



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2012년02월27일  
 (11) 등록번호 10-1120901  
 (24) 등록일자 2012년01월30일

(51) Int. Cl.  
*B01J 21/12* (2006.01) *B01J 23/04* (2006.01)  
*B01J 29/08* (2006.01) *C10G 11/00* (2006.01)  
 (21) 출원번호 10-2006-7018891  
 (22) 출원일자(국제출원일자) 2005년03월16일  
 심사청구일자 2010년03월16일  
 (85) 번역문제출일자 2006년09월14일  
 (65) 공개번호 10-2007-0004721  
 (43) 공개일자 2007년01월09일  
 (86) 국제출원번호 PCT/US2005/008890  
 (87) 국제공개번호 WO 2005/090523  
 국제공개일자 2005년09월29일  
 (30) 우선권주장  
 10/801,424 2004년03월16일 미국(US)  
 (56) 선행기술조사문헌  
 KR1020040004585 A\*  
 \*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자  
 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니-쿤.  
 미합중국 21044 메릴랜드 콜럼비아 그레이스 드라이브 7500  
 (72) 발명자  
 후 루이종  
 미국 메릴랜드주 21044 쿡스빌 오크대일 드라이브 1758  
 자오 신진  
 미국 메릴랜드주 21797 우드바인 캣테일 미도우즈 드라이브 1731  
 (뒷면에 계속)  
 (74) 대리인  
 제일특허법인

전체 청구항 수 : 총 47 항

심사관 : 퇴-이시근

**(54) 유체 촉매적 분해 공정용 가솔린 황 감소 촉매**

**(57) 요약**

본 발명은 특정 촉매 조성물, 및 유체 촉매적 분해 공정의 가솔린 분획 스트림중 일부로서 통상적으로 발견되는 황 화합물을 감소시킬 수 있는 방법에 관한 것이다. 본 발명은 루이스산 함유 성분과 함께 제올라이트를 포함하는 분해 촉매 조성물이며, 이때 분해 촉매 조성물은 0.2% 이하의 Na<sub>2</sub>O를 포함한다. 유체 촉매적 분해 공정으로의 탄화수소 공급물중 황 화합물이 상기 루이스산 함유 성분을 포함하지 않는 동일한 조성물에 비해 15% 이상 감소될 수 있는 것으로 밝혀졌다.

(72) 발명자

**웬스페처 리차드**

미국 메릴랜드주 21036 데이톤 오리온 드라이브  
13521

**지바스 마이클**

미국 메릴랜드주 21044 컬럼비아 리틀 패투젠트 파  
크웨이 12071

---

**특허청구의 범위**

**청구항 1**

유기 황-함유 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료를 분해(cracking)하는데 사용되는 유체 분해 촉매 장치 내에 유지될 수 있는 분해 촉매 조성물로서,

상기 분해 촉매 조성물이

(a) 0.3 중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 제올라이트, 또는 상기 제올라이트를 포함하는 성분; 및

(b) 루이스산-함유 성분

을 포함하고, 이때 상기 분해 촉매 조성물이 추가로 0.20중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하고 3 내지 75중량%의 루이스산-함유 성분을 포함하는 조성물.

**청구항 2**

제 1 항에 있어서,

조성물이 0.15중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 3**

제 1 항에 있어서,

조성물이 0.10중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 4**

제 1 항에 있어서,

제올라이트 (a)가 0.1중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 5**

제 1 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 0.1중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 6**

제 1 항에 있어서,

제올라이트가 HY, USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY, MgUSY, ZnUSY, MnUSY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 Y형 제올라이트인 조성물.

**청구항 7**

제 1 항에 있어서,

제올라이트가 USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 Y형 제올라이트인 조성물.

**청구항 8**

제 1 항에 있어서,

제올라이트가 약 24.25 내지 24.50Å의 평균 단위 셀 크기를 갖는 조성물.

**청구항 9**

제 1 항에 있어서,

제올라이트가 약 24.5 내지 24.7Å의 평균 단위 셀 크기를 갖는 조성물.

**청구항 10**

제 1 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 알루미나를 무기 매트릭스(c)로서 포함하는 조성물.

**청구항 11**

제 1 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 알루미나를 무기 매트릭스(c)로서 포함하고, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하며, 상기 하나 이상의 금속이 산화물로서, 양이온으로서, 또는 그의 제로(0) 원자가 상태로 존재하는 조성물.

**청구항 12**

제 1 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 Zn, Ti, Co, Mo, Fe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 갖고, 상기 금속이 산화물로서, 양이온으로서, 또는 그의 제로 원자가 상태로 존재하는 조성물.

**청구항 13**

제 11 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 Zn을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 14**

제 2 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 Zn을 포함하는 조성물.

**청구항 15**

제 10 항에 있어서,

알루미나가 20 내지 150 $\mu$ m의 입자 크기 및 30 내지 400m<sup>2</sup>/g의 표면적을 갖는 조성물.

**청구항 16**

제 10 항에 있어서,

제올라이트 (a)가 희토류 성분을 추가로 함유하는 조성물.

**청구항 17**

제 1 항에 있어서,

조성물이 약 2 이상의 동적 전환 활성을 갖는 조성물.

**청구항 18**

제 1 항에 있어서,

무기 산화물 매트릭스 (c)를 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 19**

제 18 항에 있어서,

조성물이 둘 이상의 별도의 입자의 배합물을 포함하고, 이때 한 입자가 제올라이트 (a) 및 무기 산화물 매트릭스 (c)를 포함하고, 다른 한 입자가 루이스산-함유 성분 (b) 및 무기 산화물 매트릭스(c)를 포함하는 조성물.

**청구항 20**

제 19 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 알루미늄, 및 Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 하나 이상의 금속이 산화물로서, 양이온으로서, 또는 그의 제로 원자가 상태로 존재하는 조성물.

**청구항 21**

제 20 항에 있어서,

조성물이 0.15중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 22**

제 20 항에 있어서,

제올라이트 (a)가 0.15중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 23**

제 20 항에 있어서,

루이스산-함유 성분이 0.10중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 조성물.

**청구항 24**

제 19 항에 있어서,

루이스산-함유 성분 (b)가 알루미늄 및 Zn을 포함하고, 상기 Zn이 산화물로서 또는 그의 제로 원자가 상태로 존재하는 조성물.

**청구항 25**

제 19 항에 있어서,

조성물이 약 2 이상의 동적 전환 활성을 갖는 조성물.

**청구항 26**

제 1 항에 있어서,

바나듐을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 27**

제 19 항에 있어서,

바나듐을 추가로 포함하는 조성물.

**청구항 28**

제 1 항에 있어서,

조성물의 평균 입자 크기가 20 내지  $150\mu\text{m}$ 인 조성물.

**청구항 29**

제 1 항에 있어서,

조성물의 평균 입자 크기가 60 내지  $90\mu\text{m}$ 인 조성물.

**청구항 30**

유체 촉매 분해 장치의 촉매적 분해 반응기에서 유체 분해 촉매 조성물의 인벤토리(inventory)를 접촉시키고, 상기 반응기로부터 액체 및 기상 생성물 스트림을 제거하고, 이어서 인벤토리의 일부를 상기 장치의 재생기로 보내어 오염물질을 제거한 다음, 이를 반응기로 되돌려 보내고, 인벤토리의 일부를 새로운 촉매 조성물로 대체시키면서 이를 장치로부터 제거하여 상기 인벤토리의 평형상태를 제공함을 포함하는, 유기 황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료의 개선된 촉매적 분해 방법으로서,

(1) 장치중의 유체 분해 촉매 조성물의 인벤토리에, (a) 0.3중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 제올라이트, 또는 상기 제올라이트를 포함하는 성분 및 (b) 루이스산-함유 성분을 포함하면서, 추가로 0.20중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하고 3 내지 75중량%의 루이스산-함유 성분을 포함하는 새로운 분해 촉매 조성물을 첨가하고,

(2) 루이스산-함유 성분 (b) 없이 동일한 제올라이트 촉매로 구성된 조성물에 의해 달성되는 것보다 15중량% 이상 더 낮은 황 함량을 갖는 비점 약  $220^\circ\text{C}$  이하의 액체 생성물을 회수하는

것을 개선점으로 하는

개선된 방법.

### 청구항 31

제 30 항에 있어서,

새로운 분해 촉매 조성물이 제 2 항 내지 제 29 항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 포함하는 개선된 방법.

### 청구항 32

제 31 항에 있어서,

액체 생성물이, 루이스산-함유 성분 (b) 없이 동일한 제올라이트 촉매로 구성된 조성물에 의해 달성되는 것보다 20% 이상 더 낮은 황 함량을 갖는 개선된 방법.

### 청구항 33

(a) (1) 0.3중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 제올라이트, 또는 상기 제올라이트를 포함하는 성분 및 (2) 루이스산-함유 성분을 포함하고, 추가로 0.20중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하고 3 내지 75중량%의 루이스산-함유 성분을 포함하는 분해 촉매 조성물을 제조하고;

(b) 촉매 조성물을 유동화된 촉매적 분해(FCC) 장치의 촉매 인벤토리에 첨가하고;

(c) 촉매 조성물을, FCC 장치의 반응 단계에 들어가는 탄화수소 공급물을 상기 루이스산-함유 성분이 없는 촉매 조성물을 사용할 때 생성되는 것보다 15% 이상 더 낮은 황 함량을 갖는 탄화수소 생성물로 전환시키기에 충분한 양으로, FCC 장치의 반응 단계로 도입하고;

(d) (c)로부터의 촉매 인벤토리를 FCC 장치의 재생 단계로 재순환시켜 촉매 인벤토리로부터 코크스를 제거함을 포함하는, 반응 단계 및 재생 단계를 갖는 유동화된 촉매적 분해(FCC) 장치에 의해 생성되는 나프타 스트림으로부터 유래되는 가솔린중 황을 감소시키는 방법.

### 청구항 34

제 33 항에 있어서,

분해 촉매 조성물이 Zn, Ti, Co, Mo, Fe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하고, 상기 금속이 산화물로서, 양이온으로서, 또는 그의 제로 원자가 상태로 존재하는 방법.

### 청구항 35

제 34 항에 있어서,

금속이 Zn인 방법.

### 청구항 36

제 33 항에 있어서,

루이스산-함유 성분이 알루미늄을 포함하고 상기 제올라이트와는 별도의 미립자로 존재하는 방법.

**청구항 37**

(a) 약 0.3중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 제올라이트, 또는 상기 제올라이트를 포함하는 성분을 선택하고,

(b) 약 0.1% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 루이스산-함유 성분을 선택하고,

(c) 약 0.2중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하고 3 내지 75중량%의 루이스산-함유 성분을 포함하는 촉매 조성물을 생성 시키기에 충분한 비율로 상기 제올라이트와 상기 루이스산-함유 성분을 혼합함

을 포함하는, 탄화수소 공급원료를 분해시키는데 이용되는 유체 분해 촉매 장치 내에 유지될 수 있는 분해 촉매 조성물을 제조하는 방법.

**청구항 38**

제 37 항에 있어서,

(c)에서 생성되는 촉매 조성물이 0.15중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 방법.

**청구항 39**

제 37 항에 있어서,

(c)에서 생성되는 촉매 조성물이 0.10중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 방법.

**청구항 40**

제 37 항에 있어서,

(a)에서 선택되는 제올라이트가 0.1중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 방법.

**청구항 41**

제 37 항에 있어서,

(a)에서 선택되는 제올라이트가 HY, USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY, MgUSY, ZnUSY, MnUSY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 Y형 제올라이트인 방법.

**청구항 42**

제 37 항에 있어서,

(a)에서 선택되는 제올라이트가 USY, REY, REUSY, CREY, CREUSY형 제올라이트 및 이들의 혼합물로 이루어진 군 으로부터 선택되는 Y형 제올라이트인 방법.

**청구항 43**

제 37 항에 있어서,

(b)에서 선택되는 루이스산-함유 성분이 알루미늄을 무기 산화물 매트릭스로서 포함하고, Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Mn, Ga 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함하고, 상기 하나 이상의 금속이 산화물로서, 양이온으로서 또는 그의 제로 원자가 상태로 존재하는 방법.

**청구항 44**

제 43 항에 있어서,

(b)에서 선택되는 루이스산-함유 성분이 Zn, Ti, Co, Mo, Fe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하는 방법.

**청구항 45**

제 37 항에 있어서,

(c)에서 생성되는 촉매 조성물이 (b)에서 선택되는 루이스산-함유 성분을 30 내지 75중량% 포함하는 방법.

**청구항 46**

제 37 항에 있어서,

(c)에서 생성되는 촉매 조성물이 약 2 이상의 동적 전환 활성을 갖는 방법.

**청구항 47**

제 37 항 내지 제 46 항 중 어느 한 항에 있어서,

(b)에서 선택되는 루이스산-함유 성분이 무기 산화물 매트릭스를 추가로 포함하고, 상기 루이스산-함유 성분 및 상기 무기 매트릭스가 (a)에서 선택되는 상기 제올라이트와는 별도의 미립자로 존재하는 방법.

**청구항 48**

삭제

**청구항 49**

삭제

**청구항 50**

삭제

**청구항 51**

삭제

**청구항 52**

삭제

**청구항 53**

삭제

**청구항 54**

삭제

**청구항 55**

삭제

**청구항 56**

삭제

**청구항 57**

삭제

**청구항 58**

삭제

**청구항 59**

삭제

청구항 60

삭제

청구항 61

삭제

청구항 62

삭제

청구항 63

삭제

청구항 64

삭제

청구항 65

삭제

청구항 66

삭제

청구항 67

삭제

청구항 68

삭제

청구항 69

삭제

청구항 70

삭제

청구항 71

삭제

## 명세서

### 기술분야

[0001]

본 발명은 유체 촉매적 분해 공정(fluid catalytic cracking process)에 유용한 개선된 촉매 조성물에 관한 것이다. 본 촉매 조성물은 이러한 공정의 가솔린 분획 스트림의 일부로서 통상적으로 발견되는 황 화합물을 감소시킬 수 있다. 따라서, 본 발명은 황-함유 화합물의 양이 실질적으로 감소된 경질 및 중질 가솔린 분획의 생성물 스트림을 제공하며, 이러한 공정에 촉매로서 사용될 때 개선된 촉매적 분해 공정을 제공한다.

