

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl. ⁶ C10G 35/06 C10G 9/16		(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	1999년11월15일 10-0230727 1999년08월24일
(21) 출원번호	10-1993-0702697	(65) 공개번호	특 1994-0700481
(22) 출원일자	1993년09월08일	(43) 공개일자	1994년02월22일
번역문제출일자	1993년09월09일		
(86) 국제출원번호	PCT/US 92/001856	(87) 국제공개번호	WO 92/15653
(86) 국제출원일자	1992년03월06일	(87) 국제공개일자	1992년09월17일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀란드 영국 룩셈부르크 네덜란드 스웨덴 OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 노르웨이 루마니아 폴란 드		
(30) 우선권주장	7/666.696 1991년03월08일 미국(US) 7/802.821 1991년12월06일 미국(US) 7/803.063 1991년12월06일 미국(US) 7/803.215 1991년12월06일 미국(US)		
(73) 특허권자	세브런 리써치 앤드 테크놀로지 캄파니 더블유. 케이스터너		
(72) 발명자	미합중국 캘리포니아 94120-7141 샌프란시스코 포스트오피스박스 7141 존브이. 헤이스 미합중국 캘리포니아 94525 크로케트 듀페루 드라이브 190 버나르드에프. 멀라스키 미합중국 캘리포니아 94930 패어팩스 쉘란 커트 18 로버트에이. 이네스 미합중국 캘리포니아 94901 샌 라파엘 산논 레인 15 다니엘피. 해지워쎄 미합중국 캘리포니아 94109 샌프란시스코 아파트먼트 1 리벤워쓰 스트리트 1610 갤리엘. 허브레드 미합중국 캘리포니아 92621 브레아 스톤크레스트 씨클 1324 스티븐씨. 무어 미합중국 캘리포니아 94606 오클랜드 아파트먼트1 레이크쇼어 아베뉴 1800 폴에프. 브라이언 미합중국 캘리포니아 94547 헤르쿨레스 아폴로 커트 제6번 209 로버트엘. 하이세 미합중국 캘리포니아 94533 패어필드 세고비아 드라이브 38 스티븐이. 트럼블 미합중국 캘리포니아 94577 샌 레안드로 브리드 아베뉴 398 황주명		
(74) 대리인			

심사관 : 백승준

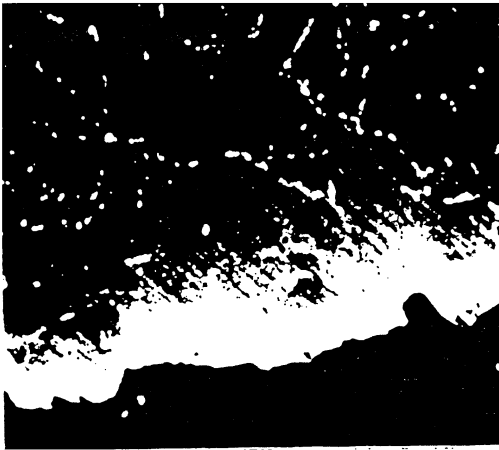
(54) 저-황 개질 방법

요약

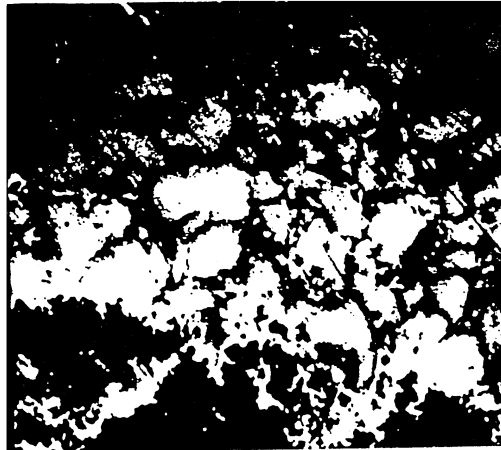
본 발명은 저-황조건하에서 침탄 및 금속더스팅에 대해 증진된 내성이 있는 반응탑 시스템에서 탄화수소와 촉매를 접촉시킴을 포함하는 탄화수소 개질방법에 관한 것이다.

대표도

(a)



(b)



영세서

[발명의 명칭]

저-황 개질방법

[도면의 간단한 설명]

상기 주지된 바와같이, 제1a도는 약 19년간 사용한 시판 개질기로부터의 연강 반응로 튜브의 내부(공정측면)중 일부분을 촬영한 광현미경사진이다.

또한, 상기된 바와같이, 제1b도는 저-황/저-수분 증명 플랜트의 반응탑내에 불과 13주동안 배치한 연강 쿠펜 샘플의 일부를 촬영한 광현미경사진이다.

제2도는 본 발명에 사용하기에 적합한 개질 반응탑 시스템의 도해도이다.

[발명의 상세한 설명]

[발명의 배경]

본원은 1991년 3월 8일자로 출원된 미합중국 특허원 제 07/666,696호의 일부연속출원이며 동시출원된 미합중국 특허원 제802,821호(변리사 사건번호 005950-316) 및 미합중국 특허원 제 803,215호(변리사 사건번호 005950-333)와 연관되어 있다. 이들 특허원의 전내용은 본원의 참조사항으로 인용된다.

본 발명은 촉매개질에 대한 개선된 기술에 관한 것으로, 특히 저-황, 및 저-황과 저-수분 조건하에서의 촉매개질에 관한 것이다. 더욱특히, 본 발명은 저-황, 및 저-황과 저-수분 조건하의 개질공정에서 발생되는 문제점을 발견하고 조절하는 것에 관한 것이다.

촉매개질은 석유산업에서 잘 알려져 있으며 나프타 분획을 처리하여 방향족 물질을 생성함으로써 옥탄가를 개선시키는 것과 관련이 있다. 개질작동시에 일어나는 것으로서 보다 중요한 탄화수소 반응으로는 사이클로헥산을 방향족 물질로의 탈수소반응, 알킬사이클로펜탄을 방향족 물질로의 탈수소이성화, 및 비환식탄화수소를 방향족 물질로의 탈수소환화가 포함된다. 이외에도 알킬벤젠의 탈알킬화, 파라핀의 이성화, 및 경가스탄화수소를 생성하는 수소첨가 분해를 포함하여 많은 다른 반응들이 일어난다. 수소첨가 분해반응은 개질동안에 가솔린 비등산물과 수소의 수율을 감소시키기때문에 최소화하는 것이 중요하다.

고옥탄가솔린이 요구되고 있음에따라, 개선된 개질촉매와 촉매개질공정을 개발하는데 광범위한 연구가 이루어져 왔다. 성공적인 개질공정을 위한 촉매는 양호한 선택성을 보유하고 있어야 한다. 즉, 이러한 촉매는 고옥탄가의 방향족 탄화수소를 높은 농도로 함유하는 가솔린 비등범위의 액체산물을 고수율로 생성하는데 효과적이어야 한다. 다른 한편으로, 그러한 촉매는 경가스탄화수소를 적은 양으로 제공해야 한다. 결국, 촉매는 특정 양질의 산물을 생성하는데 수반되는 상당히 높은 온도를 최소로 줄일 수 있을만큼 양호한 활성을 보유하여야 한다. 또한, 촉매는 장기간의 작동동안에 활성 및 선택성 특징이 유지될 수 있도록 양호한 안정성을 보유하거나 또는 성능이 손상되지 않으면서 자주 재생할 수 있도록 충분한 재생성을 지닐 필요가 있다.

또한, 촉매개질은 화학산업에서 중요한 공정이다. 방향족 탄화수소는 합성섬유, 살충제, 접착제, 세제, 플라스틱, 합성고무, 약품, 고옥탄가솔린, 방향제, 건성유, 이온교환수지, 및 당업자에 잘 알려진 기타 여러가지 물품과 같은 다양한 화학제품의 제조에 사용하는데 점차 많이 요구되고 있다.

거대-세공 제올라이트 촉매의 사용과 더불어 촉매개질에서의 중요한 기술적 진보는 최근에 이루어졌다. 이들 촉매는 알칼리 또는 알칼리성토금속의 존재에 의해 특징지워지고 하나이상의 VIII족 금속으로 충전되어 있다. 이러한 유형의 촉매들은 종래에 사용되 오던것보다 더욱 큰 선택성과 보다 긴 촉매수명을 제공한다는 이점이 있는 것으로 밝혀져 왔다.

허용되는 주기수명을 갖는 선택성 촉매의 개발은 상업화에 성공한 듯 보였다. 그러나, 불행하게도 VIII족 금속을 함유한 고도의 선택적인 거대-세공 제올라이트촉매는 황의 독작용에 특이하게 민감한 것으로 밝혀

졌다 (참조 : 미합중국 특허 제4,456,527호). 궁극적으로, 이러한 문제점에 효과적으로 대처하기 위하여는 촉매의 허용되는 안정성 및 활성수준에 도달할 수 있도록 탄화수소 공급원료중의 황이 100ppb(10억당 1부)미만이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 50ppb미만의 초저수준이어야 하는 것으로 밝혀졌다. 이들 새로운 촉매와 연관된 황 민감성을 인식하고, 필요하고 허용될 수 있는 공정수준의 황을 측정 한 후, 성공적인 듯한 상업화에 해결해야하는 또 다른 관련 문제점이 다시 나타났다. 또한, 어떤 거대-세공 제올라이트 촉매는 전형적인 반응조건하에서 물의 존재에 역효과를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 특히, 물은 촉매의 탈활성화율을 상당히 가속화시키는 것으로 밝혀졌다.

물 민감성은 효과적으로 대처하기 어려운 심각한 난점인 것으로 밝혀졌다. 물은 촉매가 수소로 환원될때 각 공정주기의 초기에 생성된다. 또한, 물은 개질 공급원료내로 물이 스며들거나 공급원료가 산소-함유 화합물로 오염될때 공정이 전복되는 동안에 생성될 수 있다. 결국, 촉매를 물로 부터 보호하는 기술이 개발되었다.

다시, 긴 촉매수명을 갖는 고도의 선택적인 거대-세공 제올라이트 촉매를 사용한 촉매개질을 위해 여러가지 저-황, 저-수분 시스템의 개발은 상업화에 성공적인 듯 보였다. 저-황/저-수분 시스템이 초기에 효과적으로 나타난 반면 불과 수주후에 반응탑 시스템을 정지해야 할 필요가 있는 것으로 밝혀졌다. 시험 플랜트 하나의 반응 시스템에는 불과 짧은 작동기간후에 규칙적으로 플러그가 형성되었다. 플러그는 코킹과 연관된 것으로 밝혀졌다. 그러나, 촉매입자내의 코킹은 탄화수소 가공에서 공통적인 문제점이기는 하지만, 이러한 특정 시스템과 연관된 촉매입자 외부에 코크스 플러그 형성의 정도 및 비율은 기대되는 정도보다 훨씬 더 심각하다.

[발명의 요약]

따라서, 본 발명의 목적은 저-황조건하의 탄화수소 개질방법에 있어서 짧은 작동기간과 같은 저항공정과 연관된 것으로 밝혀진 상기 문제점들을 제거한 방법을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 저항조건하에서의 탄화수소 개질을 장시간의 작동기간동안 가능케하는 반응탑 시스템을 제공하는데 있다.

저-황 반응탑 시스템의 코크스 플러그를 상세히 분석하고 연구한 결과, 놀랍게도 그러한 코크스 플러그들이 금속입자 및 소적(소적의 크기는 수마이크론에까지 달한다)을 함유하고 있음을 발견하였다. 이러한 관찰사실로 인해 공정시 황과 물의 수준이 상당히 높은 통상의 개질기술과는 무관한 극히 심각하면서도 새로운 문제점이 있음을 깨닫게 되었다. 더욱 특히, 시스템의 효과적이고 경제적인 작동성능 뿐만 아니라 장비의 물질적인 보존에 위험이 되는 문제들이 내재하고 있음이 발견되었다. 또한, 이러한 문제점들은 저-황 상태 및, 어느정도는, 저수분의 물로 인하여 나타나는 것으로 밝혀졌다.

지난 40년동안, 촉매개질 반응탑 시스템은 보통 연강 (예, 2¼ Cr 1 MO)으로 제작되었다. 시간이 지나면서, 시스템이 물리적 강도에서 커다란 손실없이 거의 20년동안 성공적으로 작동할 수 있을 만큼 경향이 쌓이게 되었다. 그렇지만, 코크스 플러그에 금속입자 및 소적이 발견됨에 따라 반응탑 시스템의 물리적 특징을 연구하게 되었다. 대단히 놀랍게도, 반응로 튜브, 배관, 반응탑벽, 및 다른 환경, 예를 들면 반응기내에 철 및 금속스크린을 함유하는 촉매를 포함하여 전체 반응탑 시스템에서 상당한 물리적 부식 징후를 보이는 상태를 발견하였다. 결국, 이러한 문제점은 금속내로 공정탄소가 주입되어 철강이 메짐을 일으키는 철강의 과다 침탄과 연관된 것으로 밝혀졌다. 따라서, 반응탑 시스템이 물리적으로 절손되는 결과가 올 수 있음은 명백하다.

종래의 개질기술에서 침탄은 단순히 문제점으로 고려되지는 않았을 뿐만 아니라 저-황/저-수분 시스템에서 일어날 것으로 예상치도 못했다. 이에, 통상의 공정장치가 사용될 수 있을 것으로 예상하였다. 하지만, 종래 시스템에 존재하는 황은 침탄을 효과적으로 억제시킨다는 것은 명백하다. 여하튼 통상의 공정에서 황은 침탄반응을 저해한다. 그러나, 초저-황 시스템에서 이러한 고유의 보호는 더이상 존재하지 않는다.

제1a 도는 시판되고 있는 개질기로부터의 연강 반응로 튜브의 내부(공정측면)중 일부분을 촬영한 광현미경사진이다. 이 튜브는 약 19년동안 통상의 개질조건에 노출되어왔다. 이 사진은 튜브가 고온에서 장기간 탄화수소에 노출된 후에 정상적인 구조를 유지하면서 표면이 거의 변형되지 않은채로 남아 있음을 보여준다 (이 사진의 검정부분은 배면이다).

제1b도는 저-황/저-수분 증명 플랜트의 반응기내에 불과 13주동안 배치한 연강 쿠폰샘플의 일부를 촬영한 광현미경사진이다. 이 사진은 샘플표면이 부식되었고(부식표면은 검정배면과 대비를 이룬다) 이로부터 금속더스팅이 일어났음을 보여준다. 암회색의 맥은 철강의 주변침탄을 가리킨다. 철강은 1mm이상의 깊이로 침탄 및 메짐되었다.

물론, 침탄과 연관된 문제들은 단지 물리적 시스템의 침탄으로 시작한다. 철강벽의 침탄은 "금속더스팅"을 유도한다; 촉매적으로 활성인 금속입자 및 금속소적의 방출은 금속의 부식에 기인한다.

