



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2011-0126602
(43) 공개일자 2011년11월23일

(51) Int. Cl.

C10G 65/04 (2006.01) C10G 67/00 (2006.01)

C10G 45/64 (2006.01) B01J 29/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7017879

(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년12월30일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2011년07월29일

(86) 국제출원번호 PCT/US2009/006737

(87) 국제공개번호 WO 2010/077351

국제공개일자 2010년07월08일

(30) 우선권주장

12/655,120 2009년12월23일 미국(US)

61/204,055 2008년12월31일 미국(US)

(71) 출원인

엑손모빌 리서치 앤드 엔지니어링 컴퍼니

미국 뉴저지 08801-0900 어넨데일 피.오. 박스
900 루트 22 이스트 1545

(72) 발명자

프렌티스 크리스타 엠

미국 펜실베이니아주 18020 베들레헴 프랭클린 코트
102

셸라이처 개리 피

미국 뉴저지주 08848 밀포드 메도우 런 로드 7

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

제일특허법인

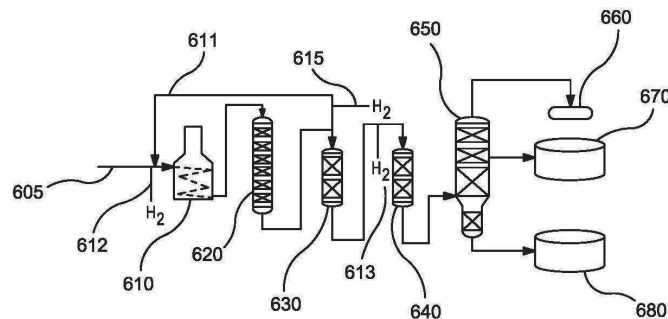
전체 청구항 수 : 총 46 항

(54) 윤활제 기계 오일 제조를 위한 사우어 서비스 가수소가공

(57) 요약

본 발명은, 사우어 조건 하에 공급원료로부터 윤활제 기계 오일을 제조하는 통합된 방법에 관한 것이다. 더 높은 황 조건 하에 공급원료를 가공하는 능력은 가공 비용을 감소시키고, 적합한 공급원료의 선택에서의 융통성을 증가시킨다. 이러한 사우어 공급물을, 황 및 질소 오염물의 임의의 분리 없이 접촉식 탈랍 단계로 전달하거나, 상기 오염물을 부분적으로 제거하기 위해 고압 분리를 사용할 수 있다.

대표도 - 도6



라피네이트 가수소전환 접촉식 탈랍 가수소 정제

(72) 발명자

장 레이

미국 뉴저지주 08807 브리지워터 린치 코트 4

힐버트 티모시 엘

미국 버지니아주 22033 페어팩스 도그우드 힐스 레인 12811

다지 미셸 에이

미국 펜실베이니아주 18055 헬러타운 비올라 레인 1847

헨췌 실바인

미국 루이지애나주 70769 프라이리빌 세븐 오크스 애비뉴 37620

라이 웨니 에프

미국 뉴저지주 08807 브리지워터 벨러리브 코트 656

덴췌 데이빗

미국 버지니아주 20115 마샬 킹스 학센 로드 7799

해니 윌리엄 에프

미국 플로리다주 34135 보니타 스프링스 스페란자 웨이 14594

엘리아 크리스틴 엔

미국 뉴저지주 08807 브리지워터 아드슬리 레인 900

맥카시 스테판 제이

미국 펜실베이니아주 18034 센터 밸리 데본셔 드라이브 4440

루오 쉬팡 엘

미국 뉴저지주 08809 클린톤 샘 본넬 드라이브 61

특허청구의 범위

청구항 1

가수소처리된(hydrotreated) 공급원료 및 수소-함유 기체를 효과적인 접촉식 탈랍(catalytic dewaxing) 조건 하에 탈랍 촉매와 접촉시키는 단계

를 포함하되,

상기 접촉 단계로 공급되는 액체 및 기체 형태의 총 황이, 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량ppm 초과이고,

상기 탈랍 촉매가, 하나 이상의 비-탈알루미늄화된 1차원 10원 고리 기공형 제올라이트, 하나 이상의 VIII족 금속 및 하나 이상의 저 표면적 금속 산화물 내화성 결합제를 포함하는, 운할제 기체(basestock) 제조 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 가수소처리된 공급원료가, 가수소분해기 하부물(hydrocracker bottoms), 라피네이트, 왁스 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 수소-함유 기체가, 가수소처리된 기체 유출물, 청정 수소 기체, 재순환 기체 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서,

상기 가수소처리된 공급원료가, 가수소전환(hydroconversion), 가수소분해(hydrocracking), 가수소처리 및 탈알킬화로부터 선택되는 효과적인 가수소가공(hydroprocessing) 조건 하에 가수소가공된 것인, 제조 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

탈랍된 운할제 기체를 효과적인 가수소정제(hydrofinishing) 조건 하에 가수소정제하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

가수소정제되고 탈랍된 운할제 기체를 효과적인 분별 조건 하에 분별하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

탈랍된 운할제 기체를 효과적인 분별 조건 하에 분별하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

분별되고 탈랍된 운할제 기체를 효과적인 가수소정제 조건 하에 가수소정제하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서,
가수소처리 및 탈랍 단계를 단일 반응기 내에서 수행하는, 제조 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서,
상기 탈랍 촉매가, 200:1 내지 30:1의 $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ 비를 갖는 분자체를 포함하고, 0.1 중량%의 내지 2.7 중량%의 골격구조 Al_2O_3 함량을 포함하는, 제조 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서,
상기 분자체가 EU-1, ZSM-35, ZSM-11, ZSM-57, NU-87, ZSM-22, EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-23, 또는 이들의 조합물인, 제조 방법.

청구항 12

제 10 항에 있어서,
상기 분자체가 EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-23, 또는 이들의 조합물인, 제조 방법.

청구항 13

제 10 항에 있어서,
상기 분자체가 ZSM-48, ZSM-23, 또는 이들의 조합물인, 제조 방법.

청구항 14

제 10 항에 있어서,
상기 분자체가 ZSM-48인, 제조 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는, 제조 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는, 제조 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는, 제조 방법.

청구항 18

제 1 항에 있어서,
상기 탈랍 촉매가, 총 표면적의 25% 이상의 미세기공 표면적을 포함하고,
상기 총 표면적은, 상기 제올라이트의 외부 표면적과 상기 금속 산화물 내화성 결합체의 표면적을 합한 것인,

제조 방법.

청구항 19

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 내화성 결합제가 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아, 또는 실리카-알루미나인, 제조 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 금속 산화물 내화성 결합제가 추가로, 상기 제 1 금속 산화물 내화성 결합제와 다른 제 2 금속 산화물 내화성 결합제를 포함하는, 제조 방법.

청구항 21

제 20 항에 있어서,

상기 제 2 금속 산화물 내화성 결합제가 실리카, 알루미늄, 티타니아, 지르코니아 또는 실리카-알루미나인, 제조 방법.

청구항 22

제 1 항에 있어서,

상기 탈랍 촉매가 0.1 내지 5 중량%의 백금을 포함하는, 제조 방법.

청구항 23

가수소처리된 공급원료 및 수소-함유 기체를 효과적인 접촉식 탈랍 조건 하에 탈랍 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하되,

상기 접촉 단계 전에, 가수소처리 단계로부터의 유출물을 하나 이상의 고압 분리기에 공급하여, 상기 가수소처리된 유출물의 액체 부분으로부터 가수소처리된 유출물의 기체 부분을 분리하며,

상기 접촉 단계로 공급되는 액체 및 기체 형태의 총 황은 상기 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량ppm 초과이고,

상기 탈랍 촉매가, 하나 이상의 비-탈알루미늄화된 1차원 10원 고리 기공형 제올라이트, 하나 이상의 VIII족 금속 및 하나 이상의 저 표면적 금속 산화물 내화성 결합제를 포함하는, 순환제 기체 제조 방법.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 하나 이상의 고압 분리기로부터의 유출물이, 용해된 H₂S 및 임의적으로 유기 황을 포함하는, 제조 방법.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 하나 이상의 고압 분리기로부터의 유출물이 상기 수소-함유 기체와 재조합되는, 제조 방법.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 수소-함유 기체가 H₂S를 포함하는, 제조 방법.

청구항 27

제 23 항에 있어서,

상기 가수소처리된 공급원료가, 가수소분해기 하부물, 라피네이트, 왁스 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 28

제 23 항에 있어서,

상기 수소-함유 기체가, 가수소처리된 기체 유출물, 청정 수소 기체, 재순환 기체 및 이들의 조합물로부터 선택되는, 제조 방법.

청구항 29

제 23 항에 있어서,

상기 가수소처리된 공급원료가, 가수소전환, 가수소분해, 가수소처리 및 탈알킬화로부터 선택되는 효과적인 가수소가공 조건 하에 가수소가공된 것인, 제조 방법.

청구항 30

제 23 항에 있어서,

탈랍된 윤활제 기체를 효과적인 가수소정제 조건 하에 가수소정제하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 31

제 30 항에 있어서,

가수소정제되고 탈랍된 윤활제 기체를 효과적인 분별 조건 하에 분별하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 32

제 23 항에 있어서,

탈랍된 윤활제 기체를 효과적인 분별 조건 하에 분별하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 33

제 32 항에 있어서,

분별되고 탈랍된 윤활제 기체를 효과적인 가수소정제 조건 하에 가수소정제하는 단계를 추가로 포함하는, 제조 방법.

청구항 34

제 23 항에 있어서,

상기 탈랍 촉매가, 200:1 내지 30:1의 $SiO_2:Al_2O_3$ 비를 갖는 분자체를 포함하고, 0.1 중량%의 내지 2.7 중량%의 골격구조 Al_2O_3 함량을 포함하는, 제조 방법.

