(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6]
C10G 47/20
B01J 29/06

(45) 공고일자 2002년08월01일
(11) 등록번호 10-0325754
(24) 등록일자 2002년02월08일

(21) 출원번호	10-1995-0705427	(65) 공개번호	특1996-0702860
(22) 출원일자	1995년12월01일	(43) 공개일자	1996년05월23일
번역문제출일자	1995년12월01일		
(86) 국제출원번호	PCT/US1994/05331	(87) 국제공개번호	WO 1994/29408
(86) 국제출원일자	1994년05월16일	(87) 국제공개일자	1994년12월22일
(81) 지정국	국내특허 : 아일랜드 오스트레일리아 캐나다 일본 대한민국 EP 유럽특허 : 그리스 모나코 포르투칼		

(30) 우선권주장 070822 1993년06월03일 미국(US)

(73) 특허권자 엑손모빌 오일 코포레이션
미국 텍사스주 75039-2298 어빙 라스 콜리나스 불바드 5959
(72) 발명자 캐슬린마리케빌
미합중국텍사스77706뷰몬트웨스트게이트드라이브7020
혜경조팀켄
미합중국뉴저지08096우드베리노스기라드스트리트44
로버트애덤웨어
미합중국펜실바니아19118윈드무어스텐턴애비뉴8055
(74) 대리인 최규팔, 김석중

심사관 : 민만호

(54) 알루미나결합된제올라이트촉매의제조방법

요약

본 발명은 촉매의 제조에 사용되는 제올라이트의 공급원으로서 사용되는 실란올 함량이 낮은 알루미나 결합된 제올라이트 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다. 이 촉매에 사용된 특정 제올라이트는 제올라이트 Y 이다. 이 촉매를 적어도 하나의 수소화 성분과 배합하여 가스 오일과 같은 탄화수소를 하이드로크래킹하는데 사용할 수 있다. 특히, NiW/USY/알루미나 촉매를 하이드로크래킹 반응에 사용하여 고비점 탄화수소로 부터 증류 비점 범위의 탄화수소를 제조할 수 있다.

명세서

본 발명은 가스 오일과 같은 탄화수소를 하이드로크래킹 (hydrocracking)하는데 유용한 알루미나-결합된 제올라이트 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

하이드로크래킹은 정제 산업에서 널리 사용되는 다양한 용도의 석유 정제 공정이다. 하이드로크래킹은 다양한 범위의 다루기 힘든 공급원료를 각종 바람직한 생성물로 전환시킬 수 있는 방법이다. 이 공정에 의해 처리될 수 있는 공급원료는 중질 나프타, 케로센, 다루기 힘든 촉매적으로 분해된 사이클 원료 및 고비점 버진(virgin) 및 코우커 가스 오일을 포함한다. 매주 격심한 조건에서, 하이드로크래킹은 이들 물질들을 가솔린과 저 비점 파라핀으로 전환시킬 수 있고; 보다 덜 격심한 조건은 고 비점의 공급원료를 디젤 연료 및 항공용 케로센과 같은 보다 가벼운 증류물로 전환시킬 수 있게 한다.

하이드로크래킹은 통상적으로 350 ℃ 내지 450 ℃ (650° F 내지 850° F)의 적당한 온도에서 진행될 수 있는데, 이는 하이드로크래킹 공정의 열역학이 보다 높은 온도에서 바람직하지 못하게 되기 때문이다. 또한 높은 수소압, 통상 적어도 5600 kPa (800 psig) 이 촉매 노화를 방지하고, 재생할 필요 없이 1 내지 2 년의 기간 동안 촉매의 고정층으로 공정이 진행될 수 있는 충분한 활성을 유지하기 위하여 필요하다.

하이드로크래킹에 사용되는 촉매는 통상 백금과 같은 귀금속이 사용될 수 있기는 하지만, 알루미나 또는 실리카-알루미나와 같은 산성 지지체 상의 니켈, 코발트, 텅스텐 또는 몰리브덴과 같은 전이 금속을 포함한다. 텅스텐과 니켈과 같은 금속의 배합물은 현재 널리 사용되는 예비황화(presulfiding) 기술을 가질 때 다양한 공급원료에 대해 매우 효율적인 것으로 밝혀졌다.

산성 성분으로서 제올라이트 Y 의 수소 형태를 사용한 하이드로크래킹 공정들은, 예를 들어, 미합중국 특허 제 3,269,934 호와 제 3,524,809 호, 및 문헌 ['Preparation of Catalysts III', ed. by G. Poncelet, P. Grangc, and P. A. Jacobs, Elsevier Science Publishers, 587 (1993)] 에 기재되어 있다.

높은 실리카/알루미나 비율의 제올라이트는 석유 정제 및 석유화학 응용에 사용된 많은 탄화수소 개량(upgrading) 공정에 바람직한 촉매임이 입증되었다. 이들 공정들은 최대 증류물 제조를 위한 하이드로크래킹(MPHC) 을 포함한다.

그러나, 고 실리카 제올라이트는 전형적으로 알루미나와 결합될 때 산 활성의 증가를 나타내는 것으로 밝혀졌다. 알루미나 결합제에 의한 제올라이트의 활성화는 씨.디. 창(C.D. Chang) 에 의한 문헌 [S.D.Hellring, J.N. Miale, K.D.Schmitt], 피.더블유 브리간디(P.W. Brigandi) 및 이.엘. 유(E.L. Wu) 에 의한 문헌 [J. Chem. Soc., Faraday Trans., I. 81, 2215 (1985)] 에 기재된 바와 같이 실리카/알루미나 비율을 감소시키고 제올라이트 산도를 증가시키는 제올라이트 골격으로의 알루미나 혼입에 기여한다.