활성적인 금속입자는 시스템에 코크스를 형성할 수 있는 추가의 부위를 제공한다. 코킹에 의한 촉매의 탈활성화는 개질공정에서 제거되어야하는 일반적인 한편, 코크스가 형성되는 것에 대한 상기의 새로 주요원인을 그러한 문제점을 상당히 악화시키는 코크스 플러그의 새로운 문제점을 초래한다. 사실, 이동하는 활성금속입자 및 코크스 입자들은 시스템 전체에 코킹을 전이시키는 것으로 밝혀졌다. 활성금속입자들은 그 자체에 코크스 형성을 유도할뿐만아니라 입자들이 시스템에 축적되는 곳은 어디든지 코크스형성을 유도하여 코크스 플러그 및 탈메탄화 발열반응의 뜨거운 영역을 초래한다. 결국, 반응탑 시스템에 다루기 어렵고도 때이른 코크스-플러그형성이 일어나 시행후 수주내에 시스템 정지를 유도할 수 있다. 그러나, 본 발명에 따른 방법 및 반응 시스템의 사용으로 상기 제반문제들을 극복할 수 있다.

본 발명의 첫번째 관점은 침탄 및 금속더스팅에 내성을 갖는 반응탑 시스템에서 탄화수소를 개질촉매, 바람직하게는 알칼리 또는 알칼리토금속을 함유하고 하나이상의 VIII족금속으로 충전된 거대-세공 제올라이트촉매와 접촉시켜 탄화수소를 개질하는 방법에 관한 것이다. 상기 반응탑 시스템은 저항 및 흔히, 저항 및 저수분 조건하의 종래 연강 반응탑 시스템에 비하여 개선된 것이며, 개질시에 내성은 침탄에 의한 메짐이 약 2.5mm/년 미만, 바람직하게는 1.5mm/년 미만, 보다 바람직하게는 1mm/년, 가장 바람직하게는

0.1mm/년 미만이 되도록 하는 정도이다. 메징을 이러한 정도로 억제시키는 것은 반응탑 시스템내에서의 금속더스팅 및 코킹이 상당히 감소되며 작동기간이 상당히 연장될 수 있다.

본 발명의 다른 관점은 침탄 및 금속더스팅에 대한 내성을 제공하는 수단을 포함한 반응탑 시스템에 관한 것이다. 이 반응탑 시스템은 저황 조건하에 개질촉매, 예를 들면 알카리성토금속을 함유하고 하나 이상의 제 VIII족 금속으로 충전된 거대-세공 제올라이트 촉매를 사용한 탄화수소의 개질방법에서 종래의 연강 시스템에 비하여 개선된 것이며 그의 내성은 메징이 약 2.5mm/년 미만, 바람직하게는 1.5mm/년 미만, 보다 바람직하게는 1mm/년, 가장 바람직하게는 0.1mm/년 미만이 되도록 하는 정도이다.

따라서, 많은 요인가운데, 본 발명은 저-황, 및 저-황과 저-수분 개질공정에서 상당한 침탄, 금속더스팅 및 코킹 문제들이 있으며, 이들 문제들은 황의 수준이 더욱 많이 존재하는 종래의 개질공정에서 상당한 정도로 존재하지 않는다는 발견을 기초로 하고 있다. 이러한 발견으로 상기 문제점들의 해결방안을 모색하고자하는 많은 연구와 함께 성과를 거두게 되었으며, 이러한 해결방안들은 저-황 개질공정에는 신규한 것이며 저-황 개질 시스템을 위한 내성물질의 분류 및 선정, 내성물질, 즉 침탄, 금속더스팅 및 코킹을 줄일 수 있는 첨가제(황이 아닌 다른것)를 효과적으로 사용하고 응용하는 방도, 및 여러가지 공정변형 및 배치등 뿐만아니라 상기 문제들에 효과적으로 대처하기 위한 복합적인 방안을 포함한다.

더욱 특히, 상기의 사실을 발견함으로 인하여, 특정합금 및 스테인리스강, 알루미늄화 및 크롬화된 물질, 및 특정 세라믹물질과 같은 종래의 개질 시스템에서 종전에 필요치 않았던, 저-황 개질 시스템, 바람직하게는 반응벽, 반응로 튜브 및 스크린을 위한 내성물질에 대하여 연구하고, 분별하며 선정하는 계기가 초래되었다. 또한, 도금, 클래딩, 도료등으로서 사용된 다른 특정물질이 효과적으로 내성일 수 있음이 발견되었다. 이러한 물질로는 구리, 주석, 비소, 안티몬, 붕소, 납, 비수무트, 크롬, 및 금속간 화합물뿐만아니라 실리카와 실리콘-기본 피복물이 포함된다. 본 발명의 한가지 바람직한 양태로서, 신규하고 내성의 주석-함유 페인트가 제공된다.

또한, 상기한 발견의 결과로서, 필수적으로 황이 없는 바람직하게는 완전히 황이 없는 특정 첨가제(이하, 침탄 방지 및 코킹 방지제)가 개발되었다. 이것은 개질에 신규한 것이다. 이러한 첨가제로서는 유기-주기 화합물, 유기-안티몬 화합물, 유기-비수무트 화합물, 유기-비소 화합물 및 유기-납 화합물이 포함된다.

또한, 저-황 개질과 연관된 문제들은 종래의 개질에서 불필요했던 특정의 공정변형 및 배치의 개발을 이끌었다. 이러한 것으로는 특정의 온도조절기술, 반응탑간의 과열수소의 사용, 더욱 빈번한 촉매재생, 단계별 히터와 튜브의 사용, 단계별 온도 영역의 사용, 과열된 천연물질의 사용, 및 좀더 큰 튜브직경 및/또는 보다 큰 튜브속도의 사용이 포함된다.

[발명의 상세한 설명]

본원에 사용된 금속용어는 미합중국 금속협회(The American Society of Metals)의 THE METALS HANDBOOK에 기술된 바와 공통된 금속정의로 받아들여져야 한다. 예를들면, "탄소강"은 지정된 최소량의 합금원소를 어떠한 것도 함유하지 않고(공통적으로 인정되는 양의 망간, 실리콘 및 구리는 제외)탄소, 실리콘, 망간, 구리, 황 및 인을 제외한 원소를 단지 부수량으로 함유하고 있는 철강이다. "연강"은 최대 약 0.25% 탄소를 함유한 탄소강이다. 합금강은 기계적 특성 또는 물리적 특성에 변화를 주기위해 첨가되는 구조용 합금강에 대해 인정되고 있는 한계치내에서 지정된 양의 합금원소(탄소 및 공통적으로 인정되고 있는 양의 망간, 구리, 실리콘, 황 및 인은 제외)를 함유한 철강이다. 합금강은 10% 미만의 크롬을 함유한다. 스테인리스강은 주요 합금원소로서 적어도 10%, 바람직하게는 12 내지 30%의 크롬을 함유한 수개의 철강 모드를 말한다.

따라서, 일반적으로, 본 발명의 한가지 초점은 개질촉매, 특히 알카리 또는 알카리성토금속을 함유하고 황에 민감한 하나 이상의 VIII족 금속으로 충전된 거대-세공 제올라이트 촉매를 사용하여 탄화수소를 저황 조건하에서 개질하는 개선된 방법으로 제공하는 데 있다. 이러한 방법은, 물론, 종래의 저-황 개질 기술보다 더욱 양호한 침탄내성을 입증하여야 한다.

본 발명에 의해 제기된 문제에 대한 한가지 해결책은 저-황 조건하에서 상기된 황민감성 거대-세공 제올라이트 촉매와 같은 개질촉매를 사용한 개질동안에 침탄 및 금속더스팅에 대한 내성을 개선시킬 수 있는 한가지 이상의 여러수단을 포함할 수 있는 신규의 반응탑 시스템을 제공하는 것이다.

본원에 사용된 "반응탑 시스템"에는 적어도 하나의 개질 반응탑 및 이의 상응하는 반응로 수단 및 도관이 포함된다. 제2도는 본 발명의 실시예에 적합한 전형적인 개질 반응탑 시스템을 도해한 것이다. 이것은 다수의 개질반응탑(10), (20) 및 (30)을 포함할 수 있다. 각 반응탑은 촉매층을 함유한다. 또한, 이 시스템은 다수의 반응로(11), (21) 및 (31); 열교환기(12) 및 분리기(13)를 포함한다.

본 발명과 연관된 연구를 통하여, 저-황 개질이 안고있는 상기 언급된 문제들은 공정동안에 탄화수소와 접촉하기에 적절한 반응탑 시스템 물질을 선택함으로써 효과적으로 대처할 수 있는 것으로 발견되었다. 전형적으로, 개질 반응탑 시스템은 연강 또는 합금강(예, 전형적인 크롬강)으로 제작되어 미미한 침탄과 산분이 일어났다. 예를들면, 표준 개질 조건하에서 2¼Cr 반응로 튜브는 20년간 지속될 수 있다. 그러나, 이들 철강은 저-황 개질 조건하에서 적합하지 않은 것으로 밝혀졌다. 이들은 약 1년 이내에 침탄에 의해 메징되었다. 예를들면, 2½Cr 1MO 철강은 1mm/년 이상으로 침탄되고 메징된 것으로 밝혀졌다.

게다가, 표준 금속학적 실시하에서 코킹 및 침탄에 내성이 있는 것으로 사료되던 물질들이 저-황 개질 조건하에서 반드시 내성이 있는 것이 아님이 밝혀졌다. 예를들면, Incoloy 800 및 825, Inconel 600, Mrcel 및 Hayness 230과 같은 니켈-다량의 합금은 과도한 코킹 및 더스팅을 나타내기 때문에 부적합하다.

그러나, 300 계열 스테인리스강, 바람직하게는 304, 316, 321 및 347은 탄화수소와 접촉하는 본 발명에 따른 반응탑 시스템중 적어도 일부를 위한 재료로서 적합하다. 이들은 연강 및 니켈-다량의 합금보다 큰 침탄에 대한 내성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

초기에는, 알론 코포레이션 제품("Alonized Steels")과 같은 알루미늄화된 물질은 본 발명의 개질 반응탑 시스템 및 방법에서 침탄에 대해 적절한 보호를 제공치 못할 것으로 믿었다. 그러나, 그후로, 개질 반응

탑 시스템의 금속표면에 얇은 알루미늄 또는 알루미늄필름을 적용하거나 제작시에 알로나이징된 강철을 단순히 사용했을때 저-황 개질 조건하에서 침탄 및 금속더스팅에 충분히 내성이 있는 표면을 제공할 수 있는 것으로 밝혀졌다. 그렇지만, 이러한 물질들은 비교적 값이 비싸며, 침탄과 금속더스팅에 내성인 한편 균열이 일어나고 장력이 상당히 감소된다. 균열은 기저부 금속을 노출시켜 이들이 저황 개질조건하에서 침탄 및 금속 더스팅에 민감하게 되도록 한다.

알루미늄화된 물질은 에틸렌 스팀 크래킹공정에서 침탄을 방지하기위해 사용되온 한편, 이러한 공정은 개질보다 훨씬 더 고온 (침탄이 예상되는 온도)에서 시행된다. 종전의 개질공정에서 침탄과 금속더스팅은 문제가 되지 않았다.

따라서, 침탄과 금속더스팅의 문제에 대한 다른 해결책은 반응탑 시스템내 금속표면중 적어도 일부에 얇은 알루미늄 또는 알루미늄필름을 적용하거나, 그러한 금속표면의 일부로서 알루미늄화된 물질을 사용하는 것이다. 사실, 침탄 및 금속더스팅에 특히 민감한 금속표면은 그러한 방식으로 제공될 수 있다. 이러한 금속표면은 이들로 한정되는 것은 아니지만, 반응탑 벽, 반응로 튜브 및 반응로 라이너를 포함한다.

알루미늄 또는 알루미늄필름을 적용할때, 필름은 연강과 같이 개질동안에 일어나는 열쇼크 및 반복된 온도순환에 견디낼 수 있도록 하기위해 적용되는 금속표면의 것과 유사한 열팽창성을 갖는 것이 바람직하다. 이것은 침탄을 유도하는 탄화수소 환경에 기저부 금속표면을 노출시킬 수 있는 필름의 크래킹 또는 스포올링을 억제한다.

또한, 필름은 개질 반응탑 시스템의 작제에 통상적으로 사용된 금속의 것과 유사하거나 우월한 열전도성을 지녀야 한다. 게다가, 알루미늄 또는 알루미늄필름은 개질환경에서 또는 촉매재생과 연관된 산화환경에서 부식되거나, 반응탑 시스템내의 탄화수소를 부식시키는 결과를 초래해서는 안된다.

연강과 같은 금속표면에 알루미늄 또는 알루미늄필름을 적용시키기에 적합한 방법으로는 널리 알려진 침착기술이 포함된다. 바람직한 공정으로는 미합중국 펜실바니아 테리타운 소재의 알론 프로세싱, 인코포레이티드에 의해 시판되는 "알로나이징(Alonizing)" 방법과 같은 분말 및 증기분산방법이 포함된다.

"알로나이징"은 알루미늄을 처리된 금속(예, 시판품 연강)의 표면내로 함금시키는 고온분산방법이다. 이 방법에서, 금속(예, 연강)은 증류기에 배치시키고 배합된 알루미늄의 혼합물로 애워싼다. 그런다음, 증류기를 밀봉하여 기압-조절된 반응로에 넣는다. 승온에서 알루미늄을 처리된 금속내로 깊이 분산시켜 합금을 얻는다. 반응로를 냉각시킨 후, 개질을 증류기로부터 꺼내고 과량의 분만을 제거한다. 이어서, 필요한 경우 정류, 다듬질, 연취가공 및 기타 이차작업을 수행할 수 있다. 이러한 방법은 처리된("알로나이징된") 금속을 본 발명에 따른 저-황 개질상태하에 침탄 및 금속더스팅에 내성이 되도록 할 수 있다.

얇은 크롬 또는 산화크롬필름이 또한 저-황 재질조건하에서 표면이 침탄 및 금속더스팅(dusting)에 잘 견디도록 반응계의 금속표면에 사용될 수 있다. 알루미늄 및 알루미늄필름 및 알루미늄화된 물질의 사용과 유사한, 크롬 또는 산화크롬 코팅된 금속표면이 저-황 개질조건하에서 침탄문제를 이야기하기 위하여 사용되지는 않았다.

크롬 또는 산화크롬은 또한 반응탑벽, 반응로라이너 및 반응로튜브와 같은 침탄 및 금속더스팅이 일어나기 쉬운 금속표면에 사용할 수 있다. 그러나 저-황 개질조건하에서 침탄 및 금속더스팅의 기미를 나타낼 수 있는 계내의 어떤 표면은 얇은 크롬 또는 산화크롬필름의 사용으로 도움이 될 수 있다.