청구항 35

제 34 항에 있어서,

상기 분자체가 EU-1, ZSM-35, ZSM-11, ZSM-57, NU-87, ZSM-22, EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-23, 또는 이들의 조합물인, 제조 방법.

청구항 36

제 34 항에 있어서,

상기 분자체가 EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48, ZSM-23, 또는 이들의 조합물인, 제조 방법.

청구항 37

제 34 항에 있어서,
상기 분자체가 ZSM-48, ZSM-23, 또는 이들의 조합물인, 제조 방법.

청구항 38

제 34 항에 있어서,
상기 분자체가 ZSM-48인, 제조 방법.

청구항 39

제 23 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는, 제조 방법.

청구항 40

제 23 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는, 제조 방법.

청구항 41

제 23 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하의 표면적을 갖는, 제조 방법.

청구항 42

제 23 항에 있어서,
상기 탈랍 촉매가, 총 표면적의 25% 이상의 미세기공 표면적을 포함하고,
상기 총 표면적은, 상기 제올라이트의 외부 표면적 및 상기 금속 산화물 내화성 결합체의 표면적인, 제조 방법.

청구항 43

제 23 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아, 또는 실리카-알루미나인, 제조 방법.

청구항 44

제 23 항에 있어서,
상기 금속 산화물 내화성 결합체가 추가로, 상기 제 1 금속 산화물 내화성 결합체와 다른 제 2 금속 산화물 내화성 결합체를 포함하는, 제조 방법.

청구항 45

제 44 항에 있어서,
상기 제 2 금속 산화물 내화성 결합체가 실리카, 알루미나, 티타니아, 지르코니아 또는 실리카-알루미나인, 제조 방법.

청구항 46

제 23 항에 있어서,
상기 탈랍 촉매가 0.1 내지 5 중량%의 백금을 포함하는, 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은, 높은 황 및/또는 질소 함량의 공급원료를 가공하여 윤활유 기체를 제조하기 위한 촉매 및 이러한 촉매의 이용 방법을 제공한다.

배경기술

[0002] 오일 분획으로부터 윤활유 기체를 제조하기 위한 많은 공정들이 이용가능하다. 이러한 공정들은 종종, 몇몇 유형의 오일 분획을 가수소가공(예컨대, 용매 추출물로부터의 라피네이트의 가수소처리 또는 가수소전환)한 후, 가수소가공된 분획을 탈랍시키는 것을 포함한다. 몇몇 유형의 가수소정제 단계 역시, 생성된 윤활유 기체의 성질을 전형적으로 개선시킨다.

[0003] 윤활유 기체를 분류하는 방법 중 하나는 미국 석유회(API:American Petroleum Institute)에 의해 사용되고 있는 방법이다. API 그룹 II 기체는 90 중량% 이상의 포화물 함량, 0.03 중량% 이하의 황 함량 및 80초과 120미만의 VI를 갖는다. API 그룹 III 기체는, VI가 120 이상이라는 것을 제외하고는 그룹 II 기체와 동일하다. 전술된 것과 같은 공정 체계는 전형적으로, 적절한 공급물로부터 그룹 II 및 그룹 III 기체를 제조하는데 적합하다.

[0004] 불행하게도, 윤활유(lube) 기체를 제조하는 통상의 방법은, 다양한 단계에 포함된 촉매에 대한 상이한 민감성 때문에 지장을 받고 있다. 이는, 그룹 II 또는 더 고차의(higher) 기체를 형성하기 위한 용도에 잠재적으로 적합한 공급물의 선택을 제한한다. 통상적인 가공에 있어서, 오일 분획의 초기 가수소가공에 사용된 촉매는 종종, 황 또는 질소와 같은 오염물질에 대해 비교적 높은 내성(tolerance)을 갖는다. 그와 대조적으로, 접촉식 탈랍용 촉매는 일반적으로, 오염물질에 대한 낮은 내성으로 인해 어려움을 겪고 있다. 특히, 주로 이성질체화에 의해 조작하고자 하는 탈랍 촉매는 전형적으로, 공급물 중에 존재하는 황 및/또는 질소의 양에 상당히 민감하다. 오염물질이 존재하는 경우, 탈랍 촉매의 활성 및 선택도는 감소할 것이다.

[0005] 윤활유 기체 제조에 관여하는 촉매의 상이한 내성에 맞추기 위해, 하기의 특징들이 전형적으로 기체 제조 공정에 혼입된다. 첫째, 가수소가공 단계(예컨대, 라피네이트 가수소전환)는, 공급물 중의 유기 황 및 질소의 대부분을 휘발성 화합물(예컨대, H₂S 및 NH₃)로 전환시키기에 충분히 가혹한(severe) 조건 하에 수행된다. 둘째, 탈랍 단계 이전에 이러한 오염물질을 실질적으로 모두 제거하는 분리 단계가 가수소가공 단계와 탈랍 단계 사이에 이용된다. 상기 분리 단계는, 윤활유 제조 동안에 사용되는 추가 장비를 필요로 하며, 이는 전체 공정 비용을 증가시킨다. 또한, 가수소가공 단계는, 윤활유 기체 명세(예컨대, 점도, 점도 지수 및 황 함량)를 충족시키는데 필요한 다른 조건보다 더 가혹한 조건 하에 상기 오염물질을 기체 형태로 전환시키도록 수행되어야 한다. 따라서, 가수소가공 공정과 탈랍 공정 사이의 분리 단계에 대한 필요성이 배제되고, 이에 따라 가수소가공 단계에서 라피네이트, 가수소분해기 하부물 또는 왁스질 공급물로부터 그룹 II 및 III 윤활유 기체를 제조하기 위해 윤활유 공급원료를 과전환시키는 것으로 인한 수율 손실을 최소화하는 공정에 사용하기 위한, 개선된 접촉식 탈랍 공정 및 촉매가 필요하다. 상기 탈랍 대역에서 탈랍된 윤활유 수율 또한 최대화된다.

발명의 내용

[0006] 본 발명에서는 윤활유 기체의 제조 방법이 제공된다. 본 발명의 윤활유 기체의 제조 방법은, 가수소처리된 공급원료 및 수소-함유 기체를 효과적인 접촉식 탈랍 조건 하에 탈랍 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 액체 및 기체 형태의 총 황은, 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량ppm 초과이다. 상기 탈랍 촉매는, 하나 이상의 비-탈알루미늄화된 1차원 10원 고리 기공형 제올라이트, 하나 이상의 VIII족 금속 및 하나 이상의 저 표면적 금속 산화물 내화성 결합체를 포함한다.

[0007] 본 발명의 하나의 형태에서, 본 발명의 윤활유 기체의 제조 방법은, 가수소처리된 공급원료 및 수소-함유 기체를 효과적인 접촉식 탈랍 조건 하에 탈랍 촉매와 접촉시키는 것을 포함하되, 이때 액체 및 기체 형태의 총 황은 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량ppm 초과이고, 상기 탈랍 촉매는, 하나 이상의 비-탈알루미늄화된 1차원 10원 고리 기공형 제올라이트, 하나 이상의 VIII족 금속 및 하나 이상의 저 표면적 금속 산화물 내화성 결합체를 포함한다.

[0008] 본 발명의 다른 형태에서, 본 발명의 윤활유 기체의 제조 방법은, 가수소처리된 공급원료 및 수소-함유 기체를 효과적인 접촉식 탈랍 조건 하에 탈랍 촉매와 접촉시키는 것을 포함하되, 이때 상기 접촉 단계 이전에, 가수소처리 단계로부터의 유출물을 하나 이상의 고압 분리기로 공급하여, 가수소처리된 유출물의 액체 부분으로부터 가수소처리된 유출물의 기체 부분을 분리시키며, 액체 및 기체 형태의 총 황은, 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량ppm 초과이고, 상기 탈랍 촉매는, 하나 이상의 비-탈알루미늄화된 1차원 10원 고리 기공형 제올라이트, 하나 이상의 VIII족 금속 및 하나 이상의 저 표면적 금속 산화물 내화성 결합제를 포함한다.

도면의 간단한 설명

[0009] 도 1 및 2는 비교 촉매의 선택도를 도시한 것이다.
 도 3은, 다양한 촉매의 가수소가공 온도와 유동점(pour point) 간의 상관관계로서의 활성을 도시한 것이다.
 도 4는 다양한 촉매의 에이징 속도를 도시한 것이다.
 도 5는 다양한 촉매의 가수소가공 생성물 수율 대 유동점을 도시한 것이다.
 도 6은, 탈랍 공정으로의 사우어 서비스(sour service) 공급물 스트림으로부터 윤활유 기체를 제조하기 위한 공정 체계의 하나의 실시양태(고도 가혹도의 직접 다단화 공정 체계로도 지칭됨)를 개략적으로 도시한 것이다.
 도 7은, 사우어 서비스 공급물 스트림으로부터 탈랍 공정으로의, 윤활유 기체를 제조하기 위한 공정 체계(보통 가혹도의 고압 분리 공정 체계로도 지칭됨)의 제 2 실시양태를 개략적으로 도시한 것이다.
 도 8은, 본원에 개시된 실험 1 내지 4의 다양한 촉매의 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 도시한 것이다.
 도 9는, 본원에 개시된 실험 5 내지 8의 다양한 촉매의 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 도시한 것이다.
 도 10은, 본원에 개시된 실험 9 내지 12의 다양한 촉매의 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 도시한 것이다.
 도 11은, 1800 psig 반응기 압력에서의 260N 및 130N 라피네이트에 대한 통합된 라피네이트 가수소전환 - 탈랍 공정의 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 도시한 것이다.
 도 12는, 260N 라피네이트에 대한 통합된 라피네이트 가수소전환 - 탈랍 공정의 탈랍 반응기 온도 대 실시 시간(일)을 도시한 것이다.
 도 13은, 가수소전환 및 이어서 탈랍 및 이어서 라피네이트 공급물 스트림의 가수소정제에 의해 그룹 II 및 더 고차의 기체를 생성하는, 도 6의 고도 가혹도의 직접 다단화 공정 체계를 도시한 것이다.
 도 14는, 1000 psig 반응기 압력에서의 130N 라피네이트에 대한 통합된 라피네이트 가수소전환 - 탈랍 공정의 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 도시한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0010] 본원 명세서 및 첨부된 특허청구범위 내의 모든 수치 값은 "약" 또는 "대략"에 의해 수식되며, 당업자가 예상하는 실험적 오차 및 편차를 고려한 것이다.