많은 경우에 이러한 활성화는 촉매 효능에 치명적인 충격을 입힌다.

예를 들면, 미합중국 특허 제 4,820,402호에 기재된 기공이 큰 제올라이트로 구성된 VGO 하이드로크래킹 촉매의 성능은 고가의 중간 증류를 생성물에 대한 선택성과 제올라이트의 실리카/알루미나 증가 비율 사이에 독특한 관계가 있음을 입증한다. 또한, 제올라이트에서 알루미나 결합제 활성화의 발생 및 그 발생 정도는 예측하기가 어렵다.

미합중국 특허 제 4,582,815호에 개시된 바와 같이 실리카와 제올라이트의 결합은 현재 이들 결합제의 활성화를 제거하는 바람직한 방법중의 하나이다. 그러나, 일부 경우에 실리카 결합은 금속 성분이 결합제상에 분산되는 이-기능 하이드로크래킹 촉매와 함께 사용될 수 없다. 그러므로, 알루미나 결합제에서 안정한 저 산도 제올라이트를 제조하기 위한 방법을 개발하는 것이 바람직할 것이다.

본 발명은 알루미나 결합제 활성화에 대한 저항성이 향상된 고 실리카 제올라이트 촉매의 제조방법을 제공하기 위한 것이다.

따라서, 본 발명은 하기 단계를 포함하는, 알루미나 결합된 제올라이트 촉매의 제조방법에 관한 것이다 :

(a) 총 규소 원자에 대한 실란을 그룹 중의 규소 원자로 환산하여 나타낸 것으로 10 % 미만의 실란올 함량을 갖는 제올라이트를 출발물질로 하여;

(b) 알루미나, 상기 단계 (a) 의 제올라이트 및 물을 함께 연마하여 알루미나와 상기 제올라이트의 완전 혼합물을 포함하는 압출가능한 매스를 형성하고:

(c) 상기 단계 (b)의 압출가능한 매스를 압출하여 그린 강도(green strength)의 압출물을 형성한 후;

(d) 상기 단계 (c)의 그린 강도의 압출물을 하소시켜 압출물의 분쇄 강도를 증가시킨다.

본 발명은 또한 탄화수소 공급원료를 하이드로크래킹하는 방법을 제공하며, 이 방법은 상기 공급원료와 수소를 수소화 성분을 포함하는 하이드로크래킹 촉매 및 상술한 공정에 따라 제조한 압출물과 접촉시키는 단계를 포함한다.

본 발명은 알루미나 결합 과정 동안에 알루미늄이 골격에 혼입됨으로써 발생하게 될 산 활성의 증가 방향으로 저 산도, 고 SiO_2/Al_2O_3 비율의 제올라이트가 안정화 될 수 있도록 제올라이트 촉매를 제조하는 방법을 제공하는 것이다. 촉매는 알루미나 결합제와의 접촉 이전에 실란올 그룹과 같은 결정 결손 부위를 감소시키기 위하여 제올라이트를 열적 및/또는 열수 처리하여 제조할 수 있다.

상기 방법은 알루미나 결합제와의 접촉 이전에 제올라이트 실란을 그룹과 같은 제올라이트 내의 구조적 결손 부위의 감소를 위하여 온화한 스티밍과 같은 제올라이트 처리를 포함할 수 있다.

선행 연구자들은 알.엠. 데소(R.M.Dessau), 케이.디. 쉬미트(K.D.Schmitt), 케이.티. 커(G.T.Kerr), 쥐. 엘. 울레리(G.L.Woolery) 및 엘.비. 알레매니(L.B. Alema-ny) 에 의한 문헌[J. Catal., 104, 484 (1987)] 에 기재된 바와 같이 FT-IR 및 ^{29}Si MAS NMR 을 사용하여 ZSM-5 과 같은 고 실리카 제올라이트에서 실란올과 같은 결손 부위를 확인하였다. 열수 처리는 ZSM-5 에서 실란올 함량을 감소시키고, 이는 실란올 어닐링 메카니즘을 통해 발생하는 것으로 설명된다. 그러나, 제올라이트 실란올 함량과 결합체 활성화 사이의 관계, 및 알루미나 결합제와 접촉하기 이전에 제올라이트 실란을 함량을 제어할 필요성은 아직까지 알려지지 않았다.

본 발명의 방법은 우선 연마 과정에서 알루미나, 제올라이트 및 물을 배합하는 것을 포함한다. 최종적으로 제조된 압출물에 대해 요구되는 분쇄 강도를 제공하기에 충분한 알루미나의 함량은 일반적으로 100 % 고체를 기본으로 하여 5-95 중량 %, 바람직하게는 20-80 중량 % 가 될 것이다. 제올라이트의 함량은 최종적으로 제조된 촉매에 대해 요구되는 촉매 활성에 의존할 것이며, 100 % 고체를 기본으로 하여, 일반적으로 5-95 중량 %, 바람직하게는 20-80 중량 % 가 될 것이다. 혼합물에서 고체에 적절한 압출도를 제공하도록 충분한 양의 물을 첨가해야 한다. 예를 들면, 물의 양은 고체의 40 내지 50 중량%일 것이다. 이들 압출 가능한 혼합물은 페이스트 형태일 수 있다.

상기 압출 가능한 혼합물을 형성하는에 사용되는 알루미나는 슈도보에마이트 (pseudoboehmite) 와 같은 수화된 알루미나 형태일 수 있다.

