하되, 상기 수소화정련은 300℃ 및 450℃의 온도에서 50~300 bar의 전체 압력 하에 200~2,000 Nm³/m³의 수소/탄화수소 비로 실시하고,

- 이어서, 적어도 부분적으로 탈질된 유출물의 적어도 일부를 1 이상의 고정상 수소화분해 촉매를 함유하는 수소화분해 구간에서 300℃ 및 450℃에서 50~300 bar의 전체 압력 하에 300~3,000 Nm³/m³의 수소/탄화수소 비로 수소화분해하고,

- 이어서, 1 이상의 가스유 유분, 나프타 유분 및 대기 잔류물을 얻도록 수소화분해된 유출물의 적어도 일부를 대기 증류로 증류하며, 1 이상의 진공 증류물 및 진공 잔류물을 얻기 위해 상기 잔류물을 진공 하에 적어도 부분적으로 증류하는 것인 수소화분해 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 촉매가 재생되거나, 교체되거나, 또는 재생 및 교체된 상기 전환 가능한 반응기는 일련의 전환 가능한 반응기에서 공급원료의 흐름에 대하여 최종 위치에 있도록 재연결되는 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 이하의 대안 중 하나에 따라 조작되는 것인 방법:

- 수소화정련 및 수소화분해 구간은 전환 가능한 반응기를 포함함;

- 모든 구간은 전환 가능한 반응기를 포함하고, 또한 우회 가능한 반응기 또는 촉매상을 포함함;

- 수소화탈금속 구간은 전환 가능한 반응기 및 1 이상의 우회 가능한 반응기 또는 촉매상을 포함하며, HDR 및 HCK 구간은 우회 가능한 반응기 또는 촉매상으로 이루어짐;

- 수소화탈금속 구간은 전환 가능한 반응기만을 포함하고 수소화정련 및 수소화분해 구간은 단일의 비우회 반응기 또는 촉매상을 포함함.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화탈금속 구간, 수소화정련 구간, 또는 수소화탈금속 구간 및 수소화정련 구간은 일련의 2 이상의 수소화탈금속 촉매로 작동되거나, 각각의 수소화정련 촉매로 작동되거나, 또는 둘 다로 작동되고, 상기 촉매의 평균 직경은 공급원료의 흐름 방향으로 감소하는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화탈금속 구간, 수소화정련 구간, 또는 수소화탈금속 구간 및 수소화정련 구간은 일련의 2 이상의 수소화탈금속 촉매로 작동되거나, 수소화정련 촉매로 작동되거나, 또는 둘 다로 작동되고, 상기 촉매의 활성은 공급원료의 흐름 방향으로 증가하는 것인 방법.

청구항 6

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화탈금속 구간의 각 전환 가능한 반응기는 수소화탈금속 촉매 및 수소화탈질 촉매를 함유하는 것인 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화탈금속 구간 및 수소화정련 구간은 하나는 수소화탈금속 촉매이고 다른 하나는 수소화정련 촉매인 2 이상의 촉매를 포함하는 촉매계로 작동되며,

- 상기 촉매는 다공성 내화성 산화물로 이루어지는 1 이상의 지지체, 1 이상의 VIB족 금속, 및 하나는 VIII-1이라 불리는 주요 조촉매이고 다른 것(들)은 VIII-i(여기서, i는 2~5임)라 불리는 보조 조촉매인 2 이상의 VIII족 금속을 포함하고, 이들 촉매에서 상기 VIII족 금속은 $0.5 \sim 0.85$ 의 원자비 $[(VIII-1)/(VIII-1+...+VIII-i)]$ 로 정의되는 비율로 존재하며, 1 이상의 수소화탈금속 촉매 및 1 이상의 수소화정련 촉매는 동일한 원자비를 갖고,
- 수소화탈금속 촉매(들)는 VIB족 금속(들) 함량이 촉매의 전체 질량에 대하여 VIB족 금속(들)의 삼산화물로 2~9 중량%이며, VIII족 금속 함량의 합은 촉매의 전체 질량에 대하여 VIII족 금속 산화물로 0.3~2 중량%이고,
- 수소화정련 촉매(들)는 촉매의 전체 질량에 대하여 9 중량% 초과 17 중량% 미만의 VIB족 금속(들)의 삼산화물인 VIB족 금속(들) 함량을 가지며, VIII족 금속 함량의 합은 촉매의 전체 질량에 대하여 2 중량% 초과 5 중량% 미만의 VIII족 금속 산화물인 방법.

청구항 8

제7항에 있어서, 상기 촉매계를 HDM 구간의 전환 가능한 제1 입구 반응기(들) 및 HDR 구간의 제1 입구 반응기(들) 또는 제1 촉매상(들)에서 사용하는 것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, HDR 구간은 일반적으로 우회 가능한 반응기(들) 또는 우회 가능한 촉매상(들)을 포함하고, 이들은 상기 촉매계를 함유하는 반응기(들) 또는 촉매상(들)의 하류에 위치하고 촉매계의 금속 함량보다 높은 금속 함량을 갖는 촉매(들)를 함유하는 것인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화분해되기 전에 유출물을 기체 분리 처리하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화분해 촉매 상에 유입되는 유출물은 유기 질소 함량이 10 중량 ppm 미만이고 아스팔텐 함량이 200 중량 ppm 미만인 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 대기 잔류물, 가스유 유분, 진공 증류물, 또는 이들의 조합물의 적어도 일부를 수소화탈금속 구간, 수소화분해 구간 및 수소화정련 구간으로부터 선택된 하나 이상의 구간으로 재순환시키는 것인 방법.

청구항 13

제1항 또는 제2항에 있어서, 진공 잔류물의 적어도 일부를 수소화분해 구간, 수소화정련 구간, 또는 수소화분해 구간 및 수소화정련 구간으로 재순환시키는 것인 방법.

청구항 14

제1항 또는 제2항에 있어서, 대기 잔류물, 가스유 유분, 진공 증류물, 또는 이들의 조합물의 재순환되는 양은 상기 구간으로 유입되는 새로운 공급원료에 대하여 1~60 중량%인 것인 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 공급원료는 반응기 또는 촉매상(K)에서 탈금속화된 다음 수소화정련 및 수소화분해되며, 유출물은 적어도 부분적으로 대기 증류로 증류되고, 여기서 얻어지는 대기 잔류물은 상기 반응기 또는 촉매상(K)과 상이하고 1 이상의 수소화분해 촉매를 함유하는 반응기 또는 촉매상(K')에서 적어도 부분적으로 수소화분해되며, 얻어지는 유출물은 적어도 부분적으로 증류 구역에서 증류되는 것인 방법.

청구항 16

제1항 또는 제2항에 있어서, 공급원료는 진공 증류물, 탈아스팔트유, 또는 둘 다인 것인 방법.

청구항 17

제1항 또는 제2항에 있어서, 공급원료는 단독의 또는 전환 유닛으로부터 얻어지는 유출물과 혼합된, 진공 증류물(VGO), 탈아스팔트유(DAO), 또는 둘 다인 것인 방법.

청구항 18

제1항 또는 제2항에 있어서, 공정의 촉매상 중 하나 이상의 입구에서 초기 비점이 140℃ 내지 260℃이고 최종 비점이 300℃ 내지 440℃인 1 이상의 가스유 또는 초기 비점이 300℃ 내지 450℃이고 최종 비점이 400℃ 내지 600℃인 중질 순환유(HCO)를 투입하는 것인 방법.

발명의 설명

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 특히 황-함유 불순물, 질소-함유 불순물 및 금속 불순물을 함유하는 중질 탄화수소 유분인 공급원료의 정련 및 전환에 관한 것이다. 상기 공급원료는 단일 공급원료 또는 혼합 공급원료로서 진공 증류물 및 탈아스팔트 오일인 것이 유리하다. 액체 공급원료는 200 중량 ppm 이상 2 중량% 이하 및/또는 10 중량 ppm 초과금속(일반적으로 니켈 및 바나듐)의 비율로 아스팔텐을 함유한다.

배경 기술

[0002] 프랑스 특허 FR 2 840 621호는 340℃ 초과에서 비등하는 20 부피% 이상, 종종 80 부피% 이상의 화합물을 함유하는 일반적인 공급원료의 수소화분해 방법을 개시한다. 바람직하게는, 이들 일반적인 공급원료는 340℃ 초과, 더 양호하게는 370℃ 초과의 비점(T5)을 가진다. 즉, 공급원료 중에 존재하는 화합물의 95%가 340℃ 초과, 더 양호하게는 370℃ 초과의 비점을 가진다. 종래의 공정에서 처리되는 탄화수소 공급원료의 질소 함량은 보통 500 중량 ppm을 초과한다. 일반적으로, 황 함량은 0.01~5 중량%이고, 금속 함량은 5 중량 ppm 미만이다. 아스팔텐 함량은 200 중량 ppm 미만이다. 경제적으로 유리한 운전 기간인 약 3년을 유지할 수 있기 위하여 사용되는 촉매상의 안정성으로 인하여 공급원료 순도 제한이 부과된다.

[0003] 처리되는 공급원료는 예컨대 진공 증류물, 탈아스팔트유, 방향족 추출 유닛에서 유래하는 공급원료, 오일 베이스 등이다.

[0004] 따라서, 이러한 유형의 공급원료는 현재 고정상 공정으로 처리된다. 이들 고정상 공정에서, 공급원료는 하나 이상의 반응기로 직렬 배치된 복수의 촉매상을 통과하는데, 제1 촉매상(들)은 보호상으로서 작용하고 특히 공급원료의 수소화탈금속(HDM) 및 수소화정련의 일부를 실시하기 위하여 사용되며, 나머지 촉매상(들)은 공급원료의 고강도 수소화정련(HDR), 특히 수소화탈질(HDN) 및 수소화탈황(HDS)을 실시하기 위해 사용되고, 이후 마지막 촉

매상(들)에서 공급원료의 수소화분해가 실시된다. 이어서, 마지막 촉매상 후에 배출된 유출물을 분별증류하여 각종 석유 유분을 생성한다.

[0005] 따라서, 바람직한 공정은 수소화분해 구간의 상류에 저산성 무정질 촉매 상에서의 수소화정련 구간을 사용하는 것(제올라이트계, 무정질 또는 혼합 촉매를 사용하는 것)으로 이루어진다.

[0006] 최상의 촉매계를 사용함에도 불구하고, 200 중량 ppm 초과인 아스팔텐 및/또는 10 중량 ppm 초과인 금속을 함유하는 공급원료를 사용할 경우 작동 기간을 크게 감소시킬 가능성이 있다. 실제로, 촉매에 금속이 빠르게 로딩되므로 촉매가 탈활성화된다. 이것은 탈금속화 및 탈아스팔텐화 성능 수준을 감소시켜, 수소화정련 및 수소화분해 촉매의 탈활성화를 가속시킨다. 이러한 탈활성화를 보상하기 위하여, 온도를 증가시킬 수 있으나, 이것은 코크스의 형성 및 공급원료의 손실 증가를 촉진한다. 이것은 탈활성화된 촉매상 또는 막힌 촉매상을 교체하기 위하여 수소화분해 유닛을 적어도 6~10 개월마다 중단하여야 함을 의미하는데, 이러한 조작은 1 개월 넘게 지속될 수 있으므로 유닛의 조작 인자를 감소시킬 수 있다.