**배경 기술**

- [0002] 촉매적 분해는 매우 대규모로 상업적으로 적용되는 정유 공정이다. 실제로, 유체화된 촉매적 분해(FCC) 공정은 미국에서 다량의 정제 가솔린 배합 풀을 생성시킨다. 이 공정에서는, 촉매의 존재하에 승온에서 이루어지는 반응(대부분의 반응은 증기 상에서 이루어짐)에 의해 중질 탄화수소 공급원료가 더욱 경질의 생성물로 전환된다. 이에 의해 공급원료는 가솔린, 증류물 및 다른 액체 분획 생성물 스트림뿐만 아니라 분자당 4개 이하의 탄소 원자를 갖는 보다 경질의 기상 분해 생성물로 전환된다. 촉매적 분해 공정의 3가지 특징적인 단계는, 중질 탄화수소 공급물 스트림을 보다 경질의 생성물로 전환시키는 분해 단계, 촉매 물질로부터 흡착된 탄화수소를 제거하기 위한 스트립핑 단계, 및 촉매 물질로부터 코크스 생성물을 연소시키는 재생 단계를 포함한다. 이어서, 재생된 촉매는 분해 단계로 재순환되어 재사용된다.
- [0003] 촉매에 의해 분해된 공급원료는 통상적으로 머캅탄, 설과이드, 티오펜, 벤조티오펜, 다이벤조티오펜 및 다른 황-함유 중 같은 유기 황 화합물을 함유한다. 따라서, 분해 공정의 생성물은 황 화합물의 거의 절반이 주로 비-티오펜계 황 화합물의 촉매적 분해에 의해 분해 공정동안 황화수소로 전환됨에도 불구하고 황 불순물을 함유하는 경향이 있다. 티오펜계 화합물은 제거하기 가장 어려운 것으로 밝혀져 있다. 분해 생성물중 황의 특이적인 분포는 공급물, 촉매 유형, 존재하는 첨가제, 전환율 및 다른 작동 조건을 비롯한 다수의 인자에 따라 달라지지만, 어느 경우에도나 특정량의 황이 경질 또는 중질 가솔린 분획으로 들어가 생성물 풀로 이동하는 경향이 있다. 석유 공급원료가 통상적으로 다양한 황계 오염물질을 함유하고 있기는 하지만, 주된 문제점중 하나는 FCC 공정의 중질 및 경질 가솔린 분획 생성물 스트림중 치환되지 않거나 하이드로카빌 치환된 티오펜 및 이들의 유도체(예: 티오펜, 메틸티오펜, 에틸티오펜, 프로필티오펜, 테트라하이드로티오펜, 벤조티오펜 등)의 존재이다. 티오펜계 화합물은 통상 경질 및 중질 가솔린 분획의 범위 내에 속하는 비점을 가지며, 따라서 이들 생성물 스트림에 농축된다. 예컨대 재처방 가솔린(RFG) 규제에서 석유 제품에 가해지는 환경 규제가 더욱 증가됨에 따라, 생성물중 황 함량, 특히 티오펜계 화합물의 출처가 될 수 있는 황 함량을 감소시키고자 여러 방법이 시도되었다.
- [0004] 한 해결책에서는 분해를 개시하기 전에 수소 처리함으로써 FCC 공급물로부터 황을 제거하였다. 매우 효과적이기는 하지만, 이 해결책은 설비의 자본 비용 면에서, 또한 수소 소비가 많기 때문에 작동 면에서 비싼 경향이 있다. 다른 방법에서는 수소 처리에 의해 분해된 생성물로부터 황을 제거하였다. 이 또한 효과적이지만, 이 방법은 고옥테인 올레핀계 성분이 포화되기 시작할 때 귀중한 생성물인 옥테인이 손실될 수 있는 단점이 있다.
- [0005] 경제적인 관점에서 볼 때, 분해 공정 자체에서 티오펜계 황을 제거하는 것이 바람직한데, 왜냐하면 이렇게 해야만 추가적인 처리 없이 가솔린 배합 풀의 주요 성분을 효과적으로 탈황시키게 되기 때문이다. FCC 공정 사이클 동안 황을 제거하기 위하여 다양한 촉매 물질을 개발하였다. 예를 들어, 바나듐으로 함침시킨 FCC 촉매는 생성물 황의 수준을 감소시키는 것으로 밝혀졌다(미국 특허 제 6,482,315 호 참조). 이 참조문헌은 또한 아연-함침된 알루미늄을 기제로 하는 황 감소 첨가제도 개시한다.
- [0006] 생성물 황을 감소시키고자 하는 다른 개발 노력은 재생기 굴뚝 기체로부터 황을 제거하는데 집중되었다. 쉘브론(Chevron)에 의해 개발된 초기 방법에서는 분해 촉매의 인벤토리(inventory)에 대한 첨가제로서 알루미늄 화합물을 사용하여 FCC 재생기에서 산화황을 흡착하였으며; 공급물중 공정에 들어간 흡착된 황 화합물을 사이클의 분해 부분 동안 황화수소로서 방출시켜 장치의 생성물 회수 구역(여기에서 이들을 제거함)으로 이동시켰다(문헌 [크리쉬나(Krishna) 등, *Additives Improved FCC Process*, Hydrocarbon Processing, 1991년 11월, 페이지 59-66] 참조). 재생기의 굴뚝 기체로부터는 황이 제거되지만, 생성물 황 수준은 영향을 받는다 하여도 크게 영향을 받지 않는다.
- [0007] 재생기 굴뚝 기체로부터 산화황을 제거하기 위한 다른 기법은 FCC 장치(FCCU)에서 순환되는 촉매 인벤토리로의 첨가제로서 마그네슘-알루미늄 첨정석을 사용하는데 기초를 둔다. 이러한 유형의 황 제거 첨가제를 개시하는 예시적인 특허는 미국 특허 제 4,963,520 호, 제 4,957,892 호, 제 4,957,718 호, 제 4,790,982 호 등이다. 그러나, 또 다시 가솔린 같은 액체 생성물중 황 함량은 크게 영향을 받지 않았다.
- [0008] 액체 분해 생성물중 황 수준을 감소시키는 촉매 조성물은 워즈베허(Wormsbecher) 및 김(kim)의 미국 특허 제 5,376,608 호 및 제 5,525,210 호에 기재되어 있다. 이들 특허는 알루미늄-지지된 루이스산으로 구성된 첨가제 소량을 통상적인 제올라이트-함유 분해 촉매에 첨가함을 제안한다. 이 시스템이 분해 공정에서 황을 감소시키는 이점을 가지기는 하지만, 기재된 첨가제를 약 10중량%보다 더 많이 촉매 조성물에 사용하면 첨가제의 수준에 비례하는 이점(예컨대, 다른 생성물의 선택성을 유지하면서 높은 황 제거)을 제공하지 못하는 것으로 통상적으

로 생각된다. FCCU가 고정된 양의 유동화된 미립자만을 함유할 수 있다는 사실로 보아, 웹스베허 및 킴의 알루미늄-지지된 루이스산 첨가제 같은 첨가제를 포함시키면 FCCU에 함유되는 기본 분해 촉매의 양이 감소하여, 중질 공급원료의 목적하는 생성물로의 전환이 비례적으로 감소한다.

[0009] 미국 특허 제 6,635,168 호는 2 이상의 동적 전환 활성을 갖는 조성물을 제공하기 위하여 루이스산-함유 알루미늄 나 및 Y-형 제올라이트 함유 촉매로 이루어진 FCC 촉매 조성물을 개시한다. 이 생성물은 부분적으로는 상기 루이스산 성분에 수반되는 단점을 해결하기 위하여 개발되었다. 실제로, 미국 특허 제 6,635,168 호에 기재된 조성물은 FCC 공정의 경질 및 중질 가솔린 분획중 황(예컨대, 티오펜 및 그의 유도체) 함량을 감소시킨다(약 34%).

[0010] 미국 환경 보호국이 가솔린 황 함량에 대한 새로운 기준을 마련하고 350ppm 황이라는 현행 기준을 2006년까지 약 30ppm으로 감소시키고 있다는 사실에 의해 입증되듯이, 황 기준은 더욱 엄격해지고 있다. 그러므로, 촉매가 공급원료의 목적하는 생성물로의 전환율을 실질적으로 유지하면서 WO 02/08300 호에 기재된 첨가제를 사용하여 달성되는 것보다 훨씬 더 크게 경질 및 중질 가솔린 분획으로부터 황 수준, 특히 티오펜 및 이들의 유도체의 수준을 감소시킬 수 있는(예를 들어, 전체적인 분해 활성 및 생성물 선택성을 실질적으로 유지하면서 FCC 공정의 기능의 일부로서 티오펜 및 그의 유도체의 수준을 실질적으로 감소시킬 수 있는), FCC 공정에 사용하기 적합한 촉매 조성물을 갖는 것이 바람직하다. 또한, 비교적 단시간에 실질적으로 열화되지 않는 황 감소 활성을 갖는(즉, 첨가제의 황 감소 활성이 더욱 장기간에 걸쳐 유지되는) 첨가제를 갖는 것이 바람직하다.

**발명의 상세한 설명**

[0022] 본 발명은 FCCU 내에서 유지될 수 있는 형태이어야 한다. FCC 촉매는 전형적으로 규소 및 알루미늄의 산화물로 이루어진 미세 다공성 분말상 물질인 제올라이트를 함유한다. 특정 경우에는, 다른 요소도 소량으로 존재할 수 있다. 제올라이트는 전형적으로 매트릭스 및/또는 결합제 내로 혼입되고 미립화된다. 미립자를 기체로 통기시키면, 미립화된 촉매 물질이 유체와 같은 상태로 된다(이에 의해 액체와 유사하게 행동할 수 있음). 이 특성으로 인해, 촉매는 FCCU로의 탄화수소 공급원료 공급물과 향상되게 접촉할 수 있고, 반응기와 전체 공정의 다른 장치(예컨대, 재생기) 사이에서 순환될 수 있다. 그러므로, 당해 산업 분야에서 이 물질을 기재하기 위하여 "유체"라는 용어를 채택하였다.

[0023] 제올라이트

[0024] 본원에서 제올라이트 (a)라고도 부르는, 본 발명에 사용하기 적합한 제올라이트는 탄화수소 전환 공정에서 촉매 활성을 갖는 임의의 제올라이트일 수 있다. 적합한 제올라이트는 합성 포자사이트 같은 결정질 알루미늄-실리케이트 제올라이트, 즉 Y형 제올라이트, X형 제올라이트, 제올라이트 베타, ZSM-5, 및 열처리(하소)되고/되거나 희토류 교환된 그의 유도체를 포함한다. 특히 적합한 제올라이트는 하소되고 희토류 교환된 Y형 제올라이트 (CREY)(이의 제조 방법은 미국 특허 제 3,402,996 호에 개시되어 있음), 미국 특허 제 3,293,192 호에 개시된 초안정성 Y형 제올라이트(USY), 및 미국 특허 제 3,607,043 호 및 제 3,676,368 호에 개시된 다양한 부분 교환된 Y형 제올라이트를 포함한다. 본 발명의 제올라이트를 또한 미국 특허 제 4,764,269 호에 개시된 SAPO 및 ALPO 같은 분자체와 배합시킬 수도 있다.

[0025] 특히 바람직한 Y 제올라이트는 MgUSY, ZnUSY, MnUSY, HY, REY, CREY, USY, CREUSY, REUSY 제올라이트 및 이들의 혼합물을 포함한다.

[0026] 표준 Y형 제올라이트는 규산나트륨 및 알루미늄산나트륨의 결정화에 의해 상업적으로 제조된다. 이 제올라이트를 탈알루미늄화(이는 모 표준 Y 제올라이트 구조체의 규소/알루미늄 원자비를 증가시킴)시켜 USY-형으로 전환시킬 수 있다. 수증기 하소 또는 화학적 처리에 의해 탈알루미늄화를 달성할 수 있다.

[0027] 본 발명에 사용되는 희토류 교환된 제올라이트는 이온 교환에 의해 제조되는데, 이온 교환되는 동안 제올라이트 구조체에 존재하는 나트륨 원자가 통상적으로는 세륨, 란탄, 네오디뮴, 천연 발생 희토류 및 이들의 혼합물의 염 같은 희토류 금속 염의 혼합물로서 다른 양이온으로 대체되어, 각각 REY 및 REUSY 등급을 제공한다. 이들 제올라이트를 하소에 의해 추가로 처리하여, 예를 들어 CREY 및 CREUSY 형 물질을 제공할 수 있다. REUSY를 제조하는데 사용되는 희토류 금속 염 대신 마그네슘, 아연 또는 망간의 염을 사용하는 것을 제외하고는 USY의 제조와 관련하여 상기 기재된 것과 동일한 방식으로 Mg, Zn 또는 Mn의 금속 염 또는 이들의 혼합물을 사용함으로써, MgUSY, ZnUSY 및 MnUSY 제올라이트를 제조할 수 있다.