알루미나 및 물과 함께 압출 가능한 매스를 형성하는데 사용된 제올라이트는 저 실란올 함량을 가진다. 이러한 실란올 함량은 총 규소 원자에 대한 실란올 그룹 중의 규소 원자로 환산하여 나타낸 것으로, 10 % 미만, 바람직하게는 5 % 미만이 될 것이다. 이러한 실란올 함량의 퍼센트는 ^{29}Si MAS NMR 에 의해 측정될 수 있다. 규소-29 NMR은 실란올 함량을 측정하는데 유용한 도구이다. 고-실리카 제올라이트의 ^{29}Si MAS NMR 스펙트럼은 골격 Si, 실란올(SiOH), 및 실란디올($Si(OH)_2$)에 상응하는 3 개의 Si 종류를 보여준다. 이들 피크의 영역을 적분함으로써 실란올 함량을 측정할 수 있다. 이 방법은 이. 리프마(E. Lippmaa. 엠. 매기(M. Maegi), 에이. 사모슨(A. Samoson), 엠. 타르마맥(M. Tarmamak), 및 쥐, 엔겔하트(G. Engel-hardt) 에 의한 문헌[J. Am, Chem. Soc, 103, 4992, (1981)] 에 기재되어 있다. FT-IR 및 양성자 NMR 을 포함하여 실란올 함량을 반-정략적으로 측정할 수 있는 다른 기술을 또한 사용할 수 있다.

제올라이트의 실란을 함량을 언급할 때마다, 이러한 실란을 함량은 무정형 실리카 불순물 및/또는 내포물, 예를 들어, 제올라이트를 제조하기 위해 사용된 반응 혼합물로 부터 이동된 것들과 같이, 제올라

이트 골격의 일부이며, 비-골격 실란올은 배제하는 실란올에만 오로지 기여한다.

본 명세서에서 개시된 방법들에 의해 촉매를 형성하는데 사용할 수 있는 제올라이트는 중간-기공 크기 및 대형-기공 크기의 제올라이트를 포함한다.

제올라이트가 그의 내부 구조에 대해 다양한 크기를 갖는 분자의 접근을 조절하는 정도를 측정하는 용이한 수단은 제올라이트의 제한 지수 (Consmaint Index)이다. 그의 내부 구조로 부터의 출입이 매우 엄격히 제한되는 제올라이트는 높은 제한 지수 값을 가지며, 이러한 종류의 제올라이트는 통상 작은 크기의 기공, 즉 5 Å 미만의 기공을 갖는다. 한편, 내부 제올라이트 구조에 대한 출입이 비교적 자유로운 제올라이트는 낮은 제한 지수 값을 가지며, 통상 크기가 큰 기공, 즉 8 Å 을 초과하는 크기의 기공을 갖는다. 제한 지수를 측정하는 방법은 이 방법을 상세하게 설명하기 위해 본 명세서에 참고용으로 기재한 미합중국 특허 제 4,016,218 호에 충분히 기재되어 있다.

본 명세서에서 촉매 제조에 사용할 수 있는 제올라이트는 중간- 또는 큰-기공 크기의 제올라이트일 수 있다. 이러한 제올라이트는 12 또는 그 보다 작은 제한 지수 값을 가진다. 제한 지수 값이 2 내지 12 인 제올라이트는 통상 중간-기공 크기의 제올라이트라고 할 수 있다. 제한 지수의 값이 1 미만인 제올라이트는 큰 기공 크기의 제올라이트라고 할 수 있다. 제한 지수의 값이 1 내지 2인 제올라이트는 중간-또는 큰-기공 크기의 제올라이트라고 할 수 있다.

중간-기공 크기의 제올라이트류의 멤버는 자유로이 노말 헥산을 흡수하기 위하여 통상 악 5 내지 약 8 Å 의 유효한 기공 크기를 가진다. 또한, 구조는 보다 큰 분자들에 대해 제한적인 출입을 제공한다. 이와 같이 제한된 출입이 존재하는지 여부를 알려진 결정 구조로 부터 판단할 수도 있다. 예를 들어, 만일 결정 체내에 유일한 기공 윈도우(window) 가 규소와 알루미늄 원자의 8-원 환에 의해 형성된다면, 노말 헥산보다 더 큰 단면적을 가진 분자들에 의한 출입성은 배제되고, 제올라이트는 중간-기공 크기 유형을 가지지 않는다. 일부 경우에 환 또는 기공 저해물의 과다한 주름잡힌 환이 이들 제올라이트를 비효과적으로 한다 할 지라도 10-원 환의 윈도우가 바람직하다.

이론상 12-원 환이 중간-기공 크기를 구성하는 충분한 구속을 제공하려 하지 않는다 할 지라도, TMA 오프레타이트(offretite)의 주름잡힌 12-환 구조가 일부 제한된 출입성을 보임을 주목해야 한다. 중간-기공 크기라고 할 수 있는 다른 12-환 구조가 존재할 수 있고, 따라서 이론적인 구조상의 고려로 부터 특수한 제올라이트만을 분류시키는 것이 본 의도는 아니다.

