(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년02월19일
(11) 등록번호 10-1595350
(24) 등록일자 2016년02월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 47/20 (2006.01) *B01J 21/12* (2006.01)
C10G 45/00 (2006.01) *C10G 65/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7016313
(22) 출원일자(국제) 2008년12월18일
심사청구일자 2013년11월26일
(85) 번역문제출일자 2010년07월21일
(65) 공개번호 10-2010-0107474
(43) 공개일자 2010년10월05일
(86) 국제출원번호 PCT/US2008/087499
(87) 국제공개번호 WO 2009/085993
국제공개일자 2009년07월09일
(30) 우선권주장
61/016,095 2007년12월21일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US03923638 A*
US05000839 A*
US05954944 A*
US06413412 B1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
셰브런 유.에스.에이.인크.
미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 볼링거 캐년 로드 6001
(72) 발명자
로페즈, 제임
미국 캘리포니아주 94510 베니치아 도버써클 872
리히텐베르거, 자닌
미국 캘리포니아주 94704 버클리 아파트 1에이 블레이크 스트리트 212
(74) 대리인
특허법인충정

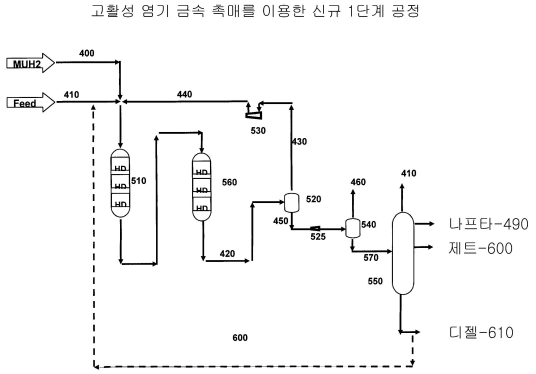
전체 청구항 수 : 총 10 항 심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 **고에너지의 증류연료의 제조 방법**

(57) 요 약

(a) 주 부분(major portion)의 끓는 점이 약 300°F 내지 약 800°F인 고방향족 탄화수소 원료스트림을, 수소처리 촉매, 수소화/수소분해(hydrogenation/hydrocracking) 촉매 및 탈납 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 단일 단계 반응 시스템에서 촉매 조건하에서 접촉하되, 상기 수소화/수소분해 촉매의 활성 금속들은 니켈 약 5-30 중량% 및 텅스텐 액 5-30 중량% 를 포함하는 단계; 및 (b) 여기서 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 적어도 일 부분은 끓는 점이 제트 또는 디젤의 끓는 범위에 해당하는 생성물 스트림으로 변환되는 것을 포함하는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 업그레이드 공정.

대 표 도 - 도2



명 세 서

청구범위

청구항 1

하기를 포함하는, 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 업그레이드 공정:

(a) 원료 스트림의 전체 중량에 대하여 적어도 5 wt% 를 초과하는 노말 파라핀 함량을 가지는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림을, 수소처리 촉매, 수소화/수소분해(hydrogenation/hydrocracking) 촉매 및 탈납 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 단일 단계 반응기 시스템에서 촉매 조건하에 접촉시키는 단계로서, 상기 수소화/수소분해 촉매의 활성 금속들은 상기 수소화/수소분해 촉매의 전체 중량에 대하여 니켈 5-30 중량% 및 텅스텐 5-30 중량%를 포함하고, 상기 원료 스트림은 300°F 내지 800°F 의 비등 범위를 갖고, 또한 상기 원료 스트림은 원료 스트림의 전체 중량에 대하여 적어도 40 wt% 의 방향족 함량을 갖고, 상기 단일 단계 반응기 시스템은 수소화 섹션 및 수소분해 섹션을 포함하고, 또한 상기 수소분해 섹션은 수소분해 촉매 및 탈납 촉매를 포함하고, 상기 탈납 촉매는 상기 수소분해 촉매와 함께 층을 이루거나(layered) 또는 상기 탈납 촉매는 상기 수소분해 촉매와 배합되는(blended) 단계; 및

(b) 여기서 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 적어도 일부분이, 제트 연료 또는 디젤의 비등 범위 내의 비등 범위를 갖는 생성물 스트림으로 변환되는 단계로서, 상기 생성물 스트림은 125,000 Btu/gal 초과의 순수 연소열을 갖고 생성물 스트림의 전체 중량에 대하여 70 wt% 를 초과하는 방향족 포화도를 갖는 단계.

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 수소분해 섹션은, 수소분해 섹션의 총 촉매 부하에 대하여 30 wt% 이하의 탈납 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 업그레이드 공정.

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

제 1 항에 있어서,

상기 수소분해 섹션은, 적어도 하나의 반응기 베드(bed)를 포함하는 것을 특징으로 하는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 업그레이드 공정.

청구항 9

제 1 항에 있어서,

상기 생성물 스트림은, 디젤 생성물, 제트 연료, 나프타 생성물, 및 고 비점 유분(higher boiling fraction)으로 분리되는 것을 특징으로 하는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 업그레이드 공정.

청구항 10

삭제

청구항 11

하기를 포함하는 공정에 의해 제조된 탄화수소질(hydrocarbonaceous) 생성물:

(a) 원료 스트림의 전체 중량에 대하여 적어도 5 wt% 를 초과하는 노말 파라핀 함량을 가지는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림을, 수소처리 촉매, 수소화/수소분해(hydrogenation/hydrocracking) 촉매 및 탈납 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 단일 단계 반응기 시스템에서 촉매 조건하에 접촉시키는 단계로서, 상기 수소화/수소분해 촉매의 활성 금속들은 상기 수소화/수소분해 촉매의 전체 중량에 대하여 니켈 5-30 중량% 및 텅스텐 5-30 중량%를 포함하고, 상기 원료 스트림은 300°F 내지 800°F 의 비등 범위를 갖고, 또한 상기 원료 스트림은 원료 스트림의 전체 중량에 대하여 적어도 40 wt% 의 방향족 함량을 갖고, 상기 단일 단계 반응기 시스템은 수소화 섹션 및 수소분해 섹션을 포함하고, 또한 상기 수소분해 섹션은 수소분해 촉매 및 탈납 촉매를 포함하고, 상기 탈납 촉매는 상기 수소분해 촉매와 함께 층을 이루거나(layered) 또는 상기 탈납 촉매는 상기 수소분해 촉매와 배합되는(blended) 단계; 및

(b) 여기서 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 적어도 일부분이, 제트 연료 또는 디젤의 비등 범위 내의 비등 범위를 갖는 생성물 스트림으로 변환되는 단계로서, 상기 생성물 스트림은 125,000 Btu/gal 초과의 순수 연소열을 갖고 생성물 스트림의 전체 중량에 대하여 70 wt% 를 초과하는 방향족 포화도를 갖는 단계.

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

제 11 항에 있어서,

상기 수소분해 섹션은, 수소분해 섹션의 총 촉매 부하에 대하여 30 wt% 이하의 탈납 촉매를 포함하는 것을 특징으로 하는 공정에 의해 제조된 탄화수소질 생성물.