공정 개요

[0012] 다양한 실시양태에서, 사우어 환경에서의 공급물의 접촉식 탈랍을 포함하는, 그룹 II 및 더 고차의 기체의 제조를 위한 공정이 제공된다. 사우어 환경은, 액체 및 기체 형태의 총 황 수준이, 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량ppm을 초과하는 환경이다. 사우어 환경에서 접촉식 탈랍을 수행하는 능력은 몇몇 이점을 제공한다. 탈랍 단계에서 오염물질에 대한 내성으로 인해, 윤활유 기체 제조에 이용가능한 초기 오일 분획의 수 및 형태가 확장될 수 있다. 사우어 환경에서 탈랍을 실시하는 능력이 가공에 요구되는 장비를 감소시키기 때문에 공정의 전체 비용이 낮아질 것이다. 마지막으로, 오염물질에 탈랍 촉매가 노출되는 것을 피하는 조건을 선택하

는 것과는 다르게, 바람직한 명세를 충족시키는 가공 조건을 선택하기 때문에 윤활유 제조 공정에 대한 수율이 개선될 수 있다.

[0013] 본 발명의 방법은, 사우어 환경에 사용하기 적합한 탈랍 촉매를 사용하는 것을 포함한다. 본 발명에 따라 사용되는 탈랍 촉매는 황 또는 질소 공급물의 존재 하에서의 통상의 탈랍 촉매에 비해 활성 및/또는 선택도 이점을 제공한다. 탈랍과 관련하여, 황 공급물은, 1,000 중량ppm 초과 황, 1,500 중량ppm 이상 황, 2,000 중량ppm 이상 황, 10,000 중량ppm 이상 황 또는 40,000 중량ppm 이상 황을 함유하는 공급물을 포함할 수 있다. 본 발명에서, 이러한 황 수준은, 가수소처리된 공급원료를 기준으로, 탈랍 단계에 공급된 액체 및 기체 형태의 총 황(ppm)으로 정의된다.

[0014] 상기 이점은 저 표면적 금속 산화물 내화성 결합제와 조합된 10원 고리 기공 1차원 제올라이트를 포함하는 촉매의 사용에 의해 달성되는데, 상기 물질은 둘 다, 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비가 높게 수득되도록 선택된다. 다르게는, 상기 제올라이트는 알루미늄에 대한 실리카의 비가 낮다. 탈랍 촉매는 추가로, 수소화 작용성 금속, 예컨대 VIII족 금속, 바람직하게는 VIII족 귀금속을 포함한다. 바람직하게는, 탈랍 촉매는 1차원 10원 고리 기공 촉매, 예컨대 ZSM-48 또는 ZSM-23이다.

[0015] 외부 표면적 및 미세기공 표면적은, 촉매의 총 표면적을 특성화하는 하나의 방식으로 지칭된다. 이러한 표면적은, 표면적을 측정하기 위한 BET 방법을 사용하여 질소 다공도 측정 데이터의 분석에 기초하여 계산된다(예를 들어, 문헌[Johnson, M.F.L., Jour. Catal., 52, 425 (1978)] 참조). 상기 미세기공 표면적은, 탈랍 촉매 내의 제올라이트의 1차원 기공으로 인한 표면적을 지칭한다. 촉매 중에서 제올라이트만 표면적의 이러한 부분에 영향을 줄 것이다. 외부 표면적은 촉매 내의 제올라이트 또는 결합제에 기인할 수 있다.

[0016] 가수소전환 공정이 사우어 서비스 접촉식 탈랍 공정에 선행될 수 있으며, 여이때 가수소전환 반응기의 전체 유출물이 탈랍 공정으로 공급된다(도 13 참조). 가수소전환 공정과 접촉식 탈랍 공정 사이에는 분리 공정이 존재하지 않으며, 이는 하드웨어 및 공정 파라미터의 단순화를 가능케 한다. 또다른 형태에서, 가수소전환 및 탈랍 공정은 단일 반응기로 통합되어(탈랍 이전에 가수소전환이 일어남), 추가로 공정 하드웨어를 단순화시킬 수 있다. 또다른 옵션으로, 가수소전환 단계의 유출물은 고압 분리기로 공급될 수 있으며, 여기서 상기 유출물의 기체 부분은 상기 유출물의 액체 부분으로부터 분리된다. 이어서, 용해된 H₂S 및 가능하게는 유기 황을 함유하는 생성 유출물은 수소-함유 기체와 재조합된다. 상기 수소-함유 기체는 H₂S를 함유할 수 있다. 이어서, 합쳐진 혼합물은 사우어 서비스 탈랍 단계로 공급된다(도 7 참조). 이들 세가지 형태 모두에서, 가수소정제 공정 단계가 가수소전환 및 탈랍 단계에 뒤따른다. 다르게는, 이러한 형태들 각각에서, 가수소정제 공정 전 또는 후에 분별기가 포함될 수 있다. 공정으로의 공급물은 라피네이트, 가수소분해기 하부물 또는 왁스일 수 있다. 라피네이트 공급물은, 증류액 분획의 용매 추출 후에 회수된 액체로서 정의된다. 가수소분해기 하부물 공급물은, 가수소분해 공정의 총 액체 생성물의 스트리핑, 증류 또는 분별에 의해 회수된, 600°F 초과, 바람직하게는 650°F 초과에서 비등하는 액체 분획으로서 정의된다. 이러한 공정들은 특히 그룹 II 또는 III 윤활유 기체의 제조에 효과적이다. 왁스 공급물은 슬랙(slack) 왁스, 휘셔-트롭쉬(Fischer-Tropsch) 왁스 및 이들의 조합물일 수 있다.

[0017] 공급원료

[0018] 본 발명에 따른 방법의 하나의 예는, 라피네이트 가수소전환 및 이어서 사우어 환경에서의 접촉식 탈랍을 포함한다. 이러한 실시양태에서, 원유는 윤활유 기체를 제조하기 위해 몇몇 가공 단계들로 처리된다. 이들 단계들은 증류(대기압 증류 및/또는 진공 증류), 라피네이트를 형성하기 위한 용매 추출, 가수소전환, 접촉식 탈랍, 가수소정제 및 분별을 포함할 수 있다.

[0019] 대기압 및 진공 증류 단계를 둘 다 포함하는 예에서, 대기압 증류로부터의 고 비등 석유(petroleum) 분획은 진공 증류 유닛으로 보내어지고, 이 유닛으로부터의 증류 분획은 용매 추출된다. 탈아스팔트화될 수 있는 진공 증류로부터의 잔류물은 다른 공정으로 보내어진다. 용매 추출에 적합한 다른 공급물은 왁스질 스트림, 예컨대 탈랍된 오일 및 우각유(foots oil)를 포함한다.

[0020] 용매 추출 공정은, 라피네이트 상에 보다 많은 파라핀계 성분들을 남기면서 추출물 상 중의 다중-고리 방향족 및 극성 성분들을 선택적으로 제거한다. 나프텐은 추출물 상과 라피네이트 상 사이에 분포된다. 용매 추출을 위한 전형적 용매는 페놀, 푸르푸랄 및 N-메틸 피롤리돈을 포함한다. 당업자는 용매 대 오일 비, 추출 온도,

및 추출되는 공급물을 용매와 접촉시키는 방법을 제어함으로써, 추출물 상과 라피네이트 상 사이의 분리 정도를 제어할 수 있다.

[0021] 용매 추출로부터의 라피네이트는 바람직하게는 언더-추출된다(under-extracted). 즉, 공급물로부터 최저 품질 분자의 대부분을 제거하면서 라피네이트 수율이 최대화되도록 하는 조건 하에서 추출이 수행된다. 추출 조건을 제어함으로써, 예컨대 용매 대 오일 처리의 비를 저하시키고/시키거나 추출 온도를 감소시킴으로써, 라피네이트 수율을 최대화할 수 있다. 용매 추출 유닛으로부터의 라피네이트는 용매가 스트리핑되며, 이어서 가수소전환 촉매를 함유하는 제 1 가수소전환 유닛으로 보내어진다. 이러한 라피네이트 공급물은, 약 70 내지 약 105의 탈랍 오일 점도 지수; 약 650°C를 초과하지 않는, 바람직하게는 600°C 미만의 최종 비점(ASTM 2887로 측정시); 및 100°C에서 3 내지 12 cSt의 점도를 갖는다.