일부 유형의 물질을 위한 제한 지수 (CI) 값은 다음과 같다 :

	CI(시험 온도에서)	
ZSM-4	0.5	(316 ℃)
ZSM-5	6 내지 8.3	(371 내지 316 ℃)
ZSM-11	5 내지 8.7	(371 내지 316 ℃)
ZSM-12	2.3	(316 ℃)
ZSM-20	0.5	(371 ℃)
ZSM-22	7.3	(427 ℃)
ZSM-23	9.1	(427 ℃)
ZSM-34	50	(371 ℃)
ZSM-35	4.5	(454 ℃)
ZSM-38	2	(510 ℃)
ZSM-48	3.5	(538 ℃)
ZSM-50	2.1	(427 ℃)
TMA 오프레타이트	3.7	(316 ℃)
TEA 모르데나이트	0.4	(316 ℃)
모르데나이트	0.5	(316 ℃)
클리노프틸로라이트	3.4	(510 ℃)
모르데나이트	0.5	(316 ℃)
REY	0.4	(316 ℃)
무정형 실리카-알루미나	0.6	(538 ℃)
탈알루미늄화 Y(Deal Y)	0.5	(510 ℃)
에리오나이트	38	(316 ℃)
제올라이트 베타	0.6 내지 2.0	(316 내지 399 ℃)

제한 지수 1 내지 12 인 제올라이트의 예로는 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 및 ZSM-48 이 포함된다.

ZSM-5 는 미합중국 특허 제 3,702,886 호 및 Re. 29,948 에 기재되어 있다.

ZSM-11 은 미합중국 특허 제 3,709,979 호에 기재되어 있다.

ZSM-12 는 미합중국 특허 제 3,832,449 호에 기재되어 있다.

ZSM-22 는 미합중국 특허 제 4,556,477 호에 기재되어 있다.

ZSM-23 은 미합중국 특허 제 4,076,842 호에 기재되어 있다.

ZSM-35 는 미합중국 특허 제 4,016,245 호에 기재되어 있다.

ZSM-38 은 미합중국 특허 제 4,406,859 호에 기재되어 있다.

ZSM-48 은 미합중국 특허 제 4,234,231 호에 기재되어 있다.

제한 지수 1 미만의 기공 크기가 큰 제올라이트의 예로 제올라이트 베타, 제올라이트 Y, 초안정 Y(USY), 탈알루미늄화 Y(Deal Y), 모르데나이트, ZSM-3, ZSM-4, ZSM-10, ZSM-18 및 ZSM-20 이 포함된다.

제올라이트 베타는 미합중국 특허 제 3,308,069 호 및 Re. 제 28,341 호에 기재되어 있다.

ZSM-4 는 미합중국 특허 제 3,923,639 호에 기재되어 있다.

ZSM-10 은 미합중국 특허 제 3,692,470 호에 기재되어 있다.

ZSM-20 은 미합중국 특허 제 3,972,983 호에 기재되어 있다.

저 나트륨 초안정 Y분자체(USY) 는 미합중국 특허 제 3,293,192 호 및 제 3,449,070 호에 기재되어 있다.

탈알루미늄화 Y 제올라이트(Deal Y) 는 미합중국 특허 제 3,442,795 호에 기재된 방법으로 제조할 수 있다.

제올라이트 UHP-Y는 미합중국 특허 제 4,401,556 호에 기재되어 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 또 다른 제올라이트 촉매는 미합중국 특허 제 4,954,325 호 및 제 5,107,054 호에 기재되어 있는 MCM-22 이다.

본 발명에 사용하기에 특히 바람직한 제올라이트 촉매는 제올라이트 Y 이다.

제올라이트 Y 는 통상 약 5:1 이하의 실리카:알루미나 비율을 갖는 형태로 합성된다. 이러한 합성된 그대로의 형태의 제올라이트 Y 는 각종 처리를 하여 그로 부터 구조 알루미늄을 제거할 수 있다. 많은 이러한 기술은 이에 적합한 화학 제제에 의해 제올라이트의 구조 골격으로 부터 알루미늄이 제거되는 것에 의존한다. 알루미늄 결손 파우자사이트(faujasites) 의 제조에 대해 상당한 노력을 들여 왔으며, 문헌 [Advances in Chemistry Series No. 121, Molecular Sieves, G.T. Kerr, American Chemical Society(1973)] 에 조사되었다. 탈알루미늄화 제올라이트를 제조하는 구체적인 방법이 하기에 기술되어 있으며, 여기에는 이들 방법이 상세히 기재되어 있다 :

문헌 [Catalysis by Zeolites, International Symposium on Zeolites, Lyon, Elsevier Scientific Publishing Co., (1980)](사염화규소에 의한 제올라이트 Y 의 탈알루미늄화); 미합중국 특허 제 3,442,795 호 및 영국 특허 제 1,058,188 호(킬레이트화에 의한 알루미늄의 가수분해 및 제거); 영국 특허 제 1,061,847 호(알루미늄의 산 추출); 미합중국 특허 제 3,493,519 호(스티밍 및 킬레이트화에 의한 알루미늄 제거); 미합중국 특허 제 3,591,488 호(스티밍에 의한 알루미늄 제거); 미합중국 특허 제 4,273,753 호(할로겐화 규소 및 옥시할라이드에 탈알루미늄화); 미합중국 특허 제 3,691,099호(산에 의한 알루미늄 추출); 미합중국 특허 제 4,093,560호(염의 처리에 의한 탈알루미늄화); 미합중국 특허 제 3,937,791 호 (Cr(III) 용액에 의한 알루미늄 제거); 미합중국 특허 제 3,506,400 호(스티밍 후 킬레이트화); 미합중국 특허 제 3,640,681 호(아세틸아세토네이트에 의한 알루미늄 추출후 탈하이드록실화); 미합중국 특허 제 3,836,561 호(산에 의한 알루미늄의 제거); DE-OS 제 2,510,740 호(고온에서 염소 또는 염소 함유 가스로 제올라이트 처리); NL 제 7,604,264 호(산 추출); JA 제 53,101,003 호(EDTA 또는 다른 물질로 처리하여 알루미늄 제거); 및 J. Catal, 54, 295(1978)(열수 처리후 산 추출).