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

제 11 항에 있어서,

상기 수소분해 섹션은, 적어도 하나의 반응기 베드(bed)를 포함하는 것을 특징으로 하는 공정에 의해 제조된 탄화수소질 생성물.

청구항 19

제 11 항에 있어서,

상기 생성물 스트림은, 디젤 생성물, 제트 연료, 나프타 생성물, 및 고 비점 유분(higher boiling fraction)으로 분리되는 것을 특징으로 하는 공정에 의해 제조된 탄화수소질 생성물.

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림은, 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 전체 중량을 기준으로, 최대 80 중량%의 방향족, 최대 3 중량%의 황 및 최대 1 중량%의 질소를 갖는 방법.

청구항 23

제 11 항에 있어서,

상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림은, 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 전체 중량을 기준으로, 최대 80 중량%의 방향족, 최대 3 중량%의 황 및 최대 1 중량%의 질소를 갖는 것을 특징으로 하는 공정에 의해 제조된 탄화수소질 생성물.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 촉매 합성물, 및 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 기름이 촉매 합성물의 존재하에 수소와 접촉되는 수소변환 공정에서의 그 사용에 관한 것이다. 더 자세하게는, 본 발명은 단일 반응기, 2 단계 촉매 시스템; 및 단일 반응기, 1 단계 촉매 시스템을 사용하여 중탄화수소 공급 스트림들을 제트 및 디젤 생성물로 변환하기 위한 공정에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 유동접촉식 탄화수소 분해공정(FCC)의 Light Cycle Oil(LCO), Medium Cycle Oil(MCO) 및 Heavy Cycle Oil(HCO)과 같은 중탄화수소 스트림은 상대적으로 낮은 가치를 갖는다. 전형적으로, 이들 탄화수소 스트림들은 수소변환 과정을 통해 업그레이드 된다.

[0003] 수소처리 촉매들은 당해 분야에 잘 알려져 있다. 종래의 수소처리 촉매는 적어도 하나의 VIII족 금속 구성물 및/또는 난분해성 산화물 담체에서 지지 되는 적어도 하나의 VIB족 금속 구성물을 포함한다. VIII족 금속 구성물은 니켈(Ni) 및/또는 코발트(Co)와 같은 비귀금속이거나, 백금(pt) 및/또는 팔라듐(Pd)과 같은 귀금속 기반일 수 있다. VIB족 금속 구성물은 몰리브덴(Mo) 및 텅스텐(W)에 기반된 것들을 포함한다. 가장 빈번하게 적용되는 난분해성 산화물 담체 재질로는, 실리카, 알루미나 및 실리카-알루미나와 같은 무기 산화물, 및 개선(modified) 제올라이트 Y 와 같은 알루미노실리케이트 등이 있다. 종래의 수소처리 촉매의 예로 NiMo/알루미나, CoMo/알루미나, NiW/실리카-알루미나, Pt/실리카-알루미나, PtPd/실리카-알루미나, Pt/개선 제올라이트 Y 및 PtPd/개선 제올라이트 Y 등이 있다.

[0004] 수소처리 촉매들은 대개 탄화수소 기름 공급이 수소와 접촉하여 방향족 화합물, 황 화합물 및/또는 질소 화합물 등의 함량을 줄이도록 하는 공정에 사용된다. 일반적으로, 방향족 함량의 감소가 주목적인 수소처리 공정을 수소화(hydrogenation)라고 칭하며, 황 및/또는 질소 함량의 감소에 주로 촛점을 맞추는 공정들을 각각 수소첨가탈황과 수소첨가탈질 공정으로 칭한다.

[0005] 본 발명은 단일 단계 반응기 안에서 수소의 존재하에 촉매와 가스 오일 공급원료를 수소처리하는 방법에 관한 것이다. 더 자세하게는, 본 발명에 따른 방법은 가스 오일 공급원료(또는 공급원료들)을 제트 및/또는 디젤 생

성물로 업그레이드 하는 방법에 관한 것이다.

[0006] Marmo의 미합중국특허 제4,162,961호는 수소화 공정의 생성물이 분류(fractionated)되도록 하는 조건하에서 수소화를 거친 수소접촉분해유(cycle oil)를 기재한다.

[0007] Myers등의 미합중국특허 제4,619,759호는 원료가 일차적으로 접촉되는 촉매의 일부가 알루미나, 코발트 및 몰리브덴을 포함하는 촉매를 포함하며, 원료가 상기 제1 부분을 통과한 후 통과하는 촉매 베드(bed)의 제2 부분은 몰리브덴 및 니켈이 첨가되어 있는 알루미나를 포함하고 있는 다중 촉매 베드에서 진행되는 잔류 및 접촉분해경유를 포함하는 혼합물의 촉매적 수소처리를 기재한다.

[0008] Kirker등의 미합중국 특허 제5,219,814호는 고방향족의, 실질적으로 탈알킬화된 원료가, 바람직하게는 ultrastable Y 및 VIII족 금속 및 VI족 금속을 포함하는 촉매상에서의 수소분해(hydrocrack)에 의해 고옥탄가 가솔린 및 저황 증류분으로 처리되는, 중증도 압력 수소분해 공정을 기재하며, 여기서 VIII족 금속 함유량은 ultrastable Y 성분의 골격 알루미늄 성분으로 소정 비율에 따라 혼합된다.

[0009] Kalnes의 미합중국특허 제7,005,057호는 탄화수소 원료가 승온, 및 디젤 끓는 범위의 탄화수소 전환을 이루기 위해 승온 및 승압하에서 수소분해되는 초저황디젤을 생산하기 위한 촉매 수소분해 공정이 기재되어 있다.

[0010] Barre등의 미합중국특허 제6,444,865호는 하나 또는 그 이상의 백금, 팔라듐 및 이리듐에서 선택된 귀금속 0.1 내지 15 wt%, 망간 및/또는 산성 담체에 지지되는 레늄 2 내지 40 wt%을 포함하며, 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 원료가 수소의 존재하에 승온에서 촉매와 접촉되는 공정에 사용되는 촉매를 기재한다.

[0011] Barre등의 미합중국특허 제5,868,921호는 두 개의 수소처리 촉매 베드(bed) 스택상으로 하향 통과시킴으로써 단일 과정에 의해 수소처리되는 탄화수소 증류 유분을 기재한다.

[0012] Fujukawa등의 미합중국특허 제6,821,412호는 소정량의 백금, 팔라듐을 포함하는 가스유를 수소처리하기 위한, 결정지름이 20 내지 40Å인 알루미나 결정을 포함하는 무기 산화물을 지지하는 촉매를 기재한다. 또한 소정 조건하에서 상기 촉매의 존재하에 방향족 화합물을 포함하는 가스유를 수소처리 하기 위한 방법도 기재되어 있다.

[0013] Kirker등의 미합중국특허 제4,968,402호는 고순도 방향족 탄화수소 원료에서 고옥탄가 가솔린을 생성하기 위한 단일 단계 공정을 기재한다.