[0022] 상기 라피네이트는 전형적으로, 오염물질(예컨대, 황 및 질소)도 함유할 것이다. 상기 라피네이트의 황 함량은 100 중량ppm 내지 4 중량% 이하의 황일 수 있다. 다양한 실시양태에서, 상기 라피네이트는 수소-함유 기체와 합쳐진다. 라피네이트와 수소-함유 기체 혼합물은 1,000 중량ppm 초과의 황, 5,000 중량ppm 이상의 황, 또는 15,000 중량ppm 이상의 황을 포함할 수 있다. 또다른 실시양태에서, 황은 기체로만, 액체로만 또는 이들 둘 다로 존재할 수 있다. 본원에서, 이러한 황 수준은, 가수소처리된 공급원료를 기준으로, 탈랍 단계에 공급된 액체 및 기체 형태의 총 황(ppm)으로 정의된다.

[0023] 다른 유형의 적합한 공급물은, 라피네이트뿐만 아니라 슬랙 왁스에 대해 전술된 범위의 황 함량을 갖는 가수소분해기 하부물을 포함할 수 있다. 휘셔-트롭쉬 왁스는 다른 공급원료와 함께 가공되거나, H₂S를 함유할 수 있는 사우어 수소-함유 기체의 존재 하에 가공될 수 있다.

[0024] 공급물의 초기 가수소처리

[0025] 이어서, 용매 추출 공정으로부터의 라피네이트(또는 가수소분해기 하부물 공급물 또는 왁스질 공급물)는 가수소전환 조건 하에 적합한 가수소전환 촉매에 노출될 수 있다. 다른 대안적 형태에서, 라피네이트 또는 가수소분해기 하부물 공급물 스트림은, 동일한 가공 단계 또는 반응기 내에서, 가수소전환 공정 및 이어서 접촉식 탈랍 공정에 노출될 수 있다. 가수소전환 촉매는, VIB족 금속(피셔 사이언티픽(Fisher Scientific)에 의해 출판된 주기율표에 의거함) 및 VIII족 비-귀금속, 즉 철, 코발트, 니켈 및 이들의 혼합물을 함유하는 것이다. 이러한 금속 또는 금속들의 혼합물은 전형적으로, 내화성 금속 산화물 지지체 상에 산화물 또는 황화물로서 존재한다. 적합한 금속 산화물 지지체는, 저 산성 산화물, 예컨대 실리카, 알루미늄 또는 티타니아, 바람직하게는 알루미늄을 포함한다. 바람직한 알루미늄은, 50 내지 200Å, 바람직하게는 75 내지 150Å의 평균 기공 크기, 100 내지 300 m²/g, 바람직하게는 150 내지 250 m²/g의 표면적, 0.25 내지 1.0 cm³/g, 바람직하게는 0.35 내지 0.8 cm³/g의 기공 부피를 갖는 다공성 알루미늄, 예컨대 감마 또는 에타 알루미늄이다. 상기 지지체는 할로젠(예컨대, 불소)으로 촉진되지 않는 것이 바람직하며, 그 이유는, 일반적으로 할로젠이 지지체의 산도를 증가시키기 때문이다.

[0026] 바람직한 금속 촉매는, 알루미늄 상의 코발트/몰리브덴(산화물로서 Co 1 내지 10%, 산화물로서 Mo 10 내지 40%), 니켈/몰리브덴(산화물로서 Ni 1 내지 10%, 산화물로서 Mo 10 내지 40%) 또는 니켈/텅스텐(산화물로서 Ni 1 내지 10%, 산화물로서 W 10 내지 40%)을 포함한다. 니켈/몰리브덴 촉매, 예컨대 KF-840, KF-848, 또는 KF-848 또는 KF-840와 네블라(Nebula)-20의 적층체(stacked bed)가 특히 바람직하다.

[0027] 다르게는, 가수소처리 촉매는 벌크 금속 촉매, 또는 지지된 벌크 금속 촉매의 적층체들의 조합물일 수 있다. 벌크 금속이란, 촉매가 지지되지 않은 것을 의미하는 것이며, 이때 벌크 촉매 입자는, 금속 산화물로서 계산시, 벌크 촉매 입자의 총 중량을 기준으로 하나 이상의 VIII족 비-귀금속 및 하나 이상의 VIB족 금속을 30 내지 100 중량% 포함하고, 벌크 촉매 입자는 표면적이 10 m²/g 이상이다. 더욱이, 본원에서 사용된 벌크 금속 가수소처리 촉매는, 금속 산화물로서 계산시, 입자의 총 중량을 기준으로 하나 이상의 VIII족 비-귀금속 및 하나 이상의 VIB족 금속을 약 50 내지 약 100 중량% 및 심지어 더욱 바람직하게는 약 70 내지 약 100 중량%로 포함하는 것이 바람직하다. VIB족 및 VIII족 비-귀금속의 양은 VIB TEM-EDX에 의해 용이하게 측정할 수 있다.

[0028] 하나의 VIII족 비-귀금속 및 2종의 VIB족 금속을 포함하는 벌크 촉매 조성물이 바람직하다. 이러한 경우, 벌크 촉매 입자는 내소결성인 것으로 밝혀졌다. 따라서, 벌크 촉매 입자의 활성 표면적은 사용 동안 유지된다. VIB족 대 VIII족 비-귀금속의 몰 비는 일반적으로 10:1 내지 1:10, 바람직하게는 3:1 내지 1:3 범위이다. 코어-셸

구조화된 입자의 경우, 셀에 함유된 금속에도 상기 비가 물론 적용된다. 하나보다 많은 VIB족 금속이 벌크 촉매 입자에 함유되는 경우, 상이한 VIB족 금속들의 비는 일반적으로 중요하지 않다. 이는, 하나보다 많은 VIII족 비-귀금속이 사용되는 경우에도 동일하게 적용된다. 몰리브덴 및 텅스텐이 VIB족 금속으로서 존재하는 경우, 몰리브덴:텅스텐의 비는 바람직하게는 9:1 내지 1:9이다. 바람직하게는, VIII족 비-귀금속은 니켈 및/또는 코발트를 포함한다. VIB족 금속이 몰리브덴과 텅스텐의 조합물을 포함하는 것도 바람직하다. 바람직하게는, 니켈/몰리브덴/텅스텐 및 코발트/몰리브덴/텅스텐 및 니켈/코발트/몰리브덴/텅스텐의 조합물이 사용된다. 이러한 유형의 침전물은 내소결성인 것으로 보인다. 따라서, 침전물의 활성 표면적은 사용 동안 유지된다. 바람직하게는, 상기 금속은 대응하는 금속의 산화물로서 존재하거나, 또는 촉매 조성물이 황화되는 경우, 대응하는 금속의 황화물로서 존재한다.

[0029] 또한, 본 명세서에서 사용된 벌크 금속 가수소처리 촉매는 표면적이 $50 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상인 것이 바람직하고, 더욱 바람직하게는 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상이다. 또한, 벌크 금속 가수소처리 촉매의 기공 크기 분포는 통상적인 가수소처리 촉매와 거의 동일한 것이 바람직하다. 더욱 특히, 이러한 벌크 금속 가수소처리 촉매는, 수소 흡착에 의해 결정시, 바람직하게는 기공 부피가 0.05 내지 5 ml/g, 더욱 바람직하게는 0.1 내지 4 ml/g, 더더욱 바람직하게는 0.1 내지 3 ml/g 및 가장 바람직하게는 0.1 내지 2 ml/g이다. 바람직하게는, 1 nm보다 작은 기공은 존재하지 않는다. 더욱이, 이러한 벌크 금속 가수소처리 촉매는 바람직하게는 중간 직경이 50 nm 이상, 더욱 바람직하게는 100 nm 이상이고, 바람직하게는 $5000 \mu\text{m}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $3000 \mu\text{m}$ 이하이다. 더더욱 바람직하게는, 중간 직경은 0.1 내지 $50 \mu\text{m}$ 범위이며, 가장 바람직하게는 0.5 내지 $50 \mu\text{m}$ 범위이다.

[0030] 가수소전환 촉매는 또한 가수소분해 촉매를 포함할 수 있다. 이들 촉매는 전형적으로 산성 지지체(예를 들어, 비정질 실리카, 알루미늄, 제올라이트, 예컨대 USY, 산성화된 알루미늄) 상의 황화된 베이스 금속을 함유한다. 종종 이들 산성 지지체는 다른 금속 산화물, 예컨대 알루미늄, 티타니아 또는 실리카와 혼합 또는 결합된다.

[0031] 제 1 가수소전환 유닛에서의 가수소전환 조건은, 330°C 내지 420°C , 바람직하게는 340 내지 395°C 의 온도; 800 내지 3000 psig(5.6 내지 13.8 MPa), 바람직하게는 800 내지 1800 psig(5.6 내지 12.5 MPa)의 압력; 0.2 내지 3.0 LHSV, 바람직하게는 0.3 내지 2.0 LHSV의 공간 속도; 및 500 내지 10,000 scf/B(89 내지 $890 \text{ m}^3/\text{m}^3$), 바람직하게는 1800 내지 4000 scf/B(320 내지 $712.4 \text{ m}^3/\text{m}^3$)의, 공급물에 대한 수소의 비를 포함한다.