크롬 또는 산화크롬 필름을 사용한 경우 크롬 또는 산화크롬필름은 사용되는 금속의 열팽창도와 유사한 열팽창도를 지니는 것이 바람직하다. 게다가 크롬 또는 산화크롬필름은 개질중에서 일반적인 열적충격 및 반복된 온도 순환에 견딜 수 있어야 한다. 이것은 기초를 이루고 있는 금속 표면이 환경에서 유발되는 침탄에 잠재적으로 노출될 수 있는 크롬 또는 산화크롬의 크래킹 또는 부서지는 것이 생기지 않게 한다. 더구나 크롬 또는 산화 크롬 필름은 효율적인 열전달을 유지하도록 개질 반응탑 시스템에서 (특히 연한 강철에서) 통상적으로 사용된 이들 물질과 유사하거나 더 우수한 열전도성을 지녀야 한다. 크롬 또는 산화크롬은 또한 촉매재생과 관련된 개질환경에서 또는 산화환경에서 열화되지 않아야하고, 반응탑 시스템에서 탄화수소의 분해가 유발되지 않아야 한다.

크롬 또는 산화크롬필름을 예를들면 연강과 같은 표면에 사용하기위한 적합한 방법에는 공지된 전착기술이 포함된다. 바람직한 방법에는 분말-충전 및 델라웨어 (Delaware) 윌밍톤 (Wilmington)의 합금표면회사 (Alloy Surfaces, Inc.)에 의하여 상품화되어 있는 "크로마이징(chromizing)"법 과 같은 증기확산 방법이 포함된다.

"크로마이징"법은 근본적으로 상기에서 기술한 "알로나이징"과 유사한 금속표면에 크롬의 사용을 위한 증기확산방법이다. 본 방법은 코팅해야할 금속을 크롬의 분말과 접촉시킨 후 열확산단계를 거치는 것을 특징으로 한다. 사실상 이것은 처리된 금속을 사용하여 크롬의 합금을 생기게하고 표면이 저-황 개질조건하에서 침탄 및 금속더스팅에 매우 잘 견디게한다.

반응탑 시스템의 어떤 영역에서는 편재된 온도가 개질중에 극히 높아질 수 있다 (예, 900 내지 1250° F). 이것은 편재된 고온영역을 유발시키는 코크스볼(cokeball)이 일반적으로 일어나는 범위내에서 발열 메탄화반응이 일어나는 반응로 튜브에서 및 촉매상.bed)에서 특이한 경우이다. 연강 및 니켈이 풍부하게 함유된 합금이 아직도 바람직하지만 300 계열 스테인리스강은 약 1000° F에서 약간의 코킹 및 더스팅을 나타낸다. 따라서 사용할 경우 300 계열 스테인리스강은 본 발명에 있어서 사용하기위하여 가장 바람직한 물질이 아니다.

446 및 430과 같은 크롬이 풍부하게 함유된 스테인리스강은 300계열의 스테인리스강보다 심지어 더욱더 침탄에 잘견딘다. 그러나 이들 강철은 열내성용으로서 바람직한 것은 아니다 (이들은 깨지기 쉬운 경향이 있다).

본 발명에서 사용하기위한 300계열의 스테인리스강 위에서 바람직한 내성물질에는 구리, 주석, 비소, 안티몬, 비스무트, 크롬 및 붕소 및 이들의 중간체 화합물 및 합금(예, Cu-Sn합금, Cu-Sb합금, 주석화물, 안티몬화물, 비스무트화물 등)이 포함된다. 강철 및 심지어 이들 금속을 함유하고 있는 니켈이 풍부한 합

금은 또한 감소된 침탄을 나타낼 수 있다. 바람직한 태양에서 이들물질은 기본구조물질에 도금, 클래딩(cladding), 페인트(예, 산화물페인트) 또는 다른 코팅으로서 제공된다. 이것은 연강과 같은 통상적인 구조물질이 처리해야할 탄화수소를 접촉시키는 유일한 표면과 함께 아직도 사용할 수 있기때문에 특히 유리하다. 이들중에서 주석은 표면과 반응하여 보다 더 고온에서 우수한 침탄내성을 지니는 코팅을 제공하고, 이는 코팅의 벗겨짐(peeling) 및 벗겨떨어짐(flaking)에 잘 견디기 때문에 특히 바람직하다. 또한 주석코팅층은 1/10마이크론 정도 얇을 수 있고 여전히 침탄을 방지한다.

실제적인 경우 내성물질은 페인트와 같은 제형(이하에서 "페인트"라 한다)중에서 신규하거나 이미 존재하는 반응탑 시스템에 사용하는 것이 바람직하다. 이러한 페인트는 연강 또는 스테인리스강과 같은 반응탑 시스템 표면위에 스프레이, 브러쉬, 피그(pig)등을 할 수 있다. 이러한 페인트는 환원대기중에서 가열함에 따라서 반응성을 지닌 주석으로 환원되고 금속성 주석화물(예, 철금속화물 및 니켈/ 철 주석화물)을 형성하는 분해될 수 있고 반응을 지닌 주석-함유 페인트가 가장 바람직하다.

상기에서 언급된 페인트에는 최소한 4가지 성분(또는 이들의 기능성 등가물); (i) 수소분해성 주석화합물, (ii)용매제, (iii)미세하게 분쇄된 주석금속 및 환원성 스폰지/분산/결합제와 같은 산화주석이 포함되어 있다. 페인트에는 침강(settling)을 최소화시킬 수 있는 미세하게 분쇄된 고체가 포함되어야하며 반응성을 지닌 주석의 반응이 반응탑 시스템의 표면에서 억제될 수 있는 비-반응성 물질이 포함되지 않아야 한다.

수소분해성 주석 화합물로서 옥탄산주석이 특히 유용하다. 이 화합물의 상업적제형 그 자체는 시중구입가능하고 강철 표면위에 분해되고/되거나 흩어질 수 없는 씬-층과 같은 층으로 부분 건조시킬 수 있다. 코팅된 물질을 수소로 처리하기전에 수개월동안 저장할 수 있다는 것을 상상할 수 있기때문에 이성질은 이 전후관계에 있어서 사용된 어떤 코팅조성에 있어서 필수적이다. 또한 부품이 조립전에 코팅된 경우 부품은 조립중에 부스러기로 깎아내리지 않도록 하여야한다. 상기에서 지적한 바와같이 옥탄산주석은 시중에서 구입가능하다. 이것은 가격이 적당하고 600° F와 같은 낮은 온도로 수소중에서 철주석화물을 형성하는 반응성을 지닌 주석층으로 부드럽게 분해될 수 있다.

성분(iv), 산화주석 스폰지/분산/결합제는 유기금속성 주석화합물을 스폰지에 흡수시키지만 여전히 환원대기하에서 활성을 지닌 주석으로 환원시킬 수 있는 세공성 주석-함유 화합물이다. 게다가 산화주석은 콜로이드 밀(mill)을 통과시켜 급격한 침강에 견디는 매우 미세한 입자를 생성시켜 제조할 수 있다. 산화주석의 부가는 접촉에 의하여 건조되고 가동에 견디는 페인트를 제공할 수 있다.

전형적인 페인트 침전농축장치(thickener)와는 달리 성분(iv)는 환원경우 코팅의 반응성을 지닌 부분이 되도록 선택한다. 형성된 실리카 ; 처리후 반응성을 지니지 않은 표면 코팅을 남길 수 있는 전형적인 페인트 침전농축장치와 같이 불활성이 아니다.

미세하게 분쇄된 주석금속, 성분(iii)은 가능한 한 낮은 온도에서, 심지어는 비-환원성 대기중에서 코팅해야 할 표면과 반응할 수 있는 금속성 주석이 이용될 수 있는 것이 확인되는 것을 가한다. 주석의 입자크기는 바람직하게는 표면의 우수한 피복률이 주석금속으로 코팅되게하는 1 내지 5 마이크로이다. 비-환원성 조건은 페인트의 건조 및 파이프 연결부분의 용접중에 생길 수 있다. 금속성 주석의 존재로 인하여 코팅부분이 완전히 환원되지 않은 경우 주석금속이 존재하여 반응하고 목적하는 주석층이 형성될 수 있다는 것이 확인된다.

용매는 비-독성이여야하고 원하는 경우 페인트를 스프레이 및 전착이 가능하기에 유용한 것이어야 한다. 또한 신속하게 증발하여야하고 수소분해성 주석화합물에 대하여 상용성 용매성질을 지녀야한다. 이소프로필알콜이 가장 바람직하지만 필요한 경우 헥산 및 펜탄을 사용할 수 있다. 그러나 아세톤을 유기주석화합물을 침전시키는 경향이 있다.

한가지 태양에서 20%의 틴텐-셈 (Tin Ten-Cem) (옥탄산중에 가한 옥탄산주석), 산화주석, 주석금속분말 및 이소프로필알콜의 주석페인트를 사용할 수 있다.

주석 페인트는 여러가지 방법으로 사용할 수 있다. 예를들면 반응탑 시스템의 반응로튜브 각각 또는 모듈(module)로서 페인트칠 할 수 있다.

본 발명에 의한 개질반응탑 시스템에는 적합한 넓이, 길이 및 높이 (예, 약10피트길이, 약4피트넓이 및 약40피트높이)의 다양한 반응로튜브 모듈(예, 약24개의 반응로튜브 모듈)이 포함될 수 있다. 전형적으로 각 모듈에는 적합한 길이 (예, 약 42피트길이)의 4 내지 10개의 튜브로 연결된 적합한 직경, 바람직하기는 약 2피트직경인 2개의 헤더(header)가 포함될 수 있다. 따라서 모듈내에 페인트해야하는 전체 표면영역은 넓게 변화시킬 수 있고 ; 예를들면 한가지 태양에서 약16,500ft²일 수 있다.

튜브를 각각 페인트하는 것보다는 오히려 모듈을 페인트하는 것이 적어도 4가지 관점; (i) 각 튜브보다 오히려 모듈을 페인트 하는 것은 모듈의 성분이 제조중에 극히 승온에서 일반적으로 열처리되기때문에 주석페인트의 열적파괴를 피할 수 있으며; (ii) 모듈을 페인트하는 것은 튜브 각각을 페인트하는 것보다 신속하고 값이 저렴할 수 있으며 ; (iii) 모듈을 페인트하는 것은 제조 스케줄중에 더욱 효과적일 수 있고 ; (iv) 모듈을 페인트하는 것은 용접의 페인트를 가능하게 하는데 있어서 유리할 수 있다.

그러나 모듈을 페인트하는 것은 튜브를 각각 페인트하는 경우에는 페인트로 완전하게 코팅되게 할 수는 없다. 코팅이 불충분한 경우 튜브는 각각 코팅할 수 있다.

페인트는 튜브 및 헤더내로 스프레이하는 것이 바람직하다. 튜브 및 헤더를 완전하게 코팅하기 위해서는 충분한 페인트를 사용해야한다. 모듈을 스프레이한 후 약 24시간동안 건조시켜 놓은 후 가열된 질소의 느린 스트림을 사용해야한다 (예, 약 150° F에서 약 24시간동안). 그후 페인트의 2번째 코팅을 사용하고 또한 상기에서 기재된 방법에 의하여 건조시키는 것이 바람직하다. 페인트를 사용한 후 모듈은 낮은 질소 압력하에서 유지시키는 것이 바람직하고 설치전에는 약 200° F가 넘는 온도에 노출시켜서는 안된다.

철에 견디는 반응성을 지닌 페인트를 또한 본 발명에서 사용할 수 있다. 이들 철에 견디는 반응성을 지닌

페인트는 철이 1/30이상 중량의 Fe/Sn양으로 가해진 여러가지의 주석 화합물이 포함되는 것이 바람직하다.

철의 부가는 예를들면 Fe_2O_3 의 형태일 수 있다. 주석을 함유하는 페인트에 철의 부가는 현저한 장점, 특히 : (i) 페인트의 반응을 촉진시켜 철주석화물을 형성시킴으로써 용제(flux)로서 작용할 수 있고 ; (ii) 주석화물층중에서 니켈농도를 희석시킴으로써 보다 우수한 코킹 (coking)에 대한 보호를 제공할 수 있고 ; (iii) 심지어 기초표면이 잘 반응하지 않는다면 철주석화물의 안티-코킹 보호를 부여하는 페인트를 생기게 할 수 있는 장점을 부여해야 한다.

그러나 저-황 반응탑 시스템내에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅을 억제하기위한 다른 수단에는 반응탑 시스템내에 포함된 크롬이 풍부한 강철에 금속코팅 또는 클래딩의 사용이 포함된다. 이들 금속코팅 또는 클래딩에는 주석, 안티몬, 비스무트 또는 비소가 함유될 수 있다. 주석이 특히 바람직하다. 이들 코팅 또는 클래딩은 주형된 금속욕조내에 있는 크롬이 풍부한 강철의 전기도금, 증착 및 소킹 (soaking)을 포함하는 방법에 의하여 사용할 수 있다.

침탄, 코킹 및 금속 더스팅이 특히 문제되는 개질반응탑 시스템에 있어서 주석층으로 이루어진 크롬이 풍부한 니켈-함유 강철의 코팅은 2중보호층을 만든다는 것이 밝혀져 있다. 여기에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅에 견디는 내부 크롬이 풍부한 층이 생기고, 또한 침탄, 코킹 및 금속 더스팅에 견디는 외부 주석층이 생긴다. 이것은 주석코팅된 크롬이 풍부한 강철을 약 1200°F 와 같은 전형적인 개질온도로서 나타낼 경우 그것은 강철과 반응하여 철니켈주석화물을 형성하기 때문이다. 따라서 니켈은 우선적으로 크롬이 풍부한 강철의 층뒤에 남아있는 강철의 표면으로부터 침출시켜야 한다. 어떤 경우에는 철니켈주석화물층을 스테인리스강으로부터 제거하여 크롬이 풍부한 강철층을 나타나게하는 것이 바람직할 수 있다.

예를들면 주석 클래딩이 304등급 스테인리스강에 사용되고 약 1200°F 에서 가열한 경우 430등급 스테인리스강과 비교하여 약 1700크롬이 함유되고 실질적으로 니켈이 함유되지 않은 크롬이 풍부한 강철층이 생겼다는 것이 밝혀졌다.

크롬이 풍부한 강철에 코팅하거나 클래딩하는 주석을 사용할 경우 코팅 또는 클래딩할 금속의 두께를 변경시켜 침탄, 코킹 및 금속더스팅에 대한 목적하는 내성을 달성하는 것이 바람직할 수 있다. 이것은 예를 들면 크롬이 풍부한 강철을 주형된 주석욕조내에 소킹시킨 시간의 양을 조절함으로써 행할 수 있다. 이것은 또한 생성된 크롬이 풍부한 강철층의 두께에 영향을 줄 수 있다. 또한 작동온도를 변경시키거나 제조된 크롬이 풍부한 강철층내의 크롬농도를 조절하도록 코팅된 크롬이 풍부한 강철의 조성을 변경시키는 것이 바람직할 수 있다.