[0014] Brown등의 미합중국특허 제5,520,799호는 증류 원료를 업그레이드하기 위한 공정을 기재한다. 수소처리 촉매가, 반응 환경하에서 주로 고정 베드 반응기인 반응지역에 놓이고, 저(low) 방향족 디젤 및 제트 연료가 생성된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 발명은 단일 단계 반응기 안에서 수소의 존재하에 촉매와 가스 오일 공급원료를 수소처리하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0016] 한 실시예에 따르면, 본 발명은, (a) 주 부분(major portion)의 끓는 점이 약 300°F 내지 약 800°F인 고방향족 탄화수소 원료스트림을, 수소처리 촉매 및 수소화/수소분해(hydrogenation/hydrocracking) 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 단일 단계 반응 시스템에서 촉매 조건하에서 접촉하되, 상기 수소화/수소분해 촉매의 활성 금속들은 니켈 약 5-30 중량% 및 텅스텐 액 5-30 중량% 를 포함하는 단계; 및

[0017] (b) 여기서 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 적어도 일 부분은 끓는 점이 제트 또는 디젤의 끓는 범위에 해당하는 생성물 스트림으로 변환되는 것을 포함하는 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 업그레이드 공정에 관한 것이다.

[0018] 다른 실시예에 따르면, 본 발명은, (a) 주 부분(major portion)의 끓는 점이 약 300°F 내지 약 800°F인 고 방향족 원료 스트림을, 단일 반응 시스템에서 수소처리 촉매 및 수소화/수소분해(hydrogenation/hydrocracking) 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 촉매 조건하에서 접촉시키되, 상기 수소화/수소분해 촉매의 활성 금속들은 니켈 약 5-30 중량% 및 텅스텐 액 5-30 중량% 를 포함하는 단계; 및

[0019] (b) 여기서 상기 고 방향족 탄화수소 원료 스트림의 적어도 일 부분의 끓는 점이 제트 또는 디젤의 끓는 범위에 해당하는 생성물 스트림으로 변환되는 것을 포함하는 공정에 의해 제조된 탄화수소의(hydrocarbonaceous) 생성물에 대한 것이다.

발명의 효과

[0020] 본 발명에 따르면, 단일 단계 반응기 안에서 수소의 존재하에 촉매와 가스 오일 공급원료를 수소처리하는 방법이 제공된다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 나프타, 제트 및 디젤을 생산하기 위한 종래의 2 단계 공정을 도시한 도; 및

도 2는 고에너지 밀도 나프타, 제트 및 디젤을 생산하기 위한 1 단계 공정을 도시한 도.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 본 발명에 따른 다양한 변형과 대체 형태 중 특정 실시예들을 자세히 설명한다. 그러나 특정 실시예들의 설명으로 인해 본 발명이 기재된 특정 형태로 한정되어서는 안 될 것이며, 반대로 첨부된 청구항에서 정의한 본 발명의 정신과 범주에 부합한 모든 변형, 균등 및 대체안을 모두 포함함을 이해하여야 할 것이다.

[0023] 정의(definitions)

[0024] FCC - 유동 접촉 분해기(fluid catalytic cracker), 유동 접촉 분해(-ing), 유동 접촉 분해화(-ed)

[0025] HDT - 수소처리기(hydrotreater)

[0026] HDC - 수소분해기(hydrocracker)

[0027] MUH2 - 보충 수소(makeup hydrogen)

[0028] 수소화/수소분해 촉매는 또한 "수소화 촉매" 또는 "수소분해화 촉매"로 칭해질 수 있다.

[0029] 용어 "원료(feed)", "공급원료(feedstock)", 또는 "원료 스트림(feedstream)" 은 서로 혼용이 가능하다.

[0030] A. 개요(Overview)

[0031] 공지된 나프타, 제트 및 디젤 생산 방법에 대해 도 1을 참조하여 전반적으로 설명한다. 도 1에 도시된 실시예를 참조하면, 탄화수소 가스유(110)가 수소처리기(10)로 공급되어 황/질소 제거 공정을 거친다. 수소처리된 생성물(120)은 고압 분리기(20)로 공급되어, 반응 유출물로부터 가스(130)와 액상 스트림(150)이 분리된다. 생성 가스(130)는 리사이클 가스 콤프레서(30)에 의해 스트림(140)으로 재압축되며, 반응기 입구로 리사이클되어 보충 수소(100) 및 탄화수소 가스유 원료(110)와 혼합된다. 액상 스트림(150)은 액상 레벨 컨트롤 밸브(25)에서 감압되고, 그 생성물은 저압 분리기(40)에서 가스 스트림(160) 및 액상 스트림(170)으로 분리된다.

[0032] 상기 제1 단계 액상 생성물(170)은 제2 단계 보충 수소(200) 및 제2 단계 리사이클 가스(240)와 함께 제2 단계 반응기(60)로 공급된다. 제2 단계 반응기로부터의 유출물(220)이 제2 단계 고압 분리기(70)로 공급되며, 여기서 반응 유출물이 가스(230) 및 액상 스트림(250)으로 분리된다. 상기 생성 가스(230)는 리사이클 가스 컴프레서(80)에 의해 재압축되어 스트림(240)을 이루며, 이 스트림은 그 다음 반응기 입구로 리사이클 되어 보충 수소(200) 및 탄화수소 가스유 원료(210)와 혼합된다. 액상 스트림(250)은 액상 레벨 컨트롤 밸브(75)에서 감압되며, 그 생성물은 저압 분리기(90)에서 가스 스트림(260) 및 액상 스트림(270)으로 분리된다. 이 생성물 스트림(270)은 증류 시스템(50)으로 공급되 분리됨으로써, 가스 스트림(310), 나프타 생성물(90) 및 고 체적(high volumetric) 에너지 제트 연료(100) 및 디젤(110)을 생성하게 된다. 선택적으로, 디젤(300)의 일부는 제2 단계 반응기(60)로 리사이클 되어 제트/디젤 생성물 슬레이트(slate)의 균형을 맞출 수 있다.

[0033] 본 발명에 따른 실시예가 도 2에 도시되어 있다. 도 2를 참조하면, 탄화수소 가스유(410)가 수소처리 반응기(510)로 공급되어 황/질소 제거 공정을 거친 다음, 수소화/수소분화 반응기(560)로 바로 공급된다. 수소화/수소분해화 생성물(420)은 고압 분리기(520)로 공급되어 반응기 유출물로부터 가스(430) 및 액상 스트림(450)이 분리된다. 생성 가스(430)는 리사이클 가스 컴프레서(530)에 의해 재압축되어 스트림(440)을 생성하고, 이는 반응기 입구로 리사이클 되어 보충 수소(400) 및 수소화 가스유 원료(410)와 혼합된다. 액상 스트림(450)은 액상 레벨 컨트롤 밸브(525)에서 감압되고, 그 생성물은 저압 분리기(540)내에서 가스 스트림(460) 및 액상 스트림

(570)으로 분리된다.

[0034] 상기 생성물 스트림(470)은 증류 시스템(550)으로 공급되어, 생성물(470)에서 가스 스트림(410), 나프타 생성물(490) 및 고 체적 에너지 제트 연료(600) 및 디젤(610)이 분리되게 된다. 선택적으로, 상기 디젤 스트림(600)의 일부가 제2 단계 반응기(460)로 리사이클되어 제트/디젤 생성물 슬레이트(slate)의 균형을 맞출 수 있다.