[0032] 라피네이트 가수소전환을 포함하는 실시양태에서, 바람직하게는 가수소전환에 사용되는 임의의 지지된 촉매는 분해(cracking)를 제어하기 위해 비-산성인 금속 산화물 지지체를 가질 것이다. 촉매에 대한 유용한 산도 크기(scale)는, 문헌[Kramer and McVicker, J. Catalysis, 92, 355(1985)]에 기재된 바와 같이 2-메틸-2-펜텐의 이성질체화에 기초한다. 이러한 산도 크기에서는, 2-메틸-2-펜텐을 촉매로 처리하여, 고정된 온도, 전형적으로 200°C 에서 평가한다. 촉매 부위의 존재 하에, 2-메틸-2-펜텐은 카베늄 이온을 형성한다. 카베늄 이온의 이성질체화 경로는 촉매의 활성 부위의 산도를 나타낸다. 따라서, 약산성 부위는 4-메틸-2-펜텐을 형성하는 반면, 강산성 부위는, 매우 강산성 부위를 갖는 3-메틸-2-펜텐으로 골격으로의 전위를 제공하여 2,3-다이메틸-2-부텐을 형성한다. 4-메틸-2-펜텐에 대한 3-메틸-2-펜텐의 몰 비는 산도 크기와 상관관계를 가질 수 있다. 이러한 산도 크기는 0.0 내지 4.0 범위이다. 매우 약한 산성 부위는 거의 0.0의 값을 가지는 반면, 매우 강한 산성 부위는 약 4.0의 값을 가질 것이다. 본 방법에 유용한 촉매는 약 0.5 미만, 바람직하게는 약 0.3 미만의 산도 값을 갖는다. 금속 산화물 지지체의 산도는, 촉진제 및/또는 도판트를 첨가함으로써, 또는 금속 산화물 지지체의 성질을 제어함으로써, 예컨대 실리카-알루미늄 지지체 내로 혼입되는 실리카의 양을 제어함으로써 조절될 수 있다. 촉진제 및/또는 도판트의 예는 할로젠, 특히 불소, 인, 붕소, 이트리아, 희토류 산화물 및 마그네시아를 포함한다. 촉진제, 예컨대 할로젠은 일반적으로 금속 산화물 지지체의 산도를 증가시키는 반면, 약염기성 도판트, 예컨대 이트리아 또는 마그네시아는 상기 지지체의 산도를 감소시키는 경향이 있다.

[0033] 상기 가수소전환 공정은 라피네이트 공급물, 가수소분해기 하부물 공급물 또는 왁스질 공급물로부터 그룹 II 및/또는 그룹 III 윤활유 기체의 제조에 적합하다. 가수소가공 단계의 성질을 변화시킴으로써, 다른 유형의 공급물이 사용될 수 있고/있거나, 본 발명의 구성을 이용하여 생성물이 제조될 수 있다. 초기 가수소가공 단계에서, 라피네이트 공급물, 가수소분해기 하부물 공급물 또는 왁스질 공급물을 가수소전환시키는 것보다는 가혹한 가수소처리 단계 또는 가수소분해 단계가 사용될 수 있다. 가혹한 가수소처리 단계는, 연료료의 비점 전환율(boiling point conversion)이 5 중량% 초과인 단계로서 정의된다. 다른 대안은 탈알킬화 단계를 사용하는 것이며, 여기서 주요 반응은 공급물 중의 방향족 화합물로부터 알킬 쇄를 제거하는 것이다. 이러한 탈알킬화 단계는, 헤테로원자 화합물의 보다 적은 전환율을 제공하여, 가수소전환 공정에 비해 탈알킬화 공정 후에 보

다 많은 유기 황 및 질소가 유출물에 남아 있게 될 것이다. 탈알킬화 단계를 포함하는 공정은, 더 적은 전환량으로 인해 그룹 I 유형의 윤활유 기체의 제조에 보다 적합할 수 있다.

[0034] 탈랍 공정

[0035] 이어서, 가수소전환으로부터의 생성물은 접촉식 탈랍 반응 대역으로 직접적으로 다단화된다. 통상의 공정과 다르게, 상기 가수소전환 단계와 상기 접촉식 탈랍 단계 사이에는 분리가 필요하지 않다. 분리 단계의 제거는 다양한 결과를 갖는다. 분리 자체와 관련하여, 어떠한 추가적인 장비도 필요하지 않다. 몇몇 실시양태에서, 가수소전환 단계와 접촉식 탈랍 단계는 동일한 반응기에 위치할 수 있다. 다르게는, 가수소전환 및 접촉식 탈랍 공정은 별도의 반응기에서 실시될 수 있다. 분리 단계를 제거함으로써, 설비 투자 비용을 절약하고, 또한 공급물을 재압축할 필요가 없다. 대신에, 가수소전환 단계로부터의 유출물은 상기 유출물이 탈랍 단계로 이송될 때 공정 압력에서 유지될 수 있다.

[0036] 또한, 가수소전환과 접촉식 탈랍 사이의 분리 단계를 제거한다는 것은, 가수소전환 단계의 공급물 중의 임의의 황이, 가수소전환 단계로부터 접촉식 탈랍 단계로 통과되는 유출물 중에 여전히 존재함을 의미한다.

[0037] 가수소전환 단계로의 공급물 중의 유기 황의 일부는 가수소전환 동안 H₂S로 전환될 것이다. 유사하게, 공급물 중의 유기 질소는 암모니아로 전환될 것이다. 그러나, 분리 단계 없이, 가수소전환 동안 형성된 H₂S 및 NH₃은 유출물과 함께 접촉식 탈랍 단계로 이동할 것이다. 또한, 분리 단계의 부재는, 가수소전환 동안 형성된 임의의 경질 기체(C₁ - C₄)가 유출물 중에 여전히 존재함을 의미한다. 가수소전환 공정으로부터 총 황(유기 액체 형태 및 기상(황화 수소) 둘 다임)은 1,000 중량ppm 초과, 2,000 중량ppm 이상, 5,000 중량ppm 이상, 10,000 중량ppm 이상, 20,000 중량ppm 이상 또는 40,000 중량ppm 이상일 수 있다. 본 발명에 있어서, 이러한 황 수준은, 가수소처리된 공급원료를 기준으로, 탈랍 단계에 공급된 액체 및 기체 형태의 총 황(ppm)으로 정의된다.

[0038] 상승된 수준의 황의 존재 하에서 촉매 활성을 유지하는 탈랍 촉매의 능력에 의해, 가수소전환 단계와 접촉식 탈랍 단계 사이의 분리 단계의 제거가 부분적으로 가능할 수 있다. 통상의 촉매는 흔히, 80 중량% 초과인 윤활유 제조 수율을 유지하기 위해, 황 함량을 수백 ppm 미만으로 감소시키는 공급물 스트림의 예비 처리를 필요로 한다. 그와 대조적으로, 공급물 스트림을 기준으로 액체 및 기체 형태의 총 황이 1000 중량ppm을 초과하는 수소-함유 기체와 조합된, 라피네이트, 가수소분해기 하부물 또는 왁스질 공급물 스트림은, 본 발명의 촉매를 사용하여 효과적으로 가공되어 80 중량% 초과인 수율로 윤활유를 생성할 수 있다. 하나의 실시양태에서, 수소-함유 기체, 및 라피네이트, 가수소분해기 하부물 또는 왁스질 공급물 스트림의 액체 및 기체 형태의 총 황 함량은 0.1 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.4 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 1 중량% 이상, 또는 2 중량% 이상, 또는 4 중량% 이상일 수 있다. 황 함량은 표준 ASTM 방법 D2622에 의해 측정될 수 있다.

[0039] 다른 실시양태에서, 스트리핑이 없는 단순한 플래시 고압 분리 단계가, 가수소전환 반응기로부터의 유출물에 대해 공급물의 감압 없이 실시될 수 있다. 이러한 실시양태에서, 고압 분리 단계는 기체 유출물에서 임의의 기체 상 황 및/또는 질소 오염물질이 제거되도록 한다. 그러나, 가수소전환 또는 탈랍 단계에서 공정 압력에 필적하는 압력에서 분리가 실시되기 때문에, 상기 유출물은 실질적인 양의 용해된 황을 여전히 함유할 것이다. 예를 들어, H₂S 형태의 용해된 황의 양은 100 부피ppm 이상, 500 부피ppm 이상, 1000 부피ppm 이상 또는 2000 부피ppm 이상일 수 있다.

[0040] 수소 처리 기체 순환 루프 및 구성(make-up) 기체는 여러 가지 방식으로 배열되고 제어될 수 있다. 직접 다단화에서, 처리 기체는 가수소전환 반응기로 도입되고, 유닛의 탈랍 섹션의 후방 단부(back end)에서 고압 플래시 드럼으로부터 압축기를 통과하거나 또는 압축기에 의해 순환될 수 있다. 단순한 플래시 배열에서, 처리 기체는 가수소전환 반응기 및 탈랍 반응기 둘 다를 병렬식으로 공급될 수 있다. 순환 방식에서, 구성 기체는 고압 회로인 유닛에는 어디에나 주입될 수 있고, 바람직하게는 탈랍 반응기 대역으로 주입될 수 있다. 순환 방식에서, 처리 기체는 H₂S 및 NH₃를 제거하기 위해 아민 또는 임의의 다른 적합한 용액으로 스크러빙(scrubbing)될 수 있다. 다른 형태에서, 처리 기체는 세척 또는 스크러빙없이 재순환될 수 있다. 다르게는, 액체 유출물은 임의의 수소-함유 기체(예컨대 비제한적으로, H₂S 함유 기체)와 합쳐질 수 있다. 구성 수소는, 가공 유닛의 고압 섹션인 유닛에는 어디에나 첨가될 수 있으며, 바람직하게는 접촉식 탈랍 단계 바로 직전에 첨가될 수 있다.

[0041] 바람직하게는, 본 발명에 따른 탈랍 촉매는 제올라이트이며, 상기 제올라이트는 탄화수소 공급원료를 이성질체

화시킴으로써 주로 탈랍을 수행한다. 더욱 바람직하게는, 상기 촉매는 1차원 기공 구조를 갖는 제올라이트이다. 적절한 촉매는 10원 고리 기공형 제올라이트, 예컨대 EU-1, ZSM-35(또는 페리어라이트), ZSM-11, ZSM-57, NU-87, SAPO-11 및 ZSM-22를 포함한다. 바람직한 물질은 EU-2, EU-11, ZBM-30, ZSM-48 또는 ZSM-23이다. ZSM-48이 가장 바람직하다. 실리카 대 알루미늄의 비가 약 20:1 내지 약 40:1인 ZSM-23 구조를 갖는 제올라이트는 때때로 SSZ-32로 지칭될 수 있음에 주목한다. 상기 물질의 아이소-구조의 다른 분자체는 쉐타(Theta)-1, NU-10, EU-13, KZ-1 및 NU-23를 포함한다.