- [0028] 가장 바람직한 제올라이트는 USY, REY, REUSY, CREY 및 CREUSY이고, 희토류 등급이 가장 바람직하다.
- [0029] 바람직한 새로운 Y-제올라이트의 단위 셀 크기는 약 24.5 내지 24.7Å이다. ASTM D3942의 절차에 따라 x-선 분석에 의해 제올라이트의 단위 셀 크기(UCS)를 측정할 수 있다. 통상적으로 제올라이트에 존재하는 규소 및 알루미늄 원자의 상대적인 양과 그의 단위 셀 크기 사이에는 직접적인 관계가 있다. 이 관계는 문헌[Zeolite Molecular Sieves, Structural Chemistry and Use (1974), 브렉(D. W. Breck), 페이지 911]에 상세하게 기재되어 있으며, 이의 교시내용은 본원에 참고로 인용된다. 제올라이트 자체 및 유체 분해 촉매의 매트릭스 둘 다 통상적으로 실리카 및 알루미늄 둘 다를 함유하기는 하지만, 촉매 매트릭스의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 비를 제올라이트의 상기 비와 혼동해서는 안된다. 평형상태 촉매가 x-선 분석되는 경우, 이는 그에 함유된 결정질 제올라이트의 UCS 만 측정한다.
- [0030] 제올라이트의 단위 셀 크기 값은 또한 FCC 재생기의 환경에 노출될 때 감소되며, 결정 구조체로부터 큰 크기의 알루미늄 원자가 제거됨으로 인해 평형상태에 도달한다. 그러므로, FCC 인벤토리에 제올라이트가 사용될 때, 그의 골격 Si/Al 원자비는 약 3:1에서 약 30:1로 증가된다. 셀 구조체로부터 알루미늄 원자가 제거됨으로 인해 야기되는 수축 때문에 단위 셀 크기가 상응하게 감소한다. 바람직한 평형상태 Y 제올라이트의 단위 셀 크기는 24.22Å 이상, 바람직하게는 24.30 내지 24.50Å, 더욱 바람직하게는 24.30 내지 24.38Å이다.
- [0031] 본 발명의 제올라이트 (a)는 입자일 수 있으며, 이는 아래 더욱 상세하게 기재되는 루이스산-함유 성분 (b)로부터 분리된 입자일 수 있다. 통상 제올라이트를 점토 및 선택적으로는 활성 매트릭스 물질과 혼합하는 단계를 포함하는 표준 기법에 의해 제올라이트를 함유하는 입자를 제조할 수 있다. 이어, 결합제를 첨가하고 제올라이트, 활성 매트릭스 물질 및 결합제를 균일한 수성 분산액으로 만든 다음 분무 건조시키고 선택적으로는 하소시킨다. 이러한 절차는 미국 특허 제 3,957,689 호, 제 4,126,579 호, 제 4,226,743 호, 제 4,458,023 호 및 캐나다 특허 제 967,136 호에 개시되어 있다. 이들 참조문헌의 교시내용은 본원에 참고로 인용된다. 본 발명에 적합한 제올라이트-함유 입자, 예를 들어 Y형 제올라이트-함유 입자는 약 40중량% 이상의 제올라이트를 포함하고, 나머지는 통상 활성 매트릭스 및 결합제이다. 아래 기재되는 것과 같은 더욱 고도로 활성인 촉매 조성물이 요구되는 경우에는, 약 50중량% 이상, 바람직하게는 60중량% 이상, 더욱 바람직하게는 65중량% 이상의 제올라이트를 포함하는 제올라이트-함유 입자가 촉매 조성물에 포함시키기에 바람직하다.
- [0032] 적합한 활성-매트릭스 물질은 알루미늄, 실리카 및 다공성 알루미늄-실리카를 포함하지만, 이들로 한정되지는 않는다. FCC 공정 장치에 요구되는 유동화된 상태로 즉시 사용할 수 있도록 하기 위하여, 제올라이트-함유 촉매 조성물의 평균 입자 크기는 약 20 내지 약 150 $\mu$ m, 바람직하게는 60 내지 90 $\mu$ m이어야 한다. 알루미늄이 본 발명의 몇몇 실시양태에 바람직하고, 촉매의 활성-매트릭스 성분을 모두 또는 일부 구성할 수 있다.
- [0033] 적합한 결합제는 알루미늄 졸, 실리카 졸, 알루미늄 및 실리카 알루미늄을 포함하지만, 이들로 한정되는 것은 아니다.
- [0034] 앞서 언급한 바와 같이, 제올라이트 및 루이스산 성분을 함유하는 촉매 조성물의 나트륨 함량은 0.20중량% 이하이어야 한다. 특히, 나트륨은 두 물질의 조성물이 FCC 조건, 예컨대 온도 및 수증기에 장기간에 걸쳐 노출될 때 제올라이트를 함유하는 조성물로부터 루이스산 성분으로 이동하게 된다. 아래 실시예는 나트륨이 더 많이 루이스산 성분으로 이동함에 따라 황 감소 성능이 지속적으로 감소됨을 보여준다. 나트륨 함량은 제올라이트 및 선택적인 매트릭스 및 결합제중 나트륨의 양, 및 루이스산 성분중 임의의 나트륨의 양에 따라 달라진다.
- [0035] 일반적으로, 제올라이트 또는 제올라이트를 함유하는 성분은 비교적 낮은 나트륨 수준, 예를 들어 바람직하게는 0.3% 이하의 Na<sub>2</sub>O를 갖지만, 예컨대 특히 루이스산 성분이 매우 낮은 나트륨 수준을 가질 때, 루이스산 성분에 비해 더욱 소량의 제올라이트가 촉매 조성물에 포함될 때, 및/또는 제올라이트가 첨가된 후 전체 분해 촉매 조성물이 0.2% Na<sub>2</sub>O 미만의 나트륨 함량을 갖는 한, 이렇게 요구되지는 않는다. 그러나, 일반적으로, 본 발명의 제올라이트는 0.5% 이하의 Na<sub>2</sub>O를 함유해야 한다. 나트륨이 제올라이트로부터 루이스산 성분으로 이동할 수 있고, 그에 따라 루이스산 부위 및 황을 감소시키는 조성물의 효율에 영향을 끼칠 수 있는 것으로 밝혀졌다.
- [0036] 상기 나트륨 수준을 갖는 제올라이트는 예를 들어 제올라이트를 황산암모늄 욕에서 세척함으로써 제조될 수 있으며, 상기 욕에서는 제올라이트상의 나트륨이 암모늄 양이온과 교환된다. 이어, 교환된 제올라이트를 물에서 추가로 세척하여 교환으로부터 생성된 황산나트륨 염을 제거한다. 다른 암모늄 염을 교환 욕에 사용할 수 있다. 이 교환은 희토류 교환된 제올라이트를 사용할 때 제올라이트 상으로의 희토류 양이온의 교환과는 분리될 수 있다.

- [0037] 비교적 높은 동적 전환 활성을 갖는 촉매를 제조하는 것이 또한 바람직하다. FCC 촉매는 그의 동적 전환 활성의 주요 공급원으로서 제올라이트에 의존한다. 본 발명의 촉매가 약 2 이상, 바람직하게는 2 내지 3 이상, 더욱 바람직하게는 약 3 내지 약 6의 동적 전환 활성 값(평형상태 촉매 단계에서)을 갖는 것이 바람직하다.
- [0038] 촉매 조성물중 활성 부위의 수를 나타내는데 사용될 수 있는 브렉(Breck) 방정식을 사용하여서도 촉매 활성을 정량화시킬 수 있다. 더욱 구체적으로, 브렉 방정식은 제올라이트상의 활성 부위의 수가 다음과 같이 제올라이트의 단위 셀 크기(USC)에 비례함을 나타낸다: 활성 부위의 수는  $(USC-24.19)115 \times$  촉매중 제올라이트 %에 비례한다.
- [0039] 전체 촉매 조성물에 충분한 양의 제올라이트를 가짐으로써 목적하는 활성을 달성할 수 있다. 일반적으로는, 조성물중 제올라이트의 양을 증가시키므로써 촉매 조성물의 활성을 증가시킨다. 앞서 기재된 제올라이트-함유 입자의 양을 사용하여 조성물중 제올라이트의 양을 증가시킬 수 있다.
- [0040] 고도로 활성인 평형상태 촉매를 제공하는 다른 방법은 충분한 교환된 희토류 금속 이온을 함유하는 제올라이트를 사용함에 의한 것이다. 이러한 제올라이트의 제조는 이미 위에 기재하였다. 제올라이트 내의 교환된 희토류 이온의 수가 더 많을수록 생성되는 제올라이트의 UCS가 더 커지며, 따라서 본 발명의 촉매 조성물에 요구되는 바와 같이 시뮬레이션된 평형상태 제올라이트의 활성이 더 커진다. 촉매가 희토류 금속 이온을 함유하는 Y형 제올라이트인 경우, 교환된 희토류 금속 이온의 양은 제올라이트를 기준으로 희토류 산화물로서 2 내지 약 18중량%, 바람직하게는 5 내지 18중량%, 더욱 바람직하게는 8 내지 12중량%일 수 있다. 그러므로, 예컨대 약 8 중량%의 희토류로 교환된 Y형 제올라이트를 사용할 때, 적합하게는 본 발명의 활성 촉매 조성물은 약 15중량% 이상, 바람직하게는 약 35중량% 이상, 고도로 활성인 촉매의 경우에는 약 50중량% 이상의 제올라이트를 포함할 수 있다.
- [0041] 따라서, 그의 구조체 내에 교환된 희토류 이온을 함유하는 Y형 제올라이트 촉매(예컨대, REY- 또는 REUSY형 제올라이트)를 사용하는 경우, 촉매의 교환 정도는 비-희토류 이온을 함유하는 USY 또는 다른 Y형 제올라이트 촉매를 사용하는 경우보다 통상적으로 더 낮다.
- [0042] 본 발명의 바람직한 실시양태는 0.3중량% 이하, 더욱 바람직하게는 0.10중량% 이하의  $Na_2O$ 를 갖는 Y형 제올라이트를 포함하는 분해 촉매 조성물, 및 추가로 이후 아래에 정의되는 약 3.0 내지 약 5.0의 동적 전환 활성을 바람직하게 갖는 촉매 조성물이다. 통상적인 비-분해 촉매 FCC 첨가제를 사용하는 경우, 당해 분야의 숙련자는 소량의 첨가제만이 존재할 수 있는 것으로 이해하였다. 이러한 이해는 과거 첨가제 조성물이 존재하는 분해 촉매의 양을 희석시키고 따라서 평형상태 분해 촉매 조성물의 전체 활성을 경제적으로 효과적인 공정을 제공하는 데 필요한 수준 아래로 감소시킨다는 발견에 근거한다[크리쉬나 등, 상기 *Additives Improved FCC Process* 참조]. 그러나, 본 발명을 구성하는 촉매는 FCCU 공급원료에 존재하는 티오펜 및 그의 유도체를 실질적으로 감소시키면서 비교적 더 높은 동적 전환 활성을 나타낼 수 있다. 그러므로, 본 발명의 촉매 조성물은 경제적으로 매력적인 방식으로 환경 면에서 매력적인 생성물을 생성시키는 수단을 제공한다.
- [0043] 루이스산 성분
- [0044] 이후 루이스산 성분 (b)로 지칭되는 본 발명의 루이스산 성분은 루이스산 자체, 루이스산을 함유하는 화합물 또는 루이스산 부위를 함유하는 화합물일 수 있다. 루이스산 또는 루이스산 부위는 본원에서 제 2의 분자 또는 이온으로부터의 두 전자와 공유 결합을 형성함으로써 다른 분자 또는 이온과 결합될 수 있는 임의의 분자 또는 친전자성 이온으로서 정의된다(이때, 루이스산은 전자 수용체임). 알루미늄 자체는 적합한 루이스산 성분이다. 그러나, 본 발명의 경우에는 루이스산 성분이 Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Ti, Pb, Bi, B, Al, Mn, Ga 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 포함하고, 이 금속이 산화물로서, 양이온으로서 또는 그의 제로(0) 금속 원자가 상태로 존재하는 것이 바람직하다. 더욱 바람직한 루이스산 성분은 Zn, Ti, Co, Mo, Fe 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 갖는 화합물이다. 더욱 더 바람직한 것은 Zn이 성분의 주요 금속인 루이스산 성분 (b)이고, 가장 바람직하게는 Zn이 성분 (b)에 존재하는 유일한 금속인 루이스산 성분 (b)이다.
- [0045] 루이스산 성분 (b)는 루이스산 또는 루이스산을 함유하는 화합물과 반응/함침된 미립자일 수 있다. 적합한 미립자는 통상적인 분해 촉매 조성물의 평균 입자 크기에 상응하는 평균 입자 크기, 예를 들어 약 20 내지 약 150  $\mu m$ , 전형적으로는 약 60 내지 90  $\mu m$ 의 평균 입자 크기, 및 약 30 내지 400  $m^2/g$ , 바람직하게는 약 150 내지 400  $m^2/g$ 의 높은 표면적을 갖는다. 미립자를 함침시켜 본 발명을 제조하는 경우에는, 입자를 루이스산의 염(이

는 본 발명의 경우 전형적으로 루이스산 금속염)의 용액과 접촉시킨다. 전형적으로는, 가용성 루이스산 금속염(예: 질산아연, 염화아연, 황산아연 등)을 약 10 내지 20중량%로 함유하는 수용액을 사용하여 기재(substrate)를 초기 습윤도까지 함침시킨다(즉, 기질 셀 부피를 실질적으로 채운다). 입자는 전형적으로 매트릭스, 예컨대 본 발명의 제올라이트 성분의 별도 입자를 제조함과 관련하여 앞서 기재된 무기 산화물 매트릭스로 이루어진다. 하나 이상의 전술한 루이스산 금속을 사용하는 경우, 금속이 알루미늄과 함께 존재하는 것이 특히 바람직하고, 금속이 알루미늄상에 지지되는 것이 특히 바람직하다. 미국 특허 제 5,376,608 호 및 제 5,525,210 호에는 루이스산으로 함침된 기질을 제조하는데 적합한 방법이 기재되어 있으며, 이들 두 특허는 본원에 참고로 인용된다.

[0046] 루이스산 성분은 또한 통상적인 분무 건조 조건하에서 다른 미립자 전구체, 예컨대 알루미늄 클로로하이드를 및 루이스산 염을 무기 산화물 지지체에 분무 건조시켜, 미립자, 예컨대 루이스산을 포함하는 알루미늄을 제조함으로써 제조될 수도 있다.

[0047] 앞서 나타낸 바와 같이, 본 발명은 루이스산 성분 (b)와 별도의 미립자로서의 제올라이트 (a)의 물리적 혼합물일 수 있으며, 이 경우 무기 산화물 매트릭스는 (a) 또는 (b) 또는 (a)와 (b) 둘 다의 매트릭스로서 존재한다. (a) 및 (b)가 단일 입자인 실시양태에서, 매트릭스는 (a)의 별도의 입자 및 (b)의 별도의 입자를 함유할 수 있다. 이는 제올라이트 및 루이스산을 매트릭스에 동시 분무 건조시켜 적절한 비율의 두 성분을 갖는 조합된 단일 미립자 복합체를 제공함으로써 달성될 수 있다. 다르게는, (a)를 포함하는 미립자를 (b)를 생성시키기 위해 사용되는 금속 염으로 함침시킬 수 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 알루미늄이 바람직한 무기 매트릭스이다.

[0048] 루이스산 성분은 또한 제올라이트가 활성 매트릭스 및 선택적인 결합제 내로 혼입되기 전에 제올라이트 상으로 교환된 루이스산 금속 양이온의 형태일 수도 있다. 이러한 실시양태에서, 제올라이트는 전체 촉매 조성물에 적합한 가솔린 황 감소 특성을 부여하기에 충분한 양의 루이스산 양이온과 교환된다. 전형적인 경우, 제올라이트 상으로 교환되는 루이스산 양이온의 양은 약 3중량% 이상이다. 이러한 실시양태의 적합한 예는 상기 ZnUSY 및 MnUSY 제올라이트(여기에 교환된 Zn 또는 Mn 양이온의 양은 약 3중량% 이상임)이다.