[0035] B. 원료(Feed)

[0036] 탄화수소 가스유는 제트 또는 디젤로 업그레이드 될 수 있다. 탄화수소 가스유 공급원료는, FCC 유출물, 즉 경질경우(FCC), 제트 연료 유분, 코오커(coker) 생성물, 석탄액화유(coalliquefied oil), 중질유 열분해 공정으로부터 나온 생성유, 중질유 수소분해공정으로부터 나온 생성유, 원유증류장치(crude unit)로부터 직류 컷(straight run cut), 및 이들의 혼합물 등등을 포함하며, 공급원료 중 주 부분(major portion)이 약 250°F 내지 약 800°F 의 끓는점, 및 바람직하게는, 약 350°F 내지 약 600°F에 이르는 끓는점을 갖는 FCC 유출물에서 선택된 것이다. "주 부분" 이라는 용어는 본 명세서 및 첨부 청구항에서 적어도 50 중량% 을 의미하게 될 것이다.

[0037] 전형적으로, 공급원료는 방향성이 높으며 최대 약 80 중량%의 방향족, 최대 3 중량%의 황 및 최대 1 중량%의 질소를 포함하고 있다. 바람직하게는, 상기 공급원료는 적어도 40 중량%의 방향족 함량을 포함한다. 전형적으로, 세탄가가 약 25 유닛에 이른다.

[0038] C. 촉매

[0039] 본 발명에 따르면, 촉매 시스템은, 수소처리 촉매, 수소화/수소분해 촉매 및 탈납 촉매를 포함하는 적어도 두 개 층의 촉매를 포함한다. 선택적으로, 상기 촉매 시스템은 또한 적어도 하나의 탈금속 촉매 층, 및 적어도 하나의 제2 수소처리 촉매 층을 포함할 수 있다. 상기 수소처리 촉매들은 VIB족 금속 및 VIII족 금속, 그 산화물, 그 황화물 및 이들의 혼합물들과 같은 수소화 성분을 포함하며, 불소, 소량(small amounts)의 결정질 제올라이트 또는 비결정질 실리카 알루미나와 같은 산성 성분을 포함할 수 있다.

[0040] 수소분해 촉매들은 VIB족 금속, VIII족 금속, 그 산화물, 그 황화물 및 이들의 혼합물과 같은 수소화 성분을 포함하며, 결정질 제올라이트 또는 비결정질 실리카 알루미나와 같은 산성 성분을 포함한다.

[0041] 수소분해 촉매 생산에 이상적(good) 시작물질로 간주 되는 제올라이트 중 하나로 잘 알려진 합성 제올라이트(Y)(미합중국특허 제3,130,007호; 1964년 4월 21일 등록)가 있다. 본 물질에 대해 다수건의 변형 예가 보고되었으며, 그 중 한 예가 미합중국특허 제3,536,605호(1970년 10월 27일 등록)에 기재된 ultrastable Y 제올라이트이다. 합성 Y 제올라이트의 유용도를 한층 개선하기 위해서, 추가 성분을 첨가할 수 있다. 예를 들어, 미합중국특허 제3,835,027호(1974년 9월 10일 등록. Ward et al.)에는 적어도 하나의 비결정질 내화성산화물, 결정질 제올라이트 알루미노실리케이트 및 VI족 및 VIII족 금속에서 선택된 수소화 성분 및 그 황화물 및 그 산화물 등을 포함하는 수소분해 촉매가 기재되어 있다.

[0042] 수소분해 촉매는, 알루미나 바인더 약 17 중량%, 몰리브덴 약 12 중량%, 니켈 약 4 중량%, Y-제올라이트 약 30 중량%, 및 비결정질 실리카/알루미나 약 30 중량%를 포함하는 'comulled' 제올라이트 촉매이다. 상기 수소분해 촉매는, 1992년 4월 15일 M.M.Habib et al.에 의해 출원되었으나 현재 포기상태인, 미합중국 특허출원 제870,011호에 전반적으로 기재되어 있으며, 이를 본 발명에 참고로 인용한다. 이와 같이 좀 더 일반적인 수소분해 촉매는 약 24.55 옹스트롬을 넘는 기준 셀 크기 및 약 2.8 마이크론 미만의 결정크기와 함께, 비결정질 크래킹 성분, 바인더 및 VI족 금속 및/또는 VIII족 금속 및 그 혼합물들로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 수소화 성분을 포함한다.

[0043] 본 명세서에 기재된 발명에 사용하기 위한 Y 제올라이트를 준비하기 위해서는, 미합중국 특허 제3,808,326호에 기재된 것 같은 공정을 따르도록 하여, 약 2.8 마이크론 미만의 결정크기를 갖는 Y 제올라이트를 생성할 수 있도록 한다.

[0044] 좀 더 자세하게는, 상기 수소분해 촉매는 적절하게는 Y 제올라이트 및 비결정질 크래킹 성분 약 30-90 중량%, 및 바인더 약 70-10 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 상기 촉매는 오히려 많은 양의 Y 제올라이트 및 비결정질 크래킹 성분을 포함할 수 있는데, 즉, 약 30-90 중량%의 Y 제올라이트 및 비결정질 크래킹 성분 및 약 40-10 중량%의 바인더를 포함하며, 좀 더 바람직하게는 약 80-85 중량%의 제올라이트 및 비결정질 크래킹 성분 및 약 20-15 중량%의 바인더를 포함할 수 있다. 상기 비결정질 크래킹 성분으로는 실리카-알루미나의 사용이 선호된다.

[0045] 촉매 내의 Y 제올라이트의 양은 제올라이트와 크래킹 성분의 화합량에 대해 약 5-70 중량% 범주에 해당한다. 바

람직하게는, 상기 촉매 구성물에서의 Y 제올라이트 양은 제올라이트와 크래킹 성분의 화합량에 대해 약 10-60 중량% 범위이며, 더욱 바람직하게는, 상기 촉매 구성물에서의 Y 제올라이트 양은 제올라이트와 크래킹 성분의 화합량에 대해 약 15-40 중량% 범위이다.

[0046] 원하는 기준 셀 크기에 따라, Y 제올라이트의 SiO_2/Al_2O_3 몰 비가 조정되어야 할 것이다. 기준 셀 크기를 적절히 조정하기 위한 기술들이 많이 공지되어 있다. 약 3 내지 약 30의 SiO_2/Al_2O_3 몰 비를 갖는 Y 제올라이트가 본 발명에 따른 촉매 구성물의 제올라이트 성분으로 적절히 적용될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 약 4 내지 약 12의 SiO_2/Al_2O_3 몰 비를 가지는 Y 제올라이트가 선호되며, 약 5 내지 약 8의 SiO_2/Al_2O_3 몰 비를 갖는 Y 제올라이트가 가장 바람직하다.