[0042] 여러 실시양태에서, 본 발명에 따른 촉매는 추가적으로 금속 수소화 성분을 포함한다. 금속 수소화 성분은 전형적으로 VI족 및/또는 VIII족 금속이다. 바람직하게는, 금속 수소화 성분은 VIII족 귀금속이다. 더욱 바람직하게는, 금속 수소화 성분은 Pt, Pd 또는 이것의 혼합물이다.

[0043] 금속 수소화 성분은 임의의 편리한 방식으로 상기 촉매에 첨가될 수 있다. 금속 수소화 성분을 첨가하는 기술은 초기 함침(incipient wetness)에 의한 것이다. 예를 들어, 제올라이트와 결합제를 합친 후, 함침된 제올라이트 및 결합제를 촉매 입자 내로 압출할 수 있다. 이어서, 이러한 촉매 입자를, 적절한 금속 전구체를 함유하는 용액에 노출시킬 수 있다. 다르게는, 이온 교환에 의해 상기 촉매에 금속을 첨가할 수 있는데, 이때 금속 전구체는 압출하기 전에 제올라이트(또는 제올라이트 및 결합제) 혼합물에 첨가된다.

[0044] 촉매 중의 금속의 양은 촉매를 기준으로 0.1 중량% 이상, 0.15 중량% 이상, 0.2 중량% 이상, 0.25 중량% 이상, 0.3 중량% 이상 또는 0.5 중량% 이상일 수 있다. 촉매 중의 금속의 양은 촉매를 기준으로 5 중량% 이하, 또는 2.5 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하, 또는 0.75 중량% 이하일 수 있다. 상기 금속이 Pt, Pd, 또다른 VIII족 귀금속, 또는 이들의 조합물인 실시양태에서, 상기 금속의 양은 바람직하게는 0.1 내지 2 중량%, 더욱 바람직하게는 0.25 내지 1.8 중량%, 및 더더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.5 중량%이다.

[0045] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에서 사용된 탈랍 촉매는 실리카 대 알루미늄의 비가 낮은 촉매이다. 예를 들어, ZSM-48에서, 제올라이트 중의 실리카 대 알루미늄의 비는 200:1 미만, 110:1 이하, 100:1 이하, 90:1 이하 또는 80:1 이하일 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 실리카 대 알루미늄의 비는 30:1 내지 200:1, 60:1 내지 110:1, 또는 70:1 내지 100:1일 수 있다.

[0046] 본 발명에 따른 방법에서 유용한 탈랍 촉매는 또한 결합제를 포함할 수 있다. 몇몇 실시양태에서, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 탈랍 촉매는 저 표면적 결합제를 사용하여 배합되며, 상기 저 표면적 결합제는 표면적이 $100 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, $80 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하, 또는 $70 \text{ m}^2/\text{g}$ 이하인 결합제를 의미한다.

[0047] 다르게는, 결합제 및 제올라이트 입자 크기는 미세기공 표면적 대 총 표면적의 목적하는 비를 갖는 촉매를 제공하도록 선택된다. 본 발명에 따라 사용되는 탈랍 촉매에서, 미세기공 표면적은 탈랍 촉매에서 제올라이트의 1차원 기공으로부터의 표면적에 상응한다. 총 표면적은 미세기공 표면적과 외부 표면적을 합한 것에 상응한다. 촉매에 사용되는 임의의 결합제는 미세기공 표면적에 기여하지 않으며, 촉매의 총 표면적을 크게 증가시키지 않을 것이다. 외부 표면적은, 총 촉매의 표면적으로부터 미세기공 표면적을 뺀 값을 나타낸다. 결합제와 제올라이트는 둘 다 외부 표면적 값에 기여할 수 있다. 바람직하게는, 탈랍 촉매에서 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비는 25% 이상일 것이다.

[0048] 제올라이트는 임의의 편리한 방식으로 결합제와 합쳐질 수 있다. 예를 들어, 결합된 촉매는, 제올라이트 및 결합제 둘 다 분말로부터 시작하여, 이러한 분말을 첨가된 물과 합치고 섞어서 혼합물을 형성하고, 이어서 상기 혼합물을 압출하여 목적하는 크기의 결합된 촉매를 제조함으로써 형성될 수 있다. 제올라이트와 결합제의 혼합물의 압출 유동 특성을 개선시키기 위해 압출 조제를 또한 사용할 수 있다. 촉매 중의 골격구조 알루미늄의 양은 0.1 내지 2.7 중량%, 0.2 내지 2 중량% 또는 0.3 내지 1 중량% 범위일 수 있다.

[0049] 또다른 양태에서, 둘 이상의 금속 산화물로 구성된 결합제가 또한 사용될 수 있다. 이러한 양태에서, 저 표면적 결합제의 중량%는 바람직하게는 고 표면적 결합제의 중량%보다 더 크다.

[0050] 다르게는, 혼합된 금속 산화물 결합제를 형성하는데 사용되는 2종의 금속 산화물이 둘 다 충분히 낮은 표면적을 갖는다면, 결합제 중에서 상기 금속 산화물들 각각의 분율은 덜 중요하다. 2종 이상의 금속 산화물을 사용하여 결합제를 형성하는 경우, 2종의 금속 산화물은 임의의 편리한 방법에 의해 촉매 내로 혼입될 수 있다. 예를 들어, 제올라이트 분말을 형성하는 동안, 예를 들어 분무 건조 동안, 하나의 결합제가 제올라이트와 혼합될 수 있다. 이어서, 분무 건조된 제올라이트/결합제 분말은 압출되기 전에 제 2 금속 산화물 결합제와 혼합될 수 있다.

[0051] 접촉식 탈랍 대역에서의 공정 조건은 240℃ 내지 420℃, 바람직하게는 270 내지 400℃의 온도; 1.8 내지 34.6 MPa(250 내지 5000 psig), 바람직하게는 4.8 내지 20.8 MPa의 수소 분압; 0.1 내지 10 v/v/hr, 바람직하게는 0.5 내지 3.0 v/v/hr의 액체 시공간 속도; 및 35 내지 1781.5 m³/m³(200 내지 10,000 scf/B), 바람직하게는 178 내지 890.6 m³/m³(1000 내지 5000 scf/B)의 수소 순환 비율을 포함한다.

[0052] 가수소정제

[0053] 이어서, 가수소전환되고 탈랍된 라피네이트, 가수소분해기 하부물 또는 왁스질 스트림은 다른 반응기로 보내어 지고, 여기서 저온 (온화한(mild)) 가수소정제 단계로 처리된다. 이러한 가수소정제 단계에서의 촉매는 제 1 가수소전환 반응기에서 전술된 것과 동일할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 가수소정제 단계에 대한 촉매는 황화된 베이스 금속 가수소처리 촉매일 수 있다. 가수소정제 단계에 대한 하나의 바람직한 촉매는 KF-848이다.

[0054] 가수소정제에서 사용되는 반응기의 조건은 170℃ 내지 330℃, 바람직하게는 200 내지 300℃의 온도; 250 내지 3000 psig(1.8 내지 13.9 MPa), 바람직하게는 800 내지 1800 psig(5.6 내지 12.6 MPa)의 수소 분압; 0.5 내지 5 LHSV, 바람직하게는 1 내지 3.5 LHSV의 공간 속도; 및 50 내지 5000 scf/B(8.9 내지 890.6 m³/m³), 바람직하게는 1800 내지 4000 scf/B(320.6 내지 712.5 m³/m³)의, 공급물에 대한 수소의 비를 포함한다.

[0055] 공정 실시양태:

[0056] 공정 실시양태 1

[0057] 도 6은, 사우어 조건 하에 탈랍을 수행하기 적합한 반응 시스템의 하나의 형태(고도 가혹도의 직접 다단화 공정 체계로도 지칭됨)를 개략적으로 도시한 것이다. 이러한 공정 체계에서는, 사우어 조건 하에 탈랍 반응기로 공급되는 가수소전환 반응기로부터의 전체 유출물을 갖는 3개의 반응기(가수소전환 반응기, 이어서 탈랍 반응기, 이어서 가수소정제 반응기)가 존재한다. 사우어 조건은, 액체 유기 형태 및/또는 기체 형태의 총 황이 1000 중량ppm 초과, 2000 중량ppm 이상, 5000 중량ppm 이상, 10,000 중량ppm 이상, 15,000 중량ppm 이상, 20,000 중량ppm 이상, 30,000 중량ppm 이상, 또는 40,000 중량ppm 이상인 것으로 정의된다. 전술된 바와 같이, 본원에서, 이러한 황 수준은, 가수소처리된 공급원료를 기준으로, 탈랍 단계에 공급된 액체 및 기체 형태의 총 황(ppm)으로 정의된다.

[0058] 도 6에서는, 공급물 스트림(605)은 수소(611)를 노, 열 교환기 또는 기타 가열원(610)으로 제공하여, 공급물 스트림을 목적하는 반응 온도로 상승시킨다. 수소 공급(611)은, 수소-함유 기체 공급원(615)으로부터의 수소로 부분적으로 구성된다. 수소-함유 기체 공급원(615)은 H₂S를 함유할 수 있다. 임의적으로, 수소 공급원(612)은 노, 열 교환기 또는 기타 가열원(610)으로 수소-함유 기체를 주입할 수 있다. 수소-함유 기체 공급원(612)은 H₂S를 함유할 수 있다. 도 6에 도시된 실시양태에서, 공급물 스트림(605)은 라피네이트 공급물 스트림이다. 다르게는, 상기 공급물 스트림은 가수소분해기 하부물 스트림 또는 왁스질 공급물일 수 있다.