[0049] 루이스산이 미립자 상으로 함침되어 성분 (b)를 형성하는 실시양태에서는, 함침된 미립자를 온당한 온도(예컨대, 100 내지 150°C) 하에 건조시킨다. 건조되면, 그를 제조하는데 사용된 방법에 관계 없이 루이스산 성분을 200 내지 850°C에서 통상적으로 하소시켜, 예를 들어 함침 용액에 존재하는 루이스산 금속 염의 임의의 음이온성 성분을 제거한다. 생성된 루이스산-함유 성분의 금속은 산화물로서, 양이온으로서, 그의 제로 원자가 상태로 존재하거나, 또는 이들의 혼합물로서 존재한다. 미립자 매트릭스 전체에 루이스산을 가능한 한 고도로 분포시키는 수단을 제공하기 위하여, 미립자의 표면적은 가능한 한 높아야 한다. 초기 습윤도 함침 방법은 이러한 분포를 달성한다.

[0050] 알루미늄이 본 발명에 적합한 루이스산 성분이라는 것은 앞서 언급한 바 있으며, 이 경우 루이스산 성분이 본질적으로 알루미늄으로 구성되는 것이 바람직하다. 루이스산 금속을 함유하는 루이스산-함유 성분의 실시양태에서, 루이스산-함유 성분은, 루이스산이 금속일 때 금속 산화물로서 표현되는 루이스산을 약 1 내지 약 50중량%, 바람직하게는 약 10 내지 40중량% 함유하며, 나머지는 매트릭스(작은 백분율의 회토류 금속은 제외)이다.

[0051] 일반적으로, 루이스산 성분은 Na<sub>2</sub>O 함량에 의해 측정될 때 약 0.1% 이하를 가져야 한다. 이는, 적절한 수준의 Na<sub>2</sub>O를 갖는 루이스산 화합물을 사용함으로써 달성될 수 있다. 예를 들어, 알루미늄은 이의 Na<sub>2</sub>O 함량이 0.002% 정도[사솔(Sasol) 카탈로그]로 낮을 수 있는 회사[사솔 및 알코아(Alcoa)]를 통해 구입할 수 있다.

[0052] 알루미늄 공급원이 본 발명에 요구되는 것보다 더 높은 Na<sub>2</sub>O 함량을 갖는 경우에는, 예컨대 황산암모늄 욕으로 세척함으로써 Na<sub>2</sub>O 농도를 낮출 수 있다. 구체적으로는, 70°C의 탈이온수 10부에 황산암모늄 1부를 용해시킬 수 있다. 용액중 알루미늄 1부를 첨가하고 10분간 교반한다. 슬러리를 여과하고 탈이온수 30부로 세정한다. Na<sub>2</sub>O 농도가 요구되는 수준보다 높으면, Na<sub>2</sub>O가 요구되는 수준 미만일 때까지 절차를 다시 반복한다.

[0053] 아래 실시예에서 이후 더욱 상세하게 예시되는 바와 같이, 최적 황 감소를 달성하기 위해서는 루이스산 성분 존재하고/하거나 루이스산 성분으로 이동하는 실리카의 양을 최소화시키는 것이 또한 바람직하다. 임의의 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 루이스산 성분과 접촉하는 실리카가 존재하면 이는 본 발명의 전체적인 황 감소 특성에 영향을 끼칠 수 있는 것으로 생각된다. 제올라이트 (a)를 함유하는 성분을 제조하는 경우에는, ICP를 사용하여 측정할 때 비교적 소량의 실리카, 예컨대 5% 이하의 실리카를 갖는 매트릭스 및 결합제 물질을 선택하는 것이 바람직하다. 그럼에도 불구하고, SiO<sub>2</sub>가 비교적 결합되어 있거나 또는 달리 루이스산 성분으로 다량 이동

하지 않는 형태로 존재하는 점토를 포함하는 매트릭스로 본 발명의 촉매 조성물을 제조할 수 있다. 따라서, 제올라이트에 존재하는 SiO<sub>2</sub>가 본 발명의 루이스산 부위에 상당히 영향을 줄 것으로 예측되지는 않는다.

[0054] 제조된 후, 루이스산-함유 성분은 촉매 조성물의 3중량% 내지 약 75중량%의 양을 구성할 수 있다. 제올라이트-함유 미립자와는 별도의 루이스산-함유 미립자를 포함하는 본 발명의 실시양태에서, 촉매 조성물은 바람직하게는 30 내지 75중량%, 더욱 바람직하게는 약 40 내지 약 75중량%의 루이스산 성분을 포함한다. FCCU에 첨가되는 최종 촉매 조성물은 약 20 내지 약 150 $\mu$ m의 평균 입자 크기를 갖는 입자를 갖는다. 입자의 분해 촉매와 마찬가지로, 분해 공정에 사용되는 촉매의 양은 당해 분야에 널리 공지되어 있는 바와 같이 FCC 장치, 공급원료, 작동 조건 및 목적하는 산출물에 따라 달라진다. 본 발명의 경우, FCC 공급원료중 황의 양도 전형적으로는 첨가되는 본 발명의 조성물의 양을 결정하는 한 인자이다.

[0055] 전형적인 조건에서, 본 발명의 촉매 조성물을 사용하는 가장 편리한 방식은 제올라이트 및 루이스-형 산-함유 성분을 별도의 입자로서 FCCU에 도입하는 것이다. 이러한 방식으로 사용될 때, FCC 공정에 처해지는 특정 공급원료에 대한 촉매 조성물의 성분의 정확한 양을 용이하게 달성할 수 있다.

[0056] 본 발명의 촉매 조성물은 예컨대 당해 분야의 숙련자가 적절한 것으로 간주하는 옥테인 향상 촉매, CO 연소 촉진제, 바닥부 생성물 분해 촉진제, SO<sub>x</sub> 감소 첨가제, 금속 탈활성화 첨가제 등과 같은 통상적인 첨가제를 당해 분야의 숙련자에게 널리 공지된 양으로 추가로 포함할 수 있다. 촉매 조성물이 (a)와 (b)의 물리적 배합물을 함유할 때에는 선택적인 첨가제를 간단히 조성물에 첨가한다. (a) 및 (b)가 동일한 입자로 일체화되는 경우에는, 선택적인 첨가제를 일체화된 입자와 배합시키거나 또는 일체화된 촉매 조성물을 형성하는 분무 건조기 공급물에 첨가되는 매트릭스에 포함시킬 수 있다.

[0057] 본 발명의 조성물에 또한 포함시킬 수 있는 추가적인 물질은 추가적인 가솔린 황 감소 첨가제이다. 본 발명에 적합한 이들 첨가제는 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 6,482,315 호에 기재된 바나듐-함유 성분을 포함한다. 간략히, 지지체, 바람직하게는 비-분자체 지지체 및 바나듐을 포함하는 별도의 미분화된 첨가제를 본 발명의 촉매와 배합시켜, 본 발명의 촉매의 가솔린 황 감소 특성을 추가로 향상시킬 수 있다. 미국 특허 제 6,482,315 호에 기재되어 있는 바와 같이, 이 추가적인 첨가제는 전형적으로 약 2 내지 약 20중량%, 더욱 전형적으로는 약 3 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 5 내지 약 7중량%의 금속(첨가제의 총 중량 기준)을 함유한다. 이들 첨가제는 바나듐의 흡착 또는 흡수를 일으키기에 충분한 방식으로 바나듐을 지지체에 첨가함으로써 제조될 수 있다. 첨가제를 제조하는 특정 기법은 본원에 참고로 인용된 미국 특허 제 6,482,315 호에 기재되어 있다.

[0058] 앞서 나타난 바와 같이, 본 발명의 분해 촉매 조성물은 유기 황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급원료를 수소 첨가 없이 가솔린 같은 보다 저분자량의 화합물로 분해시키는 통상적인 FCC 공정에 특히 유용하다. 전형적인 FCC 공정은 유체 분해 촉매 입자의 존재하에 분해 반응기 또는 반응기 단계에서 탄화수소 공급원료를 분해시켜 액체 생성물 스트림 및 기상 생성물 스트림을 생성시킴을 수반한다. 생성물 스트림을 제거한 다음 촉매 입자를 재생기 단계로 이동시키는데, 재생기 단계에서는 입자를 산화 대기에 노출시켜 오염물질을 제거함으로써 재생시킨다. 이어, 재생된 입자를 다시 분해 대역으로 순환시켜 추가의 탄화수소 분해를 촉진시킨다. 이러한 방식으로, 촉매 입자의 인벤토리를 전체적인 분해 공정 동안 분해 단계와 재생기 단계 사이에서 순환시킨다.

[0059] 상기 공정의 작동 방식을 변화시키지 않고 본 발명의 촉매를 FCCU에 첨가할 수 있다. 촉매 입자를 분해 단계에, 분해 장치의 재생 단계에 또는 입자의 다른 적합한 지점에 바로 첨가할 수 있다. 분해 공정이 진행되는 동안 순환되는 촉매 입자 인벤토리에 촉매 입자를 첨가할 수 있거나, 또는 촉매 입자는 FCC 작동 시동시 인벤토리에 존재할 수 있다. 예를 들어, 기존의 평형상태 촉매 인벤토리를 새로운 촉매로 교체할 때 본 발명의 조성물을 FCCU에 첨가할 수 있다. 새로운 촉매에 의한 평형상태 제올라이트 촉매의 교체는 통상 비용 대 활성에 기초하여 이루어진다. 정유업자는 통상 목적하는 탄화수소 생성물 분획의 생성에 대하여 새로운 촉매를 인벤토리에 도입하는 비용의 균형을 맞춘다. FCCU 반응기 조건하에 탄소 양이온(carbocation) 반응을 일으켜 반응기 내로 도입되는 석유 탄화수소 공급원료의 분자 크기를 감소시킨다. 새로운 촉매가 FCCU 내에서 평형화될 때, 이는 이 반응 동안 생성된 공급원료 오염물질의 침착 및 엄격한 재생 작동 조건 같은 다양한 조건에 노출된다. 따라서, 평형상태 촉매는 높은 수준의 금속 오염물질을 함유하고, 다소 더 낮은 활성을 나타내며, 제올라이트 골격중 더 낮은 알루미늄 원자 함량을 갖고, 새로운 촉매와는 상이한 물리적 특성을 가질 수 있다. 통상적인 작동시, 정유업자는 재생기로부터 소량의 평형상태 촉매를 회수하고 이를 새로운 촉매로 대체하여, 순환되는 촉매 인벤토리의 품질(예컨대, 그의 활성 및 금속 함량)을 조절한다. FCC 공정의 이 단계에서 본 발명의 바람직한 실시양태를 사용하는 경우, 작동자는 인벤토리의 활성에 크게 해를 끼치지 않으면서 훨씬 더 많은 황 감

소 성분을 첨가할 수 있고, FCC 공정에 의해 생성된 가솔린에서 더 높은 황 감소를 달성할 수 있다.

- [0060] 본 발명의 FCC 공정은 반응 온도가 약 400 내지 700℃이고 재생이 약 500 내지 850℃에서 이루어지는 통상적인 FCC 장치에서 수행된다. 세부사항은 처리되는 석유 공급원료, 목적하는 생성물 스트림 및 정유업자에게 널리 알려진 다른 조건에 따라 달라진다. 반응기에 평형상태 촉매를 유지시키면서 FCC 촉매(즉, 인벤토리)를 촉매적 분해 반응과 재생 사이에서 연속적인 방식으로 장치를 통해 순환시킨다.
- [0061] 본 촉매 조성물 및 이를 사용하는 방법의 효과는 FCCU로부터 수득되는 경질 생성물(예를 들어, 약 430°F 또는 220℃ 이하의 비점을 갖는 가솔린 분획의 생성물)의 황 함량, 특히 치환되지 않거나 치환된 티오펜, 벤조티오펜 및 이들의 유도체에 관련된 황 함량을 감소시키는 것이다. 통상적인 FCC 공정에 의해 생성되는 가솔린 분획에 함유되는 황 화합물의 정확한 양은 FCC 공정에 처해지는 공급물의 황 함량에 따라 달라진다. FCC 공정으로부터의 가솔린 컷(cut)은 통상 430°F(220℃) 이하의 비점을 갖는다. 일반적으로, FCC 가솔린 컷 전체의 황 함량은 50중량ppm보다 높고, 통상 300중량ppm보다 높다. 컷의 종결점이 200℃보다 높은 경우, 황 함량은 1000중량ppm 보다 높을 수 있다. 본 발명의 FCC 촉매 조성물을 사용할 때 황 오염물질의 제거가 유리하게 달성된다. 용이하게 달성되는 감소 정도는 촉매 조성물중 루이스산 성분의 양에 따라 달라진다. 약 10%의 루이스산을 갖는 조성물의 경우, 황 감소는 루이스산-함유 성분을 갖지 않는 통상적인 FCC 촉매를 사용하여 수득되는 생성물에 비해 약 15중량% 이상일 수 있다. 다른 실시양태에서는, 황 감소가 20중량% 이상일 수 있다. 아래 이후 실시예에 기재되는 바와 같이, 약 50% 이상의 루이스산 성분을 포함하는 루이스산 성분 함유 실시양태는 유기-황 성분을 약 40중량% 이상 감소시킨다. 황은 일반적으로 무기 형태로 전환되어 황화수소로서 방출된다. 이 물질은 FCC 공정에 통상적인 방식으로 용이하게 회수될 수 있다. 증가된 황화수소 회수의 증가된 부담은 생성된 경질 탄화수소 생성물의 개선된 감소된 황 함량을 고려할 때 중요하지도 경제적으로 불리하지도 않다. 상기 기재된 황 감소 성능은 아래 실시예에서 이후 참조되는 데이비슨 순환 상승관(Davison Circulating Riser) 장치에서 수행되는 시험에 기초한다.
- [0062] 본 발명의 FCC 공정은 제올라이트 촉매를 사용하는 통상적인 공정을 통해 통상적으로 달성되는 것보다 실질적으로 감소되고, 심지어는 비교적 높은 나트륨 수준을 갖는 종래의 첨가제를 사용하여 달성되는 것보다 더 감소된 양의 유기 황 함량을 갖는 가솔린을 생성시킨다. 실제로, 하기 실시예는 비교적 높은 나트륨 수준, 예컨대 0.2 중량%보다 많은 나트륨 함량을 갖는 촉매 조성물에 비해 더욱 장기간에 걸쳐 본 발명의 황 감소 활성이 유지될 수 있음을 보여준다. 따라서, 본 발명의 촉매 조성물은 (a) 상기 촉매 조성물중 임의의 하나를 제조하고, (b) 조성물을 FCCU의 촉매 인벤토리에 첨가하고, (c) 반응 대역에 들어가는 탄화수소 공급원료를 전환시키기에 충분한 양으로 인벤토리를 FCCU의 반응 대역에 도입하고, (d) 촉매 인벤토리를 FCCU의 재생 단계로 보내어 인벤토리로부터 탄화수소 침착물(예컨대, 코크스)을 제거함을 포함하는, FCC 나프타 스트림으로부터의 가솔린중 황을 감소시키는 방법을 제공한다. 이어서, 단계 (d)의 고체를 산화에 의해 재생시켜 뜨거운 재생 촉매를 생성시키고, 이를 평형상태 조건을 유지시키는 비율로 촉매적 분해 대역으로 되돌린다.
- [0063] 본원 및/또는 아래 실시예에서, 또한 달리 언급되지 않는 한, 하기 용어는 표시된 정의를 갖는다.
- [0064] "새로운" 유체 분해 촉매는 제조 및 판매되는 상태의 촉매 조성물이다.
- [0065] "평형상태" 유체 분해 촉매는 FCCU의 환경 내에서 정상상태에 도달한 후 FCC 장치에서 순환되는 촉매 조성물의 인벤토리이다. "평형상태 촉매", "소비된 촉매"(FCC 장치로부터 취해짐), 및 "재생된 촉매"(재생 장치에서 나가는 촉매)는 동일한 것으로 간주된다.
- [0066] "시뮬레이션된 평형상태"는 FCCU의 평형상태 분해 촉매를 모방하기 위하여 실험실에서 수증기 처리된 유체 분해 촉매를 지칭한다. 시뮬레이션된 평형상태를 달성하는 실험실 절차는 수증기 1기압하에 1500°F(816℃)에서 4시간 동안 새로운 촉매를 수증기 처리하는 것이다. 이러한 처리는 FCCU 환경에서 정상상태에 도달한 후 FCC 장치의 평형상태 촉매와 실질적으로 동일한 촉매 탈황성화를 모방한다. 다른 탈황성화 절차는 수증기 처리 탈황성화 효과에 덧붙여 산화환원 공정을 모방하기 위하여 프로필렌 및 공기를 사용하는 환상 프로필렌 수증기(CPS) 탈황성화로 불린다(문헌[미국 화학 협회 심포지움 시리즈, No. 634, 페이지 171-183 (1996)] 참조).
- [0067] 시뮬레이션된 평형상태에서의 유체 분해 촉매의 "동적 전환 활성"은 ASTM 마이크로활성 시험(ASTM 5154)에 따라 측정된다. 구체적으로, 이는 표 14에 정의된 바와 같이, (100-중질 공급원료의 전환율)로 나눈 중질 탄화수소 공급원료의 전환율(즉, 생성물이 코크스 및 430°F(221℃) 이하의 비점을 갖는 물질인, 단위 공급원료로부터 생성된 생성물의 %)에 의해, 전형적인 가스 오일 공급물을 사용하여 4의 촉매 대 오일 중량비에서 측정된다.
- [0068] 하기 실시예는 예시 목적으로만 제공되며, 본원에 첨부된 청구의 범위를 제한하는 의미는 아니다. 모든 부 및