[0047] 수소분해 촉매 내의 실리카-알루미나와 같은 크래킹 성분의 양은 약 10-50 중량%, 바람직하게는 약 25-35 중량% 범주에 해당한다. 실리카-알루미나 내의 실리카의 양은 약 10-70 중량%에 해당한다. 바람직하게는, 실리카-알루미나 내의 실리카의 양은 약 20-60 중량%, 그리고 가장 바람직하게는, 실리카-알루미나 내의 실리카의 양은 약 25-50 중량%에 이른다. 또한, 소위 X-레이 비결정질 제올라이트(즉, 결정질 크기가 미세하여 표준 X-레이 기술로 탐지할 수 없는 제올라이트류)도 본 발명의 실시예에 따른 공정에 따라 크래킹 성분으로 적절히 적용될 수 있을 것이다. 상기 촉매는 약 0.0 wt% 내지 약 2.0 wt% 범주의 레벨에서 불소를 포함하고 있을 수 있다.

[0048] 수소분해 촉매에 존재하는 바인더(들)는 무기 산화물들을 적절히 포함한다. 비결정질 및 결정질 바인더 모두가 적용될 수 있다. 적절한 바인더로, 실리카, 알루미나, 클레이 및 지르코니아 등의 예가 있다. 알루미나를 바인더로 사용하는 것이 바람직하다.

[0049] 촉매 내의 수소화 성분(들)의 양은, 총 촉매 중량의 백분율 대 금속(들)으로 계산했을 때, VIII군 금속 성분(들) 약 0.5 내지 약 30 중량%, 및 VI 군 금속 성분(들) 약 0.5 내지 약 30 중량%을 적절히 포함한다. 촉매 내의 수소화 성분은 산화물 및/또는 황화합물 형태일 수 있다. 적어도 VI족 및 VIII족 금속 성분의 화합물이 (혼합된) 산화물의 형태로 존재한다면, 수소분해 공정에서 적절한 사용이 있기 전 황화처리를 거치게 된다.

[0050] 적절하게는, 상기 촉매는 하나 또는 그 이상의 니켈 및/또는 코발트 성분 및 하나 또는 그 이상의 몰리브덴 및/또는 텅스텐 성분 또는 하나 또는 그 이상의 백금 및/또는 팔라듐 성분을 포함한다.

[0051] 상기 수소처리 촉매는 니켈 약 2-20 중량%, 및 몰리브덴 약 5-20 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 상기 촉매는 니켈 약 3-10 중량%, 및 몰리브덴 약 5-20 중량%를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 총 촉매 중량에 대한 백분율 당 금속으로 계산했을 때, 상기 촉매는 니켈 약 5-10 중량%, 및 몰리브덴 약 10-15 중량%를 포함한다. 더더욱 바람직하게는, 상기 촉매는 니켈 약 5-8 중량%, 및 몰리브덴 약 8 내지 약 15 중량%를 포함한다. 수소처리 촉매에 채용된 금속의 총 중량비는 적어도 15 중량%이다.

[0052] 한 실시예에 따르면, 니켈 촉매 대 몰리브덴 촉매 간의 비율은 약 1:1을 넘지 않는다.

[0053] 수소화/수소분해 촉매의 활성 금속은 니켈 및 적어도 하나 또는 그 이상의 VI B 금속을 포함한다. 바람직하게는, 상기 수소화/수소분해 촉매는 니켈 및 텅스텐 또는 니켈 및 몰리브덴을 포함한다. 전형적으로, 총 촉매 중량에 대한 백분율 당 금속으로 계산했을 때, 상기 수소화/수소분해 촉매 내의 활성 금속은 니켈 약 3-30 중량% 및 텅스텐 약 2-30 중량%를 포함한다. 바람직하게는, 상기 수소화/수소분해 촉매 내의 활성 금속은 니켈 약 5-20 중량% 및 텅스텐 약 5-20 중량%를 포함한다. 더욱 바람직하게는, 상기 수소화/수소분해 촉매 내의 활성 금속은 니켈 약 7-15 중량% 및 텅스텐 약 8-15 중량%를 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 수소화/수소분해 촉매 내의 활성 금속은 니켈 약 9-15 중량% 및 텅스텐 약 8-13 중량%를 포함한다. 상기 금속의 총 중량비는 약 25 wt% 내지 약 40 wt% 에 해당한다.

[0054] 선택적으로, 상기 수소화/수소분해 촉매의 산도는 적어도 1 wt% 의 불화물, 바람직하게는 약 1-2 wt% 의 불화물을 첨가함으로써 개선할 수 있다.

[0055] 또 다른 실시예에 따르면, 상기 수소화/수소분해 촉매는, 지지체가 비결정질 알루미나 또는 실리카 또는 두 개 모두이며, H-Y와 같은 제올라이트 약 0.5 wt% 내지 약 15 wt% 의 함량으로 인해 산도가 개선된 유사 고활성 염기 금속 촉매로 대체될 수 있다.

[0056] 상기 수소처리 촉매 입자의 유효 직경은 약 0.1 인치이며, 수소분해 촉매 입자의 유효 직경 또한 약 0.1 인치이다. 이 두 촉매는 약 1.5:1의 수소처리 대 수소분해 촉매 무게비로 혼합된다.

[0057] 한 실시예에 따르면, 생성물의 어는 점이 약 -40℃ 내지 약 0℃ 범위보다 높을 경우(즉, 원료에 n-파라핀 함량

이 약 5 wt% 를 넘을 경우), 탈납 촉매를 채용할 수 있다. 원료의 n-파라핀 함량이 5 wt% 를초과할 경우, 생성물에 바람직하지 못한 운점(cloud point)이 생길 수 있다. 좀 더 적합한 운점의 생성물을 얻기 위해서, 반응기 시스템의 수소화/수소분리 섹션에 탈납 촉매를 추가할 수 있는 것이다. 상기 탈납 촉매는 SAPO 11, SM-3, ZSM-5 또는 SZ-32 촉매를 포함할 수 있다. 상기 탈납 촉매는 반응기 시스템의 수소화/수소분해 섹션에 첨가된다. 바람직하게는, 상기 탈납 촉매의 양은 수소화/수소분해 섹션의 총 촉매 부하 중 30 wt%를 넘지 않아야 한다. 더욱 바람직하게는, 상기 탈납 촉매는 수소화/수소분해 섹션의 총 촉매 부하의 약 1 내지 20 wt% 를 포함한다. 가장 바람직하게는, 상기 탈납 촉매는 수소화/수소분해 섹션의 총 촉매 부하의 약 1 내지 10 wt% 를 포함한다.