또한 주석-코팅된 강철은 얇은 산화물코팅, 바람직하게는 Cr_2O_3 와 같은 산화크롬의 사용을 포함하는 후-처리 고정에 의하여 침탄, 금속더스팅 및 코킹으로부터 더욱 보호할 수 있다. 이 코팅은 수 μm 과 같이 얇을 수 있다. 이러한 산화크롬은 저-황 개질조건하에서 알로나이징된 강철과 같은 주석코팅된 강철뿐만아니라 알루미늄을 보호할 수 있다.

산화크롬층은 : 크롬산염 또는 중크롬산염페인트의 사용후 환원공정에 의하고 ; 유기-크롬 화합물로 증기 처리하거나 ; 크롬금속도금의 사용후 생성된 크롬도금된 강철의 산화를 포함하는 여러가지 방법에 의하여 사용할 수 있다.

실질적인 기간동안 저-황 개질조건을 필요로하는 주석-전기도금된 강철의 조건은 산화크롬층이 주석화물층의 표면위에서 또는 주석화물층하에서 제조된 경우 산화크롬층은 주석화물층의 열화(deterioration)를 야기시키지않고 강철이 침탄, 코킹 및 금속더스팅에 더욱 견디게 한다는 것을 나타냈다. 따라서 주석 또는 알루미늄 코팅된 강철에 산화크롬층의 사용은 저-황 개질조건하에서 침탄 및 코킹에 더욱 잘 견디는 강철이 생기게 할 수 있다. 이 후-처리 공정은 특히 저-황 개질조건에 대하여 노출이 지연된 후 수선의 필요성이 존재하는 주석 또는 알루미늄 코팅된 강철을 처리하기 위하여 사용된다.

본 저황의 개질조건하에서 침탄에 잘 견디는 알루미늄화된, 예를들면 "알로나이징"된 강철은 주석코팅을 사용하여 알루미늄 코팅된 강철의 후-처리에 의하여 더욱 내성이 강하게 할 수 있다는 것이 밝혀져 있다. 이것은 알루미늄코팅 및 주석코팅으로부터 얻어진 침탄 내성의 누적된 효과가 존재하기 때문에 더욱 침탄에 잘 견디는 강철이 생기게 한다. 이 후-처리는 알루미늄, 예를들면 알로나이징된 코팅중에서 약간의 결함 또는 결함이 생기게 할 수 있다는 점에서 추가의 이점을 부여한다. 또한 이러한 후-처리는 보다 얇은 알루미늄 코팅을 주석코팅으로 후-처리할 강철표면에 사용할 수 있기때문에 보다 저렴한 비용이 들게해야 한다. 게다가 이 후-처리는 알루미늄화된 강철이 굽혀지게 하며 알루미늄층에 결함을 부여할 수 있고 강철을 개질조건하에서 유발된 침탄에 노출시킴으로써 노출된 기본 강철 층을 보호할 수 있다. 또한 이 후-처리공정은 처리된 강철표면 위에서 코크스형성을 억제할 수 있고 또한 알루미늄화되었으나 부가하여 주석으로 코팅되지 않은 강철위에서 나타나는 결함을 지닌 바닥위에서 생기는 코크스 형성을 억제할 수 있다.

주석을 사용하여 한쪽면위에 페인트한 알로나이징된 강철의 시료는 저-황 개질조건하에서 처리되지 않은 면위에서만 흑색 코크스의 침착이 나타난다는 것이 밝혀졌다. 알루미늄화된 표면위에서 형성된 코크스는 산성알루미나 영역위에서 크래킹으로부터 생긴 양성 코크스이다. 그것은 추가의 코크스 침적이 유발될 수 있다. 따라서 알루미늄화된 강철에 주석코팅의 후-처리사용은 본 발명에 따르는 개질조건하에서 작동하는 반응탑내에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅의 문제를 더욱 최소화하게 할 수 있다.

이론에 의하여 구속되는 것을 원하지 않지만 본 발명에 대한 여러가지 물질의 적합성은 침화시키는 대기에 대한 이들물질의 반응에 따라서 선택하고 분류할 수 있다고 믿어진다. 예를들면, 철, 코발트 및 니켈은 연속적으로 침탄, 코킹 및 더스팅시킬 수 있는 상대적으로 불안정한 탄화물을 형성한다. 크롬, 니오븀, 바나듐, 텅스텐, 몰리브덴, 텅탈륨 및 지르코늄과 같은 원소는 침탄, 코킹 및 더스팅에 더욱 잘 견디는 안정된 탄화물을 형성할 수 있다. 주석화물, 안티몬화물 및 비스무트화물 및 납, 수은, 비소, 게르마늄, 인듐, 텔루륨, 셀레늄, 탈륨, 황 및 산소의 화합물이 또한 잘 견딘다. 물질의 최종 범주에는 은, 구리, 금, 백금 및 실리카와 알루미나와 같은 내화성 산화물과 같은 원소가 포함된다. 이들 물질은 개질조건하에서 잘 견디며 탄화물을 형성하지 않고 침탄환경내에서 다른 물질과 반응하지 않는다.

상기에서 언급된 바와같이 침탄 및 금속더스팅에 잘 견디는 적합한 금속 및 반응탑 시스템내에서 금속표면에 대한 코팅물질로서 이들의 사용은 침탄 및 금속더스팅 문제를 보호하기위한 하나의 수단이다. 그러나 침탄 및 금속더스팅은 광범위한 금속중에서 우세하고 ; 침탄에 견디는 물질은 개질 반응탑 시스템의 구조에서 사용된 통상적인 물질(예, 연강철)보다 더 가격이 비싸거나 신형일 수 있다. 따라서 본 발명의 반응탑 시스템내에서는 전형적인 개질조건하에서 탄화물을 형성하지 않기때문에 반응탑 시스템내의 금속표면의 최소한 한 부분에 대해서 침탄에 민감하지 않는 세라믹 물질을 사용하는 것이 바람직할 수 있다. 예를들면, 반응로튜브 또는 반응로라이너 또는 이들 모두의 최소한 한부분을 세라믹물질로 만들 수 있다.

본 발명에서 사용하기위한 세라믹 물질을 선택하는데 있어서 세라믹 물질은 개질반응탑 시스템의 건설에서 통상적으로 사용된 물질과 비슷하거나 더 우수한 열전도성을 지니는 것이 바람직하다. 게다가 세라믹 물질은 개질 반응탑 시스템내에서 생기는 온도에서 충분한 구조적 세기를 지녀야 한다. 또한 세라믹 물질은 반응탑 시스템의 작동중에 일어나는 열충격 및 반복된 온도 순환에 견딜 수 있어야 한다. 세라믹 물질을 반응로 라이너 건설에서 사용경우 세라믹 물질은 라이너가 직접 접촉하고 있는 금속 외부표면과 거의 같은 열팽창성을 지녀야 한다. 이것은 조업개시 및 조업중지중에 일어나는 온도순환중에 접촉부분에서 부당한 응력을 피할 수 있게 한다. 게다가 세라믹 표면은 탄화수소 환경에서 또는 촉매재생중에 발생하는 산화환경에서 분해에 민감하지 않아야 한다. 선택된 세라믹 물질은 또한 반응탑 시스템내에서 탄화수소의 분해를 촉진시켜서는 안된다.

적합한 세라믹 물질에는 제한된 것은 아니지만, 실리콘탄화물, 실리콘산화물, 실리콘질화물 및 알루미늄질화물이 포함된다. 이들중에서 실리콘탄화물 및 실리콘질화물이 저-황 개질조건하에서 반응탑계에 대하여 완전한 보호를 제공할 수 있는 것으로 보이기 때문에 특히 바람직하다.

반응탑 시스템내에 존재하는 금속표면의 최소한 한 부분을 또한 실리콘 또는 실리카 필름으로 코팅할 수 있다. 특히 코팅할 수 있는 금속표면에는 제한하고자 한 것은 아니지만, 반응탑벽, 반응로튜브 및 반응로 라이너가 포함된다. 그러나 저-황개질 조건하에서 침탄 및 금속더스팅의 징후를 나타내는 반응탑 시스템내의 어떤 금속표면은 얇은 실리콘 또는 실리카필름의 사용으로부터 이들이 될 수 있다.

통상적인 방법은 실리콘 또는 실리카필름을 사용하여 금속표면을 코팅하는데 사용할 수 있다. 실리카 또는 실리콘은 스팀 담체가스중에서 알콕시실란을 전기도금 및 화학적 증착에 의하여 사용할 수 있다. 실리콘 또는 실리카필름은 코팅시킨 금속표면의 열팽창성과 비슷한 열팽창성을 지니는 것이 바람직하다. 게다가 실리온 또는 실리카필름이 개질공정중에서 일어나는 열충격 및 반복된 온도순환을 견딜 수 있어야 한다. 이것은 실리콘 또는 실리카필름의 크래킹 또는 실리카필름은 개질공정중에서 일어나는 열충격 및 반복된 온도순환을 견딜 수 있어야 한다. 이것은 실리콘 또는 실리카필름의 크래킹 또는 파열을 방지하게 하고 탄화수소 환경을 포함하는 침탄으로 기본을 이루는 금속표면이 잠재적으로 노출되는 것을 방지하게 한다. 또한 실리카 또는 실리카필름은 효율적인 열전달을 유지시키도록 개질 반응탑 시스템내에서 통상적으로 사용된 금속의 열전도성과 비슷하거나 보다 우수한 열전도성을 지녀야 한다. 실리콘이나 실리카필름은 또한 촉매 재생과 연관된 개질환경에서 또는 산화환경에서 분해되지 않아야 하고 ; 그것은 탄화수소 자체의 분해를 야기시키지 않아야 한다.

본 발명의 반응탑 시스템의 상이한 영역 (예, 반응로내의 상이한 영역)은 광범위한 온도에 노출될 수 있기 때문에 금속선택은 단계적으로 행할 수 있으며, 따라서 보다 우수한 침탄내성을 제공하는 이들물질이 매우 고온을 거치는 이들 시스템의 영역에서 사용된다.

금속선택에 관하여 철, 니켈 및 코발트와 같은 산화된 (VII)족 금속표면은 이들의 비산화된 반대부분보다 코킹 및 침탄의 관점에서 더욱 활성을 지닌다는 것이 발견되었다. 예를들면 347 스테인리스강의 공기배소된 시료가 동일한 강철의 비산화된 시료보다 현저하게 더 활성을 지닌다는 것이 밝혀졌다. 이것은 매우 미세하게-분쇄된 철 및/또는 니켈금속을 생성시키는 산화된 금속의 재-환원때문인 것으로 믿어진다. 이들 금속은 특히 침탄 및 코킹에 대하여 활성을 지닌다. 따라서 촉매개질중에서 전형적으로 사용된 것과 같은 산화재생 공정중에 가능한 이들물질을 피하는 것이 바람직하다. 그러나 주석으로 코팅된 공기배소된 300계열 스테인리스강은 동일한 주석 코팅된 300계열 스테인리스강의 배소되지 않은 시료와 같은 유사한 코킹 및 침탄 내성을 제공할 수 있다는 것이 밝혀졌다.

더구나 산화는 촉매의 황강도가 관심대상이 아니고 황이 사용되어 금속표면을 부동화시키는 계에서는 문제가 될 수 있다는 것이 인식될 수 있다. 심지어 이들 시스템내에서 존재하는 황농도가 불충분한 경우 금속표면위에 형성된 어떤 금속황화물은 산화 및 환원후 미세하게 분쇄된 금속으로 환원될 수 있다. 이 금속은 코킹 및 침탄에 대하여 매우 높은 반응성을 지닐 수 있다. 위치 에너지학적으로 이것은 야금학의 대실패 또는 중요한 코킹사건을 야기시킬 수 있다.

상기에서 지적한 바와같이 코크스볼내에 존재하는 발열 탈메탄화반응이 편재된 과열영역을 야기시킬 경우 과열된 고온이 발생할 수 있다. 이들 과열된 지점은 화학적 및 석유화학공정의 다른 영역에서뿐만 아니라 통상적인 개질 반응탑 시스템내에서 문제를 야기시킨다.

예를들면 개질기의 중심 파이프 스크린은 국부적으로 소모되고 구멍으로 발전되어 ; 결국 촉매의 이탈이 생기게 하는 것이 관찰되었다. 통상적인 개질공정중에서 형성 및 연소중 코크스볼내에서 온도는 촉매독코킹, 침탄 및 더스팅에 대한 공정 황의 성능을 극복하기에 충분한 정도로 매우 높다. 금속 스크린은 따라서 재생중 내부분말 산화(부식의 형태)에 의하여 침탄되고 소모에 더욱 민감하다. 스크린 개방은 확장되고 구멍으로 발전한다.

따라서 본 발명에서 제시하는 것은 화학적 및 석유화학적 공정의 다른 영역에서 뿐만 아니라 통상적인 개질에 대하여 적용할 수 있다. 예를들면 앞에서 언급된 도금, 클래딩 및 코팅은 중심파이프 스크린의 제조에서 사용하여 심한 구멍으로 발전 및 촉매이탈을 방지할 수 있다. 게다가 본 제시는 코크스 반응로에서 반응로 튜브와 같이 침탄, 코킹 및 금속더스팅 일어나기 쉬운 어떤 반응로튜브에 사용할 수 있다.

또한 본 명세서에서 기재된 기술은 너무 고온에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅을 조절하도록 사용할 수 있기때문에 이는 약1400 ° 내지 약 1700°F에서 작동하는 크래킹 반응로중에서 사용할 수 있다. 예를들면 이들 온도에서 작동하는 크래킹 반응로에서 일어나는 강철의 열화는 여러가지 금속코팅의 사용으로서 조절

할 수 있다. 이들 금속코팅은 용융, 전기도금 및 페인팅에 의하여 사용할 수 있다. 페인팅이 특히 바람직하다.

예를들면 철로 이루어진 강철에 안티몬을 사용한 코팅은 이들 강철을 기재된 코킹 조건하에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅으로부터 방지한다. 사실상 철로 이루어진 강철에 사용한 안티몬페인트는 1600° F에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅에 대한 보호를 제공한다.

니켈이 풍부한 강철 합금 (예, 인코넬600)에 사용한 비스무트의 코팅은 이들 강철이 크래킹 조건하에서 침탄, 코킹 및 금속더스팅에 대하여 보호될 수 있게 한다. 이것은 1600° F이하의 온도에서 입증되었다.

비스무트 코팅이 또한 철 함유강철에 사용되고 코킹 조건하에서 침탄, 금속더스팅 및 코킹에 대한 보호를 제공할 수 있다. 또한 비스무트, 안티몬 및/또는 주석의 결합을 포함하는 금속코팅이 사용될 수 있다.