백분율은 달리 표시되지 않는 한 중량 기준이다.

[0069] 또한, 특정 특성 세트, 측정 단위, 물리적 상태의 조건 또는 백분율을 나타내는 것과 같은 본 명세서 또는 청구의 범위에 인용된 임의의 수치 범위는 이렇게 인용된 임의의 범위에 속하는 더 작은 수치 범위를 비롯하여 이러한 범위에 속하는 임의의 수치를 명백하게 사실상 포함하고자 한다.

**실시예**

[0070] 실시예 1

[0071] 루이스산-계 가솔린 황 감소 첨가제의 성능에 대한 나트륨의 효과

[0072] 샘플 1A: 저 Na<sub>2</sub>O 알루미늄 기재(base)에 질산아연 용액을 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소시킴으로써 저 Na<sub>2</sub>O 루이스산 성분(Na<sub>2</sub>O 약 0.01%)을 제조하였다.

[0073] 샘플 1B: 탈이온수 6.7g에 용해된 0.023g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>으로 샘플 1A 10g을 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0074] 샘플 1C: 탈이온수 6.7g에 용해된 0.046g Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>으로 샘플 1A 10g을 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0075] 상기 샘플 3개를 모두 1500°F에서 4시간 동안 100% 수증기로 탈활성화시켰다.

[0076] N<sub>2</sub> BET 방법에 의해 표면적을 측정하고, NIST 기준물에 대해 표준화시킨 이온 결합 플라즈마 분석에 의해 화학적 분석을 수행하였다. 세 샘플의 결과는 하기 표 1에 나열되어 있다.

**표 1**

샘플	1A	1B	1C
Na <sub>2</sub> O(중량%)	0.01	0.16	0.32
ZnO(중량%)	9.6	9.6	10.8
표면적(m <sup>2</sup> /g)	103	98	100

[0077] 표면적 및 ZnO 함량은 세 샘플에서 유사한 것으로 보인다. 그러나, Na<sub>2</sub>O 함량은 샘플 1A의 0.01%로부터 샘플 1B의 0.16%, 또한 샘플 1C의 0.32%로 증가하였다. 피리딘-IR 분석에 의해 세 샘플을 분석하였다. IR 스펙트럼은 도 1에 도시되어 있다. Na<sub>2</sub>O 농도가 증가함에 따라 강한 루이스산 피크(1625cm<sup>-1</sup>) 대 약한 루이스산 피크(1619cm<sup>-1</sup>) 비가 1.26으로부터 0.63 및 0.43으로 감소한 것으로 보여진다.

[0079] 세 샘플 모두를 15% 수준으로 평형상태 제올라이트-함유 촉매(Ecat) 1D와 배합시키고, 1D에 대하여 ASTM D3907에 따라 마이크로-활성 시험(MAT)을 수행하였다. Ecat 1D는 24.30의 단위 셀 크기를 갖는 제올라이트를 함유하고, Ecat 조성물은 0.27%의 나트륨 함량을 갖는다. 공급물 특성은 표 14에서 공급물 A에 대해 나열된 것이다. 70% 전환율에서의 분해된 공급물의 생성물, 가솔린중 황 함량 및 황 감소 결과가 아래 표 2 및 도 2에 도시되어 있다.

표 2

	Ecat 1D	촉매 1A	촉매 1B	촉매 1C
촉매 대 오일 비	2.87	3.06	3.17	3.12
분해된 생성물 함량(중량%)				
수소	0.05	0.09	0.06	0.06
총 C1+C2	1.62	1.53	1.54	1.56
총 C3	5.92	5.72	5.80	5.89
총 C4	11.10	11.03	11.06	11.29
가솔린	47.92	48.02	48.06	47.68
LCO	24.62	24.86	24.66	24.45
바닥부 생성물	4.66	4.56	4.72	4.73
코크스	2.56	2.96	2.82	2.69
가솔린 황 함량(ppm)				
티오펜	49	32	35	42
메틸티오펜	118	60	79	105
테트라하이드로티오펜	21	1	4	13
C2-티오펜	125	54	79	112
티오펜놀	32	43	30	28
C3-티오펜	65	35	49	62
메틸티오펜놀	84	104	81	81
C4-티오펜	90	81	84	89
벤조티오펜	353	331	349	347
경질 컷 황	317	147	199	276
중질 컷 황	155	117	133	150
컷 가솔린 황	474	265	333	427
총 황	843	605	697	786
황 감소, %				
경질 컷 황		54	37	13
중질 컷 황		24	14	3
컷 가솔린 황		44	30	10
총 황		28	17	7

[0080]

[0081]

알브로(Albro) 등의 문헌["Quantitative Determination of Sulfur Compounds in FCC Gasoline By AED-A study of the Effect of Catalyst Type and Catalytic Conditions on Sulfur Distribution", Journal of High Resolution Chromatography, Vol. 16, 1993년 1월]에 기재된 것과 유사한 기법을 이용하여, 원자 방출 검출기 G2350A를 갖는 아질리언트(Agilent) 6890 기체 크로마토그래피(황 GC-AED)에 의해 가솔린 황 농도를 분석하였다. 가솔린의 증류 컷 포인트에서의 변동에 수반되는 황 농도의 실험 오차를 감소시키기 위하여, 합성 조질 물질(벤조티오펜 및 고비등 S 중 제외)중의 티오펜에서 C4-티오펜에 이르는 황 종을 정량하고, 합을 "컷 가솔린 황"으로 정의하였다. 유사하게, 티오펜에서 C2-티오펜에 이르는 황 종을 "경질 컷 가솔린 황"으로 정의하였고, C3-티오펜에서 C4-티오펜에 이르는 황 종을 "중질 컷 가솔린 황"으로 정의하였다. 벤조티오펜이 황 리포트에 포함되는 경우, 이는 "총 가솔린 황"으로 지칭된다.

[0082]

루이스산 성분중 Na<sub>2</sub>O가 0.01%에서 0.16% 및 0.32%로 증가할 때 컷 가솔린 황 감소는 44%에서 30% 및 10%로 감소되었다.

[0083]

실시예 2

[0084]

가솔린 황 감소 첨가제의 성능에 대한 SiO<sub>2</sub>의 효과

[0085]

샘플 2A: 저 Na<sub>2</sub>O 알루미늄 기체에 질산아연 용액을 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소 시킴으로써 저 Na 루이스산 성분(Na 약 0.01%)을 제조하였다. 알루미늄 기체는 본질적으로 SiO<sub>2</sub>를 함유하지 않는다(즉, 0.4중량% 미만).

[0086]

샘플 2B: 샘플 2A 40g을 에탄올에 용해된 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 2.89g으로 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0087]

샘플 2C: 샘플 2A 40g을 에탄올에 용해된 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 5.79g으로 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0088]

샘플 2D: 샘플 2A 40g을 에탄올에 용해된 Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> 11.57g으로 함침시킨 다음 오븐 건조시키고 650°C에서 2시간 동안 하소시켰다.

[0089] 상기 4개의 샘플을 모두 1500°F에서 4시간 동안 100% 수증기로 탈활성화시켰다.

[0090] 네 샘플의 물리적 및 화학적 특성은 아래 표 3에 기재되어 있다.

표 3

샘플	2A	2B	2C	2D
Na <sub>2</sub> O(%)	0.01	0.01	0.01	0.01
SiO <sub>2</sub> 중량%, 함침에 의해	0	2	4	8
ZnO(%)	11.0	11.0	11.0	11.0
표면적(m <sup>2</sup> /g)	75	87	88	89

[0091]

[0092] 표면적 및 ZnO 함량은 네 샘플에서 유사한 것으로 보인다. 그러나, SiO<sub>2</sub> 함량은 샘플 2A의 약 0%로부터 샘플 2B의 2%로, 샘플 2C의 4%로, 또한 샘플 2D의 8%로 증가하였다. 피리딘-IR 분석에 의해 네 샘플을 분석하였다. IR 스펙트럼은 도 3에 도시되어 있다. SiO<sub>2</sub> 농도가 증가함에 따라 강한 루이스산 피크(1625cm<sup>-1</sup>) 대 약한 루이스산 피크(1619cm<sup>-1</sup>) 비가 1.79로부터 0.93, 0.66 및 0.35로 감소하였다.

[0093] 네 샘플 모두를 15% 수준으로 평형상태 제올라이트-함유 촉매 1D와 배합시키고, 실시예 1에서와 동일한 공급물을 사용하여 평형상태 촉매 1D에 대하여 MAT에서 시험하였다. 65% 전환율에서의 분해된 공급물의 성분, 가솔린 중 황 함량 및 황 감소 결과가 아래 표 4 및 도 4에 도시되어 있다.

표 4

	Ecat 1D	촉매 2A	촉매 2B	촉매 2C	촉매 2D
촉매 대 오일 비	3.11	3.15	3.26	3.30	3.31
분해된 생성물 함량(중량%)					
수소	0.04	0.08	0.06	0.06	0.07
총 C1+C2	1.26	1.25	1.22	1.24	1.26
총 C3	4.28	4.25	4.21	4.24	4.26
총 C4	8.96	8.95	8.92	8.96	8.97
가솔린	46.88	46.73	47.00	46.87	46.80
LCO	28.29	28.54	28.80	28.68	28.43
바닥부 생성물	5.82	5.58	5.48	5.51	5.62
코크스	2.99	3.12	3.07	3.07	3.01
가솔린 황 함량(ppm)					
티오펜	33	23	25	26	29
메틸티오펜	85	41	54	62	70
테트라하이드로티오펜	22	1	6	11	14
C2-티오펜	132	40	71	91	101
티오펜	12	18	12	13	13
C3-티오펜	54	24	37	47	48
메틸티오펜	38	48	37	38	41
C4-티오펜	43	38	34	43	44
벤조티오펜	251	239	246	229	258
경질 컷 황	275	107	158	192	216
중질 컷 황	97	63	71	89	92
컷 가솔린 황	374	170	230	285	310
총 황	635	423	488	530	580
황 감소, %					
경질 컷 황		61	43	30	21
중질 컷 황		35	26	7	5
컷 가솔린 황		54	38	24	17
총 황		33	23	17	9

[0094]

[0095] 컷 가솔린 황 감소는, Na<sub>2</sub>O가 SiO<sub>2</sub>보다 더 많이 황 감소에 영향을 끼치는 것으로 보이기는 하지만, SiO<sub>2</sub>가 0%로부터 2%, 4% 및 8%로 증가할 때 54%로부터 38%, 24% 및 17%로 감소하였다.

[0096] 실시예 3

[0097] FCC 장치에서 FCC 촉매로부터 이동된 Na 및 SiO<sub>2</sub>의 효과

[0098] RE-USY 제올라이트(4% Na<sub>2</sub>O 및 8.5% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-USY) 48.2부(실리카 알루미나 기준으로는 37.5부) 및 H<sub>2</sub>O 66.38부에 알루미나 클로로하이드를 용액 55.8부(알루미나 기준으로는 12.5부)를 첨가함으로써, 고도로 활성인 제올라이트

-함유 촉매 샘플 3A 50부 회분을 제조하였다. 혼합물을 드레이스(Drais) 밑에서 분쇄하여 입자 크기를 감소시키고 분무 건조시켰다. 분무 건조된 생성물을 하소시킨 다음, 황산암모늄 용액을 사용하여 세척함으로써 소다를 제거하였다. 세척된 촉매는 0.69%의 Na<sub>2</sub>O 함량을 가졌다.