[0058] 상기 탈납 촉매, 즉, 본 발명의 일 실시예에 따라 채용된 ZSM-5 결정질 알루미노실리케이트 제올라이트는, 탄화수소 및 탄화수소-형성 원료의 업그레이드에 활용되는 촉매 활성도로 잘 알려져 있다. 상기 제올라이트 및 그 준비 방법은 R. J. Argauer등의 미합중국 특허 제,702,886호 및 R. G. Graven의 미합중국 특허 제3,770,614호에 기재되어 있으며, 이들 특허는 기타 다른 특허 문서 건들과 함께 본 발명에 참고로 인용한다. 이는 많은 공정에서 유용하며, 예를 들면, 첨가 수소 가스의 존재 또는 부재하에, 수소분해, 이성질화, 알킬화, 방향족 탄화수소 형성, 선택적 수소분해, 알킬 치환 벤젠의 disproportionating 공정, 탈납 윤활유 원료 및 기타 등등의 탄화수소 반응 공정 등에서 유용하다. 사용시, 특히, 상승 공정 온도에서, 그리고 기타 다수의 다른 탄화수소 공정 촉매에서와 같이, 탄소질의 부산물이 그 표면 및 기공 상부 및/또는 내부에 침적(deposited)된다. 이들 침적량이 증가하면서, 바람직한 업그레이드 공정을 위한 촉매의 활성도 및/또는 유효성(effectivity)이 감소한다. 상기 활성도 또는 유효성이 바람직하지 못할 정도로 낮은 정도에 이르면, 공정이 중단되고, 상기 침적물에 대한 제어 소각 공정에 의해 촉매를 재생한 후, 상기 공정을 재개한다. 물론, 상기 재생 단계에 소요되는 시간은 바람직한 공정, 즉 공정 주기의 온-스트림(on-stream) 주기 기준으로 볼 때, 비생산적이다. ZSM-5 제올라이트 촉매를 사용하여 공정 중 온-스트림 또는 가동시간을 충분히 늘릴 필요가 있다. ZSM-5 제올라이트의 준비 방법에 대해서는 상기 특허건 들에 기재되어 있다. 그러나, 예를 들면 50이 넘는 높은 실리카-대-알루미나 몰 비를 가질 경우, 반응 혼합물 내의 실리카에서 알루미나로의 전구체들의 몰 비가 바람직한 제올라이트의 몰 비를 실질적으로 초과해야 할 필요가 있다. 반응제에 따라, 또한 준비 공정에 적용되는 조건에 따라, 상기 반응 혼합물 내의 실리카 전구체 잉여분의 양은 소량(minor amount)에서 1, 2배 또는 그 이상의 배수로 초과할 수도 있다. 그러나, 반응제 및 조건들을 표준화하고, 각기 다른 비율의 전구체를 정기적으로 수차례 시험적용(trial run)함으로써, 바람직한 실리카-대-알루미나 몰 비를 가진 ZSM-5 제올라이트 생성에 요구되는 이들 반응제들의 비율을 손쉽게 결정할 수 있다.

[0059] 상기 ZSM-5 제올라이트는 보통은 소듐 형태로 준비되며, 소듐 형태에서는 기대되는 촉매 활성도를 거의 또는 전혀 얻지 못한다. 제올라이트 기술에 정기적으로 채용되는 종래의 염기- 및/또는 이온- 교환 방법에 의해, 그리고 의례적인 건조 및 소각 단계를 포함하여, ZSM-5 제올라이트가 H-형태로 변환된다. 여기서, H-ZSM-5 제올라이트는 잔여 소듐 함량이 바람직하게 1 중량% 이하, 바람직하게는 약 100 ppm 미만이다. 수소에 추가로 및/또는 수소에 대신해서, 제올라이트의 양이온자리를 구리, 아연, 은, 희토류 및 탄화수소 공정에 널리 사용되고 있는 V, Vi, VII 및 VIII족 금속 이온 등의 촉매 이온으로 충당할 수 있다. 제올라이트 형태중 H-ZS-―-5 및 Zn-H-ZSM-5 형태가 선호된다.

[0060] ZSM-5 촉매는, 일반적인 고정 베드(bed), 유동 베드, 또는 슬러리(slurry) 사용 등에 요구되는 어떤 편리한 형태로도 사용될 수 있다. 바람직하게는, 고정 베드 반응기에 사용되며, 반응 생성물이 최종 구성비 중 1 내지 95 중량%, 및 바람직하게는 10 내지 70 중량%의 제올라이트를 포함하도록 하는 비율로 다공질 무기 바인더 또는 메트릭스와 함께 혼합된다.

[0061] "다공질 메트릭스"라는 용어는 제올라이트의 결합, 분산, 아니면 밀접하게 혼합(intimately admixed)이 가능한 무기 혼합물을 포함하며, 여기서 메트릭스는 촉매적으로 활성을 가지거나 그렇지 않을 수 있다. 상기 메트릭스의 다공성은 또한 특정 재질의 경우 고유의 성질이거나, 기계적 또는 화학적 수단에 의해 야기되기도 한다. 이들 메트릭스로 만족할 만한 대표적 예로, 부석(pumice), 내화벽돌(firebrick), 규조토 및 무기 산화물 등이 있다. 무기 산화물의 대표적인 예들로는, 실리카-마그네시아, 실리카-지르코니아, 실리카-티태니아 등등의 기타 규토질 산화물은 물론, 알루미나, 실리카, 비결정질 실리카-알루미나 혼합물, 예를 들면 벤토나이트, 고령토 등과 같이 천연 발견되거나 종래공정을 거친 클레이(conventionally processed clays) 등을 포함한다. 제올라이트를 무기 산화물 메트릭스와 혼합하는 과정은, 제올라이트가 산화물과 밀접 혼합 되는 반면, 후자는 수화(hydrous) 형태, 즉 예를 들면, 히드로졸, 히드로젤, 수성의 젤라틴타입 침전 또는 건조 상태 또는 이들의 혼합 상태로 유지되는 공지의 적절한 방법으로 진행될 수 있다. 황산 알루미늄, 규산 나트륨 등과 같은 소금 또는 소금들의 혼합물의 수성 용액을 사용하여 수화형태의 단일 또는 복수 개의 산화물 젤 또는 복합 젤(cogel)을 준비

하는 방법이 편리하다. 상기 용액에 수산화암모늄, 탄산염 등을 첨가하되, 산화물이 수화 형태로 침전될 수 있는 정도의 충분한 량으로 첨가한다. 침전물을 세척함으로써 침전물에 존재할지 모르는 수용성 소금을 적어도 대부분 제거한 후, 세밀하게 분리된 제올라이트를, 상기 혼합물의 유출물로의 형성을 촉진할 수 있을 만큼 충분한 량의 첨가 물 또는 윤활제와 전면 결합시킨다.

[0062] 메트릭스와 ZSM-5 제올라이트와 함께, 촉매는 총 촉매에 대해 0.01 내지 30 중량% 범위 내의 량으로 존재할 수 있는 수소화/수소제거화 성분을 추가적으로 포함할 수 있다. 염기 교환, 침전, 공침전, cogellation, 기계적 혼합(admixture) 및 기타의 방법을 포함하는 성분 간의 밀접한 접촉을 가능하게 하는 공지의 방법 중에 적절한 방법에 따라, 다양한 수소화 성분을 ZSM-5 제올라이트 및/또는 메트릭스와 결합할 수 있다. 수소화 성분으로는, 금속류, 산화물 및 원소주기율표의 VI-B, VII 및 VIII족 금속의 황화물 등을 포함할 수 있다. 상기 성분들의 대표적 예로는, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 레늄, 코발트, 니켈, 백금, 팔라듐 등등이며 이들의 혼합물 등이다.