[0007] 일반적으로, 고정상(예컨대, Hyvahl), 비등상(예컨대, H-오일) 또는 슬러리 방식(예컨대, HDH+)에서의 잔류물의 수소화전환 공정과 같은 수소화전환 공정 및/또는 열처리 공정에서 유래하는 진공 잔류물 및 중질 탈아스팔트유와 같이, 200 중량 ppm을 초과하는 아스팔텐 함량을 갖는 공급원료의 처리는 일정한 전처리를 필요로 한다.

[0008] 종래 기술에 따르면, 이러한 유형의 공급원료 처리는 시간당 부피 속도(HVR) 또는 일반적으로 온도 및 수소 분압 수준과 같은 공정의 조작 조건의 독립적 및/또는 누적적 변경을 초래한다. 이러한 공정의 조작 조건 및/또는 설계 변경은 공업 공정의 동일한 운전 기간을 유지하기 위한 경비 및 조작 비용에 중요한 영향을 준다.

[0009] 본 발명은 수소화분해를 위한 일반적인 공급원료 처리에 상응하는 수소화분해 공정의 운전 기간을 유지하면서 동시에 이러한 조작 조건의 변화를 없애는 것을 제안한다.

[0010] 증류물로부터 잔류물에 이르는 각종 공급원료의 처리에 관한 유럽 특허 EP 1,343,857호에서, 금속 함량은 일반적으로 1~1,500 중량 ppm이고 아스팔텐 함량은 잔류물의 경우 2 중량%를 초과할 수 있다. 상기 처리는 수소화탈금속(HDM) 및 이후의 수소화탈황(HDS)으로 이루어지고, HDM 구역(들)에는 2 이상의 HDM형 구역 및 재생 가능한 촉매-로딩된 보호 구역이 선행된다. 보호 구역의 촉매의 인시츄 재생 후, 보호 구역은 처음과 동일한 방식으로 재연결되거나(이 문헌에서는 "단순"방식이라 함) 또는 상이한 순서로 재연결된다(이 문헌에서는 "교환" 방식이라 함).

[0011]

발명의 내용

[0012] 본 발명은 종래의 규정보다 훨씬 높은 함량을 갖는 공급원료의 직접적인 처리를 가능하게 한다. 즉, 종래의 운전 시간을 유지하면서 동시에 이들 공급원료를 단독으로 또는 혼합물로 처리할 수 있다.

[0013] 본 발명에 따라 처리될 수 있는 공급원료는 통상적으로 200 중량 ppm 이상 2 중량% 이하의 아스팔텐 및/또는 10 중량 ppm 초과인 금속(니켈 및 바나듐)을 함유한다.

[0014] 이들 공급원료의 접촉 수소화분해의 목적은 정련, 수소-대-탄소(H/C) 비율을 개선시키고 이들을 다소 부분적으로 더 경질의 유분으로 전환시키면서 동시에 금속, 황, 질소 및 다른 불순물의 함량을 실질적으로 감소시키는 것으로, 여기서 얻어지는 각종 유출물은 고품질 석유, 가스유 및 연료유의 제조를 위한 베이스로서 또는 진공 증류물의 접촉 분해 또는 잔류물의 접촉 분해와 같은 다른 정련 유닛의 공급원료로서 작용할 수 있다.

[0015] 아스팔텐 함량이 높은 이들 공급원료의 접촉 수소화분해에 의하여 부과되는 문제는 복잡한데, 한편으로는 이들 공급원료에 함유된 질소-함유 화합물이 실제 수소화분해 촉매, 일반적으로 제올라이트 촉매, 무정질 촉매 또는 혼합 촉매의 촉매 활성을 크게 억제하고, 다른 한편으로 이들 공급원료에 함유된 아스팔텐 및 금속이 코크스 및 금속 황화물의 형태로 촉매 상에 점차 침착되어 촉매계를 빠르게 탈활성화 및 열화시키며, 이것은 촉매계의 교체를 위해 촉매계를 중지시켜야 함을 의미한다. 또한, 이들 생성물은 수소화탈질(HDN) 반응을 억제한다.

[0016] 따라서, 이러한 유형의 공급원료의 접촉 수소화분해 공정은 유닛을 정지시키는 일 없이 가능한 긴 가동 운전이 가능하도록 설계되어야 하며, 목표는 3년의 조작 운전을 달성하는 것이다.

[0017] 본 발명 공정에 의하면 생성물의 안정성을 보존하면서 동시에 높은 수소화정련 및 수소화분해 성능 수준을 갖고 운전 기간을 현저히 연장시킬 수 있음을 발견하였다.

- [0018] 본 발명의 공정은 고정상 수소화분해 촉매로 작동된다. 200 중량 ppm 이상 2 중량% 이하의 아스팔텐 및/또는 10 중량 ppm 초과와 금속 (일반적으로 니켈 및 바나듐)을 함유하는 중금속 탄화수소 공급원료는 수소화탈금속 구간, 이어서 고강도 수소화정련 구간, 이에 후속되는 실제의 수소화분해 구간에서 처리된다.
- [0019] 더 구체적으로, 본 발명은 200 중량 ppm 내지 2 중량%의 아스팔텐 및/또는 10 중량 ppm 초과와 금속을 함유하는 탄화수소 공급원료의 수소화분해 방법에 관한 것으로,
- [0020] - 상기 공급원료를 300℃ 및 450℃에서 50~300 bar의 전체 압력 하에 200~2,000 Nm³/m³의 수소/탄화수소 비로 수소화탈금속 처리하되, 상기 처리는 각각 1 이상의 수소화탈금속 촉매를 함유하고 임의로 수소화탈질 촉매를 함유하는 2 이상의 전환 가능한 반응 구역에서 실시하고,
- [0021] - 이어서, 적어도 부분적으로 탈금속화되고 임의로 부분적으로 탈질된 유출물의 적어도 일부를 유기 질소 함량이 20 중량 ppm 미만으로 낮아지도록 1 이상의 수소화처리 촉매를 함유하는 수소화정련 구간에서 수소화정련하되, 상기 수소화정련은 300℃ 및 450℃의 온도에서 50~300 bar의 전체 압력 하에 200~2,000 Nm³/m³의 수소/탄화수소 비로 실시하고,
- [0022] - 이어서, 적어도 부분적으로 탈질된 유출물의 적어도 일부를 1 이상의 고정상 수소화분해 촉매를 함유하는 수소화분해 구간에서 300℃ 및 450℃에서 50~300 bar의 전체 압력 하에 300~3,000 Nm³/m³의 수소/탄화수소 비로 수소화분해하고,
- [0023] - 이어서, 수소화분해된 유출물의 적어도 일부를 대기 증류로 증류하여 1 이상의 가스유 유분, 나프타 유분 및 대기 잔류물을 얻으며, 상기 잔류물을 임의로 진공 하에 적어도 부분적으로 증류하여 1 이상의 진공 증류물 및 진공 잔류물을 얻는다.
- [0024] 각 유형의 반응에 적절한 조작 조건 하에 (각 구간에서) 각 유형의 반응에 맞는 특정의 촉매를 사용하는 것이 유리하다.
- [0025] 공급원료
- [0026] 본 발명에 따라 처리될 수 있는 HDM 구간으로 유입되는 공급원료는 통상적으로 200 중량 ppm 이상(종종 300 중량 ppm 이상, 또는 500 중량 ppm 이상, 또는 심지어 1,000 중량 ppm 이상) 2 중량% 이하(종종 1 중량% 이하)의 아스팔텐 및/또는 10 중량 ppm 초과와 금속(일반적으로 10 중량 ppm 초과와 Ni+V)을 함유한다.
- [0027] 이들은 특히 황-함유 불순물, 질소-함유 불순물, 산소-함유 불순물 및 금속 (가장 빈번하게는 니켈 및 바나듐) 불순물을 함유하는 탄화수소 유분이다. 본 발명의 공정은 단독으로 또는 혼합물로 취해지는 탈아스팔트유 및 진공 증류물에 특히 매우 적당하지만, 상기 아스팔텐 및 금속 기준에 상응하는 다른 공급원료도 또한 적당하다. 이들 다른 공급원료는 예컨대 공급원료의 혼합물일 수 있다. 따라서, 공급원료[가장 빈번하게는 진공 증류물(VGO) 및/또는 탈아스팔트유(DAO)]는 전환 유닛으로부터 얻어지는 유출물과 혼합될 수 있다.
- [0028] 더 구체적으로, (예컨대 열분해 유닛, 접촉 분해 유닛, 코우킹 유닛 및/또는 석탄 액화 유닛과 같은 다른 유닛에서 유래하는) 이들 외부 공급원료는 새로운 공급원료에 첨가되어, 혼합물이 상기 아스팔텐 및/또는 금속 기준에 상응하는 한 본 발명에 따른 공정에서 처리될 수 있다.
- [0029] 수소화탈금속(HDM) 구간
- [0030] 수소화탈금속 구간은 아스팔텐 및 금속 함량 면에서 상기 정의된 바와 같은 처리될 공급원료를 수용한다.
- [0031] 수소화탈금속을 실시하기 위하여, 이상적인 수소화탈금속 촉매는 코우킹에 대한 높은 내성 및 높은 금속 보유 용량과 관련된 노른 탈금속화능을 가지면서 동시에 공급원료의 아스팔텐을 처리할 수 있어야 한다. 통상적으로 사용되는 촉매는 무정질 지지체, 가장 빈번하게는 알루미나 상에 증착된 VIII족 금속 및 VIB족 금속을 함유하고 처리되는 공급원료의 불순물(아스팔텐, 금속 등)의 정도에 따라 더 높거나 더 낮은 거대 공극 부피를 가진다. 본 출원인은 예컨대 유럽 특허 EP-B-98764호, EP-B-113297호 및 EP-B-113284호에 개시된 것과 같은 특정 거대 다공성 지지체 상의 이러한 유형의 촉매를 개발하였는데, 이들 촉매는 이러한 전환을 실시하는 데 추구되는 이하의 품질을 정확히 제공한다:
- [0032] - 10% 이상 95% 이하의 탈금속화 비,
- [0033] - 전체 공급 부피의 5%를 초과하는 거대 공극(직경이 25 nm를 초과하는 공극) 부피,