[0099] 고도로 활성인 제올라이트-함유 촉매 3A 및 상기 루이스산 성분 2A를 금속 없이 실험실 시물레이션된 탈황성화 절차 CPS(환상 프로필렌 수증기 처리)를 이용하여 1470°F에서 별도로 수증기 탈황성화시켰다. 더블유. 알. 그레이크 앤드 캄파니-콘(W. R. Grace & Co.-Conn.)에서 시판중인 기본 촉매 3B에 대해 데이비슨 순환 상승관(DCR) 시험 플랜트에서 촉매 3A와 성분 2A의 50:50 배합물을 시험하였다. DCR의 작동 및 설명은 하기 논문으로 출간되었다(문헌[영(G. W. Young), 웨더비(G. D. Weatherbee) 및 데이비(S. W. Davey), "Simulating Commercial FCCU Yields With The Davison Circulating Riser (DCR) Pilot Plant Unit", 미국 정유 협회(NPRA) 논문 AM88-52; 영, "Realistic Assessment of FCC Catalyst Performance in the Laboratory" in Fluid Catalytic Cracking: Science and Technology, 매기 및 밋첼, 주니어 편집, Studies in Surface Science and Catalysis Volume 76, p. 257, Elsevier Science Publishers B.V., 암스테르담 1993년, ISBN 0-44-89037-8]).

[0100] 공급물 특성은 표 14에 나열된 공급물 B의 특성이다. 새로운 수증기 처리된 촉매 3A 및 성분 2A, 및 기본 촉매 3B의 물리적 및 화학적 특성이 표 5에 나열되어 있다.

표 5

	촉매 3A	성분 2A	촉매 3B
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	42.3	88.4	55.7
SiO <sub>2</sub> 중량%	49.8	0.5	38.1
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	6.24	0.01	2.53
Na <sub>2</sub> O 중량%	0.69	0.02	0.29
ZnO 중량%	-	11.0	-
147°F에서의 CPS, 금속 없음			
표면적 m <sup>2</sup> /g	257		163
ZSA m <sup>2</sup> /g	200		87
MSA m <sup>2</sup> /g	57		76
단위 셀 크기	24.33		

[0101]

[0102] 루이스산 성분 2A중 Na<sub>2</sub>O 함량은 0.02%인 반면, 제올라이트-함유 촉매 3A의 Na<sub>2</sub>O 함량은 0.69%이다. 3A와 2C의 배합물(50:50)의 Na<sub>2</sub>O 함량은 0.36%였다. 7일 동안 계속 연구하여 루이스산 성분의 탈황성화를 기다렸다. 매일, 샘플을 채취하고 수율 및 가솔린 황 농도를 분석하였다. 69% 전환율에서의 분해된 공급물의 성분, 가솔린 중 황 함량 및 황 감소 결과가 아래 표 6 및 도 5에 도시되어 있다.

표 6

	촉매 3B	1일	2일	3일	4일	5일	6일	7일
<b>분해된 생성물 함량(중량%)</b>								
활성	6.35	7.58	8.52	8.89	9.05	8.62	8.51	8.81
H <sub>2</sub> 수율 중량%	0.03	0.30	0.19	0.13	0.09	0.06	0.06	0.05
C1+C2 중량%	1.89	1.85	1.77	1.69	1.66	1.63	1.63	1.63
총 C3 중량%	4.87	4.49	4.42	4.40	4.56	4.37	4.36	4.36
총 C4 중량%	9.19	8.42	8.55	8.67	8.93	8.69	8.58	8.66
가솔린 중량%	50.34	49.52	50.13	50.46	50.22	50.94	51.20	51.04
LCO 중량%	24.03	22.93	22.96	23.31	23.26	23.41	23.41	23.45
바닥부 생성물 중량%	6.97	8.07	8.04	7.69	7.74	7.59	7.59	7.55
코크스 중량%	2.52	4.23	3.75	3.44	3.35	3.11	2.98	3.07
H <sub>2</sub> S 수율	0.15	0.19	0.19	0.20	0.19	0.19	0.18	0.19
<b>가솔린 황 함량(ppm)</b>								
티오펜	21	15	16	16	17	18	17	18
메틸티오펜	52	37	38	40	42	41	43	44
테트라하이드로티오펜	7	0	1	2	3	3	4	4
C2-티오펜	67	40	42	47	48	52	54	59
티오펜놀	7	8	9	8	7	5	6	6
C3-티오펜	35	25	29	29	28	34	34	34
메틸티오펜놀	30	31	34	33	29	25	27	26
C4-티오펜	37	30	34	33	29	31	34	31
벤조티오펜	65	66	66	68	67	62	63	64
경질 컷 황	146	92	97	105	109	114	118	125
중질 컷 황	72	55	63	62	57	64	68	65
컷 가솔린 황	218	147	161	167	167	179	187	190
총 황	283	213	226	235	233	241	250	255
<b>% 황 감소</b>								
경질 컷 황		37%	34%	28%	25%	22%	19%	15%
중질 컷 황		24%	12%	14%	20%	10%	5%	10%
컷 가솔린 황		32%	26%	24%	24%	18%	14%	13%
총 황		25%	20%	17%	18%	15%	12%	10%

[0103]

[0104]

[0105]

컷 가솔린 황 함량 감소는 기본 경우에 대해 1일째에 32%로 출발하고 7일째에 13%로 종결되었다. 이 결과는 루이스산 성분이 7일간 작동되는 동안 탈황성화되었음을 나타낸다.

연구하는 동안, 매일 작은 촉매 샘플도 채취하였다. 각 촉매 샘플에 대해, 분해 촉매와 루이스산 성분의 골격 밀도에 기초하는 침전/부유 분리에 의해 루이스산 성분 2A와 제올라이트-함유 촉매 3A를 분리하였다. 팔머 (Palmer) 등의 문헌[*Appl. Catalysis*, Vol. 35, pp. 217-235 (1987)] 및 베어라인(Beyerlein) 등의 문헌[*Fluid Catalytic Cracking II-Concepts in Catalyst Design*, 오셀리 편집, ACS 심포지움 시리즈 452, 미국 화학 협회: 워싱턴, pp. 109-143 (1991)]에 개시된 것과 유사한 기법을 이용하여 분리시켰다. 촉매 배합물 및 분리된 루이스산 성분과 제올라이트-함유 촉매의 화학적 특성이 하기 표 7에 기재되어 있다.

표 7

	촉매 3B	1일	2일	3일	4일	5일	6일	7일
<b>촉매 배합물</b>								
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	65.8	67.6	66.8	66.3	67.7	65.5	64.6	67.1
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	3.16	3.09	2.81	3.03	2.94	2.81	2.94	3.02
Na <sub>2</sub> O 중량%	0.32	0.31	0.30	0.31	0.29	0.30	0.30	0.29
SO <sub>4</sub> 중량%	0.12	0.25	0.25	0.26	0.21	0.20	0.17	0.15
ZnO 중량%	5.15	5.13	5.50	5.09	5.19	5.33	4.95	5.12
<b>분리된 루이스산 성분</b>								
		침전물						
침전물의 중량%		49%	55%	53%	54%	54%	54%	53%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%		88.6	89.2	91	86.3	89.4	84.7	90.9
SiO <sub>2</sub> 중량%		0.9	1.3	1.5	1.7	1.9	2	2.4
Na <sub>2</sub> O 중량%		0.02	0.04	0.06	0.07	0.09	0.09	0.09
ZnO 중량%		9.73	9.52	9.78	9.45	9.73	9.05	9.96
<b>분리된 촉매 성분</b>								
		부유물						
부유물의 중량%		51%	45%	47%	46%	46%	46%	47%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%		46	44.6	43.8	43.5	44.2	43.2	44.3
SiO <sub>2</sub> 중량%		48.3	49.1	49.4	48.8	48.4	48.7	48.4
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%		6	6.25	6.24	6.14	6.31	6.16	6.21
Na <sub>2</sub> O 중량%		0.61	0.61	0.57	0.56	0.56	0.55	0.55
SO <sub>4</sub> 중량%		0.27	0.24	0.23	0.22	0.22	0.23	0.24
ZnO 중량%		0.5	0.31	0.34	0.31	0.31	0.34	0.33

[0106]

7일째에 약 0.09%의 Na<sub>2</sub>O 및 약 2.4%의 SiO<sub>2</sub>가 제올라이트 촉매로부터 루이스산 성분으로 이동된 것으로 보인다. 루이스산 성분의 피리딘-IR 스펙트럼이 도 6에 도시되어 있다. 강한 루이스산 피크 대 약한 루이스산 피크의 비가 첫째 날로부터 일곱번째 날까지 감소된 것으로 보인다. 이들 결과는 실시예 1 및 2에 나타난 바와 같이 Na<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub>가 본 발명의 황 감소 특성에 영향을 끼치는 것과 일치한다.

[0107]

삭제

[0108]

실시예 4

[0109]

극히 낮은 Na<sub>2</sub>O 및 고도로 활성인 촉매

[0110]

촉매 4A

[0111]

RE-USY 제올라이트(4% Na<sub>2</sub>O 및 8.5% RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 슬러리 28409부(실리카 알루미나 기준으로는 9000부)에 알루미늄 클로로하이드를 13043부(알루미나 기준으로는 3000부)를 첨가함으로써 12000부 회분을 제조하였다. 혼합물을 트레이스 밀에서 분쇄하여 입자 크기를 감소시키고 분무 건조시켰다. 분무 건조된 생성물을 하소시킨 다음 황산암모늄 용액을 사용하여 세척함으로써 소다를 제거하였다. 세척된 촉매는 0.75%의 Na<sub>2</sub>O 함량을 갖는다.

[0112]

촉매 4B

[0113]

RE-USY(RE-USY상의 1% Na<sub>2</sub>O) 제올라이트 슬러리 22894부(실리카 알루미나 기준으로는 7500부)에 알루미늄 클로로하이드를 10870부(알루미나 기준으로는 2500부)를 첨가함으로써 10000부 회분을 제조하였다. 혼합물을 트레이스 밀에서 분쇄하여 입자 크기를 감소시키고 분무 건조시켰다. 이어서, 분무 건조된 생성물을 하소시킨 다음 황산암모늄 용액을 사용하여 세척함으로써 소다를 제거하였다. 세척된 촉매는 0.19%의 Na<sub>2</sub>O 함량을 갖는다.

[0114]

촉매 4C

[0115]

상기 촉매 4B를 200℃에서 하룻밤 동안 건조시킨 다음 황산암모늄 용액을 사용하여 다시 세척함으로써 소다를 제거하였다. 최종 생성물은 0.04%의 Na<sub>2</sub>O 함량을 갖는다.

[0116]

세 촉매의 물리적 및 화학적 특성이 하기 표 8에 나열되어 있다.

표 8

	촉매 4A	촉매 4B	촉매 4C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	40.3	40.9	39.2
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	6.54	6.14	5.56
Na <sub>2</sub> O 중량%	0.75	0.19	0.04
SO <sub>4</sub> 중량%	2.51	3.09	1.82
표면적 m <sup>2</sup> /g	550	552	605
ZSA m <sup>2</sup> /g	472	462	557
MSA m <sup>2</sup> /g	78	90	48
단위 셀 크기 Å	24.63	24.63	24.64

[0117]

[0118]

상기 제올라이트-함유 촉매 4A, 4B 및 4C를 루이스산(Zn) 함유 성분 4D(앞서 기재된 방법에 따라 제조됨, 이의 분석은 아래 표 9에 기재됨)와 85:15의 비로 개별적으로 배합시킴으로써 세 촉매 배합물을 제조하였다. 세 촉매 배합물을 1420°F에서 24시간 동안 100% 수증기로 수증기 처리하였다. 4A, 4B 및 4C를 함유하는 배합물의 나트륨 함량은 각각 0.65%, 0.17% 및 0.04%였다. 수증기 처리 후 모든 배합물에 대하여 침전/부유 분리를 수행하여 4D 성분을 제올라이트-함유 촉매로부터 분리해내었다. 각 성분 및 별도로 수증기 처리된 성분 4D의 물리적 및 화학적 특성이 아래 표 9에 기재되어 있다.

표 9

	기본 경우	분리된 루이스산 성분		
	성분 4D	배합물 4C/침전물	배합물 4B/침전물	배합물 4A/침전물
% 침전물		15.6	15.0	16.1
SiO <sub>2</sub>	0.52	6.56	6.74	6.67
Na <sub>2</sub> O	0.07	0.04	0.10	0.21
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81.16	83.23	83.92	84.40
ZnO	9.54	6.23	5.79	5.98
		분리된 촉매 성분		
		배합물 4C/부유물	배합물 4B/부유물	배합물 4A/부유물
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		40.22	41.48	39.99
Na <sub>2</sub> O		0.08	0.18	0.68
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		5.79	6.05	6.19
ZnO		0.65	0.85	0.82
SA		311	255	207
ZSA		252	201	154
MSA		59	54	53

[0119]

[0120]

결과는 제올라이트 4C로부터는 성분 4D로 Na<sub>2</sub>O가 이동되지 않은데 반해, 제올라이트-함유 4B 및 4A로부터는 각각 약 0.03% Na<sub>2</sub>O 및 약 0.15% Na<sub>2</sub>O가 성분 4D로 이동되었음을 암시한다. 세 제올라이트 촉매 모두 약 6.6%의 SiO<sub>2</sub>가 성분 4D로 이동하였다. 세 촉매 조성물 모두를 실시예 1로부터의 평형상태 촉매 1D에 대해 마이크로-활성 시험(MAT)에서 시험하였다. 77% 전환율에서의 분해된 공급물의 생성물, 가솔린중 황 함량 및 황 감소 결과가 아래 표 10 및 도 7에 도시되어 있다. 컷 가솔린 황 감소는 배합물 4C의 18%로부터 배합물 4B의 14% 및 배합물 4A의 0%에 이른다. 이들 결과는 Na<sub>2</sub>O가 촉매 4B 및 4C로부터 더 적게 이동하면 루이스산 함유 첨가제의 황 감소 활성을 보존하는데 도움이 됨을 나타낸다.