다시 저-황개질에 대하여 살펴보면 본 발명에 의하여 발견된 문제점을 언급하기 위하여 또한 다른 기술을 사용할 수 있다. 이들은 반응탑 시스템에 대한 적합한 물질선택과 결합하여 사용하거나 이들을 단독으로 사용할 수 있다. 부가된 기술중에서 바람직한 것은 개질공정중에서 비-황, 황-침탄 및 황-코킹제의 첨가이다. 이들 시약은 탄화수소를 접촉시키는 반응탑 시스템의 이들 표면과 접촉하는 공정 및 기능중에 계속적으로 가할 수 있거나 이들을 반응탑 시스템에 예비처리로서 사용할 수 있다.

이론에 의하여 구속받고자한것은 아니지만 이들 시약은 주석화물, 안티몬화물, 비스무트화물, 납화물, 비소화물 등과 같은 철 및/또는 니켈 금속간 화합물을 형성하도록 분해 및 표면공격에 의하여 반응탑 시스템의 표면과 작용하는 것으로 믿어지고 있다. 이들 금속간 화합물은 침탄, 코킹 및 더스팅에 잘 견디고 기본을 이루는 야금학을 보호할 수 있다.

금속간 화합물은 또한 H₂S를 사용하여 금속을 부동화시키는 계에서 형성된 금속화합물보다 더 안정하다고 믿어진다. 이들 화합물은 금속황화물에서와 같이 수소에 의하여 환원되지 않는다. 결론적으로 이들은 계에서 금속황화물보다 더 적게 남게된다. 따라서 원료와 함께 침탄억제제의 계속적인 첨가를 최소화할 수 있다.

바람직한 비-황 황-침탄 및 안티-코킹제에는 유기-주석 화합물, 유기-안티몬 화합물, 유기-비스무트 화합물, 유기-비소 화합물 및 유기-납 화합물과 같은 유기-금속 화합물이 포함된다. 적합한 유기-납 화합물에는 테트라에틸 및 테트라에틸납이 포함된다. 테트라부틸주석 및 테트라에틸주석 하이드라이드와 같은 유기-주석 화합물이 특히 바람직하다.

추가된 특이한 유기-금속 화합물에는 네오데칸산 비스무트, 옥탄산크롬, 나프텐산구리, 카르복실산망간, 네오데칸산팔라듐, 네오데칸산은, 테트라부틸게르마늄, 트리부틸안티몬, 트리페닐안티몬, 트리페닐비소 및 옥탄산지르코늄이 포함된다.

이들 시약을 반응탑 시스템에 가하는 방법 및 장소는 중요하지 않고 우선적으로 특이한 공정 고안특징에 좌우된다. 예를들면 이들은 원료와 함께 연속적으로 또는 불연속적으로 가할 수 있다.

그러나 시약을 공급원료에 가하는 것은 반응탑 시스템의 초기부분에서 축적시키고자 한것이 아니기때문에 바람직하지 않다. 이것은 시스템의 다른 영역에 적합한 보호를 제공하지 않을 수 있다.

시약은 건설전에, 조업개시전에 또는 원위치에서 (예를들면, 존재하는 계중에서) 코팅으로서 제공하는 것이 바람직하다. 원위치에서 가할 경우 촉매 재생후 정확해야 한다. 매우 얇은 코팅을 사용할 수 있다. 예를들면 유기-주석 화합물을 사용경우 0.1마이크론 정도 얇은 철주석화물 코팅이 효과적일 수 있다.

이미 존재하거나 새로운 반응탑 표면 또는 새롭거나 이미 존재하는 반응로 튜브위에서 시약을 코팅하는 바람직한 방법은 약 900° F의 온도하 수소대기중에서 유기금속 화합물을 분해시키는 것이다. 예를들면 유기-주석 화합물에 대하여 이는 튜브표면위에서 반응성을 지닌 금속주석을 생성시킨다. 이들 온도에서 주석은 표면금속과 더욱 반응하여 부동화시킬 수 있다.

합금이 필요한 경우 최적 코팅온도는 특이한 유기금속 화합물 또는 화합물의 혼합물에 따라 좌우될 수 있다. 전형적으로 과량의 유기금속 코팅제를 고 수소유체속도에서 튜브내로 보내서 연무내의 시스템을 통하여 코팅제가 운반되도록 할 수 있다. 그후 유체속도를 감소시켜 코팅할 금속연무가 코팅되게하고 반응로 튜브 또는 반응탑 표면과 반응하게 할 수 있다. 또한 화합물은 분해되어 환원 대기내에서 튜브 또는 반응탑의 고온벽과 반응하는 증기로서 도입시킬 수 있다.

상기에서 언급한 바와같이 침탄, 금속더스팅 및 코킹에 민감한 개질 반응탑 시스템은 침탄에 가장 민감한 반응탑 시스템의 이들 영역에 분해될 수 있는 유기금속성 주석 화합물을 포함하는 분해가능한 코팅의 사용으로서 처리할 수 있다. 이러한 접근작업은 온도조절된 반응로중에서 특히 양호하다.

그러나 이러한 조절은 항상 존재하는 것은 아니다. 반응탑 시스템에서, 특히 유기금속 화합물이 분해되고 침적이 형성될 수 있는 반응로 튜브내에서 향상된 "고온지점 (hot spot)"이 존재한다. 따라서 본 발명의 다른 관점은 온도가 잘 조절되고 고온 뜨거운 지점의 영역을 나타내는 개질 반응탑 시스템내에서 이러한 침적을 피할 수 있게 하는 방법이다.

이러한 방법은 전체 반응탑 시스템을 수소가스의 고온시스템을 사용하여 750 내지 1150, 바람직하게는 900 내지 1100, 가장 바람직하게는 약 1050° F의 온도로 예열시킴을 특징으로 한다. 예열 후 400 내지 800, 바람직하게는 500 내지 700, 가장 바람직하게는 약 550° F의 온도에서 증기화된 유기금속성 주석 화합물 및 수소가스를 함유한 냉각시킨 가스기류를 예열된 반응탑 시스템에 도입시킨다. 이 가스 혼합물을 상승 기류로 도입시키고 전체 반응탑 시스템을 통과하는 분해 "파 (wave)"를 제공할 수 있다.

고온 수소가스는 반응탑 시스템을 통과하는 파와같이 통과되기때문에 보다 냉각된 유기금속성 가스를 분해시킬 수 있는 균일하게 가열된 표면을 생성하기 때문에 필수적으로 이 방법을 사용한다. 유기금속성 주석 화합물을 함유한 보다 냉각된 가스는 고온표면 위에서 분해되어 표면을 코팅시킬 수 있다. 유기금속성 주석 증기는 보다 고온인 표면을 반응탑 시스템내에서 하향기류로 처리하는 파와같이 계속 이동시킬

수 있다. 이렇게함으로써 전체 반응탑 시스템은 유기금속성 주석 화합물의 균일한 코팅을 지닐 수 있다. 또한 전체 반응탑 시스템이 유기금속성 주석 화합물로 균일하게 코팅된 것으로 확인되도록 여러가지의 이들 고온-냉각 온도에서 전달시키는 것이 바람직할 수 있다.

본 발명에 따르는 개질 반응탑 시스템의 작동에 있어서 나프타를 개질하여 방향족화물을 형성시킬 수 있다. 나프타 공급원료는 바람직하게는 약 70° F 내지 450° F, 더욱 바람직하게는 약 100 내지 350° F의 범위에서 비등하는 경질 탄화수소이다. 나프타원료에는 지방족 또는 파라핀계 탄화수소가 포함될 수 있다. 이들 지방족 화합물은 개질 반응탑내에서 적어도 일부분이 방향족 화합물로 전환된다.

본 발명의 "저-황"시스템에서 공급원료에는 바람직하게는 100ppb 미만의 황, 더욱 바람직하게는 50ppb 미만의 황이 포함될 수 있다. 필요한 경우 황 흡착기 단위를 사용하여 소량의 초과 황을 제거할 수 있다.

바람직한 개질공정조건에는 700 내지 1050° F, 더욱 바람직하게는 850 내지 1025° F의 온도 ; 0 내지 400psig, 더욱 바람직하게는 15 내지 150psig의 압력 ; 개질반응존에 대한 공급원료에 관하여 0.1 내지 20, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 10의 수소 대 탄화수소의 몰비를 생성시키기에 충분한 재순환 수소속도 ; 및 0.1 내지 10, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 5의 개질촉매상에서 탄화수소 원료에 대한 액체 시간당 공간속도가 포함된다.

적합한 개질기온도를 얻기 위하여, 로의 튜브를 고온으로 가열함이 종종 필요하다. 이들의 온도는 600 내지 1800° F 범위일 수 있고, 보통 850 내지 1250° F이고, 더욱 흔하게는 900 내지 1200° F이다.

상기된 바와 같이, 저-황시스템에서 침탄, 코킹 및 금속 더스팅의 문제점은 반응탑 시스템의 과도하게 높은 편재된 공정온도와 관련되어 있음이 밝혀져 왔고, 고온이 특징인 시스템의 반응로 튜브에서 특히 심각하다. 높은 수준의 황이 존재하는 통상의 개질기술에서, 작동 끝부분에 1175° F 까지의 반응로의 튜브표면온도가 전형적이다. 그러나, 과도한 침탄, 코킹 및 금속더스팅은 관찰되지 않았다. 그러나, 저-유황시스템에서, 과도하고 급속한 침탄, 코킹 및 금속 더스팅은 950° F 이상에서의 CrMo 강 및 1025° F 이상온도에서의 스테인리스강에 의해 발생된다.

따라서, 본 발명의 또다른 관점은 반응로의 튜브, 전달-라인 및/또는 개질시스템의 반응탑의 온도를 상기 언급된 수준이하로 낮추는 것이다. 예를 들어, 온도는 반응탑 시스템의 다양한 위치에 부착된 열전쌍을 사용하여 모니터링할 수 있다. 반응로의 튜브의 경우에, 열전쌍을 이의 외부벽에 부착할 수 있고, 바람직하게는 반응로의 가장 고온 지점 (보통 반응로의 배출구 근처)에 부착한다. 필요하다면, 공정작동중에 온도를 조절하여 바람직한 수준에 유지시킬 수 있다.

바람직하지 않은 고온에 시스템표면의 노출을 감소시키기 위한 그밖의 기술이 있다. 예를 들어, 열전달부위는 온도가 보통 최고인 최종단계에서 내성있는 (그리고 보통 더욱 값비싸게) 튜우빙으로 사용될 수 있다.

또한, 과가열된 수소를 개질시스템의 반응탑들 사이에 첨가할 수 있다. 또한 더 큰 촉매충전이 사용될 수 있다. 그리고, 촉매는 더욱 자주 재생할 수 있다. 촉매재생의 경우, 촉매를 최종상으로 부터 회수하고, 재생시키고, 제 1차상에 충전하는 이동상 공정을 사용함이 가장 우수하게 달성된다.

침탄 및 금속더스팅은 또한 특정의 기타 신규한 장치 배열 및 공정조건을 사용하여 본 발명의 저-유황 개질 반응탑 시스템에서 극소화 할 수 있다. 예를들어, 반응탑 시스템은 단계별 가열기 및/또는 튜브로 구성될 수 있다. 다시 말해서 반응탑 시스템에서 가장 최고의 온도조건이 되는 가열기 또는 튜브는 개질 반응탑 시스템의 구성에 통상적으로 사용되는 물질보다 침탄에 보다 내성있는 물질(상기된 바와 같은 물질)로 구성될 수 있다. 최고의 온도가 되지 않는 가열기 또는 튜브는 통상의 물질로 구성될 수 있다.

반응탑 시스템에서 이러한 단계별 디자인을 사용함으로써, 시스템의 총비용을 줄일 수 있고(침탄에 내성있는 물질은 일반적으로 통상의 물질보다 값이 비싸기 때문) 저-유황 개질조건하의 침탄 및 금속 더스팅에 충분히 내성있는 반응탑 시스템을 또한 제공할 수 있다. 게다가 반응탑 시스템의 보다 작은 부분은 교환 또는 단계별디자인에 의한 변형을 필요로 하기 때문에, 이것은 기존의 개질반응탑 시스템의 개조(retrofitting)를 용이하게 하여 그들에게 저-유황 작동조건하게 침탄 및 금속더스팅 내성을 줄수 있다.

반응탑 시스템은 또한 하나이상의 보다 높은 온도 및 하나이상의 보다 낮은 온도인 두개이상의 온도대를 사용하여 작동시킬 수 있다. 이러한 방법은 금속 더스팅이 온도최대 및 온도최소를 갖는다는 것을 관찰함에 근거를 둔다. 상기 및 하기의 더스팅은 최소화된다. 따라서, "보다 높은" 온도는, 온도가 개질 반응탑 시스템에 사용되는 통상의 온도보다 높고 더스팅에 대한 온도최대보다 높음을 의미한다. "보다 낮은" 온도는, 온도가 개질공정이 통상 수행되는 온도에 또는 거의 그 온도에 있고, 더스팅이 곤란한 온도로 떨어짐을 의미한다.

상기한 온도대에서 반응탑 시스템의 일부를 작동시켜 반응탑 시스템이 금속더스팅을 유도하는 온도에서의 금속더스팅을 보다 적게 감소시킬 수 있다. 또한, 이러한 디자인의 다른 이점은 시스템을 일부를 보다 고온에서 작동시키기 때문에 개량된 열전달 효율 및 장치를 감소시키는 효용이 있다. 그러나, 금속 더스팅을 유도하는 수준의 이하 및 이상에서 반응탑 시스템을 부분 작동시켜 금속더스팅이 발생하는 온도범위를, 완전히 회피할 수는 없고, 단지 최소화할 수 있다. 이것은 개질 반응탑 시스템이 날마다 작동되는 동안에 발생할 수 있는 온도의 변동 특히 시스템의 정지와 시동동안의 변동, 순환동안 발생하는 온도변동 및 공정유체가 반응탑 시스템에서 가열될 때 발생할 수 있는 온도변동때문에 피할 수 없다.

금속더스팅을 최소화하기 위한 또다른 방법은 과다가열된 원료(예, 수소)를 사용하여 시스템을 가열하고, 그러므로써 로의 벽을 통해 탄화수소를 가열해야 함을 최소화하여 가열하는 것이다.

또한 또다른 공정디자인방법은 이미 장치된 개질 반응탑 시스템에 더 큰 직경의 튜브 및/또는 더 높은 튜브속도를 제공함을 포함한다. 더 큰 직경의 튜브 및/또는 더 높은 튜브속도를 사용하여 탄화수소에 대한 반응탑 시스템의 가열표면의 노출을 최소화할 수 있다.