- [0034] - 더 긴 가동 운전이 가능하도록, 새로운 촉매의 중량에 대하여 일반적으로 10%를 초과하는 금속 보유 용량,
- [0035] - 390℃를 초과하는 온도에서도 코우킹에 대한 높은 내성(이것은 종종 코크스 생성으로 인한 활성 손실 및 공급원료의 손실 증가에 의하여 제한되는 운전 기간을 연장하는 데 도움이 됨).
- [0036] HDM 구간을 위한 효과적인 촉매는 예컨대 특히 공급원료의 특성에 따라 당업자에게 공지된 공급자로부터 구입할 수 있고 촉매 HMC841, HMC845, HMC945, HMC868, HF858, HM848은 예컨대 AXENS사가 시판한다.
- [0037] 특히 유리한 방식에서, 수소화탈금속 구간은 일련의 2 이상의 HDM 촉매를 포함하며, 이것의 평균 직경은 공급원료의 흐름 방향으로 감소한다. 즉, 최고 평균 직경을 갖는 촉매가 공급원료를 수용하고 공급원료는 점점 작은 평균 직경을 갖는 촉매를 통과한다.
- [0038] 유리하게는, HDM 구간의 각종 촉매는 (특히 사용되는 지지체, 다공도, 비표면적 등을 변화시킴으로써) 매트릭스를 개질하거나 및/또는 (특히 활성 금속, 활성 금속 함량, 도펀트의 유형, 도펀트 함량 등을 변화시킴으로써) 촉매 체제를 개질함으로써 상이한 활성을 가진다.
- [0039] 유리하게는, HDM 구간은 일련의 2 이상의 수소화탈금속 촉매로 작동되며, 상기 촉매의 활성은 공급원료의 흐름 방향으로 증가한다. 즉, 가장 낮은 활성의 촉매가 공급원료를 받고 공급원료는 점점 활성인 촉매를 통과한다.
- [0040] 유리하게는, 탈질을 개선하기 위하여, 수소화탈금속 구간의 전환 가능한 반응 구역은 각각 수소화탈금속 촉매 및 수소화탈질 촉매를 함유한다.
- [0041] 매우 유리하게는, 본 발명은 고강도의 수소화정련 구간과 관련하여 더 상세히 개시될 특정 촉매계(본 문헌에서는 "구배" 촉매계라고 함)를 HDM 및 HDR 반응 구역에 사용하는 것을 제안한다.
- [0042] HDM 구간은 복수의 반응 구역으로 나뉠 수 있다. 용어 "반응 구역"은 단일 반응기에 위치한 하나 이상의 반응기 또는 하나 이상의 촉매상을 의미한다. 용어 "전환 가능한 반응 구역"은 2 이상의 전환 가능한 반응기를 의미한다. 본 명세서에서는, 전환 가능하지 않고 우회 가능한 구역을 "우회 가능한 반응 구역"이라 부르기로 한다.
- [0043] 본 발명 방법에서, HDM 구간은 임의로 하나 이상의 마무리 HDM 반응 구역이 후속되는 2 이상의 전환 가능한 반응 구역을 포함한다.
- [0044] 유리하게는, HDM 구간은 수소화탈금속 및 수소화탈질의 일부를 모두 수행하는 1 이상의 촉매상을 갖는 2 이상의 전환 가능한 반응 구역을 포함한다.
- [0045] 본 발명에 따르면, 공급원료는, 각각 1 이상의 수소화탈금속 촉매를 함유하고 임의로 탈질 촉매를 함유하며 직렬로 배치되어 이하 정의되는 단계 b) 및 c)를 연속적으로 반복하는 것으로 이루어지는 순환 방식으로 사용되는 2 이상의 전환가능한 수소화탈금속 반응 구역에서 처리된다:
- [0046] a) 최대 반응 구역 중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하의 기간 동안 반응 구역을 모두 함께 사용하는 단계,
- [0047] b) 전환 가능한 반응 구역 중 적어도 하나가 우회되고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되는 단계,
- [0048] c) 반응 구역을 모두 함께 사용하고, 선행 단계 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구역을 그 처음 위치에서 재연결하거나("단순" 방식으로서 공지됨) 또는 전환 가능한 반응 구역 사이의 또다른 위치에서 재연결하는("교환 방식"으로서 공지됨) 단계로서, 반응 구역중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하의 기간에 걸쳐 실시되는 단계.
- [0049] 바람직하게는, HDM 구간은, 촉매가 교체 또는 재생된 반응 구역이 HDM 구간의 일련의 전환 가능한 반응 구역에서 (공급원료의 흐름 방향으로) 최종 위치가 되도록 재연결되는 교환 방식의 반응 구역들로 작동한다. 이러한 유리한 조건으로 유닛의 조작 인자 및 공정의 운전 기간이 개선될 수 있다.
- [0050] 또다른 실시양태에 따르면, HDM 구간은 2 이상의 병렬 반응 구역을 포함하는데, 이의 일부가 작동하는 동안 다른 부분은 촉매 재생 또는 교체를 거치므로, 공정은 반응 구역의 일부에 걸쳐서만 정상적으로 작동한다.
- [0051] 임의로 상기 조건과 조합된 유리한 조건에 따르면, 각각의 전환 가능한 반응 구역 및/또는 마무리 HDM 반응 구역은 1 이상의 수소화탈질 촉매를 또한 함유한다. 수소화탈질 촉매는 고강도 수소화정련 구간의 촉매와 동일하거나 또는 상이할 수 있다. 수소화탈질 촉매는 이하 고강도 수소화정련 구간에서 설명된다.

- [0052] HDM을 실시하기 위한 조작 조건은 일반적으로 300~450℃, 바람직하게는 360~420℃의 온도, 50~300 bar, 바람직하게는 80~180 bar의 전체 압력 및 200~2,000 Nm³/m³, 바람직하게는 500~1,500 Nm³/m³의 수소-대-탄화수소 비이다. 각종 HDM 반응 구역의 조작 조건은 서로 상이할 수 있다.
- [0053] 수소화정련(HDR) 구간
- [0054] HDM 구간으로부터 얻어지는 유출물의 적어도 일부 (및 일반적으로 전부)는 HDR 구간으로 이송된다. 일반적으로, 이것은 가스상을 분리하지 않고 직접 이송되나, 예컨대 플래쉬 분리와 같은 분리가 자주 고려될 수 있다.
- [0055] HDR 구간은 바람직하게는 수소화정련에 대하여 높은 활성을 갖는 1 이상의 수소화정련 촉매를 함유하는 1 이상의 반응 구역을 포함한다.
- [0056] HDM 구간에 대해서와 동일한 방식으로, 복수의 반응 구역을 제공하는 것이 가능하다. 이후 하나 이상의 반응 구역을 분리하여 이들이 함유하는 촉매(들)를 교체 또는 재생하고 상기 개시된 절차를 이용하여 단순 방식 또는 교환 방식으로 다시 연결할 수 있다.
- [0057] 수소화정련(주로 HDS 및 HDN)을 촉진하기 위하여, 생성물이 고강도로 정련되도록 촉매는 탈질, 탈황 및 임의로 탈금속화를 행하고 아스팔텐 함량을 낮추는 높은 수소화능을 가져야 한다. 수소화정련 촉매는 이 분야에서 통상적으로 사용되는 촉매로부터 선택될 수 있다. 수소화정련 촉매는 바람직하게는 매트릭스, 주기율표의 VIB족 및 VIII족의 원소로 구성되는 군에서 선택되는 1 이상의 수소화-탈수소화 원소를 포함할 수 있다.
- [0058] 매트릭스는 알루미늄, 할로겐화 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 클레이(예컨대 카올린 또는 벤토나이트와 같은 천연 클레이에서 선택됨), 마그네시아, 산화티탄, 산화붕소, 지르코니아, 인산알루미늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 석탄, 알루미늄하이드라이드와 같은 단독으로 또는 혼합물로 사용되는 화합물로 이루어질 수 있다. 바람직하게는 당업자에게 공지된 이들 모든 형태의 알루미늄, 더 바람직하게는 알루미늄, 예컨대 감마 알루미늄을 함유하는 매트릭스가 사용된다.
- [0059] 수소화-탈수소화 원소는 주기율표의 VIB족 원소 및 VIII족 비금속(卑金屬; non-noble) 원소로 구성된 군에서 선택될 수 있다. 바람직하게는, 수소화-탈수소화 원소는 몰리브덴, 텅스텐, 니켈 및 코발트로 구성된 군에서 선택된다. 더 바람직하게는, 수소화-탈수소화 원소는 1 이상의 VIB족 원소 및 1 이상의 VIII족 비금속 원소를 포함한다. 이 수소화-탈수소화 원소는 예컨대 1 이상의 VIII족 원소(Ni, Co)와 1 이상의 VIB족 원소(Mo, W)의 조합을 포함할 수 있다.
- [0060] 바람직하게는, 수소화정련 촉매는 인, 붕소 및 규소로 구성된 군에서 선택되고 상기 촉매 상에 침착되는 1 이상의 도핑 원소를 더 포함한다. 특히, 수소화정련 촉매는 도핑 원소로서 임의로 인과 함께 붕소 및/또는 규소를 포함할 수 있다. 붕소, 규소, 인 함량은 일반적으로 0.1~20 중량%, 바람직하게는 0.1~15 중량%, 더 바람직하게는 0.1~10 중량%이다.
- [0061] 수소화정련 촉매는 인을 포함하는 것이 유리할 수 있다. 이 화합물은 수소화정련 촉매에 특히 두 주요한 이점을 제공하는데, 첫번째 이점은 특히 수소화-탈수소화 원소의 주입 동안 예컨대 니켈 및 몰리브덴을 베이스로 하는 용액으로부터 상기 촉매를 제조하는 것이 더 용이하다는 사실이다. 이 화합물에 의하여 얻어지는 두번째 이점은 촉매의 수소화 활성의 증가이다.
- [0062] 수소화정련 촉매는 1 이상의 VIIA족 원소(염소, 불소가 바람직함) 및/또는 1 이상의 VIIB족 원소(망간이 바람직함), 임의로 1 이상의 VB족 원소(니오븀이 바람직함)를 더 포함할 수 있다.
- [0063] 바람직한 수소화정련 촉매에서, VIB족 및 VIII족 금속 산화물의 전체 농도는 2 중량%(바람직하게는 5 중량%) 내지 40 중량%, 바람직하게는 3 중량%(바람직하게는 7 중량%) 내지 30 중량%이고, VIB족 금속(또는 금속들) 내지 VIII족 금속(또는 금속들)의 금속 산화물로 표현되는 중량비는 20~1.25, 바람직하게는 10~2이다. 인 산화물(P₂O₅) 농도는 15 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만일 수 있다. 바람직한 지지체는, 단독으로 또는 제올라이트와 혼합된, 알루미늄 또는 5~95%의 SiO₂를 함유하는 실리카-알루미늄이다.
- [0064] 붕소 및/또는 규소, 바람직하게는 붕소 및 규소를 포함하는 또다른 수소화정련 촉매에서, 상기 촉매는 일반적으로 상기 촉매의 전체 매스에 대하여 중량%로 이하를 포함한다:
- [0065] - 1~99%, 바람직하게는 10~98%, 더 바람직하게는 15~95%의 1 이상의 매트릭스,
- [0066] - 3~60%, 바람직하게는 3~45%, 더 바람직하게는 3~30%의 1 이상의 VIB족 금속,