[0063] 선택적으로, 상기 촉매 시스템에는 탈금속 촉매가 채용될 수 있다. 전형적으로, 상기 탈금속 촉매는 대공(large pore) 알루미나 담체상의 VIB족 및 VIII 금속을 포함한다. 상기 금속은 대공 알루미나 담체상의 니켈, 몰리브덴 등등을 포함한다. 바람직하게는, 적어도 약 2 wt%의 니켈이 채용되며, 적어도 약 6 wt%의 몰리브덴이 채용된다. 상기 탈금속 촉매는 적어도 약 1 wt%의 인에 의해 활성화될 수 있다.

[0064] 선택적으로, 제2 수소처리 촉매가 상기 촉매 시스템에 추가 채용될 수도 있다. 상기 제2 수소처리 촉매는 여기 설명된 동일한 수소처리 촉매를 포함한다.

[0065] D. 생성물

[0066] 본 발명에 채용된 방법은 중질 탄화수소 원료를 제트 및/또는 디젤 생성물로 업그레이드한다. 본 발명에 따른 공정에 의한 생성물은 고에너지 밀도를 가지는 제트 및 디젤 연료를 포함한다. 전형적으로, 생성물 스트림은 70 wt% 이상의 방향족 포화도(즉, 방향족 함량이 낮음)를 갖는다. 상기 생성물은 또한 120,000 Btu/gal, 바람직하게는 125,000 Btu/gal 보다 높은 에너지 밀도를 갖는다. 상기 제트 연료 생성물은 20 mm 보다 높은 연점(smoke piont)을 갖는다. 상기 제트 연료 생성물은 또한 -40℃ 보다 낮은 어는 점을 갖는다. 바람직하게, 상기 어는 점은 -50℃ 미만이다. 상기 디젤 생성물은 적어도 40 세탄 지수를 갖는다.

[0067] E. 공정의 조건

[0068] 본 발명의 한 실시예에 따르면, 바람직하게는, 제트 및/또는 디젤의 끓는 범위 내에 끓는 점을 가지는 고에너지 증류 연료를 제조하기 위한 방법이 게시된다. 본 방법은 여기 설명된 고방향족 탄화수소 중질원료를 수소처리 촉매 및 수소분해 촉매를 포함하는 촉매 시스템과 접촉시키는 단계를 포함한다. 반응 시스템은 본질적으로 동일한 압력 및 리사이클 가스 유량 조건하에서 단일 단계 반응 공정으로 가동된다. 상기 반응 시스템에는 두 섹션이 있다: 즉 수소처리 섹션 및 수소분해 섹션이 직렬 위치되어 있다. 수소처리 섹션과 수소분해 섹션에는 촉매를 통한 흐름으로 인한 압력 강하로 압력 차이가 발생한다. 상기 압력 차이는 약 200 psi 미만이다. 좀 더 바람직하게는, 상기 압력 차이는 100 psi 미만이다. 가장 바람직하게는, 상기 압력 차이는 50 psi 미만이다.

[0069] 공급원료의 대표적 예는, 원유에서 나오는, 액상 촉매 분해 순환유, 열분해 증류 및 직류 증류와 같은 고-방향족 정제 스트림을 포함한다. 상기 원료들은 일반적으로 약 200°F 를 넘는 끓는 범위를 가지며, 일반적으로 끓는 범위는 350°F 와 약 750°F 사이에 해당한다.

[0070] 탄화수소 원료는, 일반적으로 약 550°F 내지 약 775°F, 바람직하게는 약 650°F 내지 약 750°F, 및 가장 바람직하게는 약 700°F 내지 약 725°F 범위에 해당하는 온도; 약 750 psia(절대압력단위) 내지 약 3,500 psia, 바람직하게는 약 1,000 psia 내지 약 2,500 psia, 및 가장 바람직하게는 약 1250 psia 내지 약 2000 psia의 압력; 및 약 0.2 내지 약 5.0, 바람직하게는 약 0.5 내지 약 2.0, 및 가장 바람직하게는 약 0.8 내지 약 1.5의 LHSV(액체 공간속도); 및 약 1,000 scf/bbl(standard cubic feet per barrel) 내지 약 15,000 scf/bbl, 바람직하게는 약 4,000 scf/bbl 내지 약 12,000 scf/bbl, 및 가장 바람직하게는 약 6,000 scf/bbl 내지 약 10,000 scf/bbl에 이르는 오일 대 가스 비율을 포함하는 업그레이드 조건 하에, 촉매의 존재하에 수소와 접촉된다.

[0071] F. 공정 설비

[0072] 본 발명의 촉매 시스템은 다양한 구성에서 사용될 수 있다. 그러나, 본 발명에 따르면, 촉매는 단일 단계 반응 시스템에서 사용된다. 바람직하게는, 반응 시스템이 동일 리사이클 가스 루프에 따라, 그리고 본질적으로 동일한 압력하에서 가동되는 수소처리기 및 수소분해 반응기를 포함한다. 예를 들어, 고-방향족 원료가, 수소처리 및 수소분해 촉매를 포함하는 고압의 반응 시스템으로 도입된다. 상기 원료는 리사이클 수소와 혼합되며, 수소

처리 촉매를 포함하는 제1 섹션 및 수소분해 촉매를 포함하는 제2 섹션을 포함하는 상기 반응 시스템으로 도입된다. 상기 제1 섹션은, 수소처리 촉매를 포함하는 적어도 하나의 반응 베드를 포함한다. 상기 제2 센셕은 수소분해 촉매를 포함하는 적어도 하나의 반응 베드를 포함한다. 양 섹션 모두 동일한 압력에서 가동된다. 반응 조건하에서, 상기 고-방향족 원료는 초고도로 포화되면서, 고포화 생성물을 형성하게 된다. 상기 반응 시스템으로부터의 유출물은 제트 및 디젤 범주에 해당하는 끓는 범위를 가지는 고포화 생성물이다. 반응이 있고 난 후, 반응 생성물이 분리기(즉, 증류 컬럼 등등)로 주입되어 고에너지 밀도 제트, 고에너지 밀도 디젤, 나프타 및 기타 생성물로 분리된다. 비반응 생성물은 반응 시스템으로 리사이클 되어 추가 공정을 거침으로써 제트 또는 디젤의 생산량의 최대화할 수 있다.

[0073] 당업자라면 기타 다른 실시예가 명확히 이해될 것이다.

[0074] 다음 예들은 본 발명의 특정 실시예를 설명하기 위하여 제공된 것으로, 본 발명의 범주를 한정하는 이유로 이해되서는 않 될 것이다.

[0075] **<실시예>**

[0076] 표 1은 방향족 함량의 명세를 충족하기 위한 추가 수소화를 필요로 하는 연료 생성물을 도시한다. 선택적으로, 디젤 연료 생성물을 추가 증류하여 점도 및/또는 인화점(flash point)을 조정할 수 있다.

[0077] 또한, 본 예들에서 도시된 바와 같이, 수소화/수소분해 반응기에 탈납 촉매를 채용함으로써, 필터 막힘(plugging)을 배제하고, 연료 생성물을 명세 범위의 운점으로 되돌려 놓을 수 있는 온도로 운점을 낮출 수 있다.