상기 언급된 바와 같이, 촉매개질은 석유산업에 잘 알려져 있고, 나프타분획을 처리하여 방향족 물질을 생성시켜 옥탄가를 개선함을 포함한다. 개질작동동안 발생하는 보다 중요한 탄화수소반응은 사이클로hexan

의 방향족 물질로의 탈수소화반응, 알킬사이클로펜탄의 방향족물질로의 탈수소이성화반응, 및 비-환탄화 수소의 방향족 물질로의 탈수소환화반응을 포함한다. 또한, 알킬벤젠을 탈알킬화반응, 파라핀의 이성화반응, 및 예를들어 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄인 경질가스성 탄화수소를 제공하는 수소크래킹반응을 포함한 많은 그밖의 반응이 또한 발생된다. 수소크래킹반응은 가솔린 비등산물 및 수소의 수율을 감소시켜 개질동안 최소화 할 수 있다. 따라서, 본 발명에서 사용된 "개질"은 방향족물질이 증가된 생성물(즉, 방향족물질 함유량이 공급원료에서 보다 많은 생성물)을 얻기 위해서 하나 이상의 방향족물질 생성반응을 통해 탄화수소공급원료를 처리하는 것이다.

본 발명이 일차적으로 촉매개질에 관련될 때, 저황조건하에 다양한 탄화수소 공급원료로부터 방향족 탄화수소를 생성시킴이 일반적으로 유용할 수 있다. 이것은 촉매개질이 전형적으로 나프타의 전환을 의미하지만, 다른 공급원료도 처리하여 방향족 물질중가된 생성물을 제공함을 나타낸다. 그러므로, 나프타의 전환이 바람직한 태양이지만, 본 발명은 파라핀 탄화수소, 올레핀탄화수소, 아세틸렌탄화수소, 환식 파라핀탄화수소, 환식 올레핀탄화수소, 및 이의 혼합물, 및 특히 포화된 탄화수소와 같은 다양한 공급원료를 전환 또는 방향족화 시킴에 유용할 수 있다.

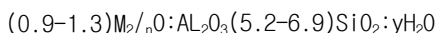
파라핀 탄화수소의 예로는 n-헥산, 메틸펜탄, n-헵탄, 메틸헥산, 디메틸펜탄 및 n-옥탄과 같은 탄소수 6 내지 10개를 갖는 것들이 있다. 아세틸렌 탄화수소의 예로는 헥신, 헵틴 및 옥틴과 같은 탄소원자수 6 내지 10개를 갖는 것들이 있다. 환식파라핀 탄화수소의 예로는 메틸사이클로펜탄, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 및 디메틸사이클로헥산과 같은 탄소원자수 6 내지 10개를 갖는 것들이 있다. 환식 올레핀탄화수소의 전형적인 예로는 메틸사이클로펜텐, 사이클로헥센, 메틸사이클로헥센 및 디메틸 사이클로헥센과 같은 탄소원자수 6 내지 10개를 갖는 것들이 있다.

본 발명은 또한 다양하게 상이한 개질촉매를 사용하는 저-황조건하의 개질에 유용할 수 있다. 이러한 촉매로는 이로 한정되는 것은 아니지만 알루미늄상의 백금, 알루미늄상의 Pt/SN 및 알루미늄상의 Pt/Re와 같은 내화무기산화물상의 불활성 VIII족금속 ; 제올라이트(예, L-제올라이트, ZSM-5, 실리칼라이트 및 베타 제올라이트상)의 Pt, Pt/SN 및 Pt/Re와 같은 제올라이트상의 불활성 VIII족금속 ; 알카리금속 및 알카리토금속 교환된 L-제올라이트상의 불활성 VIII족금속이 있다.

본 발명의 바람직한 태양은 알카리 또는 알카리토금속을 포함하고 하나 이상의 VIII족금속으로 충전된 거대-세공 제올라이트의 이용을 포함한다. 가장 바람직한 양태는 이러한 촉매가 나프타공급원료개질에 사용되는 것이다.

용어 "거대-세공 제올라이트"는 일반적으로 6 내지 15 Å의 유효한 세공직경을 갖는 제올라이트를 나타낸다. 본 발명에 유용한 바람직한 거대세공 결정성 제올라이트는 L형 제올라이트, X형 제올라이트, Y형 제올라이트 및 포우저사이트이다. 이들은 7 내지 9 Å의 적합한 세공크기를 갖고 있다. 가장 바람직한 제올라이트는 L형 제올라이트이다.

산화물의 몰비율로 나타낸 L형 제올라이트 조성물은 다음식으로 나타낼 수 있다 :



상기식에서 M은 양이온을 나타내고, y는 0 내지 약 9의 모든 값이 될 수 있다.

L형 제올라이트, X-레이회절패턴, 이의 특성 및 이의 제법이 예를들어, 미합중국 특허 제3,216,789호에 상세히 기술되어 있고, 이의 모든 내용을 본 발명에서 참조로 인용한다. 실질적인 일반식은 결정구조를 변화시키지 않고도 다양할 수 있다. 예를들어 실리콘대 알루미늄의 몰비율(Si/Al)이 1.0 내지 3.5로 다양할 수 있다.

산화물의 몰비율로 나타낸 Y형 제올라이트에 대한 화학식은 다음과 같이 쓸 수 있다 :



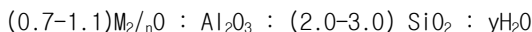
상기식에서,

X는 3이상이고 약 6이하인 값이고,

Y는 약 9이하인 값일 수 있다.

Y형 제올라이트는 상기식을 입증하기 위해 사용될 수 있는 독특한 X-레이 분말회절패턴을 갖는다. Y형 제올라이트는 미합중국 특허 제 3,130,007호에 더욱 상세히 기술되어 있고 이의 모든 내용을 본 발명에서 참조로 인용한다.

X형 제올라이트는 합성 결정성 제올라이트 분자체이고 다음의 일반식으로 나타낼 수 있다 :



상기식에서,

M은 금속, 특히 알카리 및 알카리토금속이고,

n은 M의 원자가이고,

y는 M의 종류 및 결정성 제올라이트의 수화도에 영향을 받으며, 약 8이하의 값을 가질 수 있다. X형 제올라이트, 이의 X-레이회절패턴, 이의 특성, 및 이의 제법이 미합중국 특허 제2,882,244호에 상세히 기술되어 있고 이의 모든 내용을 본 발명에서 참조로 인용한다.

알카리 또는 알카리토금속은 바람직하게는 거대-세공 제올라이트내에 존재한다. 이 알카리토금속은 바륨, 스트론튬 또는 칼슘일 수 있고, 바람직하게는 바륨이다. 알카리토금속은 합성, 함침 또는 이온교환으로 제올라이트 내로 혼입시킬 수 있다. 바륨은 다소 낮은 산성촉매를 생성하기 때문에 다른 알카리토금속에 비해 바람직하다. 강한 산성도는 저선택성의 결과인 크래킹을 증진시키기 때문에 촉매에 바람직하지 못하

다.

또다른 태양으로, 적어도 일부의 알카리금속을 제올라이트의 이온교환에 대한 공지된 기술을 사용하여 바륨으로 교환할 수 있다. 이것은 제올라이트를 과다한 Ba^{++} 이온을 함유한 용액과 접촉시킴을 포함한다. 이 태양에서, 바륨은 바람직하게는 제올라이트의 0.1 중량% 내지 35중량%로 구성되어야 한다.

본 발명에서 사용된 거대-세공 제올라이트 촉매는, 예를들어, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 이리듐 또는 백금인 하나 이상의 VIII족금속으로 충전되어 있다. 바람직한 VIII족금속은 아리듐이고 특히 백금이다. 이들은 탈수소화반응에 대해 다른 VIII족금속보다 선택적이고 또한 탈수소화 반응조건하에서 보다 안정하다. 만약 백금이 사용된다면, 촉매중의 바람직한 백금의 중량%는 0.1%와 5% 사이이다.

VIII족금속은 적절한 염수용액중에서 합성, 함침 또는 교환으로 거대-세공 제올라이트 내로 혼입시킨다. 제올라이트내로 두가지 VIII족금속을 혼입해야 할 경우, 작업은 동시에 또는 연속적으로 수행할 수 있다.

본 발명을 보다 완벽하게 이해할 수 있게 하기 위해서, 본 발명의 특정관점을 예시하는 다음의 실시예들을 설명한다. 그러나, 다음의 실시예들은 단지 본 발명을 예시하기 위한 것이고, 이로써 본 발명을 한정하고자 하는 것은 아니다.

[실시예 1]

시험을 통해 개질반응탑에서의 침탄에 대한 황 및 물의 영향을 입증하였다.

이들 시험에서, 길이 8인치, 외경 1/4 인치의 구리튜브를 침탄 및 347스테인리스강선의 메짐을 연구하기 위해 반응탑으로서 사용하였다. 0.035인치의 직경을 갖는 이들 세개의 스테인리스강선을 튜브내로 삽입하고, 튜브의 4인치 부분을 반응로로써 1250° F의 일정온도로 유지시켰다. 시스템의 압력은 50psig로 유지시켰다. 헥산을 25 μ l/분 (1.5ml/hr) 비율로 약 25cc/분의 비율의 수소와 함께 반응탑 내로 혼입시켰다 (H_2 : HC는 5:1이다). 생성유출물중의 메탄을 계량하여 발열메탄반응이 존재함을 측정하였다.

대조작동은 필수적으로 0.2ppm의 황을 함유하는 순수한 헥산을 사용하였다. 튜브가 단지 3시간 후에 탄소로 완전히 충전되어 있음을 발견하였다. 이것은 수소 및 헥산공급의 흐름이 정지한 것이나 마찬가지로, 탄소의 증가를 튜브를 분리시키고 반응탑에서 벌지(bulge)를 생성시킨다. 생성유출물중의 메탄은 플러그형성전에 60 내지 80중량%에 달했다.

또다른 작동은 10ppm의 황을 첨가하는 것을 제외하는 필수적으로 동일한 조건을 사용하여 수행하였다. 작동은 50시간동안 계속한 후 폐쇄하고 강선을 조사하였다. 열크래킹에 대해 약 16중량%로 정상이었다. 코크스플러그가 발견되지 않았고 강선의 침탄이 관찰되지 않았다.

단지 1ppm의 황(앞선 작동에 비해 10배 적음)을 첨가함을 제외하고는 동일한 또다른 작동을 수행하였다. 이 작동에서는 48시간후에 약간의 메탄형성 또는 플러그형성을 보였다. 강선의 조사결과 소량의 표면탄소가 나타났지만, 탄소피는 없었다.

1000ppm의 물(0.1%)을 메탄올로서 헥산에 첨가함을 제외한 또다른 작동을 수행하였다. 황은 첨가하지 않았다. 작동은 16시간동안 계속하였고 반응탑에서 플러그가 발생되지 않았다. 그러나, 튜브를 분리할 경우 튜브의 약 50%가 탄소로 충전되었음이 발견되었다. 그러나 탄소형성은 대조작동에 비해 거의 문제가 되지 않았다.

[실시예 2]

시험은 저-황개질반응탑 시스템에 사용하기 위한 적합한 물질을 측정하기 위해 수행하였다. 적합한 물질은 저-황 개질기술에 사용되는 통상의 연강에 비해 탄소침전에 대해 우수한 내성을 나타낼 수 있는 물질이다.

이들 시험에서 튜브외부의 가열된 부분에 설치된 열전쌍으로 1° 이내로 조절된 온도를 갖는 린드버그 알루미나 튜브반응로를 포함하는 장치를 사용하였다. 반응로 튜브는 5/8인치의 내경을 갖는다. 몇번의 작동을 튜브의 고온부분(약 2인치)내에 설치된 열전쌍을 사용한 1200°F 적용온도에서 수행하였다. 내부의 열전쌍을 외부의 열전쌍에 비해 0 내지 10°F 낮은 온도로 지속적으로 측정되었다.

연강의 샘플(C강 및 2 $\frac{1}{4}$ Cr) 및 300 계열스테인리스강의 샘플을 1100°F, 1150°F 및 1200°F에서 24시간동안 시험하였고, 저-황개질조건하의 물질의 노출을 자극하는 조건하에 1100°F에서 90시간동안 시험하였다. 다양한 물질의 샘플들을 반응로튜브의 가열부분내의 개방석영보우트(boat)에 설치하였다. 보우트는 길이가 1인치이고 넓이가 1/2인치이고 튜브의 2-인치고온부분내에 적합하다. 보우트는 각각의 설치 및 제거를 위해 실리카 유리막대에 부착시켰다. 보우트가 튜브의 내부에 설치될 경우 내부 열전쌍은 사용하지 않았다.

시동시키기 전에 튜브를 몇분동안 질소로 분출시켰다. 입수가능한 수소중의 7% 프로판의 병에 들어있는 혼합물의 침탄가스를 공급원료가스혼합물중의 약 1% 톨루엔을 부유시키게 하기 위해 실온에서 1ℓ 플라스크 톨루엔을 통해 기포를 형성시켰다. 25 내지 30cc/분의 가스유출 및 대기압을 장치중에서 유지시켰다. 샘플은 144°F/분의 비율로 작동온도에 운반시켰다.

물질은 요구되는 기간동안 요구되는 온도에서 침탄가스에 노출시킨 후, 장치를 튜브의 외부에서 사용되는 공기스트림으로 냉각시켰다. 장치가 충분히 냉각됐을때, 탄화수소가스를 질소로 없애고, 보우트를 검사 및 분석하기 위해 제거하였다.

시동시키기 전에 시험물질을 즉석-가시확인에 적합한 크기 및 모양으로 잘랐다. 세척 및 배소와 같은 모든 전처리후, 샘플을 중량측정하였다. 대부분의 샘플은 300mg이하이다. 전형적으로 각각의 작동은 보우트에 3 내지 4개의 샘플로 수행하였다. 347 스테인리스강의 샘플은 내부기준으로서 각각의 작동마다 존재시킨다.

각각의 작동을 종결시킨 후, 보우트 및 각각의 물질의 상태를 조심스럽게 주시하였다. 전형적으로 보우트

를 사진 촬영하였다. 이어서, 각각의 물질을 중량측정하여 변화를 측정하고 적절한 기질물질의 모든 코크 스용착물을 보존하였다. 샘플을 에폭시수지에 올려 놓고, 분쇄하고 연마하여 암석전자현미경 및 스캐닝전자현미경 분석용으로 제조하여 각각의 물질에 대한 코킹, 금속더스팅 및 침탄을 측정하였다.

필요에 따라, 이들 시험에 사용된 침탄가스의 체류시간을 전형적인 시판용 작동에서 보다 현저하게 길게 하였다. 따라서, 실험조건이 시판용 조건보다 심각할 수 있음이 사려된다. 이들 실험에서 불량한 결과를 가져온 몇몇의 물질들은 실질적으로 시판용으로는 신뢰성이 있을 수 있다. 그렇지만, 시험은 코킹, 침탄 및 금속더스팅에 대한 물질의 상대적 내성의 신뢰성있는 지표를 제공하였다. 그 결과를 하기의 표에 나타낸다.