고 규산질 형태의 제올라이트 Y 는 구조 알루미늄의 스티밍 또는 산 추출에 의해 제조할 수 있으나, 노말한 합성된 그대로의 형태의 제올라이트 Y 는 상에 불안정하기 때문에 이는 우선 산에 안정한 형태로 전환시켜야 한다. 이의 수행 방법은 공지되어 있으며, 산-내성 제올라이트 Y 의 가장 일반적인 형태중의 하나는 '초안정 Y' (USY) 로 알려져 있고; 미합중국 특허 제 3,293,192 호 및 3,402,996 호와 씨.브이. 맥다니엘(C.V. McDaniel) 및 피.케이. 마허(P.K. Maher)에 의한 문헌 [Society of Chemical Engineering (London) Monograph Molecular Sieves, 186(1968)] 에 기재되어 있다. 일반적으로, '초안정' 은 고온 및 스팀 처리에 의한 결정성의 붕괴에 대해 매우 내성이 있고, R_2O(여기에서 R 은 Na, K 또는 그밖의 다른 알칼리 금속 이온이다) 함량이 4 중량 % 미만, 바람직하게는 1 중량 % 미만이고, 단위 셀 크기가 24.5 Å 미만이며, 실리카 대 알루미나 몰 비율이 3.5 내지 7 또는 그 이상임을 특징으로 하는 Y-형 제올라이트에 적용된다. 초안정 형태의 Y-형 제올라이트는 일차로 알칼리 금속 이온 및 단위 셀 크기를 상당히 감소시킴으로써 수득된다. 초안정 형태의 제올라이트는 결정 구조중의 알칼리 금속 함량이 작고 단위 셀이 작은 것으로 확인된다.

초안정 형태의 Y-형 제올라이트는 Y-형 제올라이트를 질산 암모늄과 같은 암모늄 염의 수용액으로 Y-형 제올라이트의 알칼리 금속 함량이 4중량 % 미만으로 감소될 때까지 염기 교환시킨다. 그후, 염기 교환된 제올라이트를 540 내지 800 ℃ 의 온도에서 수시간 동안 하소시키고, 냉각시킨 후, 암모늄 염의 수용액으로 알칼리 금속 함량이 1 중량 % 미만으로 감소될 때까지 염기 교환시키고, 세척한 다음, 540 내지 800 ℃ 의 온도에서 또 다시 하소시켜 초안정 제올라이트 Y를 수득한다. 이온 교환 후 열 처리를 수행하면 최초 제올라이트 중의 알칼리 금속 함량이 상당히 감소되고, 단위 셀이 수축되며, 이로 부터 생성된 Y-형 제올라이트는 매우 안정화된 것으로 판단된다.

초안정 제올라이트 Y 를 산으로 추출하여 고 규산질 형태의 제올라이트를 제조할 수 있다.

산 추출에 의해 제올라이트의 실리카:알루미나 비율을 증가시키는 다른 방법이 미합중국 특허 4,218,307 호; 제 3,591,488 호 및 제 3,691,099 호에 기재되어 있다.

상기 언급한 USY형태의 제올라이트 Y 이외에, 회토류 금속 교환된 Y 형태 (REY) 를 포함한 제올라이트 Y 의 그밖의 다른 공지된 형태가 본 발명의 촉매에 사용될 수 있다.

본 발명의 촉매에 사용된 제올라이트 Y 는 예를 들어 24.5 Å 또는 그 미만, 전형적으로 24.15 내지 24.50 Å 의 단위 셀 크기(UCS) 를 가질 수 있다. 이와 같은 낮은 UCS, 예를 들어 24.15 내지 24.30 Å 를 갖는 제올라이트가 특히 유리할 수 있다.

실란올 함량이 낮은 제올라이트 Y 는 제조할 수 있거나 시판사로 부터 직접 구입할 수 있다. 제올라이트의 실란올 함량은 본 원에 이미 인용된 문헌에 기술된 합성, 열 처리 또는 열수 처리를 포함한 각종 처리에 의해 조정될 수 있다.

압출가능한 매스를 실린더형 압출물을 형성하기에 충분한 조건 하에서 압출 다이에 통과시키고, 차례로 펠렛으로 절단할 수 있다.

압출물 펠렛의 강도는 최종적으로 하소 공정에 의해 최적 수준으로 증가시킬 수 있다. 그러나, 하소되지 않은 압출물은 건조 및 가능하게면 이온 교환 및/또는 수소화 성분의 공급원의 함침을 포함한 통상의 취급에 견디기에 충분한 그린 강도를 갖는다. 압출물 펠렛의 건조는 100 내지 150 ℃ 의 온도에서 수행할 수 있다. 이러한 건조 공정에 의해 압출물에 물리적으로 포함되었거나 결합된 물이 제거된다. 또한, 화학적으로 결합된 물은 고온에서 하소시킴으로써 압출물로 부터 제거될 수 있다.

그린 강도의 압출물질의 분쇄 강도는 하소 단계에 의해 향상된다. 이러한 하소는 적절한 대기, 예를 들어 질소 또는 공기 중, 충분한 온도, 예를 들어 400 ℃ 를 초과하는 온도에서 충분한 시간, 예를 들어 적어도 1 시간 동안 진행될 수 있다. 이러한 하소에 의해 알루미나 결합제의 상 변화가 일어날 수 있다. 더욱 특히는, 이 하소 단계 동안에 알루미나 결합제를 감마-알루미나 형태로 전환시킬 수 있다.