표 10

	Ecat 1D	배합물 4A	배합물 4B	배합물 4C
촉매 대 오일 비	2.69	4.63	3.76	3.31
분해된 생성물 함량(중량%)				
수소	0.04	0.16	0.18	0.16
총 C1+C2	2.09	2.35	2.40	2.25
총 C3	5.81	6.21	6.28	5.98
총 C4	11.44	12.18	12.30	11.80
가솔린	52.42	51.76	49.75	50.38
LCO	19.76	20.14	19.19	19.47
바닥부 생성물	3.01	3.31	3.33	3.06
코크스	4.71	4.58	5.53	5.73
가솔린 황 함량(ppm)				
티오펜	46	40	41	41
메틸티오펜	86	91	78	71
테트라하이드로티오펜	19	11	9	10
C2-티오펜	75	86	65	60
티오펜	39	33	37	40
C3-티오펜	28	36	22	18
메틸티오펜	86	73	77	84
C4-티오펜	47	52	46	47
벤조티오펜	321	401	398	368
알킬벤조티오펜	69	69	65	64
경질 컷 황	229	228	195	184
중질 컷 황	77	88	68	67
컷 가솔린 황	307	316	265	252
황 감소, 중량%				
경질 컷 황		0	15	20
중질 컷 황		-14	11	13
컷 가솔린 황		-3	14	18

[0121]

[0122]

표 10의 황 감소 부분에 보고된 음의 값은 도 7에 기재된 데이터로부터 보간한 것이었다. 이론상 음의 값은 황 함량이 77%의 전환율에서 표시된 양만큼 증가되었음을 나타낸다. 그러나, 이 데이터가 일단 실제로 황의 실제 증가를 반영한다고 해도, 이 데이터가 황의 상당한 증가를 반영하는 것으로는 생각되지 않는다.

[0123]

실시예 5

[0124]

고도로 활성인 제올라이트-함유 촉매 5A

[0125]

1중량% 미만의 Na<sub>2</sub>O 및 8%의 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 함유하는 RE-USY를 희토류 클로라이드로 2회 교환시켜, 18중량% 초과 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 0.5중량% 미만의 Na<sub>2</sub>O를 함유하는 USY 제올라이트를 제공하였다.

[0126]

RE-USY 제올라이트 9000g(건조 기준)을 알루미늄 클로로하이드를 용액(23% 고형분) 13kg과 배합시킴으로써 촉매를 제조하였다. 생성된 슬러리를 트레이스 밀에서 분쇄한 다음 보웬(Bowen) 분무 건조기에서 분무 건조시켰다. 분무 건조된 입자를 1100°F에서 2시간 동안 하소시켰다. 생성된 촉매는 559m<sup>2</sup>/g의 표면적, 13.9중량%의 RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량 및 0.24중량%의 Na<sub>2</sub>O 함량을 가졌다.

[0127]

바나듐-함유 첨가제 5B

[0128]

슈도비마이트 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 슬러리를 HCl로 해교시키고 이를 트레이스 밀에서 분쇄시킨 다음 분쇄된 슬러리를 분무 건조시킴으로써, 분무 건조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 입자를 제조하였다. 생성된 분무 건조된 알루미늄을 800°C에서 1시간 동안 하소시켰다. 분무 건조된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 바나듐 설페이트 용액으로 함침시켰다. 함침된 물질을 100°C에서 건조시킨 다음 540°C에서 2시간 동안 하소시켰다. 생성된 첨가제는 92m<sup>2</sup>/g의 표면적, 5.52중량%의 바나듐 함량, 11.42%의 설페이트 함량 및 0.03중량%의 Na<sub>2</sub>O 함량을 가졌다.

[0129]

금속 없이 1450°F에서 CPS 절차를 이용함으로써 고효성 제올라이트-함유 촉매 5A 및 상기 루이스산 성분 2A를 별도로 수증기 처리하였다. DCR 장치에서 5A, 2A 및 5B의 25:70:5 배합물을 상기 촉매 3B에 대해 시험하였다. 공급물 특성은 표 14에서 공급물 C에 대해 나열한 것이다. 새로운 수증기 처리된 5A, 2A 및 5C, 및 3B의 물리적 및 화학적 특성이 표 11에 기재되어 있다.

표 11

	촉매 5A	촉매 3B	성분 2A	첨가제 5B
표면적 m <sup>2</sup> /g	559	303	94	92
ZSA m <sup>2</sup> /g	492	127	0	0
MSA m <sup>2</sup> /g	67	176	94	92
단위 셀 크기 A	24.62	24.58	---	-
1450°F에서의 CPS, 급속 없음				
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	36.3	54.8	86.1	85.3
SiO <sub>2</sub> 중량%	51.4	41.5	0.2	0.2
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	13.86	2.37	0.01	0.03
Na <sub>2</sub> O 중량%	0.24	0.29	0.02	0.03
SO <sub>4</sub> 중량%	0.02	0.11	0.01	11.42
ZnO 중량%	0.04	0.01	10.67	0.04
V 중량%	-	-	-	5.53
표면적	387	186	75	
ZSA m <sup>2</sup> /g	338	100	1	
MSA m <sup>2</sup> /g	49	86	74	
단위 셀 크기 A	24.48	24.33	---	

[0130]

[0131]

루이스산 성분 2A중 Na<sub>2</sub>O 함량은 0.02%인 반면, 제올라이트-함유 촉매 5A중 Na<sub>2</sub>O 함량은 0.24%이다. 연구를 5일간 계속 수행하여 루이스산 성분의 탈활성화를 기다렸다. 매일, 생성물을 취하고 수율 및 가솔린 황 농도에 대해 분석하였다. 78% 전환율에서의 분해된 공급물의 생성물, 가솔린중 황 함량 및 황 감소 결과가 아래 표 12에 나열되고 도 8에 도시된다.

표 12

	촉매 3B	1일	2일	3일	4일	5일
<b>분해된 생성물 함량(중량%)</b>						
활성	6.73	9.04	8.75	9.12	9.23	9.44
H <sub>2</sub> 수율 중량%	0.02	0.44	0.36	0.29	0.24	0.20
C1+C2 중량%	2.05	2.51	2.39	2.40	2.26	2.22
총 C3 중량%	6.30	5.97	5.97	6.03	5.84	5.78
총 C4 중량%	11.79	10.59	10.82	10.90	10.86	10.73
가솔린 중량%	53.68	50.52	51.19	51.33	52.12	52.62
LCQ 중량%	17.35	16.84	16.90	16.87	16.94	17.06
바닥부 생성물 중량%	4.65	5.16	5.10	5.13	5.06	4.94
코크스 중량%	4.07	7.81	7.10	6.86	6.50	6.26
H <sub>2</sub> S 수율	0.10	0.15	0.18	0.20	0.19	0.18
<b>가솔린 황 함량(ppm)</b>						
머캅탄	39	9	3	2	11	14
티오펜	21	12	11	11	11	14
메틸티오펜	43	26	25	23	24	24
테트라하이드로티오펜	8	0	0	0	0	0
C2-티오펜	56	29	33	35	32	25
티오페놀	8	0	0	0	0	0
C3-티오펜	26	15	12	12	10	27
메틸티오페놀	20	0	0	0	0	0
C4-티오펜	31	3	4	0	0	0
벤조티오펜	64	47	50	47	44	46
경질 컷 황	127	67	69	69	67	64
중질 컷 황	57	18	16	12	10	27
컷 가솔린 황(428°F)	184	85	86	81	76	91
총 황(430°F)	248	132	135	128	121	137
<b>% 황 감소</b>						
경질 컷 황		47%	45%	46%	48%	50%
중질 컷 황		69%	71%	79%	83%	53%
컷 가솔린 황(428°F)		54%	53%	56%	58%	51%
총 황(430°F)		47%	45%	48%	51%	45%

[0132]

[0133]

컷 가솔린 황 감소는 1일째에 약 54%에서 출발하고 5일째에 약 51%에서 종결된 것으로 보인다. 5일 동안 작동시킨 후 약 94%의 컷 가솔린 황 감소 활성이 유지되었다. 실시예 3과 비교하면, 5일간 작동시킨 후 단지 약 56%의 컷 가솔린 황 감소가 유지되었다. 이 결과는 황 감소 활성이 약 40%만큼 상대적으로 개선되었음을 나타

내었다.

[0134] 연구하는 동안, 작은 촉매 샘플도 매일 채취하였다. 각 촉매 샘플에 대해 루이스산 성분 2A 및 제올라이트-함유 촉매 성분 5A를 침전/부유 분리에 의해 분리하였다. 촉매 배합물 및 분리된 루이스산 성분 및 제올라이트 성분의 화학적 특성이 아래 표 13에 기재되어 있다. 5일째에 약 0.01%의 Na<sub>2</sub>O 및 약 0.4%의 SiO<sub>2</sub>가 분해 촉매로부터 루이스산 성분으로 이동한 것으로 보인다. 상기 실시예 3과 비교하면, 5일째에 루이스산 첨가제로 약 0.07%의 Na<sub>2</sub>O 및 약 1.4%의 실리카 이동이 있었다. 이들 결과는 다시 한 번 촉매 5A로부터의 더 적은 Na<sub>2</sub>O 및 SiO<sub>2</sub> 이동이 루이스산 함유 첨가제의 황 감소 활성을 보존하는데 도움을 줄을 나타낸다.

표 13

	1일	2일	3일	4일	5일
<b>분리된 루이스산 성분</b>					
	침전물	침전물	침전물	침전물	침전물
	74.5%	73.7%	74.5%	75.0%	75.2%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	85.4	86.3	80.9	85.4	79.7
SiO <sub>2</sub> 중량%	0.8	0.6	0.7	1.0	1.2
Na <sub>2</sub> O 중량%	0.04	0.04	0.04	0.06	0.05
ZnO 중량%	9.57	9.86	8.60	9.60	8.75
표면적 m <sup>2</sup> /g	77	75	74	77	76
ZSA m <sup>2</sup> /g	4	2	2	7	1
MSA m <sup>2</sup> /g	73	73	72	70	75
<b>분리된 촉매 성분</b>					
	부유물	부유물	부유물	부유물	부유물
	24.5%	26.3%	25.5%	25.0%	24.8%
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	37.8	37.9	38.3	38.1	39.7
SiO <sub>2</sub> 중량%	50.7	50.0	48.6	49.3	47.1
Re <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 중량%	13.63	12.43	13.20	13.72	13.24
Na <sub>2</sub> O 중량%	0.22	0.20	0.16	0.17	0.14
SO <sub>4</sub> 중량%	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02
V ppm	650	930	900	860	1030
ZnO 중량%	0.28	0.28	0.32	0.26	0.44
표면적 m <sup>2</sup> /g	365	344	371	364	349
ZSA m <sup>2</sup> /g	316	296	324	320	299
MSA m <sup>2</sup> /g	49	48	47	44	50

[0135]

표 14

	전형적인 범위	공급물 A	공급물 B	공급물 C
60°F에서의 API 비중	15-35	26.6	23.7	25.5
아닐린점, °F		182	176	196
황 중량%	0.01-4	1.047	0.509	0.369
총 질소 중량%	0.02-0.3	0.060	0.093	0.12
연기성 질소 중량%	0.008-0.1	0.0308	0.0336	0.05
코라드슨 탄소 중량%	0-6	0.23	0.41	0.68
K 인자	11-12.5	11.59	11.59	11.94
60°F에서의 비중		0.8949	0.912	0.9012
굴절률		1.5003	1.5072	1.5026
평균 분자량			342	406
방향족 고리 탄소, Ca, 중량%			20.9	18.9
파라핀 탄소, Cp, 중량%			54.8	63.6
나프텐, Cn, 중량%			24.3	17.4
중류, 초기 비점, °F				
IBP		358	331	307
5		464	507	513
10	290-600	511	566	607
20		579	627	691
30		626	673	740
40		673	711	782
50	600-900	716	747	818
60		765	785	859
70		804	821	904
80		865	874	959
90	800-1200	937	948	1034
95		1006	1022	1103

[0136]

**도면의 간단한 설명**

[0011]

도 1은 가솔린 황 감소용 루이스산-함유 첨가제의 루이스산 부위에 대한 나트륨의 효과를 도시한다.

[0012]

도 2는 본 발명(실시에 1의 샘플 1A) 대 기본 평형상태 촉매(샘플 1D) 및 0.16%(샘플 1B) 및 0.32%(샘플 1C)의 Na<sub>2</sub>O 수준을 갖는 루이스산 성분을 함유하는 촉매 조성물의 탄화수소 전환율 및 컷(cut) 가솔린 황 감소 성능을 비교한 도면이다.

[0013]

도 3은 가솔린 황 감소용 루이스산-함유 첨가제의 루이스산 부위에 대한 실리카의 효과를 도시한다.

[0014]

도 4는 본 발명(실시에 2의 샘플 2A) 대 2중량% 이상의 실리카 함량을 갖는 촉매 조성물의 탄화수소 전환율 및 컷 가솔린 황 감소 성능을 비교한 도면이다.

[0015]

도 5는 제올라이트-함유 촉매로부터 유래되는 나트륨의 양이 비교적 높은 촉매 조성물의 탄화수소 전환율 및 컷 가솔린 황 감소를 도시한다. 이 도면에 도시된 촉매는 미국 특허 제 6,635,168 호에 기재된 촉매를 예시한다.

[0016]

도 6은 제올라이트 촉매 입자로부터 유래되는 나트륨 및 실리카가 촉매 입자로부터 분리된 입자상의 루이스산 부위에 영향을 끼칠 수 있음을 보여준다.

[0017]

도 7은 본 발명(실시에 4의 샘플 4B 및 4C) 대 0.15중량%의 Na<sub>2</sub>O가 루이스산 성분으로 이동된 촉매 조성물(샘플 4A)의 탄화수소 전환율 및 컷 가솔린 황 감소 성능을 비교한 도면이다.

[0018]

도 8은 본 발명의 탄화수소 전환율 및 컷 가솔린 황 감소 성능을 도시한다.