- [0067] - 임의로 0~30%, 바람직하게는 0~25%, 더 바람직하게는 0~20%의 1 이상의 VIII족 금속,
- [0068] - 0.1~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 더 바람직하게는 0.1~10%의 붕소 및/또는 0.1~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 더 바람직하게는 0.1~10%의 규소,
- [0069] - 임의로 0~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 더 바람직하게는 0.1~10%의 인, 및
- [0070] - 임의로 0~20%, 바람직하게는 0.1~15%, 더 바람직하게는 0.1~10%의, VIIA족에서 선택되는 1 이상의 원소, 예컨대 불소.
- [0071] 또다른 수소화정련 촉매에서, 상기 촉매는 이하를 포함한다:
- [0072] - 1~95 중량%(산화물 %)의 1 이상의 매트릭스, 바람직하게는 알루미늄,
- [0073] - 5~40 중량%(산화물 %)의 1 이상의 VIB족 및 VIII족 비금속 원소,
- [0074] - 인, 붕소, 규소에서 선택되는 0~20 중량%, 바람직하게는 0.1~20 중량%(산화물 %)의 1 이상의 조촉매 원소,
- [0075] - 0~20 중량%(산화물 %)의 1 이상의 VIIB족 원소(예컨대, 망간),
- [0076] - 0~20 중량%(산화물 %)의 1 이상의 VIIA족 원소(예컨대, 불소, 염소), 및
- [0077] - 0~60 중량%(산화물 %)의 1 이상의 VB족 원소(예컨대, 니오븀).
- [0078] 일반적으로, 이하의 원자비를 갖는 수소화정련 촉매가 바람직하다:
- [0079] - VIII족 금속/VIB족 금속 원자비 0~1 범위,
- [0080] - B가 존재하는 경우, B/VIB족 금속 원자비 0.01~3 범위,
- [0081] - Si가 존재하는 경우, Si/VIB족 금속 원자비 0.01~1.5 범위,
- [0082] - P가 존재하는 경우, P/VIB족 금속 원자비 0.01~1 범위, 및
- [0083] - VIIA족 원소/VIB족 금속 원자비 0.01~2 범위.
- [0084] 특히 바람직한 수소화정련 촉매는 알루미늄 상의 NiMo 및/또는 NiW 촉매, 또한 인, 붕소, 규소 및 불소로 구성된 원자의 군에서 선택되는 1 이상의 원소로 도핑된 알루미늄 상의 NiMo 및/또는 NiW 촉매이다.
- [0085] 따라서, 상기 개시된 수소화정련 촉매는 종종 수소화처리 단계로도 불리는 수소화정련 단계 동안 사용된다.
- [0086] 본 출원인은 이러한 유형의 촉매를 또한 개발하였다. 실시예는 특허 FR 2904243호, FR 2903979호, EP 1892038호에 개시된 것과 같은 특허를 포함한다.
- [0087] HDR 구간을 위한 이러한 유형의 효과적인 촉매는 예컨대 특히 공급원료의 특성에 따라 당업자에게 공지된 공급자로부터 구입할 수 있고, HR 300(예컨대, HR 348, HR 360), HR 400(예컨대, HR 448, HR 468) 및 HR 500(HR 526, HR 538, HR 548, HR 558, HR 562, HR 568 및 HRK558) 시리즈의 촉매는 AXENS사가 시판한다. 촉매의 유형은 지지체 및 촉매 제제의 성질에 따라 당업자가 선택하며 이의 일반적인 형태는 상기 개시하였다.
- [0088] 특히 유리한 방식에서, HDR 구간의 각종 촉매는 또한 (특히 사용되는 지지체, 다공도, 비표면적 등을 변화시킴으로써) 매트릭스를 개질하거나 및/또는 (특히 활성 금속, 활성 금속 함량, 도펀트의 유형, 도펀트 함량 등을 변화시켜) 촉매 제제를 변화시킴으로서 상이한 활성을 가진다. 실제로, HDR 구간은 활성이 공급원료의 흐름 방향으로 증가되는 일련의 2 이상의 수소화정련 촉매로 작동된다. 즉, 최소 활성 촉매가 공급원료를 수용하고 공급원료는 점차로 활성인 촉매를 통과한다.
- [0089] 유리하게는, HDR 구간은 평균 직경이 공급원료의 흐름 방향으로 감소되는 일련의 2 이상의 수소화정련 촉매로 작동된다. 즉, 최고 평균 직경을 갖는 촉매가 공급원료를 수용하고 공급원료는 점점 작은 평균 직경을 갖는 촉매를 통과한다.
- [0090] 높은 수소화능을 갖는 촉매의 단점은 금속 또는 코크스의 존재 하에 빠르게 탈활성화된다는 것이다. 실제로, 금속 보유율이 낮은 것은 별도로 하고, 수소화탈질 성능은 금속이 침착됨에 따라 빠르게 감소된다. 이것은 탈아스팔텐화 및 탈금속화를 대부분 실시하기 위하여 비교적 고온에서 작동할 수 있는 하나 이상의 적절한 HDM 촉매를 하나 이상의 적절한 HDR 촉매와 회합시킴으로써 HDR 촉매가 HDM 구간에 의한 다른 불순물 및 금속으로부터 보호되므로 고강도 수소가 실시되고 코우킹이 제한되기 때문에 HDR을 비교적 저온에서 실시할 수 있기 때문이다.

- [0091] 특정 촉매계에서 HDM 및 HDR 구역의 연계
- [0092] 바람직하게는, HDM 및 HDR 구역은 2 이상의 촉매(하나는 수소화탈금속 촉매이고 다른 하나는 수소화정련 촉매임)를 포함하는 특정 촉매계(본 문헌에서는 "구배"라 불림)로 작동되며,
- [0093] - 상기 촉매는 다공성 내화성 산화물로 이루어지는 1 이상의 지지체, 1 이상의 VIB족 금속, 및 하나는 VIII-1이라 불리는 주요 조촉매이고 다른 것(들)은 VIII-i(여기서, i는 2~5임)라 불리는 보조 조촉매인 2 이상의 VIII족 금속을 포함하고, 이들 촉매에서 상기 VIII족 원소는 0.5~0.85의 원자비[(VIII-1)/(VIII-1+...+VIII-i)]로 정의되는 비율로 존재하며, 1 이상의 수소화탈금속 촉매 및 1 이상의 수소화정련 촉매는 동일한 원자비를 갖고,
- [0094] - 수소화탈금속 촉매(들)는 촉매의 전체 매스에 대하여 2~9 중량%의 VIB족 금속(들)의 삼산화물의 VIB족 금속(들) 함량을 가지며, VIII족 금속 함량의 합은 촉매의 전체 질량에 대하여 0.3~2 중량%의 VIII족 금속 산화물이고,
- [0095] - 수소화정련 촉매(들)는 촉매의 전체 매스에 대하여 엄격하게 9 중량% 초과 17 중량% 미만의 VIB족 금속(들)의 삼산화물인 VIB족 금속(들) 함량을 가지며, VIII족 금속 함량의 합은 촉매의 전체 매스에 대하여 엄격하게 2 중량% 초과 5 중량% 미만의 VIII족 금속 산화물이다.
- [0096] 상기 촉매계는 전체 공극 부피(TPV)의 5%를 초과하는 거대 공극(25 nm 초과)의 직경을 갖는 공극) 부피를 갖는 HDM 촉매를 포함하는 것이 유리하다. 상기 촉매계는 전체 공극 부피(TPV)의 10% 미만의 거대 공극 부피를 갖는 HDR 촉매를 포함하는 것이 유리하다.
- [0097] 유리한 실시양태에서, 상기 촉매계는 HDM 구간의 제1의 전환 가능한 입구 반응 구역(들) 및 HDR 구간의 제1의 입구 반응 구역(들)에서 사용된다. 가장 흔하게는, (바람직하게는 임의의 다른 구역을 포함하지 않는) HDM 구간의 2개의 전환 가능한 반응 구역에서 사용된다.
- [0098] HDR 구간은 일반적으로, 상기 촉매계를 함유하는 반응 구역의 하류이고, 상기 촉매계보다 높은 금속 함량을 가지며 HDR 촉매의 설명에서 상기 열거한 촉매(들)를 함유하는 우회 가능한 반응 구역(들)을 포함한다. 이러한 유리한 조건으로 수소화탈질이 유도될 수 있으므로 촉매의 성능이 개선될 수 있다.
- [0099] HDR 반응 구역은 우회 가능한 구역인 것이 바람직하다.
- [0100] 조작 조건
- [0101] HDR을 실시하기 위한 조작 조건은 일반적으로 300~450°C, 바람직하게는 360~420°C의 온도, 50~300 bar, 바람직하게는 80~180 bar의 전체 압력, 200~2,000 Nm³/m³, 바람직하게는 600~1,600 Nm³/m³의 수소-대-탄화수소 비이다. 여러 HDR 반응 구역의 조작 조건은 서로 상이할 수 있다.
- [0102] 수소화분해(HCK) 구간
- [0103] HDR 구간으로부터 얻어지는 유출물의 적어도 일부 (및 일반적으로 전부)는 HCK 구간으로 이송된다. 일반적으로, 이것은 가스상을 분리하지 않고 직접 이송되나, 예컨대 플래쉬 분리와 같은 분리가 종종 고려될 수 있다.
- [0104] HCK 구간에서 수소화분해 촉매 상으로 유입되는 유출물의 유기 질소 함량은 200 중량 ppm 미만, 유리하게는 15 중량 ppm 미만, 바람직하게는 10 중량 ppm 미만으로 유지되어야 한다. 아스팔텐 함량은 종종 200 중량 ppm 미만 또는 더 양호하게는 50 중량 ppm 미만이다.
- [0105] HCK 구간은 1 이상의 수소화분해 촉매를 함유하는 1 이상의 반응 구역을 포함한다. 앞의 구간들에 대해서와 마찬가지로, 복수의 반응 구역을 제공할 수 있다. 이후 하나 이상의 반응 구역을 분리하여 여기에 함유된 촉매(들)를 교체 또는 재생하고 동일한 절차를 이용하여 단순 방식 또는 교환 방식으로 재연결할 수 있다.
- [0106] 수소화분해 촉매는, 방향족을 수소화하고 포화 화합물 및 해당 올레핀 간의 균형을 얻을 수 있기 위하여 수소화상, 및 수소화이성질화 및 수소화분해 반응을 촉진할 수 있는 산 상을 갖는 이작용성 촉매이어야 한다. 산 작용은, 할로겐화된 (특히 염소화 또는 불소화된) 알루미늄, 붕소 및 알루미늄 산화물의 배합물, 무정질 실리카-알루미나 및 제올라이트와 같이, 표면 산성을 갖는 큰 표면적(일반적으로 100~800 m²·g⁻¹)의 지지체에 의하여 제공된다. 수소화 작용은, 원소 주기율표의 1 이상의 VIII족 금속, 예컨대 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금에 의하여, 또는 주기율표의 1 이상의 VIB족 금속, 예컨대 몰리브덴 및 텅스텐과 1 이상의 VIII족 금속의 회합에 의하여 제공된다. 본 출원인은 또한 이러한 유형의 일련의 촉매를 개발하였다. 예에는 프랑스 특허 FR 2 819 430호, FR 2 846 574호, FR 2 875 417호, FR 2 863 913호, FR 2 795 341호 및 FR 2

795 342호가 포함된다.