압출물 촉매를 하소 단계 전 또는 후에 수소화 성분 또는 수소화 성분 공급원과 함께 배합시킬 수 있다. 수소화 성분은 귀금속(들), 비귀금속(들) 일 수 있는 수소화 금속일 수 있다. 적합한 귀금속으로는 백금, 팔라듐, 및 이리듐 및 로듐과 같은 그밖의 다른 백금족 멤버가 포함된다. 적합한 비귀금속으로는 주기율표의 VA, VIA 및 VIIIA 족 금속들이 포함된다. 본 명세서에 사용된 주기율표는 예를 들어 피셔 사이언티픽 컴퍼니 카타로그 번호 5-702-10 (Fisher Scientific Company, Catalog No. 5-702-10) 의 표에 나타내진 바와 같이, IUPAC 및 U.S National Bureau 에 의해 승인된 표이다. 바람직한 비귀금속은 몰리브데늄, 텅스텐, 코발트 및 니켈, 및 코발트-몰리브데늄, 니켈-몰리브데늄, 니켈-텅스텐 및 코발트-니켈-텅스텐과 같은 상기 금속의 배합물이다. 금속 성분을 사용전에 고온에서 황화수소와 같은 황-함유 기체에 노출시켜 예비 황화시킴으로써 산화물 형태를 금속의 상응하는 황화물 형태로 전환시킬 수 있다.

압출물 상에서의 교환 또는 함침과 같은 적합한 방법에 의해 금속을 촉매에 혼입시킬 수 있다. 금속은 $Pt(NH_3)_4^{2+}$ 와 같은 양이온, 음이온 또는 중성 착물 형태로 혼입될 수 있으며, 이러한 유형의 양이온 착물은 제올라이트 상에서의 금속의 교환을 위해 편리한 것으로 밝혀졌다. 몰리브데이트 또는 메타텅스테이트와 같은 음이온성 착물이 촉매에 금속을 함침시키는데 유용하다.

수소화 성분의 양은 물론 성분들의 성질에 따라 변한다 할 지라도 적합하게는 제올라이트 및 매트릭스의 중량과 수소화 금속의 중량을 기본으로 하여 0.01 내지 30 중량 %, 일반적으로 0.1 내지 20 중량 % 이며, 고활성 귀금속, 특히는 백금이 저활성 염기 금속 보다 그 필요량이 더 작다.

본 발명의 촉매는 250 ℃(480 ° F) 내지 500 ℃(930 ° F), 바람직하게는 300℃(570 ° F) 내지 450 ℃(840 ° F) 의 온도; 2 내지 21 MPa 의 수소압; 0.05 내지 10, 바람직하게는 0.2 내지 3 의 액체 시공간 속도; 90 내지 1780 Nm^3/m^3(500 내지 10,000 scfb), 바람직하게는 360내지 1070 Nm^3/m^3(2000 내지 6,000 scfb) 의 H_2 순환에서 일반적으로 수행되는 하이드로크래킹에 특히 유용하다.

전환은 공급원료를 촉매의 고정층, 유동층 또는 이동층과 접촉시킴으로써 수행할 수 있다. 간단한 구성은 공급물을 정지상을 통해 흐르도록 하는 트리클-층 (trickle-bed) 조작이다. 이러한 구성을 이용하여, 반응을 촉매 활성을 유지시키기 위하여 촉매가 노화됨에 따라 상승되는 적당한 온도에서 새로운 촉매로 개시하는 것이 바람직하다.

본 발명의 촉매는 원유, 환원된 원유, 진공탑 잔류물, 코우커 가스 오일, 사이클 오일, FCC 탑 바닥물, 진공 가스 오일, 탈아스팔트화된 잔류뭍 및 기타 중질 오일과 같은 여러 공급원료를 하이드로크래킹하는데 사용될 수 있다. 이들 공급원료는 본 발명의 하이드로크래킹 공정 전에, 임의로 수소 처리할 수 있다.

공급 원료, 특히는 비-수소 처리된 형태의 공급원료는 비점이 260 ℃(500 ° F) 를 초과하는 상당량을 함유하고, 일반적으로는 초기 비점이 290 ℃(약 550 ° F), 더욱 일반적으로는 약 340 ℃(650 ° F) 이다. 전형적인 비점 범위는 약 340℃ 내지 565 ℃(650 내지 1050 ° F) 일 것이다. 중질 가스 오일은 사이클 오일 및 그밖의 다른 비잔류성 물질과 같은 상기의 종류의 것이 종종 있다. 석탄, 셰일 또는 타르 샌드로 부터 유도된 오일이 또한 상기의 방식으로 처리될 수 있다. 비점이 260 ℃(500 ° F) 이하인 물질을 공동 가공하는 것이 가능하지만, 이들은 실제적으로 전환되지는 않을 것이다. 이러한 종류의 가벼운 말단을 함유하는 공급원료는 일반적으로 초기 비점이 150 ℃(약 300 ° F) 를 초과한다. 비점 범위가 약 290 ℃ 내지 340 ℃(약 550 내지 650 ° F) 인 공급원료 성분들을 비점이 230 ℃ 내지 290 ℃(450 내지 550 ° F) 인 생성물로 전환시킬 수 있지만, 공급원료의 무거운 말단이 우선적으로 더 휘발성인 성분들로 전환되기 때문에 공정 엄격성이 전체 범위의 성분을 전환시키기에 충분히 증가하지 않는한 가벼운 말단은 전환되지 않은 상태로 남아있을 것이다. 사용할 수 있는 특정 탄화수소 공급원료는 초기 비점이 적어도 약 343 ℃(650 ° F) 인 FCC 재순환 오일이다. 공급원료의 다른 예로는 파라핀 공급원료와 같은 비방향족 탄화수소를 비교적 다량 함유하는 공급원료, 예를 들어 적어도 20 중량 %, 예를 들어 적어도 50 중량 % 의 파라핀을 함유하는 공급원료가 포함된다. 본 발명에 사용될 수 있는 수소처리된 것을 포함한 공급원료는 비점이 적어도 204 ℃(400 ° F) 인 탄화수소를 적어도 70 중량 % 함유하는 공급원료를 포함한다.