[0059] 이어서, 가열된 공급물 스트림은 가수소전환 유닛(620)으로 유입된다. 상기 가수소전환 유닛은 라피네이트 가수소전환 유닛일 수 있거나, 다르게는 가수소처리 또는 가수소분해 반응기가 사용될 수 있다. 상기 가수소전환 유닛은, 라피네이트, 가수소분해기 하부물 또는 왁스질 공급물 스트림을 효과적 가수소전환 조건 하에서 적합한 촉매(예컨대, VI족 및 VIII족 금속 둘 다를 포함하는 촉매)에 노출시킨다.

[0060] 가수소전환 반응기로부터의 전체 유출물은 임의적으로, 수소 공급원(615)으로부터의 추가적인 수소와 혼합되고, 이어서, 탈랍 반응기(630)로 유입된다. 가수소전환 반응기(620)와 탈랍 반응기(630) 사이에 분리 단계가 이용되지 않기 때문에, 가수소전환 반응기(620)로부터의 유출물 중의 임의의 황 또는 질소 오염물질도 탈랍 반응기(630)로 유동할 것이다. 이러한 황 또는 질소 오염물질은, 예를 들어 상기 가수소전환 조건이 유기 황 및 질소를 황화 수소 및 암모니아로 전환시킬 것이기 때문에 본래의 공급물과는 상이하게 존재할 수 있다. 가수소전환 반응기로부터의 유출물은 효과적 탈랍 조건 하에 반응기(630)에서 접촉식 탈랍된다. 다른 실시양태에서, 가수소전환 반응기(620) 및 탈랍 반응기(630)는 합쳐져서, 가수소전환 및 탈랍을 위한 별개의 대역들을 갖는 단일 반응기를 형성할 수 있다.

[0061] 이어서, 상기 탈랍 반응기로부터의 유출물은 가수소정제 반응기(460)로 유입된다. 탈랍 공정과 가수소정제 공

정 사이의 반응 조건의 차이로 인해, 가수소정제 반응기(640)는 탈랍 반응기(630)와 결합될 수 없다. 상기 탈랍 반응기로부터의 유출물은, 효과적인 가수소정제 조건 하에 가수소정제 촉매에 노출된다. 임의적으로, 수소 공급원(613)은 수소-함유 기체를 가수소정제 반응기(640)로 주입할 수 있다.

[0062] 이어서, 상기 가수소정제 반응기로부터의 유출물은 분별기(650)에 의해 다양한 커트(cut)로 분리된다. 이러한 커트는, 예를 들어 이전 가공 단계(미도시)로부터의 기상 생성물; 경질 연료형 생성물, 예컨대 나프타 커트(660); 경질 연료형 생성물, 예컨대 디젤 커트(670); 및 목적하는 윤활유 기체 커트(680), 예컨대 그룹 II, 그룹 II+ 또는 그룹 III 커트를 포함할 수 있다.

[0063] 공정 실시양태 2

[0064] 도 7은, 사우어 조건(보통 가혹도의 고압 분리 공정 체계로도 지칭됨) 하에 탈랍을 수행하는 다른 실시양태를 도시하고 있다. 도 7은, 가수소전환 반응기(720) 및 후속적인 고압 분리 장치의 구성을 개략적으로 도시한 것이다. 도 7에서, 가수소전환 반응기(720)로부터의 전체 유출물은 하나 이상의 고압 분리 장치, 예를 들어 한쌍의 고압 분리기(722 및 723)를 통과한다. 상기 고압 분리 장치는, 액상 부분으로부터 유출물의 기상 부분을 분리한다. 이어서, 생성 유출물(734)(이는, 용해된 H₂S 및 가능하게는 유기 황을 함유함)은 수소-함유 기체와 재조합된다. 상기 수소-함유 기체는 H₂S를 함유할 수 있다. 이어서, 이렇게 합쳐진 혼합물은 사우어 서비스 접촉식 탈랍 단계로 공급된다. 이어서, 상기 탈랍 단계로부터의 유출물은 가수소정제 반응기로 공급되고, 이어서 분별기에 의해 다양한 커트로 분리된다. 이러한 커트는, 예를 들어 이전 가공 단계(미도시)로부터의 기상 생성물; 경질 연료형 생성물, 예컨대 나프타; 경질 연료형 생성물, 예컨대 디젤 커트; 및 목적하는 윤활유 기체 커트, 예컨대 그룹 II, 그룹 II+ 또는 그룹 III 커트를 포함할 수 있다. 상기 고압 분리는, 추가의 처리를 위해 사우어 기체 스트림(732)으로서 제거되는 유출물로부터 일부 기체 황 및 질소를 제거할 것이다. 그러나, 분리된 유출물(734)(이는, 탈랍 단계를 통과함)은 여전히, 예를 들어 가수소처리된 공급원료를 기준으로 1000 중량 ppm 초과, 액체 및 기체 형태의 총 조합된 황을 함유할 수 있다. 상기 유출물의 황 및 질소 함량의 이러한 부분적인 감소는, 상기 탈랍 촉매가 덜 가혹한 사우어 환경에 노출될 때에 탈랍 촉매의 활성 및/또는 수명을 개선할 수 있다.

[0065] 공정 실시양태 3

[0066] 사우어 조건 하에 탈랍을 수행하는 또다른 실시양태에서, 상기 가수소전환 공정 및 상기 탈랍 공정은, 이들 둘 간의 분리 공정이 제거되고 공정 압력이 유사함으로 인해 단일 반응기로 통합될 수 있다. 이러한 방식은 또한, 단일 반응기의 고도 가혹도의 직접 다단화 방식으로도 지칭된다. 이러한 형태에서, 라피네이트-가수소분해기 또는 왁스질 공급물 스트림은 단일 반응기로 공급되며, 여기서 가수소전환 및 이어서 탈랍이 일어난다. 이어서, 상기 단일 반응기로부터의 전체 유출물은 가수소정제 반응기로 공급되고, 이어서 분별기에 의해 다양한 커트로 분리된다. 이러한 커트는, 예를 들어 이전 가공 단계(미도시)로부터의 기상 생성물; 경질 연료형 생성물, 예컨대 나프타 커트; 경질 연료형 생성물, 예컨대 디젤 커트; 및 목적하는 윤활유 기체 커트, 예컨대 그룹 II, 그룹 II+ 또는 그룹 III 커트를 포함할 수 있다.

[0067] [실시예]

[0068] 공정 실시예

[0069] 하기 공정 실시예에서, 실험 1 내지 5, 10 및 12는, 라피네이트 가수소전환 공정(RHC로 명명됨) 및 이어서 접촉식 탈랍(CDW로도 명명됨)의 모의 실험이다. 실험 1 내지 5, 10 및 12는, 사우어 서비스 공급물 스트림을 사용하여 도 6 및 13의 통합된 공정 체계를 모의실험할 것이다. 그러나, 모의실험된 RHC 및 이어서 CDW 공정으로부터의 총 액체 생성물은 가수소정제되지 않았다. 실험 6 및 8은, 청정 서비스 공급물에 대한 비교예이며, 이때 청정 서비스 공급물은, RHC 반응기와 CDW 반응기 사이에 분리기 및 스트리퍼를 갖는 경우를 나타낸다. 실험 6 및 8로부터의 총 액체 생성물은 가수소정제되지 않았다. 실험 11도, 본 발명이 아닌 통상적인 탈랍 촉매 및 사우어 서비스 공급물을 사용하는 경우에 대한 비교예이다. 실험 7 및 11은, 도 7에 도시된 바와 같이, 라피네이트 가수소전환(RHC) 및 이어서 고압 분리 및 이어서 접촉식 탈랍에 대한 모의 실험이다(보통 가혹도의 고압 분

리 공정 체계). 실험 7 및 11로부터의 총 액체 생성물은 가수소정제되지 않았다.

- [0070] 실험 9는, 사우어 서비스 라피네이트를 본원에 기술된 접촉식 탈랍 공정으로만 처리하는 비교예이다. 도 6 및 13에 도시된 바와 같이, 바람직하게는 탈랍 및 이어서 가수소정제 전에, 가수소처리 단계(예컨대, 가수소전환)를 수행하여, 포화물의 %를 그룹 II 또는 그룹 III 윤활유 기체의 허용가능한 수준으로 증가시키는 것이 필요할 것이다.
- [0071] 실험 1 내지 5, 10 및 12에서는, 통합된 RHC 및 이어서 CDW 공정을 모의실험하기 위해, 스파이킹된(spiked) 공급물을 사용하여 일련의 촉매를 시험하였다. 하기 표 1의 스파이킹된 공급물은, 약 0.7 내지 0.8 중량%의 황 및 약 40 내지 65 중량ppm의 질소를 생성하도록 숄프르졸(Sulfrzol) 54 및 옥틸아민으로 스파이킹된 130N RHC 생성물을 지칭한다. 실험 7 및 11에서는, 도 7에 도시된 바와 같이, 스파이킹된 공급물을 사용하여 RHC 및 이어서 고압 분리 및 이어서 접촉식 탈랍을 모의실험하였다. 하기 표에서 도시되는 스파이킹된 공급물은, 약 0.1 내지 0.2 중량%의 황 및 약 10 내지 15 중량ppm의 질소를 생성하도록 숄프르졸 54 및 옥틸아민으로 스파이킹된 130N RHC 생성물을 지칭한다. 실험 6 및 8은 청정 서비스 공정을 모의실험한 것이며, 여기서는 RHC 반응기와 CDW 반응기 사이에 분리기 및 스트리퍼가 존재한다. 상기 청정 서비스 공급물은, 10 중량ppm 미만의 황 및 10 중량ppm 미만의 질소를 함유하는 130N RHC 생성물 공급물이다. 실시예 9에서는, 비-가수소처리된 130N 라피네이트(하기 표 1에 제시됨)가 직접 탈랍된다.
- [0072] 1800 psig에서의 260N 통합된 RHC-탈랍 및 1800 psig에서의 130N 통합된 RHC-탈랍으로 지정된 2가지 실험에서는, 도 6 및 13에 따라, 3개의 반응기(라피네이트 가수소전환(RHC) 반응기, 접촉식 탈랍(CDW) 반응기 및 가수소정제 반응기)를 1800 psig의 조작 조건에서 직렬로 작업하였다. 100 psig에서의 13N 통합된 RHC-탈랍으로 명명된 다른 실험에서는, 2개의 반응기(라피네이트 가수소전환(RHC) 반응기 및 접촉식 탈랍(CDW) 반응기)를 1000 psig의 조작 조건에서 직렬로 작업하였다. 260N 및 130N 130N 라피네이트 공급물을 하기 표 1에 제시한다.