- [0107] HCK 구간에 효과적인 촉매는 예컨대 특히 공급원료의 특성 및 원하는 성능 수준에 따라 당업자에게 공지된 공급자로부터 구입할 수 있으며, 상기 촉매는 예컨대 AXENS사가 시판하는 HTK 758, HDK 776, HDK 766, HYK 732, HYK 752, HYK 762, HYK 742, HYC 652, HYC 642이다.
- [0108] HCK를 실시하기 위한 조작 조건은 일반적으로 300~450℃, 바람직하게는 360~420℃의 온도, 50~300 bar, 바람직하게는 80~180 bar의 전체 압력 및 300~3,000 Nm³/m³, 바람직하게는 600~1,600 Nm³/m³, 훨씬 더 바람직하게는 1,000~2,000 Nm³/m³의 수소-대-탄화수소 비율이다. 여러 HDM 반응 구역의 조작 조건은 서로 상이할 수 있다.
- [0109] 수소화분해된 유출물의 종류
- [0110] HCK 구간으로부터 얻어지는 생성물은 1 이상의 플래쉬 탱크 및 대기 증류 및 임의로 진공 증류를 포함하는 증류 구역으로 이송된다. 1 이상의 대기 증류물 및 대기 잔류물은 대기 증류로부터 회수된다.
- [0111] 대기 증류물(들)의 일부는 공정(HDM 및/또는 HDR 및/또는 HCK)의 1 이상의 반응 구역의 입구에서, 바람직하게는 상기 구간(들)의 작동중인 제1 반응 구역, 예컨대 HDM 구간의 작동중인 제1 반응 구역의 입구에서 재순환될 수 있는 것이 유리하다.
- [0112] 또한, 대기 잔류물의 일부가 동일한 방식으로 재순환될 수 있다.
- [0113] 대기 증류물 중에서, 가스유 유분, 석유 유분 및 가스 유분은 가장 빈번하게는 대기 증류 구역에서 회수된다. 이 가스유 유분의 일부를 임의로 앞에서와 동일한 방식으로 재순환시킬 수 있다. 이후 석유 유분은 전부 회수된다.
- [0114] 유리하게는, 수소화분해 구간은 또한 2단계 수소화분해 체계에 따라 구성될 수도 있다. 이 경우, 대기 증류 구역에서 나오는 대기 잔류물은 바람직하게는 보통 비전환 유분으로 불리는 이 대기 잔류물만을 함유하는 공급원료를 처리하는 1 이상의 수소화분해 촉매가 함유된 반응 구역으로 이송된다. 이 반응 구역의 유출물은 이후 본 발명에 따른 공정으로, 바람직하게는 직접 증류 구역의 입구에서 회수된다. 즉, 공급원료는 탈금속화된 다음 반응 구역 K에서 수소화정련 및 수소화분해되고, 유출물은 대기 증류로 적어도 부분적으로 증류되며, 여기서 얻어지는 대기 잔류물은 반응 구역 K와 상이하고 1 이상의 수소화분해 촉매를 함유하는 반응 구역 K'에서 적어도 부분적으로 수소화분해되고, 얻어지는 유출물은 증류 구간에서 적어도 부분적으로 증류된다.
- [0115] 임의로, 대기 증류 구역으로부터 얻어지는 대기 잔류물의 적어도 일부 및 바람직하게 전부는 진공 증류 구역으로 이송되며, 여기에서 1 이상의 진공 증류물 및 수소화분해 분야에서 보통 중유라고 불리는 진공 잔류물이 회수된다. 진공 증류물 중 하나의 일부는 앞에서와 동일한 방식으로 재순환되는 것이 유리하다.
- [0116] 보통 중유라고 불리는 진공 잔류물은 적어도 부분적으로 정련 장치의 저장 구간 또는 탈랍 유닛(용매 탈랍 또는 접촉 탈랍) 또는 접촉 분해 유닛(단독으로 또는 바람직하게는 혼합물로) 또는 증기 분해 유닛으로 이송될 수 있다.
- [0117] 또한, 진공 잔류물의 적어도 일부는 공정(HDM 및/또는 HDR 및/또는 HCK, 바람직하게는 HDR 및/또는 HCK)의 반응 구역 중 적어도 하나의 입구에서, 바람직하게는 상기 구간(들)의 작동중인 제1 반응 구역의 입구에서 재순환될 수 있다.
- [0118] 따라서, 가능한 실시양태 중 하나에서, 가스유 유분 및/또는 진공 증류물 및/또는 대기 잔류물의 적어도 일부는, 수소화탈금속 구간 및/또는 수소화분해 구간 및/또는 수소화정련 구간으로, 일반적으로 공정(HDM 및/또는 HDR 및/또는 HCK)의 반응 구역 중 적어도 하나의 입구에서, 바람직하게는 상기 구간(들)의 작동중인 제1 반응 구역의 입구에서 재순환된다.
- [0119] 재순환으로 운전되는 구성에서, 공정의 반응 구역 중 하나의 입구에서 이송되는 대기 증류물 및/또는 진공 증류물의 양은 공급원료에 대하여 약 1~60 중량%, 바람직하게는 5~25 중량%, 더 바람직하게는 약 10~20 중량%이다. 이러한 재순환으로 수율이 현저히 증가될 수 있고 아스팔텐, 금속 및 질소에 대한 촉매의 회석 효과로 촉매의 사용 수명이 길어질 수 있다.
- [0120] 다른 공정과의 연계

- [0121] 공급원료로서 탈아스팔트유
- [0122] 본 발명 방법은 탈아스팔트유의 처리에 특히 적절하다. 특정 실시양태에 따르면, 미정제유이거나 또는 또다른 유닛에서 유래하는 증기 잔류물 및/또는 진공 잔류물은 예컨대 탄화수소 용매 또는 용매 혼합물과 같은 용매에 의하여 탈아스팔트 처리된다. 이후 탈아스팔트 처리된 생성물은 적어도 부분적으로 본 발명에 따른 공정의 반응 구역 중 하나의 입구에서, 일반적으로 작동중인 제1 반응 구역의 입구에서 투입되는 것이 유리하다.
- [0123] 가장 빈번히 사용되는 탄화수소 용매는 3~7개의 탄소 원자를 갖는 파라핀계, 올레핀계 또는 포화지환식(cyclanic) 탄화수소이다. 이러한 처리는 일반적으로 AFNOR NF T 60115 표준에 따라 일반적으로 1 중량% 미만의 헵탄-침전된 아스팔텐, 바람직하게는 1,000 중량 ppm 미만의 아스팔텐을 함유하는 탈아스팔트 처리된 생성물이 얻어지는 조건 하에서 실시한다. 이러한 탈아스팔트 처리는 본 출원인 명의의 특허 US-A-4715946호에 개시된 절차에 따라 실시될 수 있다. 용매/공급원료 부피비는 가장 흔하게는 약 3:1 내지 약 7:1이며 전체 탈아스팔트 조작(혼합 - 침전, 아스팔텐 상의 디캔팅, 세정 - 아스팔텐 상의 침전)을 구성하는 기본 물리화학 조작은 가장 흔하게는 따로따로 실시한다.
- [0124] 탈아스팔트 처리는 또한 2단계를 포함할 수 있으며, 각 단계는 침전, 디캔팅 및 세정의 세 기본 단계를 포함한다. 특정의 경우, 제1 단계의 각 단계에서 권장되는 온도는 제2 단계의 각 해당 단계의 온도보다 평균 약 10℃ 내지 약 40℃ 더 낮은 것이 바람직하다.
- [0125] 사용되는 용매는 또한 페놀류, 글리콜류 또는 C1 내지 C6 알콜류일 수 있다. 그러나, 3~6개의 탄소 원자를 갖는 파라핀계 및/또는 올레핀계 용매가 매우 유리하게 사용된다.
- [0126] 공정의 일 변형예에 따르면, 미정제 생성물의 초기 분별증류에서 얻어지는 SR(직류) 가스유 유분으로서 공지된 것의 적어도 일부도 또한 공정의 반응 구역 중 하나의 입구에서 이송된다. 이 경우, 처리되는 가스유 유분은 가장 빈번하게는 초기 비점이 일반적으로 약 140℃ 내지 260℃, 최종 비점이 일반적으로 약 340℃ 내지 약 440℃인 유분이다. 이들 가스유 유분은 아스팔텐도 금속도 함유하지 않기 때문에, 가장 중질이고 가장 오염된 공급원료를 회석시킬 수 있으므로, 수율을 현저히 증가시키고 특히 아스팔텐, 금속 및 질소에 대한 회석 효과로 촉매의 사용 수명을 연장시킬 수 있다. 이후 본 발명에 따른 공정으로 이송되는 SR 가스유의 양은 상기 개시된 총량에 포함된다.
- [0127] 외부 공급원료의 투입
- [0128] 공정의 촉매상 중 적어도 하나의 입구에서, 바람직하게는 작동중인 제1 구역의 입구에서, 초기 비점이 140℃ 내지 260℃이고 최종 비점이 300℃ 내지 440℃인 1 이상의 가스유 또는 초기 비점이 300℃ 내지 450℃이고 최종 비점이 400℃ 내지 600℃인 중질 순환유(HCO)를 투입할 수도 있다.
- [0129] 이것은 수소화탈황 유닛으로부터 얻어지는 가스유 또는 예컨대 HYVAHL 공정(고정상에서 중질 공급원료의 전환) 또는 H-오일 공정(비등상에서 중질 공급원료의 전환)에 따라 조작되는 대기 잔류물 및/또는 진공 잔류물 수소환 전환 유닛으로부터 얻어지는 가스유 또는 당업자에 의하여 가장 빈번하게는 간단히 LCO로서 언급되는 접촉 분해 유닛으로부터 얻어지는 경질 순환유 유분 또는 비스브레이킹 유닛 또는 코우킹 유닛과 같은 열처리 유닛으로부터 얻어지는 가스유 유분 또는 또다른 유닛으로부터 얻어지는 가스유 유분일 수 있다. 이들 각종 가스유는 초기 비점이 일반적으로 약 140℃ 내지 약 260℃이고 최종 비점이 일반적으로 약 300℃ 내지 약 440℃인 석유 유분이다.
- [0130] 당업자에 의하여 가장 빈번하게는 간단히 HCO로서 언급되고 접촉 분해로부터 얻어지는, 초기 비점이 일반적으로 약 300℃ 내지 약 450℃이고 최종 비점이 일반적으로 약 400℃ 내지 약 600℃인 중질 순환유 유분을 투입할 수도 있다.
- [0131] 접촉 분해
- [0132] 본 발명의 일 변형예에 따르면, 본 발명의 공정으로부터 얻어지는 대기 잔류물 및/또는 진공 증류물 및/또는 진공 잔류물의 적어도 일부는 접촉 분해 유닛, 바람직하게는 유동상 접촉 분해(FCC) 유닛으로 이송된다. 이 접촉 분해 유닛으로부터 특히 LCO(경질 순환유) 유분 및 HCO(중질 순환유) 유분이 회수되며, 이것은 적어도 부분적으로(하나 또는 다른 하나 또는 상기 둘의 혼합물) 공정(HDM 및/또는 HDR 및/또는 HCK, 바람직하게는 HDR 및/또는 HCK)의 반응 구역 중 적어도 하나의 입구에서, 바람직하게는 상기 구간(들)의 작동중인 제1 반응 구역의 입구에서 본 발명에 따른 공정으로 이송될 수 있다. 일반적으로, HCO는 HDM 구간으로 이송되고 LCO는 HDR 및/또는 HCK 구간으로 이송된다. 이후 본 발명에 따른 공정으로 이송되는 LCO 및/또는 HCO의 양은 상기 개시된 총량에 포함

된다.