하이드로크래킹 공정을 위한 탄화수소 공급원료는 가스 오일일 수 있다. 이 가스 오일은 초기 비점이 적어도 260 ℃(500 ° F) 이고, 여기에서 적어도 90 중량 % 의 탄화수소는 비점이 343 ℃(650 ° F) 를 초과할 것이다. 가스 오일 공급물을 포함한 이와 같은 하이드로크래킹 공정은 증류 분획의 순생산량을 포함할 수 있다. 예를 들어, 하이드로크래킹 반응 생성물은 증류물 비점 범위가 165 내지 343 ℃(330 내지 650 ° F) 인 탄화수소를 적어도 25 중량 % 함유할 것이다. 증류 분획은, 바람직하게는 분별 증류 공정에 의해 회수할 수 있다.

실시예 1

고 실리카 저 실란올 USY 촉매의 제조

촉매 A

Si-NMR 에 의해 확인된 것으로 실제적으로 실란올 그룹을 함유하지 않는 시판용 고 실리카 USY 제올라이트를 알루미나와 50/50 중량/중량 의 혼합물로 하여 연마하고, 압출하여 일정 형태의 매쓰를 제조한다. 압출 매쓰를 120 ℃(250 ° F) 에서 건조시키고, 540 ℃(1000 ° F) 에서 5 v/v/분으로 공기를 유입하면서 3 시간 동안 하소시킨다. 그후, 하소시킨 생성물을 1 기압 스팀중, 552 ℃(1025 ° F)에서 24 시간 동안 스티밍시킨다. 스팀 처리된 압출물에 암모늄 메타텅스테이트를 초기 습도가 될 때까지 함침시킨후, 하기 단계의 방법으로 처리한다 : 1) 120 ℃ (250 ° F) 에서 밤새 건조시키고, 2) 공기를 유입시키면서 540 ℃ (1000 ° F) 에서 2시간 동안 하소시킨다. 그후, 하소시킨 생성물에 질산 니켈 용액을 초기 습도가 될 때까지 함침시키고, 상기 단계 1) 및 2) 를 반복한다. 최종 촉매(촉매 A 로 표시) 의 성질을 표 1 에 나타내었다.

실시예 2 (비교 실시예)

고 실리카 고 실란올 USY 촉매의 제조

촉매 B

Si-NMR 에 의해 확인된 것으로 다량의 실란올 그룹을 함유하는 시판용 고 실리카 USY 제올라이트를 알루미나와 40/60 중량/중량 의 혼합물로 배합하고, 압출하여 일정 형태의 매쓰를 제조한다. 압출 매쓰를 120 ℃(250 ° F) 에서 건조시키고, 540 ℃(1000 ° F) 에서 5 v/v/분으로 공기를 유입하면서 3 시간 동안 하소시킨다. 하소시킨 압출물에 암모늄 메타텅스테이트를 초기 습도가 될 때까지 함침시킨후, 하기 단계의 방법으로 처리한다 : 1) 120℃(250 ° F) 에서 밤새 건조시키고, 2) 공기를 유입시키면서 540 ℃(1000 ° F) 에서 2 시간 동안 하소시킨다. 그후, 하소시킨 생성물에 질산 니켈 용액을 초기 습도가 될 때까지 함침시키고, 상기 단계 1) 및 2)를 반복한다. 최종 촉매(촉매 B 로 표시) 의 성질을 표 1 에 나타내었다.

수소 처리된 촉매(실시예 3 에 언급된 것) 의 성질을 또한 하기 표 1 에 나타내었다.

표 1

촉매 성질

	수소처리 촉매	촉매 A	촉매 B
제올라이트 성질			
NMR 에 의한 SiO_2/Al_2O_3	--	220	200
실란올로서 Si, %(Si-NMR 에 의한 것)	--	~0	31
단위 셀 크기, Å	--	24.25	24.28
촉매 성질			
제올라이트, 중량 %	--	50(1)	40(1)
Al_2O_3 결합제 중의 제올라이트 알파	--	10	45
표면적, m^2/g	138	335	252
기공 부피, cc/g	0.39	0.56	0.48
니켈, 중량 %	3.9	3.9	3.7
몰리브데늄, 중량 %	13.87	--	--
텅스텐, 중량 %	--	12.6	16.6

(1) 금속 첨가전의 알루미나 혼합물 중의 제올라이트 함량

실시예 3

본 실시예는 페르시아만 산 VGO 를 실시예 1 에서 제조한 실란올 함량이 적은 USY 로 부터 제조된 하이드로크래킹 촉매로 하이드로크래킹 하였을 때 얻어지는 수율에 대한 이점을 실시예 2 에 기재된 실란올 함량이 높은 USY 로 부터 제조된 유사한 촉매와 비교하여 설명한다.