[0078] 연료 생성물은 다음 공정에 의해 준비된다:

[0079] 일반적으로, 끓는 범위가 약 300°F 내지 600°F에 이르는 공급 스트림이, 촉매 시스템을 구비한 단일 단계 공급기로 1.0 1/Hr의 LHSV로 주입되었다. 촉매 시스템은 생성물을 생산하기 위해 채용되었다. 상기 촉매 시스템은 탈금속 촉매, 수소처리 촉매, 수소화/수소분해 촉매 및 탈납 촉매의 각 층을 포함했다. 상기 탈금속 촉매는 VI족 및 VIII족 금속을 포함하며, 상세하게는, 대공 담체상에서 니켈 2 wt% 및 몰리브덴 6 wt% 을 포함했다. 촉매는 인으로 활성화되었다. 상기 수소처리 촉매는, 인으로 활서화된 VI족 및 VIII족 금속 촉매들을, 고표면적 알루미나, 비산성 담체상에 포함하였다. 총 금속은 20 wt% 였다. 상기 수소화/수소분해 촉매는, 불화수소산으로 불화물 2 wt% 첨가에 의해 산도가 개선된, 고표면적 비결정질 실리카 알루미나 상에 니켈 20 wt%/텅스텐 20 wt%를 포함하는 고활성 염기 금속 촉매였다. 탈납 촉매는 ZSM-5 결정질 알루미노실리케이트 제올라이트였다. 반응기 온도는 약 470°F 였다. 1200 p.s.i.g 압력의 수소가 약 450 scf/bbl 의 속도로 반응기로 주입되었다.

표 1

[0080]

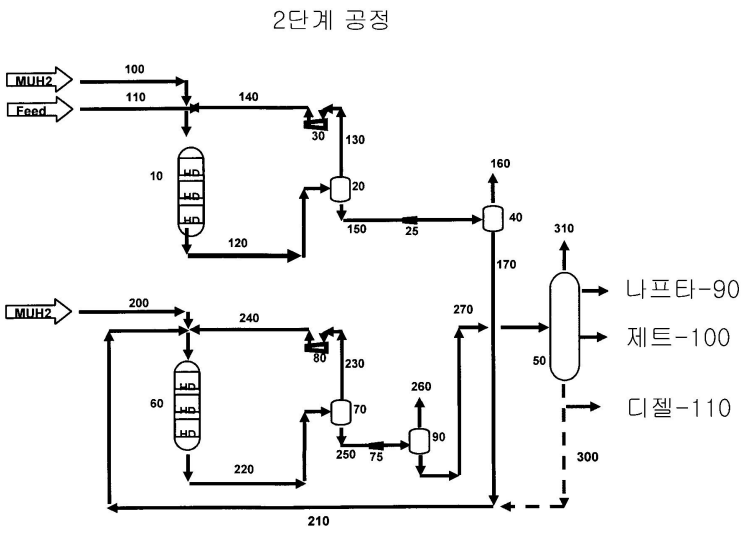
건(case)	비교예 A	1	2
가동 시간	3732	3804	4020
가동 조건			
압력(psig)	1200		
LHSV, 1/Hr	3.0(ICR406)/3.0(ICR407)		
CAT, °F			
탈납 촉매(ZSM-5)	150	450	500
수소화개질촉매(hydrofinishing catalyst)	468	470	470
H2 수요, SCFB	450	470	440
수율, Vol.%			
총연료			
나프타	49.8	50.3	48.8
제트 연료	50.0	49.4	50.9
검사			
제트 연료	AB	AC	AD
API 중력	53.5	53.4	53.4
산소, %	<0.1	<0.1	<0.1
방향족(UV에 의함)			

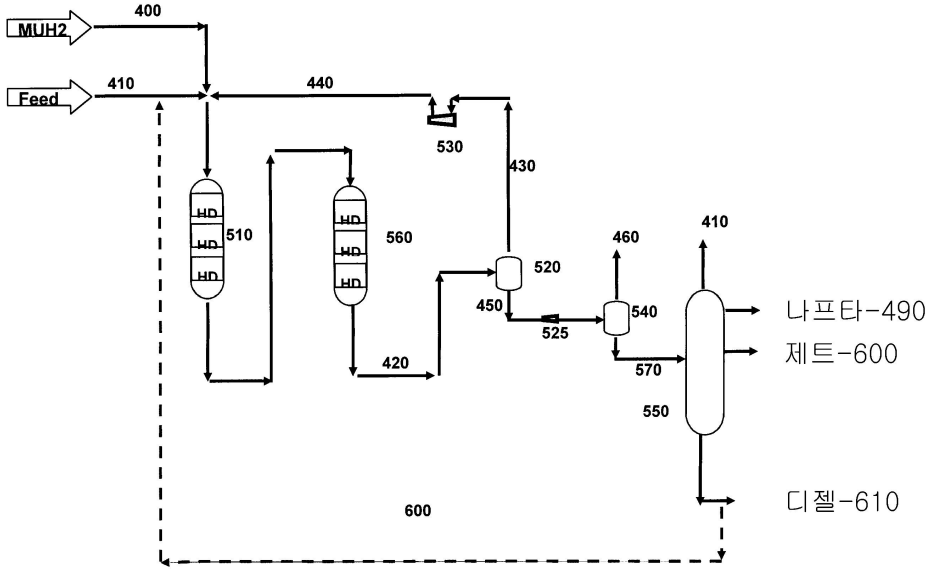
UV@272 nm	0.0163	0.0153	
UV@310 nm	0.0010	0.0013	
브로민 수	0.14	0.48	
운점, C	-1	-7	-9
어는 점, C	---	---	-1
증류, D2887			
10/30%	383/420	383/420	387/423
50%	452	453	457
70/90%	478/523	486/536	489/547
특성화 인자	12.71	12.70	12.72
나프타	ㄸ	F	G
API 중력	63.2	63.3	63.3
방향족(UV에 의함)			
UV@272 nm	0.0163	0.0084	
UV@310 nm	0.0002	0.0002	
브로민 수	0.12	0.38	
어는 점, C	-61	-55	-53
증류, D2887			
10/30%	211/263	207/259	247/303
50%	306	302	308
70/90%	346/373	343/380	348/385
특성화 인자	12.62	12.60	12.63

[0081] 좀 더 상세하게는, 한 예에 따르면, 탈납 촉매층 상으로 고 파라핀계 원료 스트림이 주입된 후, 다음으로 수소화개질 촉매층 상으로 주입되었다. 상기 원료 스트림은 약 50%의 제트 및 50%의 비-제트 성분을 포함하였다. 비교 예 A는 원료의 수소화 및 증류로 인해 형성된 제트 및 비-제트 생성물을 도시하고 있다. 비교 예 A에 채용된 공정에서는 반응기 베드 내에 탈납 촉매가 채용되지 않았다. 이와 대조적으로, 예 1 및 예 2는 반응기 베드 내에 수소화 촉매와 더불어 탈납 촉매를 같이 채용한 결과이다. 이들이 증명하듯이, 탈납 촉매를 채용했을 경우, 운점이 낮아졌다. 위의 표 1 참조.

도면

도면1



도면2

고활성 염기 금속 촉매를 이용한 신규 1단계 공정