- [0133] 유동상 접촉 분해 반응기는 상류 및 하류에서 작동될 수 있다. 또한, 이동상 반응기에서 접촉 분해를 실시하는 것도 생각할 수 있으나, 이것은 바람직한 실시양태가 아니다. 특히 바람직한 접촉 분해 촉매는 통상적으로 예컨대 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나와 같은 적절한 매트릭스와 혼합되는 1 이상의 제올라이트를 함유하는 것들이다.
- [0134] 증기 분해
- [0135] 본 발명의 또다른 변형예에 따르면, 본 발명의 공정으로부터 얻어지는 대기 잔류물 및/또는 진공 증류물 및/또는 진공 잔류물의 적어도 일부는 증기 분해 유닛으로 이송된다. 이 증기 분해 유닛으로부터는, 특히 고함량의 방향족계, 올레핀계 및/또는 디올레핀계 생성물을 함유하고 공정(HDM 및/또는 HDR 및/또는 HCK, 바람직하게는 HDR 및/또는 HCK)의 반응 구역 중 적어도 하나의 입구에서, 바람직하게는 상기 구간(들)의 작동중인 제1 반응 구역의 입구에서 (즉시 또는 증류에 의한 분별증류 후, 또는 방향족의 추출 후 또는 또다른 처리 후) 적어도 부분적으로 본 발명에 따른 공정으로 이송될 수 있는 C5+ 유분이 회수된다. 본 발명에 따른 공정으로 이송되는 C5+ 유분의 양은 상기 개시된 총량에 포함된다.
- [0136] 바람직한 실시양태
- [0137] 본 공정은 이하의 대안 중 하나에 따라 조작될 수 있다:
- [0138] - 수소화정련 및 수소화분해 구간은 전환 가능한 반응 구역을 포함함;
- [0139] - 모든 구간은 전환 가능한 반응 구역 및 우회 가능한 반응 구역도 포함함;
- [0140] - 수소화탈금속 구간은 전환 가능한 반응 구역을 포함하고 1 이상의 우회 가능한 반응 구역을 또한 포함하며, HDR 및 HCK 구간은 우회 가능한 반응 구역으로 이루어지고, HDR 구간 및 HCK 구간에서 상기 구역들 중 적어도 하나는 우회되지 않음;
- [0141] - 수소화탈금속 구간은 (바람직하게는 2개의) 전환 가능한 반응 구역만을 포함하고 수소화정련 및 수소화분해 구간은 단일의 비우회 반응 구역을 포함함.
- [0142] 본 발명 공정의 실시양태 중 하나에서, 수소화정련 및 수소화분해 구간은 또한 전환 가능한 반응 구역을 포함하며, 특히, 모든 구간은 전환 가능한 반응 구역으로 이루어진다. 따라서, 각 구간(HDM, HDR 및 HCK 구간)은 2 이상의 전환 가능한 반응 구역을 포함하며, 상기 반응 구역은 각각 1 이상의 촉매를 함유하고 직렬로 배치되어 이하 정의되는 단계 b) 및 c)를 연속적으로 반복하는 것으로 이루어지는 순환 방식으로 사용된다:
- [0143] a) 반응 구역들 중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하의 기간 동안 한 구간의 반응 구역을 모두 함께 사용하는 단계,
- [0144] b) 반응 구역 중 적어도 하나가 우회되고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되는 단계,
- [0145] c) 반응 구역이 모두 함께 사용되고, 선행 단계 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구역이 그 처음 위치에서 재연결되거나("단순" 방식으로 공지됨) 또는 전환 가능한 반응 구역 사이의 또다른 위치에서 재연결되는("교환 방식"으로서 공지됨) 단계로서, 반응 구역 중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하의 기간에 걸쳐 실시되는 단계.
- [0146] 본 발명에 따른 공정은 상기 정의된 바와 같은 "단순" 방식으로 공지된 것 또는 "교환" 방식으로 공지된 것에 따라 실시할 수 있는데, 교환 방식 조건으로써 유닛의 조작 인자 및 공정의 운전 기간이 개선될 수 있다.
- [0147] 본 발명 공정의 또다른 실시양태에서, 모든 구간은 전환 가능한 반응 구역 및 우회 가능한 반응 구역으로 이루어진다. 따라서, 각 구간(HDM, HDR 및 HCK 구간)은, 각각 1 이상의 촉매를 함유하고 이하 정의되는 단계 b) 및 c)를 연속적으로 반복하는 것으로 이루어지는 순환 방식으로 사용되도록 직렬로 배치된 2 이상의 전환 가능한 반응 구역, 및 이하에 정의되는 단계 d) 및 e)에 따라 분리하여 또는 분리하지 않고 우회될 수 있는 하나 이상의 반응 구역을 포함한다.
- [0148] 본 발명의 수소화분해 공정의 각 구간의 조작 방식은
- [0149] a) 반응 구역들 중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하의 기간 동안 한 구간의 반응 구역을 모두 사용하는

단계,

- [0150] b) 반응 구역 중 적어도 하나가 우회되고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되는 단계,
- [0151] c) 한 구간의 반응 구역을 모두 함께 사용하고, 선행 단계의 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구역(들)을 그 처음 위치에서 재연결하거나("단순"방식으로서 공지됨) 또는 전환 가능한 반응 구역들 중 또다른 위치에서 재연결하는("교환 방식"으로서 공지됨) 단계로서, 반응 구역들 중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하 동안에 걸쳐 실시되는 단계,
- [0152] d) 촉매가 탈활성화 및/또는 열화될 때 운전 과정에 걸쳐 수소화탈금속 구간 및/또는 고강도 수소화정련 구간 및/또는 수소화분해 구간의 반응 구역들 중 하나 이상이 우회될 수 있고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되는 단계
- [0153] e) 선행 단계의 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구역을 그 처음 위치에서 재연결하는 단계
- [0154] 를 포함한다.
- [0155] 본 발명에 따른 공정은 상기 정의된 바와 같은 "단순" 방식으로 공지된 것 또는 "교환" 방식으로 공지된 것에 따라 실시할 수 있는데, 교환 방식으로서 유닛의 조작 인자 및 공정의 운전 기간이 개선될 수 있다.
- [0156] 본 발명에 따른 공정의 실시는 본 발명의 바람직한 실시양태인 또다른 변형예를 포함하는데, 여기서, HDM 구간은 전환 가능한 반응 구역으로 이루어지고 HDR 및 HCK 구간은 우회 가능한 반응 구역으로 이루어진다. 공정의 실시는
- [0157] a) 처리되는 공급원료의 전체 이동 방향에 대하여 최상류 반응 구역의 탈활성화 및/또는 막히는 시간 이하의 기간 동안 반응 구역을 모두 함께 사용하는 단계,
- [0158] b) 선행 단계의 과정에 걸쳐 최상류였던 구역 직후에 배치된 반응 구역에 공급원료를 직접 투입하며 선행 단계의 과정에 걸쳐 최상류였던 반응 구역을 우회하고 여기에 함유된 촉매를 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생하는 단계,
- [0159] c) 반응 구역을 모두 함께 사용하되, 촉매가 선행 단계의 과정에 걸쳐 재생 및/또는 교체된 반응 구역을 그 구간의 모든 전환 가능한 반응 구역의 하류가 되도록 재연결하는 단계로서, 이 단계의 과정에 걸쳐, 처리되는 공급원료의 전체 이동 방향에 대하여 최상류인 반응 구역의 탈활성화 및/또는 막히는 시간 이하의 기간에 걸쳐 실시하는 단계,
- [0160] d) 촉매가 탈활성화 및/또는 무력화될 때 운전 과정에 걸쳐 수소화탈금속 구간 및/또는 수소화정련 구간 및/또는 수소화분해 구간의 반응 구역들 중 하나 이상이 우회될 수 있고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되는 단계,
- [0161] e) 선행 단계의 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구역을 그 처음 위치에서 재연결하는 단계
- [0162] 를 포함한다.
- [0163] 본 발명 공정의 변형예에서, HDR 및 HCK 구간은 우회 가능한 반응 구역으로 이루어지고 HDM 구간도 1 이상의 우회 가능한 반응 구역을 포함한다.
- [0164] 공정의 바람직한 실시양태에서, 공급원료의 전체 이동 방향으로 최상류 반응 구역은 점차로 금속, 코크스, 침강물 및 광범위한 다른 불순물이 로딩되므로, 원할 때, 그러나 가장 빈번하게는 상기 반응 구역에 함유된 촉매가 금속 및 광범위한 불순물로 거의 포화될 때 분리된다.
- [0165] 바람직한 실시양태에서는, 특정의 상태 조절(conditioning) 구간을 사용하여 연속 흐름으로, 즉 유닛의 조작을 중지하는 일 없이 전환 가능한 반응 구역을 변환시킬 수 있다. 상기 구간은 우선 온건한 압력(1~5 MPa, 바람직하게는 1.5~2.5 MPa)에서 작동하고 분리된 반응 구역에서 후속 조작, 즉 사용된 촉매를 제거하기 전에 세정, 스트리핑, 냉각, 이어서 새로운 촉매 또는 재생된 촉매의 로딩 후에 가열 및 황화를 실시할 수 있는 계를 포함한다. 이어서, 세정, 스트리핑, 소모된 촉매의 제거, 새로운 촉매 또는 재생된 촉매의 재로딩, 가열, 황화의 모든 조작이 분리된 반응 구역에서 실시되므로, 유닛을 중지하는 일 없이, 즉 조작 인자에 영향을 주지 않고, 또 다른 가압/감압 및 게이트 밸브 시스템을 포함하는 적절한 기술로 이들 반응 구역을 효과적으로 변환시킬 수 있다.