실험은 시판용 $NiMo/Al_2O_3$ 수소 처리(HDT) 촉매 및 USY 하이드로크래킹(HDC) 촉매를 사용한 고정층 파일롯트 유니트에서 수행한다. 파일롯트 유니트는 HDT 단계의 유출물을 HDC 단계에, 단계 중간에 암모니아, 황화수소 및 경질 탄화수소 기체를 제거함이 없이 케스케이드 방식으로 직접 보냄으로써 조작된다. 이 실험에 사용된 조건으로 715 내지 765 ° F (약 380 내지 410 ℃) 의 온도, 0.5 LHSV(총 HDT 및 HDC 촉매에 대한 새로운 공급물에 기초), 1 회 수소 순환시 4000 scf/bbl (712 $n.1.1^{-1}$) 및 815 psia(5.61 MPa) 의 수소 유입 압력이 포함된다. HDT 대 HDC 촉매의 비율은 대표적으로는 1/2 vol/vol 이다.

이 실시예를 위한 공급원료는 하기 표 2 에 기재된 성질을 갖는 노미날 650 내지 1050 ℃(약 345 내지 565 ° F) 페르시아 만 VGO(진공 가스 오일) 이다.

표 2

페르시아 만 VGO 공급원료 성질

일반적인 성질	
API 중력	22.0
수소, 중량 %	12.53
황, 중량 %	2.53
질소, ppm	780
유동점, °F	100
KV @ 40 ℃, cSt.	74.34
KV @ 100 ℃, cSt.	7.122
조성물, 중량 %	
파라핀	24.1
나프텐	22.1
방향족 화합물	53.8
증류, °F(℃)	
IBP	546(286)
5 %	627(331)
10 %	664(351)
30 %	760(404)
50 %	831(444)
70 %	906(486)
90 %	1003(539)
95 %	1041(561)
EP	1158(626)

표 3 은 저 실란올 USY 로 부터 제조한 촉매 A 의 성능이 촉매 B 와 비교하여 향상되었음을 나타낸다. 동등한 343 ℃+(650 ° F+)비점 범위의 전환에서, 유용한 증류 생성물(165 내지 343 ℃)을 더 높은 수율로 제공하는 반면에 등용가스(C1-C4) 및 나프타(C5-165 ℃)는 낮은 수율로 제공한다. 등용 가스 생성물의 감소로 수소 소모량은 낮아진다. 증류물 수율/343 ℃+ 전환으로서 정의되는 중류물 선택도는 촉매 A 의 경우에 4 %를 초과한다.

표 3

페르시아 만 VGO 에 대한 하이드로크래킹 성능

	촉매 A	촉매 B
온도, °F	755	765
℃	402	407
650 °F+ 전환율, 중량 %	40.9	40.7
수율, 중량 %		
H_2S	2.5	2.7
NH_3	0.1	0.1
C_1-C_4	2.0	2.5
C_5-330 °F(165 ℃)	8.7	9.9
330 내지 650 °F(145 내지 343 ℃)	32.7	31.0
650 °F+(343 ℃)	54.7	54.9
H_2 소모량, scf/bbl	430	570
(Nm^3/m^3)	76.5	101.5
중류물 선택도	80 %	76 %
(증류물 수율/(650 °F) 343 ℃ 전환)		

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 총 규소 원자에 대한 실란올 그룹 중의 규소 원자로 환산하여 나타낸 것으로 10% 미만의 실란올 함량을 갖는 제올라이트를 출발물질로 하여;

(b) 알루미나, 상기 단계 (a) 의 제올라이트 및 물을 함께 연마하여 알루미나와 상기 제올라이트의 완전 혼합물을 포함하는 압출가능한 매스를 형성하고;

(c) 상기 단계 (b) 의 압출가능한 매스를 압출하여 그린 강도의 압출물을 형성한 후;

(d) 상기 단계 (c) 의 그린 강도의 압출물을 하소시켜 압출물의 분쇄강도를 증가시키는 단계를 포함하는, 알루미나 결합된 제올라이트 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 그린 강도의 압출물을 하소 단계 (c) 에서 400 ℃ 또는 그 이상의 온도에서 하소시키는 방법.

청구항 3

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 연마 단계 (a) 에 도입되는 알루미나가 슈도보에마이트 형태인 방법.

청구항 4

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 단계 (b) 의 그린 강도의 압출물을 하소 단계 (c) 전에 건조시켜 압출물로부터 물리적으로 포함된 물을 제거하는 방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 단계 (c) 전의 압출물의 건조를 100 내지 150 ℃의 온도에서 수행하는 방법.

청구항 6

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 제올라이트가 기공 크기가 큰 제올라이트인 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 제올라이트가 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 제올라이트 베타, 모르데나이트, ZSM-20 및 ZSM-10 으로 구성된 그룹 중에서 선택되는 방법.

청구항 8

제 1 항 또는 2 항에 있어서, 연마 단계 (b) 이전에 제올라이트를 스티밍 처리하여 그의 실란올 함량을 감소시키는 방법.

청구항 9

제 1 항의 방법에 의해 제조되며 또한 수소화 성분을 함유한 촉매를 사용한 탄화수소 공급원료를 하이드로크래킹하는 방법.

청구항 10

제 9 항에 있어서, 촉매의 제올라이트가 제올라이트 Y 이고, 수소화 성분이 Ni/W 인 방법.