[표*]

	얼은 C중량%	더스팅	조	성
1200° F; 24 시간				
C 강	86	심각함		
2¼ Cr	61	심각함		
304	소량	없음	18 Cr 10 Ni	
347	소량	없음	18 Cr 10 Ni	
1150° F; 24 시간				
C 강	63	심각함		
2¼ Cr	80	심각함		
304	1	없음		
347	1	없음		
1100° F; 24 시간				
C 강		부분적미량		
2¼ Cr	0	없음		
304	0	없음		
347	0	없음		
1100° F; 90 시간				
C 강	52	심각함		
2¼ Cr	62	심각함		
304	5	없음		
347	1	없음		

* 15% C₇H₈ + 50% C₃H₈ + H₂ (중량)

물론, 상기 결과는 질적인 것이고 표면의 형태 즉 금속의 미세적 거칠기에 좌우된다. 얼은 탄소의 중량은 자체측매 코킹화인 표면 코킹을 나타낸다.

[실시에 3]

상기 사용된 동일한 기술을 다시 사용하여 1200°F 온도에서 16시간동안 다양하게 분리한 물질들을 스크린하였다. 그 결과가 하기 표에 나타나있다. 각각의 그룹은 동일한 조건하의 단일보우트를 나란히 비교한 것이다.

[표 1]

	얼은 C중량%	더스팅	조성
<u>그룹 I</u>			
인코넬 600	57	심각함	15 Cr 75 Ni
347 산화물 (2)	21	보통임	
347	4	없음	18 Cr 10 Ni
<u>그룹 II</u>			
인코넬 600	40	심각함	15 Cr 75 Ni
310	8	약간	25 Cr 20 Ni
인콜로이 800	5	보통임	21 Cr 32 Ni
347	1	미량	
<u>그룹 III</u>			
인콜로이 825	<1	보통임	
하이네스 230	2	약간	22 Cr 64 Ni
알론화된 347	3	미량	
347	<1	미량	
<u>그룹 IV</u>			
Ni (순수)	656	심각함	100 Ni
Cu (순수)	0	없음	100 Cu
Sn (용화)	0	없음	
100 Sn			
주석 캔	0	없음	
Sn + C 강			

(1) 15% C₇H₈ + 50% C₃H₈ + H₂ (중량)

(2) 공기중에서 2시간동안 배소시켜 얇은 산화물 크러스트 (crust)를 생성한다.

[실시에 4]

추가 물질들을 실시에 2에서 설명된 기술을 사용하여(달리 언급이 없을 경우) 다시 시험하였다.

446 스테인리스강 및 347 스테인리스강의 샘플을 샘플보우트에 장치시키고 총 2주동안 1100°F의 침탄장치에서 동시에 시험하였다. 446 스테인리스강에 코크스의 얇은 코팅이 형성됐지만, 다른 물질은 검출되지 않았다. 반면, 347 스테인리스강에는 코크스 및 금속 더스팅이 분출됨으로 부터 다량의 부분적 코크스 용착물 및 4mil(mil) 깊이 이상의 피트(pit)가 형성되었다.

샘플을 주석, 은, 구리 및 크롬으로 전기도금된 탄소강 스크린시험을 하였다. 샘플은 약 0.5밀로 코팅되었다. 1200°F에서 침탄 스크린시험을 16시간동안 수행한 후, 주석-도금된 및 크롬-도금된 스크린상에는 코크스가 형성되지 않았지만, 단지 도금이 벗겨진 부분은 코크스가 형성되었다. 도금된 스크린과 동시에 작동시킨 비도금된 탄소강 스크린에는 심각한 코킹침탄 및 금속 더스팅이 나타났다.

샘플을 304 스테인리스강 스크린시험을 하였다 ; 각각의 샘플은 주석, 은, 구리 및 크롬중 하나로 전기도금됐다. 샘플은 약 0.5밀 두께로 코팅하였다. 1200°F에서 침탄스크린 시험을 16시간동안 수행한 후, 부분적으로 도금이 부풀고 벗겨진 구리-도금된 스크린을 제외하고는, 모든 도금된 스크린상에서 코크스가 형성되지 않았다. 얇은 코크스코팅이 도금된 스크린과 동시에 작동시킨 304 스테인리스강의 비-도금된 샘플상에서 발견되었다.

샘플을 304 스테인리스강 스크린시험을 하였다 ; 각각의 샘플은 주석 및 크롬중 하나로 전기도금됐다. 이들 샘플을 1100°F의 침탄시험에서 446 스테인리스강의 샘플과 함께 시험하였다. 샘플은 5주동안 노출시켰

다. 매주마다 샘플은 관찰 및 사진기록을 위해 실온으로 냉각시켰다. 이어서 1100°F로 재-가열하였다. 주석도금된 스크린은 코크스가 없었고, 부분적으로 크롬도금이 벗겨진 부분을 제외하고는 크롬-도금된 스크린에도 코크스가 없었다. 그리고 446 스테인리스강 조각은 코크스로 균일하게 코팅되었다.

비코팅된 인코넬 600(75% Ni) 및 주석코팅된(전기도금) 인코넬 600(75% Ni) 샘플을 1200°F에서 16시간 동안 시험하였다. 주석-도금된 샘플이 코팅되고 더스팅됐지만, 비코팅된 샘플보다는 덜했다.

[실시에 5]

다음의 실험은 저-황 조건하의 개질동안 코크스볼의 형성과 연소동안 발생하는 발열메탈화반응을 연구하기 위해 수행하였다. 첨가제로서 주석을 첨가하여 메탄형성의 감소를 연구하였다.

저-황개질 반응탑시스템에서, 용융된 철입자를 함유하는 코크스용착이 발견되었다. 900 내지 100°F 온도에서 개질동안 용융철의 형성은 개질동안 발생하는 많은 발열반응에 기인된 것으로 사려된다. 이러한 온도를 발생시키는 것은 매우 발열적인 메탄형성에 있다고 사려된다. 이 고온은 개질이 본래 일반적으로 흡열반응이고 실질적으로 반응탑시스템을 냉각시키는 경향이 있기 때문에 특히 놀라운 일이다. 이러한 고온은 코크스 및 수소로부터 메탄형성을 촉매화하는 내부의 촉매성 철 더스트 부위내로 수소를 확산시켜 잘 절연된 코크스볼 내에 생성시킬 수 있다.

이 실험에서 강성유를 미세중간시험 플랜트에서 메탄 형성을 연구하기 위해 사용하였다. 1/4인치 스테인리스강 튜브를 0.14g의 강성유로 충전시키고 1175°F의 반응로내에 설치하였다. 헥산 및 수소를 철상으로 통과시키고 배출스트림을 공급원과 생성물에 대하여 분석하였다. 강성유를 수소로 20시간 동안 전처리한 후 헥산을 혼합하였다. 헥산을 약 25cc/분의 비율의 수소화 함께 25 μ l/분의 비율로 반응탑내로 혼합하였다.

초기의 메탄형성은 낮았지만, 작동이 진전됨에 따라 계속 증가하였고 최종적으로는 4.5%에 달했다. 이어서, 2cc의 헥산에 용해된 0.1cc의 테트라부틸주석을 철전방의 정제된 공급원료 스트림내로 주입시켰다. 메탄형성은 약 1%로 감소하였고 다음 세시간동안 1%에 계속 유지되었다. 자료를 하기의 표에 요약하였다.

[표]

<u>시 간</u>	<u>CH₄</u>	<u>에 탄</u>	<u>프로 판</u>	<u>헥 산</u>
19.2	0.0	0.5	0.3	98.6
20.7	1.06	2.08	1.74	93.4
21.2	2.62	4.55	3.92	85.3
21.5	3.43	4.23	3.83	84.6
21.9	4.45	4.50	4.32	82.0
22	테트라부틸 주석첨가			
22.6	1.16	3.81	4.12	86.2
23.0	1.16	3.96	4.24	85.9
23.3	1.0	4.56	3.77	87.5
24.3	0.97	3.60	3.76	87.6
25.3	1.0	4.47	3.57	88.0

상기된 결과로부터 강섬유에 주석을 첨가하여 메탄의 형성을 정지시키고 생성물에서의 허용수준을 감소시킴을 발견할 수 있다.

[실시에 6]

추가 시험을 테트라부틸 주석 선-코팅된 강섬유를 사용하여 수행하였다. 특히, 실시예 5에서와 같이, 2cc의 핵산중에 용해된 0.1cc의 테트라부틸주석을 주입하여 0.15g의 강섬유를 함유하는 1/4인치의 스테인리스강 튜브내로 주입시켰다. 용액은 900°F의 수소스트림에서 강섬유 상으로 운반되었다.

이어서 탄화수소 공급원료를 약 25cc/분의 비율의 수소와 함께 약 25 μ l/분의 비율로 1175°F에서 혼합하였다. 출구가스를 메탄에 대해 분석하고 24시간동안 1% 이하로 유지시켰다. 이어서 반응탑을 폐쇄하고, 반응탑 튜브를 분리개방하여 조사하였다. 매우 적은 침탄이 강섬유에서 발생되었다.

반대로, 대조작동을 테트라부틸 주석 전-처리없이 작동시켰다. 이 작동은 상기된 바와 동일한 조건하에서 하루동안 작동시켰다. 24시간 후, 튜브출구에서 수소 또는 공급원료가 검출되지 않았다. 유입구 압력을 최초 50 lbs로부터 300 lbs로 상승시켰다. 반응탑튜브를 분리개방하여 조사한 결과, 코크스가 튜브에 완전히 플러그화되어 있음을 발견하였다.

따라서, 유기-주석 화합물은 개질조건하에서 강섬유의 침탄을 방지할 수 있음이 밝혀졌다.

[실시에 7]

실시에 1의 대조작동과 같은 또다른 작동을 금도금된 반응탑튜브내의 증기주석 코팅된 스테인리스강선상에서 침탄조건 효과를 조사하였다. 대조작동과 유일하게 상이한 점은 100ml/분의 더욱 높은 비율의 수소를 사용했다는 것이다. 작동은 플러그형성 또는 과다한 메탄 형성없이 8시간 동안 계속 작동시켰다. 튜브를 분리하고 분석한 결과, 플러그 또는 탄소띠가 관찰되지 않았다. 단지 하나의 탄소의 검은 줄무늬가 하나의 강선상에 나타났다. 이것은 아마도 부적당한 코팅에 기인된 것이다.

이 실험은 주석이 황과 유사한 방법으로 침탄으로부터 스테인리스강을 보호할 수 있음을 나타낸다. 그러나, 황과는 달리, 공급원료에 계속적으로 주입하지 않는다. 황은 공급원료내로 계속적으로 주입하여, 강선상의 황화물표면을 유지시키기에 충분한 수준으로 시스템에 황화수소의 부분압을 유지시켜야 한다. 공급원료로부터 황을 제거하여 황이 반응탑 시스템으로부터 제거되면 침탄이 시작될 수 있다. 이것은 일반적으로 황의 공급을 중단한 후 10시간 이내에 발생한다.

본 발명의 바람직한 태양을 상기된 바와 같이 기술하였지만, 다양한 변형 및 개선이 당업자에 의해서 인식되고 실시될 수 있음은 자명하다. 예를 들어, 비록 이들 기술은 실행하거나 사용하기가 매우 어렵거나 매우 고가이지만, 반응탑 시스템의 강철부분은 니오브, 지르코늄, 실리카세라믹, 텅스텐 또는 크롬(크로마이트)으로 코팅될 수 있다. 또는, 가열 탄화수소에 가열교환기를 사용하여 반응온도를 최소화할 수 있다. 이 가열은 과-가열된 수소에 의해 제공될 수 있다. 또는 탄화수소에 가열표면노출을 더욱 큰 튜브 직경 및 더욱 높은 튜브속도를 사용하여 감소시킬 수 있다. 그러므로, 기본적으로, 당업자에 의해 쉽게 입증될 수 있는 상기된 바람직한 태양에 대한 많은 변형 및 개선이 가능하고, 이러한 변형 및 개선은 하기와 같이 정의되는 본 발명의 특허청구의 범위내에 포함되는 것으로 사려된다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

일부분이 스테인리스강이 갖고 있는 저항 개질 조건하에서 침탄과 금속 더스팅에 대한 내성보다 큰 내성을 가지며 다수의 반응로 튜브를 갖는 반응탑 시스템에서, 황-민감성 제올라이트 개질 촉매를 탄화수소와 저항 조건하에서 접촉시키는 단계를 포함하는, 황-민감성 제올라이트 개질 촉매를 탄화수소를 촉매적으로 개질하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 황-민감성 제올라이트 개질 촉매가 L-제올라이트 촉매인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 저항 개질 조건하에서의 침탄과 금속 더스팅에 대한 내성이 300 계열 스테인리스강이 갖는 내성보다 큰 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 저항 개질 조건하에서의 침탄과 금속 더스팅에 대한 내성이 347 계열 스테인리스강이 갖는 내성보다 큰 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응탑 시스템이 내화 반응로를 포함하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 다수의 반응로 튜브가 하나의 반응로에 위치한 방법.

청구항 7

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응탑 시스템의 일부분이 다수의 반응로 튜브중에서 하나 이상인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응탑 시스템의 일부분이 반응탑 시스템 벽의 일부분인 방법.

청구항 9

제1항 또는 제2항에 있어서, 저황의 조건이 100ppb 황 이하인 방법.

청구항 10

제1항 또는 제2항에 있어서, 저황의 조건이 50ppb 황 이하인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 접촉 단계가 저 수분 함량의 조건하에서 수행되는 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 접촉 단계가 1000ppm 물 이하의 조건하에서 수행되는 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 황-민감성 개질 촉매가 알카리 또는 알카리토 금속과 하나 이상의 VIII 족 금속을 포함한 거대-세공 제올라이트를 포함하는 방법.

청구항 14

제13항에 있어서, VIII 족 금속이 백금을 포함하는 방법.

청구항 15

제1항 또는 제2항에 있어서, 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성이 반응탑 시스템의 일부분에 클래딩, 코팅 또는 페인팅하여 제공되는 방법.

청구항 16

제15항에 있어서, 페인트가 환원성 페인트를 포함하고 추가로 환원조건하에서 환원성 페인트를 가열하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서, 가열 단계를 수소의 존재 하에서 수행하는 방법.

청구항 18

제15항에 있어서, 페인트가 주석-함유 페인트를 포함하는 방법.

청구항 19

제18항에 있어서, 주석-함유 페인트가 추가로 수소 분해성 주석 화합물, 용매 시스템, 미분 주석 금속 및 주석 산화물을 포함하는 방법.

청구항 20

제18항 또는 제19항에 있어서, 주석-함유 페인트가 추가로 주석-함유 화합물과 철 화합물을 포함하고 철 대 주석의 비가 중량으로 1 대 3 이하인 방법.

청구항 21

제15항에 있어서, 페인트가 금속 산화물을 포함하는 방법.

청구항 22

제15항에 있어서, 페인트가 수소 분해성 화합물을 포함하는 방법.