- [0166] 유리한 실시양태에서, 유닛이 작동 중인 동안, 즉 전환 또는 우회되는 공정 구역의 예열, 여기에 함유된 촉매의 황화, 필요한 압력 및 온도 조건의 설정에서, 유닛은 반응 구역에 대해서 독립적으로 작동하는 적절한 이동, 가열, 냉각 및 분리 수단이 제공된 상태 조절 구간(도면에는 도시되어 있지 않음)을 포함하므로, 전환 가능한 반응 구역 및/또는 우회되는 반응 구역에 함유된 새로운 촉매 또는 재생된 촉매의 준비 조작이 밸브 및 도관에 의하여 실시된 직후 연결될 수 있다. 이 반응 구역의 전환 또는 우회 조작이 적절한 밸브 세트에 의하여 실시되었을 때, 동일한 구간을 반응 구역의 분리 직후 반응 구역에 함유된 사용된 촉매를 상태 조절하기 위한 조작, 즉 소정 조건 하에 사용된 촉매의 세정 및 스트리핑, 이후 사용된 촉매의 제거 조작에 선행하는 냉각, 이후 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체를 실시할 수 있다.
- [0167] HDM 구간(M1 내지 M5)은 3개의 우회 가능한 반응 구역(M3, M4, M5)이 후속되는 2개의 전환 가능한 반응 구역(M1, M2)을 포함한다. 도면의 설명을 간략히 하기 위하여, 3개의 구간은 동일한 방식으로 구성된다.
- [0168] 도 1에서, 여러 반응 구역을 절연, 우회 또는 변환시킬 수 있는 밸브 및 내부 또는 외부 재순환의 개시도 또한 도면을 복잡하게 하지 않기 위하여 도시되어 있지 않다. 동일한 방식으로, 반응 구역과 독립적으로 작동하고 유닛이 가동 중인 동안 연결 직전의 도관 및 밸브를 사용하여 우회된 반응 구역에 함유된 새로운 촉매 또는 재생된 촉매의 제조 조작을 실시할 수 있는 적절한 이동, 가열, 냉각 및 분리 수단이 제공된 촉매의 상태 조절 구간도 도시되어 있지 않다. 석유 유분을 재순환시키고 외부 석유 유분을 하나 이상의 반응 구역의 상류로 투입할 수 있는 라인도 또한 도시되어 있지 않다.
- [0169] 출발 구성에서, 공급원료는 도관(2)을 통하여 HDM 구간에 도달하고, 여기서 도관(1)에서 유래하는 수소와 혼합된다. 이 혼합물은 반응 구역(M1)으로 도입되고 유출물은 도관(3)을 통하여 이 반응 구역에서 배출되어 반응 구역(M2)으로 이송될 수 있다. 반응 구역(M2)로부터, 탄화수소 및 수소가 도관(4)을 통하여 반응 구역(M3)을 통과한 다음, 도관(5)을 통하여 반응 구역(M4)을 통과하고, 도관(6)을 통하여 반응 구역(M5)을 통과한다. 이 유출물의 적어도 일부 (및 일반적으로 전부)는 도관(8)을 통하여 HDR 구간으로 이송되고, 임의의 잔류 유출물은 도관(9)을 통하여 방출된다.
- [0170] 이 구성에서도 여전히, 반응 혼합물은 도관(22)을 통하여 HDR 구간으로 유입되어, 반응 구역(R1)으로 공급된다. 이 반응 구역(R1)으로부터의 유출물은 도관(23)을 통하여 반응 구역(R2)을 통과한다. 반응 구역(R2)으로부터, 탄화수소 및 수소의 혼합물은 도관(24)을 통하여 반응 구역(R3)을 통과한 다음, 도관(25)을 통하여 반응 구역(R4)을 통과하고, 도관(26)을 통하여 반응 구역(R5)을 통과한다. 이후 혼합물은 도관(27)을 통하여 이 반응 구역(R5)에서 배출된다. 이 유출물의 적어도 일부 (및 일반적으로 전부)는 도관(28)을 통하여 HDR 구간으로 이송되고, 임의의 잔류 유출물은 도관(29)을 통하여 방출된다.
- [0171] 이어서, 반응 혼합물은 도관(42)을 통하여 HCK 구간에 유입되어 반응 구역(K1)에 공급된다. 이 반응 구역(K1)으로부터의 유출물은 도관(43)을 통하여 반응 구역(K2)을 통과한다. 반응 구역(K2)으로부터, 탄화수소 및 수소의 혼합물은 도관(44)을 통하여 반응 구역(K3)을 통과한 다음, 도관(45)을 통하여 반응 구역(K4)을 통과하고, 도관(46)을 통하여 반응 구역(K5)을 통과한다. 이후 혼합물은 도관(47)을 통하여 이 반응 구역(K5)에서 배출된다. 이 유출물의 적어도 일부 (및 일반적으로 전부)는 도관(48)을 통하여 증류 구간으로 이송되고, 임의의 잔류 유출물은 도관(49)을 통하여 방출된다.
- [0172] 각 구간(HDM, HDR 및 HCK 구간)에 2개의 전환 가능한 반응 구역(M1, M2 또는 R1, R2 또는 K1, K2) 및 3개의 우회 가능한 반응 구역(M3 내지 M5 또는 R3 내지 R5 또는 K3 내지 K5)을 사용하는 도 1의 실시양태에서, 각각 1 이상의 촉매를 함유하는 두 전환 가능한 반응 구역은 직렬로 배치되어 이하에 정의된 연속적으로 반복되는 단계 b) 및 c)로 이루어지는 순환 방식으로 사용되고, 하나 이상의 반응 구역은 이하 정의된 단계 d) 및 e)에 따라 별개로 또는 함께 우회될 수 있다. HDM 구간에서, 도 1에 도시된 본 발명의 수소화분해 공정의 작동 방식은 이하의 단계를 포함한다:
- [0173] a) 반응 구역들 중 하나의 탈활성화 및/또는 막힘 시간 이하의 기간 동안 HDM 구간의 반응 구역(M1 내지 M5)을 모두 함께 사용하는 단계(여기서, 유체의 흐름은 출발 구성으로서 상기 설명됨)
- [0174] b) 제1 전환 가능한 반응 구역(M1)이 우회되고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되며, 한편 반응 혼합물이 도관(11)을 통하여 전환 가능한 반응 구역(M2)을 통과하고, 도관(4)을 통하여 반응 구역(M3)으로 배출되고, 도관(5)을 거쳐 반응 구역(M4)을 통과하고 도관(6)을 통하여 반응 구역(M5)으로 유입된 다음 도관(7)을 통하여 HDM 구간에서 배출되는 단계,
- [0175] c) HDM 구간의 반응 구역을 모두 함께 사용하고, 선행 단계의 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구

역(M1)을 반응 구역(M2)의 뒤에서 도관(12)을 통해 재연결하고("교환 방식"으로서 공지됨), 이 구역에서 나오는 유출물을 도관(13)을 통하여 반응 구역(13)으로 이송하는 단계[이 단계는 최대 반응 구역들 중 하나의 탈활성화 및/또는 고장 시간 동안에 걸쳐 실시됨],

[0176] d) 촉매가 탈활성화되거나 및/또는 열화될 때 HDM 구간의 우회 가능한 반응 구역(M3, M4 및 M5) 중 적어도 하나가 도관(14, 15 및 16)을 통해 우회되고 여기에 함유된 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되며, 예컨대 구역(M3)이 우회되고, 작동 중인 마지막 전환 가능한 반응 구역에서 얻어지는 유출물이 도관(14)을 통하여 구역(M4)을 직접 통과하자마자 구역(M3)의 촉매가 새로운 촉매 또는 재생된 촉매로 교체 및/또는 재생되는 단계,

[0177] e) 선행 단계의 과정에 걸쳐 촉매가 재생 및/또는 교체된 반응 구역을 그 처음 위치에서 재연결하는 단계[예컨대 구역(M3)으로부터의 촉매가 재생되면, 구역(M3)을 재연결하고 작동 중인 최종의 전환 가능한 구역에서 얻어지는 유출물은 도관(4)을 거쳐 구역(M3)을 통과하고 도관(14)은 폐쇄함].

[0178] HDR 및 HCK 구간에서, 전환 가능한 반응 구역 및 우회 가능한 반응 구역의 작동 방식은 동일하다. 따라서, 설명이 완전히 유사하므로 반복하지 않겠다. 도 1의 부품만을 거론하겠다:

[0179] - HDR 구간: 변환을 위한 도관: 31, 32, 33; 우회를 위한 도관: 34, 35, 36.

[0180] - HCK 구간: 변환을 위한 도관: 51, 52, 53; 우회를 위한 도관: 54, 55, 56.

[0181] 전환 가능한 구역 또는 우회 가능한 반응 구역의 작동은 도 1의 설명으로부터 용이하게 이해될 것이다. 도 1은 상기 구간들에서 이들 구역들의 특정 구성을 예시적으로 도시하였다. 모든 조합이 가능하다. 앞에서 언급한 바와 같이, 바람직한 방식은 HDM 구간을 위한 2개의 전환 가능한 반응 구역, HDR 구간을 위한 1개 또는 2개의 우회 가능한 반응 구역 및 HCK 구간을 위한 1개 또는 2개의 우회 가능한 반응 구역을 포함한다(또는 이루어진다).

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

[0182] **실시예**

[0183] 실시예 1(본 발명에 따르지 않음)

[0184] 이 실시예는 200 중량 ppm 미만의 아스팔텐 및 10 중량 ppm 미만의 금속을 함유하는 표준 공급원료에 대한 수소화분해를 예시한다. 특징은 표 1에 개시된다.

[0185] 이 공급원료는 임의의 금속을 함유하지 않고 약간의 아스팔텐만을 함유하므로, 실제 수소화분해 구간에 선행하는 구간에서 임의의 HDM 촉매를 제공할 필요가 없다(표 1).

[0186] HDR 구간(단일 반응 구역)에 사용되는 수소화분해 촉매는 알루미늄 지지체 상에 증착된 NiMo 유형의 촉매, 예컨대 AXENS사의 HRK558 촉매이고, HCK 구간(단일 반응 구역)에서는 Y 제올라이트를 함유하는 지지체 상에 증착된 NiMo 유형의 촉매, 예컨대 AXENS사의 촉매 HYC642가 사용된다.

[0187] 385℃의 운전 개시(start-on-run; SOR) 온도로 종래의 작동 조건(표 1)을 사용하여, 10 중량 ppm 미만의 HCK 구간의 입구에서 유기 질소 함량이 얻어진다. 운전 과정에 걸쳐, HDR 구간으로부터의 촉매가 탈활성화되므로, 코우킹으로 인한 활성 손실을 보상하기 위하여 반응 구역의 온도를 증가시켜야 한다. 우리의 실시예에서, 이러한 증가는 1개월당 평균 약 1℃이다. 유닛의 최대 한계(420℃)까지 반응 온도를 계속 증가시킬 수 있다. 따라서, 이 온도는 운전을 종료하며 소위 운전 종료 온도(end-of-run; EOR)라 불린다. 이 표준 공급원료에 대하여, 운전 기간은 36개월이다.

[0188]

공급원료	
밀도 d15/4	0.94 g/cc
유기 질소	1,200 ppm
아스팔텐	< 50 ppm
금속	0 ppm
HCK 구간의 상류 촉매	
HDM 촉매의 분율	0%
HDR 촉매의 분율	100%

HDR 작동 조건 전체 압력 HVR_{HDR} SOR 온도 EOR 온도	150 bar 1.1 h^{-1} 385°C 420°C
HDR 목표 HDR 출구에서 질소 함량	$< 10 \text{ ppm}$
HCK 작동 조건 전체 압력 HVR_{HCK} SOR 온도	150 bar 1.3 h^{-1} 390°C
성능 수준 미정제 전환 $370^{\circ}\text{C}+$ 가스유 수율 세탄 가스유 VI유	75.3% 49.6% 60 128
운전 기간 운전 기간	36 개월

[0189] 실시예 2(본 발명에 따르지 않음)

[0190] 이 실시예는 200 중량 ppm 초과와 아스팔텐 및 10 중량 ppm 초과와 금속을 함유하는 상이한 공급원료에 대한 수소화분해를 예시한다. 특징은 표 1에 개시된다.

[0191] 앞의 실시예와 마찬가지로, 이 공급원료는 수소화분해 구간에 선행하는 구간에서 임의의 HDM 촉매를 포함하지 않는 공정으로 처리된다(표 2).

[0192] 사용되는 촉매 및 구간은 앞에서와 동일하다.

[0193] 385°C 의 운전 개시(SOR) 온도로 종래의 작동 조건(표 2)을 사용하여, 10 중량 ppm 미만인 HCK 구간의 입구에서의 유기 질소 함량이 얻어진다. 상기 공급원료는 더 어려우므로 10 중량 ppm의 유기 질소 함량을 얻기 위하여 필요한 HDM+HDR 구간의 시간당 부피 속도가 감소되어야 했고 현재 0.7 h^{-1} 이다. 운전 과정에 걸쳐, HDR 구간으로부터의 촉매가 탈활성화되므로, 코우킹으로 인한 활성 손실을 보상하기 위하여 반응 구역의 온도를 증가시켜야 한다. 금속이 HDR 촉매에 증착되어, 매우 빠른 제2 탈활성화 메커니즘을 도입하며 실시예 1에서보다 더 빠른 온도 증가를 필요로 한다. 반응 온도를 운전 종료 온도(EOR)로 증가시키므로, 운전 기간은 겨우 11개월이다.