[0019]

**발명의 개요**

[0020]

본 발명은 제올라이트 및 루이스산-함유 성분을 포함하며 Na<sub>2</sub>O로 측정되는 나트륨을 비교적 소량으로 포함하는 개선된 분해 촉매 조성물이다. 본 발명은 나트륨이 루이스산-계 가솔린 황 감소 첨가제에 의해 이루어지는 황 감소를 촉진시키는데 기여하는 것으로 생각되는 루이스산 부위에 영향을 끼친다는 발견에 그 근거를 둔다. 본 발명의 촉매중 Na<sub>2</sub>O 함량은 통상 0.20% 이하이다. 촉매 조성물의 Na<sub>2</sub>O 수준이 그보다 비교적 더 높으면, 조성물 중 루이스산 부위의 수가 상당히 감소되며, 따라서 가솔린 황을 감소시키는 조성물의 능력이 감소되는 것으로 밝혀졌다. 아래 본원에 상세히 기재되는 바와 같이, 본 발명의 조성물은 바람직하게는 0.1중량% 이하의 Na<sub>2</sub>O를

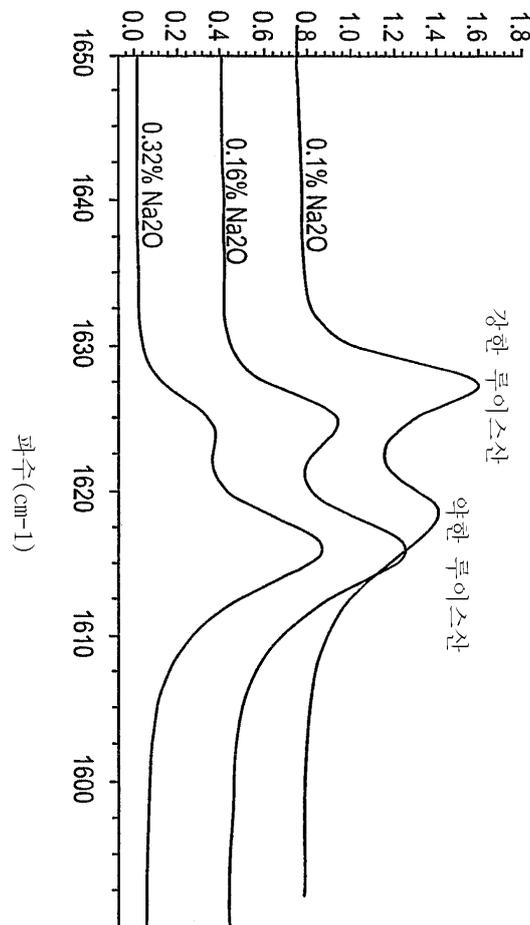
포함하는 루이스산-함유 성분과 함께 약 0.5중량% 이하의 나트륨 함량을 갖는 제올라이트로부터 바람직하게 제조된다. 전체로서의 촉매 조성물은 바람직하게는 0.15% 이하, 더욱 바람직하게는 0.1% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 함유한다. 따라서, 본 발명은 FCC 장치로부터의 가솔린중 황의 양을 감소시키는 방법을 제공하며, 따라서 본 발명은 FCCU에서 본 발명의 FCC 촉매 조성물과 황-함유 탄화수소 공급원료를 접촉시키는 개선된 FCC 공정을 추가로 포함하며, 이로부터의 탄화수소 생성물은 본 발명의 루이스산 성분을 함유하지 않는 촉매 조성물을 사용할 때 생성되는 것보다 15% 이상 더 적은 황 함량을 갖는다.

[0021]

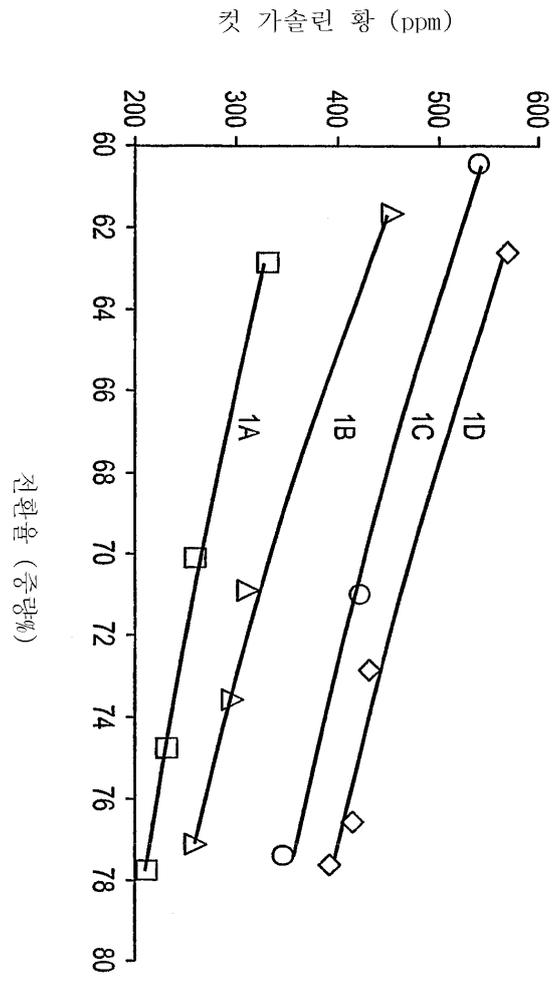
나트륨이 루이스산계 황 감소 조성물에 대해 갖는 효과를 발견한 결과, 본 발명이 루이스산 성분을 함유하는 FCC에 적합한 촉매 조성물을 제조하는 신규 방법을 제공하는 것으로 또한 생각된다. 간단히, 촉매를 제조하는 방법은 (a) 약 0.5중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 제올라이트를 선택하고, (b) 약 0.1% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 루이스산-함유 성분을 선택하고, (c) 약 0.2중량% 이하의  $\text{Na}_2\text{O}$ 를 포함하는 촉매 조성물을 생성시키기에 충분한 비율로 상기 제올라이트 및 루이스산-함유 성분을 혼합함을 포함한다.

도면

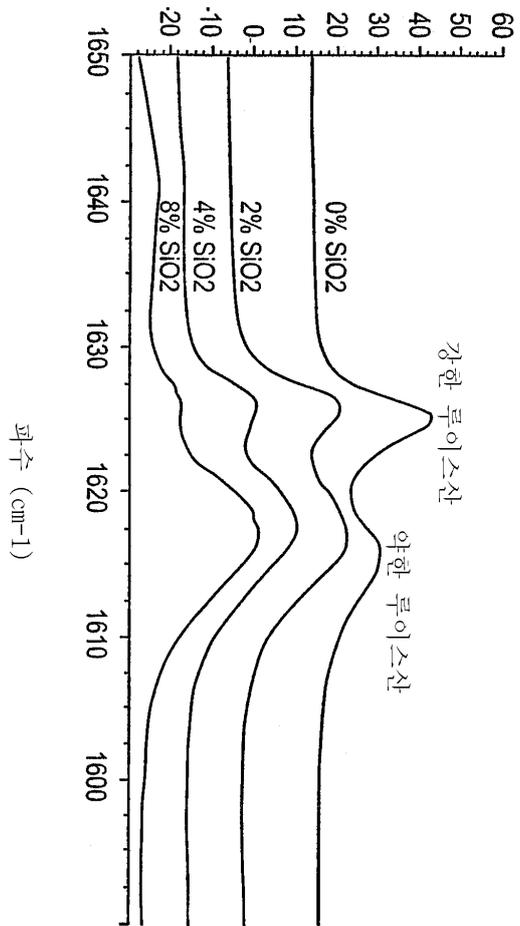
도면1



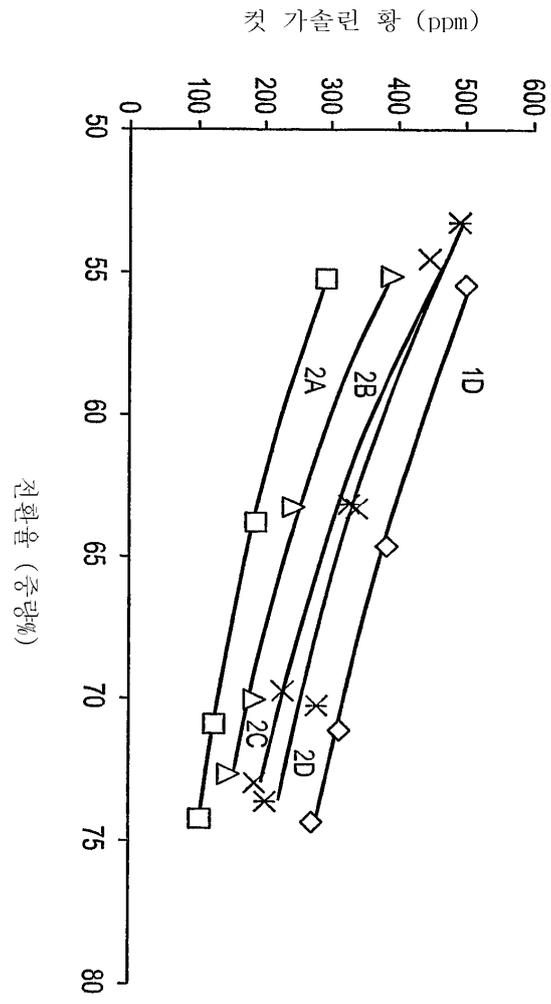
도면2



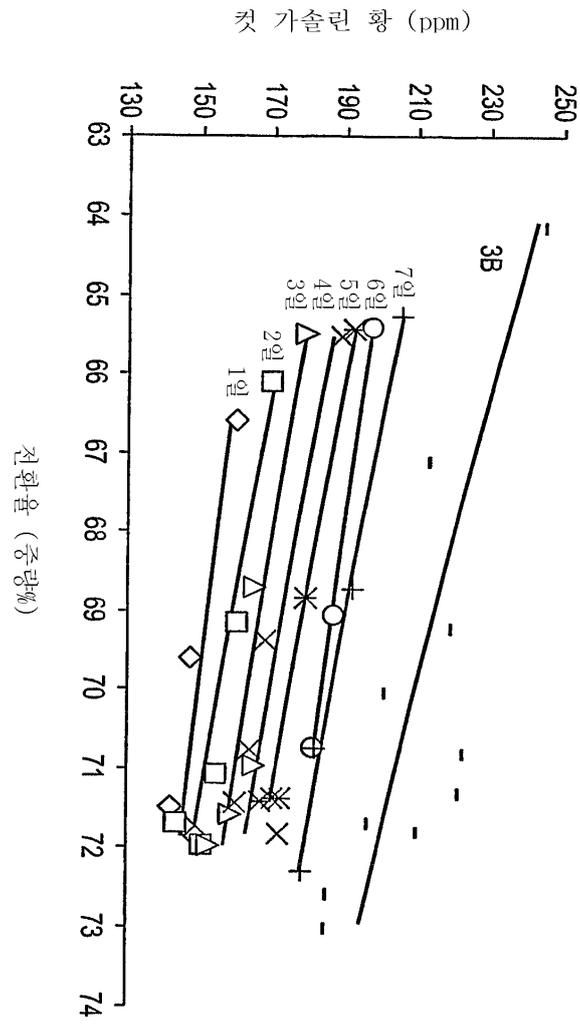
도면3

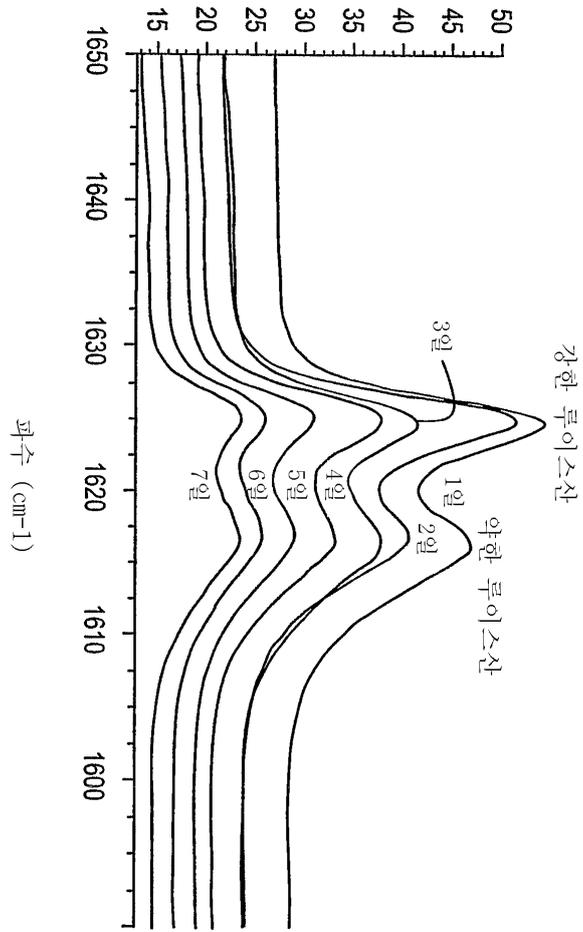


도면4



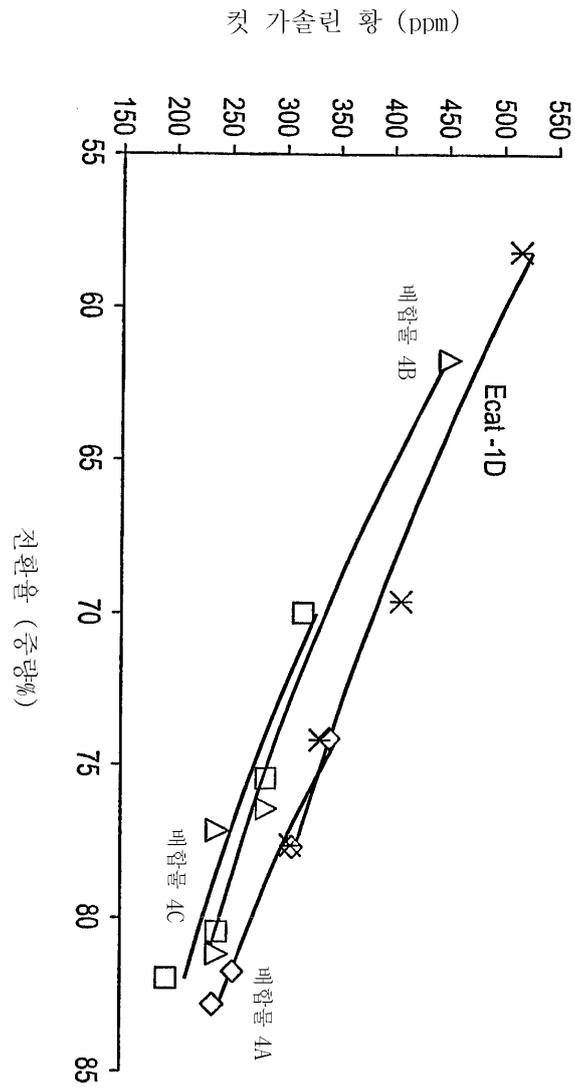
도면5





도면6

도면7



도면8