청구항 23

제15항에 있어서, 코팅물이 구리, 주석, 금속간 주석 화합물, 주석 합금, 비소, 안티몬, 황동, 납, 비스무트, 크롬, 금속간 크롬 화합물, 크롬 합금, 구리-주석 합금, 구리-안티몬 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 24

제23항에 있어서, 코팅물이 산화후 침탄 및 금속 더스팅에 내성을 유지하는 방법.

청구항 25

제15항에 있어서, 코팅물이 알루미늄, 알루미늄, 크롬, 크롬 산화물, 알루미늄화 물질, 크롬화 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 26

제15항에 있어서, 코팅물이 세라믹 코팅물인 방법.

청구항 27

제15항에 있어서, 코팅물이 실리카 코팅물인 방법.

청구항 28

제1항 또는 제2항에 있어서, 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성이 반응탑 시스템의 일부분 상의 금속성 스테나이드 층에 의해 제공되는 방법.

청구항 29

제1항 또는 제2항에 있어서, 일부분이 침탄 및 금속 더스팅에 대해 내성을 제공하는 물질로 만들어진 것인 방법.

청구항 30

제29항에 있어서, 일부분이 347 스테인리스 강이거나 347 스테인리스강이 갖는 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성보다 큰 내성을 갖는 방법.

청구항 31

제1항 또는 제2항에 있어서, 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성이 반응탑 시스템을 보다 낮은 개질 온도에서 가동하고, 저황 스트림을 과열하고, 두 반응 존을 갖춘 반응탑 시스템을 가동하고, 단계별 히터 또는 반응로 튜브를 갖춘 반응탑 시스템을 가동하고, 단계별 히터 또는 단계별 반응로 튜브를 갖춘 반응탑 시스템을 가동하고, 탄화수소에 반응탑 시스템의 가열 표면이 노출되는 것을 최소화함으로써 반응탑을 가동하고, 이들을 조합하여 가동하고, 그럼으로써 반응탑의 일부분에 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성을 제공하는 것으로 이루어진 그룹 중에서 선택된 변형공정을 실시하는 단계에 의해 제공되는 방법.

청구항 32

제1항 또는 제2항에 있어서, 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성이 비-황, 황-침탄, 황-점결 물질을 반응탑 시스템에 첨가하는 단계에 의해 제공되는 방법.

청구항 33

제32항에 있어서, 비-황, 황-침탄 물질이 유기금속 화합물, 유기-주석 화합물, 유기-안티몬 화합물, 유기-비스무트 화합물, 유기-비소 화합물, 유기-납 화합물, 테트라에틸 납, 테트라메틸 납, 테트라부틸 주석, 트리메틸 주석 수화물, 비스무트 네오데카노에이트, 크롬 옥토에이트, 구리 나트테네이트, 망간 카르복실레이트, 팔라듐 네오데카노에이트, 은 네오데카노에이트, 테트라부틸 게르마늄, 트리부틸 안티몬, 트리페닐 안티몬, 트리페닐 비소, 지르코늄 옥토에이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 34

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응탑 시스템이 기존의 반응탑 시스템인 방법.

청구항 35

제1항 또는 제2항에 있어서, 반응탑 시스템이 새로운 반응탑 시스템인 방법.

청구항 36

제1항 또는 제2항에 있어서, 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성을 갖기 이전에 반응탑 시스템의 일부분이 산화강인 방법.

청구항 37

탄화수소-함유 스트림의 황 함량을 50ppb 황 이하로 감소시켜 제조된 저황 탄화수소-함유 스트림을 제공하여 개질촉매를 위해 허용되는 안정성 및 활성수준에 도달시키고, 탄화수소-함유 스트림을 개질할 때 침탄과 금속 더스팅에 대한 내성을 갖는 개질 반응탑 시스템을 제공하고(여기서, 반응탑 시스템은 탄화수소-함유 스트림을 촉매개질 온도로 가열하는 하나 이상의 반응로를 가지며 반응로는 탄화수소-함유 스트림과 접촉하는 다수의 반응로 튜브를 가지며 반응로 튜브는 347 스테인리스강이 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성을 갖는 것보다 큰 내성을 갖는다), 탄화수소-함유 스트림을 반응탑 시스템에 통과시켜 탄화수소-함유 스트림을 개질촉매와 접촉시켜 방향족 화합물을 생성하는 단계를 포함하여, 유의적인 코크스-플러깅 없이 연장된 가동 기간 내내 하나 이상의 VIII족 금속으로 충전된 황-민감성 개질 촉매를 갖는 반응탑 시스템을 사용하여 탄화수소 스트림을 촉매적으로 개질하여 방향족 화합물을 제조하는 방법.

청구항 38

제37항에 있어서, 황-민감성 개질촉매가 알카리 또는 알카리토 금속과 하나 이상의 VIII족 금속을 포함한 거대-세공 제올라이트를 포함하는 방법.

청구항 39

제37항 또는 제38항에 있어서, 황-민감성 제올라이트 개질 촉매가 L-제올라이트 촉매인 방법.

청구항 40

환원성 주석-함유 페인트를 탄화수소 전화 장치의 일부분에 적용하고, 환원성 페인트를 환원조건하에서 가열하여 침탄내성을 제공하는 보호층을 형성하는 단계를 포함하여, 탄화수소 전화 장치의 적어도 일부분의 침탄 내성을 개선하는 방법.

청구항 41

제40항에 있어서, 환원성 주석-함유 페인트가 수소 분해성 주석 화합물, 용매 시스템, 미분된 주석 금속 및 주석 산화물을 포함하는 방법.

청구항 42

제40항 또는 41항에 있어서, 가열 단계가 수소의 존재하에서 실시하는 방법.

청구항 43

제40항 또는 41항에 있어서, 보호층이 금속성 스테나이드를 포함하는 방법.

청구항 44

다수의 반응로 튜브를 갖는 반응로 및 황-민감성 촉매를 함유한 촉매 베드를 갖는 개질 반응탑을 포함하고 저항 스트림-함유 탄화수소와 접촉하는 언급된 촉매개질 반응탑 시스템의 일부분이 침탄에 내성을 가짐을 특징으로 하는, 저항 조건하에서 탄화수소를 촉매적으로 개질하는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 45

제44항에 있어서, 황-민감성 제올라이트 개질 촉매가 L-제올라이트 촉매인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 46

제44항 또는 제45항에 있어서, 촉매개질 반응탑 시스템의 일부분이 다수의 반응로 튜브 중의 하나 이상인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 47

제44항 또는 제45항에 있어서, 촉매개질 반응탑 시스템의 일부분이 촉매개질 반응탑 시스템 벽의 일부분인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 48

제44항 또는 제45항에 있어서, 저항 스트림이 100ppb 황 이하를 갖는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 49

제44항 또는 제45항에 있어서, 저항 스트림이 50ppb 황 이하를 갖는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 50

제44항 또는 제45항에 있어서, 황-민감성 촉매가 알카리 또는 알카리토 금속과 하나 이상의 VIII족 금속을 포함한 거대 기공 제올라이트인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 51

제50항에 있어서, VIII족 금속이 백금을 포함하는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 52

제44항 또는 제45항에 있어서, 침탄에 대한 내성이 개질 반응탑의 일부분에 클래딩, 코팅 또는 페인팅하여 제공된 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 53

제52항에 있어서, 페인트가 환원조건하에서 가열된 환원성 페인트를 포함하는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 54

제52항에 있어서, 페인트가 주석-함유 페인트를 포함하는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 55

제54항에 있어서, 주석-함유 페인트가 추가로 수소 분해성 주석 화합물, 용매 시스템, 미분 주석 금속 및 주석 산화물을 포함하는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 56

제52항에 있어서, 코팅물이 구리, 주석, 금속간 주석 화합물, 주석, 합금, 비소, 안티몬, 황동, 납, 비스무트, 크롬, 금속간 크롬 화합물, 크롬 합금, 구리-주석 합금, 구리-안티몬 합금 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 57

제52항에 있어서, 코팅물이 알루미늄, 알루미늄, 크롬, 크롬 산화물, 알루미늄화 물질, 크롬화 물질 및 이들의 혼합물로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 58

제52항에 있어서, 코팅물이 세라믹 코팅물인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 59

제52항에 있어서, 코팅물이 실리카 코팅물인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 60

제44항 또는 제45항에 있어서, 촉매개질 반응탑 시스템의 일부분이 침탄에 대한 내성을 제공하는 금속성 스테나이드를 포함한 보호층을 포함하는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 61

제44항 또는 제45항에 있어서, 일부분이 침탄 및 금속 더스팅에 대해 내성을 제공하는 물질로 만들어진 것인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 62

제61항에 있어서, 언급된 물질이 347 스테인리스 강이거나 347 스테인리스강이 갖는 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성보다 큰 내성을 갖는 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 63

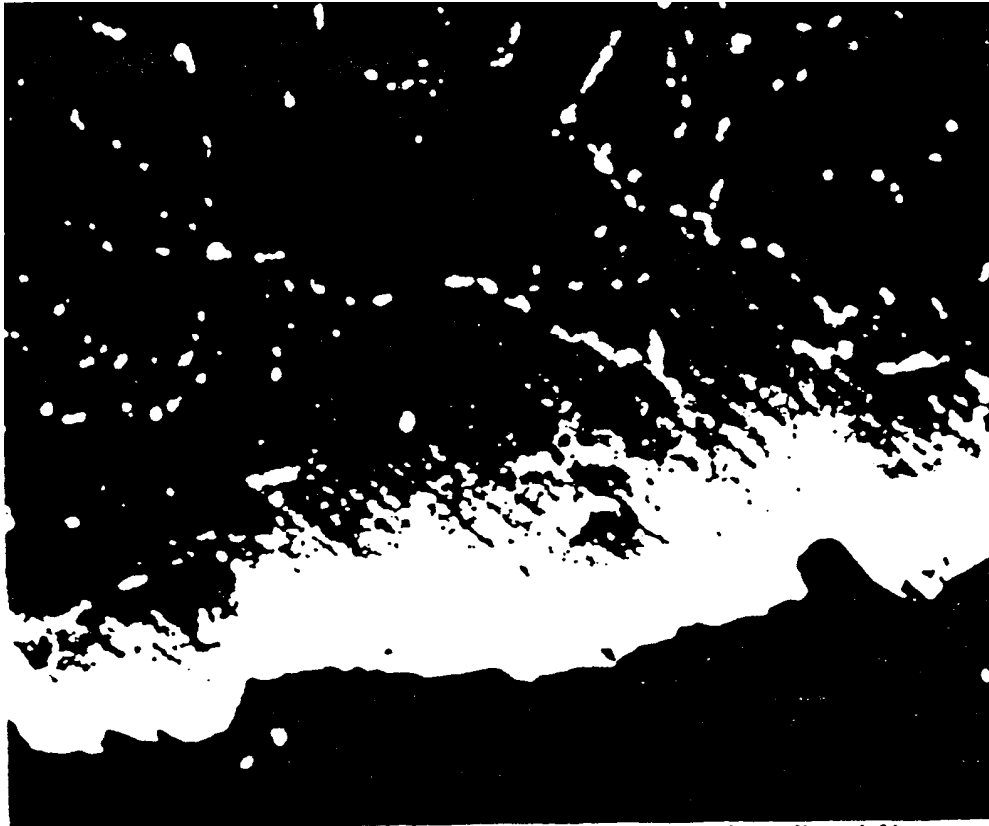
제44항 또는 제45항에 있어서, 촉매개질 반응탑 시스템이 기존의 촉매개질 반응탑 시스템인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 64

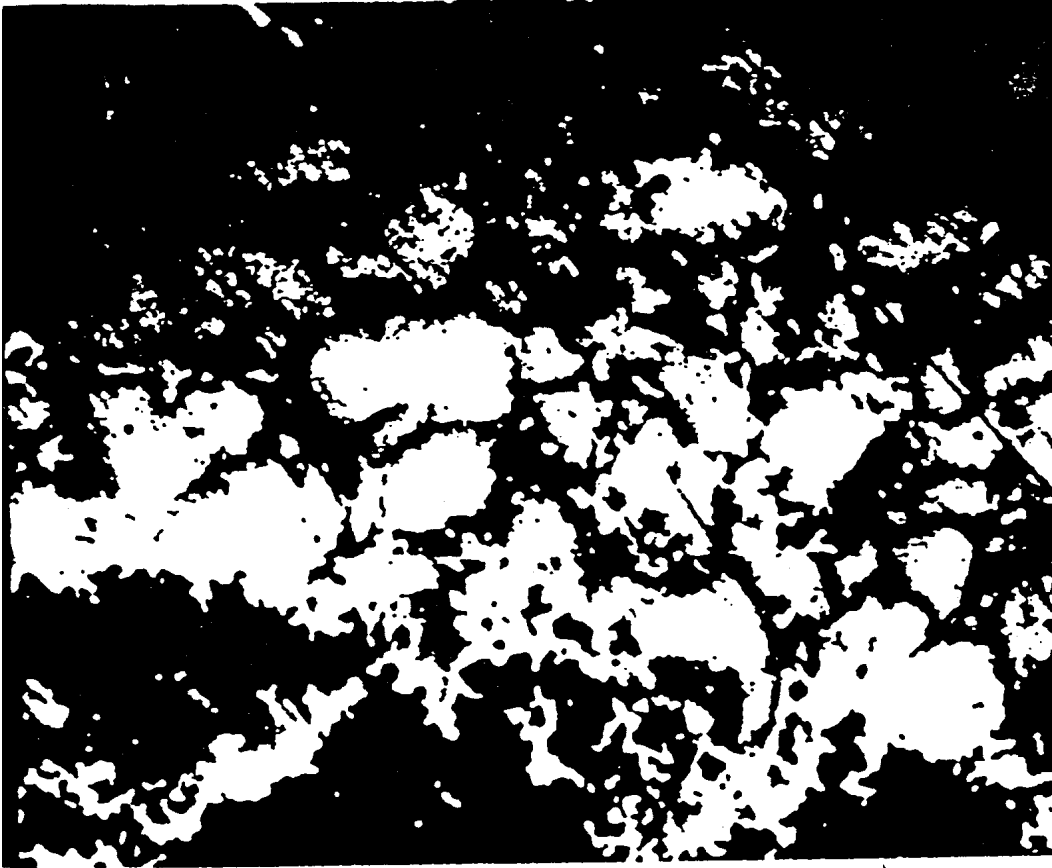
제44항 또는 제45항에 있어서, 촉매개질 반응탑 시스템이 새로운 촉매개질 반응탑 시스템인 촉매개질 반응탑 시스템.

청구항 65

제44항 또는 제45항에 있어서, 침탄 및 금속 더스팅에 대한 내성을 갖기 이전에 촉매개질 반응탑 시스템의 일부분이 산화강인 방법.

도면**도면 1a**

도면 1b



도면2