[0194]

공급원료 밀도 d15/4 유기 질소 아스팔텐 금속	0.95 g/cc 1,800 ppm 2,000 ppm 15 ppm
HCK 구간의 상류 촉매 HDM 촉매의 분율 HDR 촉매의 분율	0% 100%
HDM + HDR 작동 조건 전체 압력 $HVR_{HDM+HDR}$ SOR 온도 EOR 온도	150 bar 0.7 h^{-1} 385°C 420°C
HDM + HDR 목표 HDR 출구에서 질소 함량	$< 10 \text{ ppm}$

HCK 작동 조건	
전체 압력	150 bar
HVR_{HCK}	1.3 h^{-1}
SOR 온도	390°C
성능 수준	
미정제 전환 $370^{\circ}\text{C}+$	64.3%
가스유 수율	45.6%
세탄 가스유	53
VI유	126
운전 기간	
운전 기간	11 개월

[0195] 실시예 3(본 발명에 따르지 않음)

[0196] 이 실시예는 200 중량 ppm 초과와 아스팔텐 및 10 중량 ppm 초과와 금속을 함유하는 어려운 공급원료(실시예 2로부터의 공급원료)에 대한 수소화분해 동안 운전 기간에 미치는 HDM 촉매의 효과를 예시한다. 특징은 표 3에 개시된다.

[0197] 상기 실시예로부터의 공급원료는 이 경우 HDM 구간(단일 반응 구역)에서 거대 다공성 알루미늄 지지체 상에 증착된 일반적인 NiMo 유형의 촉매, 예컨대 AXENS사의 HMC868 촉매인 HDM 촉매를 사용하는 공정에서 처리된다. HDR 및 HCK 구간에 사용되는 촉매는 앞서서와 마찬가지로 상기 구간에서와 동일하다.

[0198] 385°C 의 운전 개시(SOR) 온도로 종래의 작동 조건(표 3)을 사용하여, 10 중량 ppm 미만인 HCK 구간 입구에서의 유기 질소 함량이 얻어진다. 운전 과정에 걸쳐, 촉매가 탈활성화되므로, 촉매의 활성 손실을 보상하기 위하여 반응 구역의 온도를 증가시켜야 한다. 먼저, HDR 촉매는 HDM 촉매로 보호되고 이 위에 금속이 침착된다. 반대로, 약 7개월의 작동 후, 이 HDM 촉매는 이 공급원료의 모든 금속을 더 이상 보유하지 않으며 상기 금속이 HDR 촉매에 침착되므로 매우 빠른 제2 탈활성화 메커니즘이 도입된다. 반응 온도를 운전 종료 온도(EOR)까지 높이므로 운전 기간은 겨우 18개월이다.

[0199]

공급원료	
밀도 d15/4	0.95 g/cc
유기 질소	1,800 ppm
아스팔텐	2,000 ppm
금속	15 ppm
HCK 구간의 상류 촉매	
HDM 촉매의 분율	8%
HDR 촉매의 분율	92%
HDM + HDR 작동 조건	
전체 압력	150 bar
HVR_{HDR}	0.7 h^{-1}
SOR 온도	385°C
EOR 온도	420°C
HDM + HDR 목표	
HDR 출구에서 질소 함량	< 10 ppm
HCK 작동 조건	
전체 압력	150 bar
HVR_{HCK}	1.3 h^{-1}
SOR 온도	390°C
성능 수준	
미정제 전환 $370^{\circ}\text{C}+$	64.3%
가스유 수율	45.6%
세탄 가스유	53
VI유	126

운전 기간	
운전 기간	18 개월

- [0200] 실시예 4(본 발명에 따름)
- [0201] 이 실시예는 200 중량 ppm 초과인 아스팔텐 및 10 중량 ppm 초과인 금속을 함유하는 어려운 공급원료에 대한 수소화분해 동안 운전 기간에 미치는 HDM 구간의 전환 가능한 반응 구역의 사용 효과를 예시한다. 특징은 표 4에 개시된다.
- [0202] 상기 실시예로부터의 공급원료는 두 전환 가능한 반응 구역으로 이루어지는 HDM 구간에서 HDM 촉매를 사용하는 공정으로 처리된다. 이들 두 구역은 3~4개월마다 위치를 바꾼다. 이 기간 후, 제1 위치에 있는 반응 구역은 우회되고 여기에 함유된 촉매는 새로운 촉매로 교체된다. 새로운 촉매의 상태 조절 후, 이 반응 구역은 제2 위치에서 우회되지 않은 HDM 반응 구역 뒤에 재연결된다("교환 방식"으로서 공지된 것임).
- [0203] HDM 구간에서, 거대 다공성 알루미늄 지지체 상에 증착된 일반적인 NiMo 촉매, 예컨대 AXENS사의 HMC868 촉매가 사용된다. HDR 및 HCK 구간에서 사용되는 촉매는 앞서서와 동일하다.
- [0204] 385℃의 운전 개시(SOR) 온도로 종래의 작동 조건(표 4)을 사용하여, 10 중량 ppm 미만인 HCK 구간 입구에서의 유기 질소 함량이 얻어진다. 운전 과정에 걸쳐, 촉매가 탈활성화되므로, 활성 손실을 보상하기 위하여 반응 구역의 온도를 증가시켜야 한다.
- [0205] 먼저, HDR 촉매는 HDM 촉매로 보호되고 이 위에 금속이 침착된다. 3개월을 약간 초과하여 작동 후, HDM 촉매의 양의 반응을 함유하는 제1 반응 구역은 더 이상 공급원료의 모든 금속을 보유하지 않으며, 상기 금속은 제2 반응 구역의 HDM 촉매 상에 침착된다. 따라서, 제1 반응 구역은 우회되고 여기에 함유된 촉매는 새로운 촉매로 교체되며, 이후 이 반응 구역은 제2 위치에서 우회되지 않은 HDM 반응 구역 뒤에 재연결된다. 이러한 방식으로, HDR 촉매는 촉매 교체 조작 동안 계속 보호된다. 따라서, 운전 기간을 통하여, 가장 탈활성화된 HDM 촉매(제1 위치에 있는 HDM 반응 구역으로부터의 촉매)가 새로운 HDM 촉매로 3~4개월마다 교체되며, 동시에 두 HDM 반응 구역의 위치가 변환된다. HDM 반응 구역이 원래의 위치로 돌아간 후의 기간으로서 정의되는 변환 기간은 우리의 실시예에서 7개월이다.
- [0206] 코우킹으로 인한 HDR 촉매의 활성 감소를 보상하기 위하여, 이 반응 구역의 반응 온도를 운전 종료 온도(EOR)까지 증가시킨다. 이러한 구성에서, 운전 기간은 다시 36개월이며, 동시에 200 중량 ppm 초과인 아스팔텐 및 10 중량 ppm 초과인 금속을 함유하는 어려운 공급원료가 처리된다.

[0207]	<table> <tr> <td>공급원료</td><td></td></tr> <tr> <td>밀도 d15/4</td><td>0.95 g/cc</td></tr> <tr> <td>유기 질소</td><td>1,800 ppm</td></tr> <tr> <td>아스팔텐</td><td>2,000 ppm</td></tr> <tr> <td>금속</td><td>15 ppm</td></tr> <tr> <td>HCK 구간의 상류 촉매</td><td></td></tr> <tr> <td>HDM 촉매의 분율</td><td>8%</td></tr> <tr> <td>HDR 촉매의 분율</td><td>92%</td></tr> <tr> <td>HDM + HDR 작동 조건</td><td></td></tr> <tr> <td>전체 압력</td><td>150 bar</td></tr> <tr> <td>$HVR_{HDM+HDR}$</td><td>$0.7\ h^{-1}$</td></tr> <tr> <td>SOR 온도</td><td>385℃</td></tr> <tr> <td>EOR 온도</td><td>420℃</td></tr> <tr> <td>변환 기간</td><td>7개월</td></tr> <tr> <td>HDM + HDR 목표</td><td></td></tr> <tr> <td>HDR 출구에서 질소 함량</td><td>< 10 ppm</td></tr> <tr> <td>HCK 작동 조건</td><td></td></tr> <tr> <td>전체 압력</td><td>150 bar</td></tr> <tr> <td>HVR_{HCK}</td><td>$1.3\ h^{-1}$</td></tr> <tr> <td>SOR 온도</td><td>390℃</td></tr> </table>	공급원료		밀도 d15/4	0.95 g/cc	유기 질소	1,800 ppm	아스팔텐	2,000 ppm	금속	15 ppm	HCK 구간의 상류 촉매		HDM 촉매의 분율	8%	HDR 촉매의 분율	92%	HDM + HDR 작동 조건		전체 압력	150 bar	$HVR_{HDM+HDR}$	$0.7\ h^{-1}$	SOR 온도	385℃	EOR 온도	420℃	변환 기간	7개월	HDM + HDR 목표		HDR 출구에서 질소 함량	< 10 ppm	HCK 작동 조건		전체 압력	150 bar	HVR_{HCK}	$1.3\ h^{-1}$	SOR 온도	390℃
공급원료																																									
밀도 d15/4	0.95 g/cc																																								
유기 질소	1,800 ppm																																								
아스팔텐	2,000 ppm																																								
금속	15 ppm																																								
HCK 구간의 상류 촉매																																									
HDM 촉매의 분율	8%																																								
HDR 촉매의 분율	92%																																								
HDM + HDR 작동 조건																																									
전체 압력	150 bar																																								
$HVR_{HDM+HDR}$	$0.7\ h^{-1}$																																								
SOR 온도	385℃																																								
EOR 온도	420℃																																								
변환 기간	7개월																																								
HDM + HDR 목표																																									
HDR 출구에서 질소 함량	< 10 ppm																																								
HCK 작동 조건																																									
전체 압력	150 bar																																								
HVR_{HCK}	$1.3\ h^{-1}$																																								
SOR 온도	390℃																																								

성능 수준	
미정제 전환 370℃+	64.3%
가스유 수율	45.6%
세탄 가스유	53
VI유	126
운전 기간	
운전 기간	36 개월

[0208] 이러한 결과는, HDM 촉매가 없으면 운전 기간은 겨우 11개월이고 HDM 촉매가 있으면 18개월로 증가되지만 두 전환 가능한 반응 구역에서 동일한 양의 HDM 촉매를 사용하면 예기치 않게도 매우 제한된 경비로 운전 기간이 2배가 될 수 있음을 보여준다. 이러한 경제적으로 간단한 공정으로 비교적 높은 아스팔텐 함량(실시예에서는 2,000 중량 ppm)을 갖는 공급원료를 처리할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0209] 도 1은 본 발명을 간단히 도시한 것이다. 이 도면에서, 본 발명에 따른 공정은 각각 그 자체로 5개의 반응 구역을 포함하는 3 구간(HDM 구간, HDR 구간 및 HCK구간)에서 실시된다. 상기 언급한 바와 같이, 이들 반응 구역은 하나 이상의 상이한 반응기 또는 하나의 반응기에 배치된 하나 이상의 상이한 촉매상을 포함할 수 있다.

도면

도면1