[0073]

[표 1]

130N 공급물 설명	스파이킹된 130N RHC 생성물* (모의실험 된 도 6)	스파이킹된 130N RHC 생성물* (모의실험 된 도 7)	130N RHC 생성물 (클린 서비스 비교예)	260N 라피네이트 공급물 (260N 통합된 RHC-탈랍)	130N 라피네이트 공급물 (130N 통합된 RHC-탈랍)	130N 라피네이트 공급물 (RHC 만, 비교예)
공급물 중의 700 °F+ (중량%)	96	97	97	99	96	94
용매 탈랍된 오일 공급물 유동점, °C	-18	-12	-18	-21	-19	-19
용매 탈랍된 오일 공급물 100 °C 점도, cSt	4.2	4.5	4.2	8.2	4.8	4.9
용매 탈랍된 오일 공급물 VI	119	118	119	86.4	94.4	89.4
공급물 중의 유기 황 (중량 ppm)	7,278.4	1,512	<5	12,000	8,200	11,700
공급물 중의 유기 질소 (중량 ppm)	48.4	11	<5	113	52	74
실험 번호	1-5, 10, 12	7, 11	6, 8	1800 psig에서의 260N 통합된 RHC-탈랍	1800 psig 및 1000 psig에서의 130N 통합된 RHC-탈랍	9

[0074]

[0075]

다양한 실험에 사용되는 촉매는 하기 표 2에 제시한다.

[0076]

[표 2]

실시예	촉매	촉매 파라미터
1	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	0.9 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /67 중량% P25 TiO ₂
2	1.2 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂ 및 1.2 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	1.2 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% P25 TiO ₂
3	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% Dt-51D TiO ₂	0.9 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /67 중량% Dt-51D TiO ₂
4	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% Catapal-200 알루미늄	0.9 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /67 중량% Catapal-200 알루미늄
5	0.6 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	0.6 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ / 67 중량% P25 TiO ₂
6	0.6 % Pt/스팀처리/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% 버셜-300 알루미늄	0.6 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% 버셜-300 알루미늄
7	0.6 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	0.6 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% P25 TiO ₂
8	0.6 % Pt/스팀처리/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% 버셜-300 알루미늄	0.6 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% 버셜-300 알루미늄
9	0.6 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	0.6 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% P25 TiO ₂
10	0.6 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	0.6 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% P25 TiO ₂
11	0.6 % Pt/스팀처리/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% 버셜-300 알루미늄	0.6 중량% Pt/0.72 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% 버셜-300 알루미늄
12	0.9 % Pt/65% ZSM-23(135:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	0.9 중량% Pt/0.48 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /35 중량% P25 TiO ₂
1800 psig 에서의 260N 통합된 RHC-탈랍	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	0.9 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /67 중량% P25 TiO ₂
1800 psig 에서의 130N 통합된 RHC-탈랍	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	0.9 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /67 중량% P25 TiO ₂
1000 psig 에서의 130N 통합된 RHC-탈랍	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	0.9 중량% Pt/0.37 중량% 골격 구조 Al ₂ O ₃ /67 중량% P25 TiO ₂

[0077]

실시예	촉매	미세기공 표면적, m ² /g	BET 총 표면적, m ² /g	미세기공 표면적/ 총 표면적, %	밀도, g/cc
1	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	67	148	45%	0.87
2	1.2 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂ 및 1.2 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	100	195	51%	0.72
3	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% Dt-51D TiO ₂	46	141.2	33%	0.66
4	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% Catapal-200 알루미늄	60	137	44%	0.68
5	0.6 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	67	148	45%	0.82
6	0.6 % Pt/스팀처리/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% 버셀-300 알루미늄	50	232	22%	0.5
7	0.6 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	100	195	51%	0.57
8	0.6 % Pt/스팀처리/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% 버셀-300 알루미늄	50	232	22%	0.5
9	0.6 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	100	195	51%	0.57
10	0.6 % Pt/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	100	195	51%	0.57
11	0.6 % Pt/스팀처리/65% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% 버셀-300 알루미늄	50	232	22%	0.5
12	0.9 % Pt/65% ZSM-23(135:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/35% P25 TiO ₂	161	244	66%	0.47
1800 psig 에서의 260N 통합된 RHC-탈랍	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	67	148	45%	0.87
1800 psig 에서의 130N 통합된 RHC-탈랍	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	67	148	45%	0.87
1000 psig 에서의 130N 통합된 RHC-탈랍	0.9 % Pt/33% ZSM-48(90:1 SiO ₂ : Al ₂ O ₃)/67% P25 TiO ₂	67	148	45%	0.87

[0078]

[0079]

하나의 통합된 공정 구성(본원에서, 180 psig에서의 260N 통합된 RHC-탈랍 공정으로 명명됨)에서는, 반응기 1(RHC 또는 R1 유닛으로도 명명됨)을 조작하여, 후속적인 탈랍 반응기(CDW 또는 R2 유닛으로도 명명됨)를 개시하기 전에 300 중량ppm 미만의 유기 황을 설정하였다. 상기 RHC는, 100 cc의 KF-848 촉매; 표 1에 기술된 바와 같은 260N 라피네이트 공급물; 압력 = 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; 및 115.5 점도 지수에서의 온도 = 387.4℃로 조작하였다. 조작 문제(작업 개시 동안의 개방 위치에서의 밸브 고정(stuck))로 인해, 상기 RHC 조건이 작업 조건의 마지막이었다. 상기 CDW R2 유닛은, 100 cc의 0.9%의 Pt/ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/P25 TiO₂ 촉매; 압력 = 1800 psig; 1 LHSV; 2110.5 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20℃의 총 액체 생성물 유동점 온도 = 363.5℃로 조작하였다. 상기 가수소정제 반응기(HF 또는 R3 유닛으로도 명명됨)를 28.5 cc의 KF-848 촉매; 압력 = 1800 psig; 3.5 LHSV; 2110.5 scf/B 미만의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; 및 온도 = 250℃로 조작하였다. 상기 RHC, CDW, 및 가수소정제 반응기들을 통합된 직접 다단화 구성으로 연속하여 조작하였다.

[0080]

또다른 통합된 공정 구성(본원에서, 1800 psig에서의 130N 통합된 RHC-탈랍 공정으로 명명됨)에서는, 반응기

1(RHC 또는 R1 유닛으로도 명명됨)을 조작하여, 후속적인 탈랍 반응기(CDW 또는 R2 유닛으로도 명명됨)의 개시 전에 300 중량ppm 미만의 유기 황을 설정하였다. 상기 RHC R1 유닛은, 50 cc의 KF-848 촉매 및 50 cc의 네블라(Nebula)-20 촉매의 적층체; 공급물 = 상기 표 1에 기술된 바와 같은 130N 라피네이트; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; 및 115.4 점도 지수에서의 온도 = 341°C로 조작하였다. 상기 CDW R2 유닛은, 100 cc의 0.9%의 Pt/ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/P25 TiO₂ 촉매; 1800 psig; 1 LHSV; 약 2150 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 353°C로 조작하였다. 상기 가수소정제 반응기(HF 또는 R3 유닛으로도 명명됨)는, 28.5 cc의 KF-848 촉매; 압력 = 1800 psig; 3.5 LHSV; 2150 scf/B 미만의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; 및 온도 = 250°C로 조작하였다. 상기 RHC, CDW 및 가수소정제 반응기들을 통합된 직접 다단화 구성으로 연속으로 조작하였다.

[0081] 또다른 통합된 공정 구성(1000 psig에서의 130N 통합된 RHC-탈랍 공정으로 명명됨)에서는, 반응기 1(RHC 또는 R1 유닛으로도 명명됨)을 조작하여, 후속적인 탈랍 반응기(CDW 또는 R2 유닛으로도 명명됨)의 개시 전에 300 중량ppm 미만의 유기 황을 설정하였다. 상기 RHC R1 유닛은, 50 cc의 KF-848 촉매 및 50 cc의 네블라-20 촉매의 적층체; 공급물 = 상기 표 1에 기술된 바와 같은 130N 라피네이트; 1000 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; 및 114 점도 지수에서의 온도 = 350°C로 조작하였다. 상기 CDW R2 유닛은, 100 cc의 0.9%의 Pt/ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/P25 TiO₂ 촉매; 1000 psig; 1 LHSV; 약 2099 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 349°C로 조작하였다. 상기 RHC 및 CDW 반응기를 통합된 직접 다단화 구성으로 연속으로 조작하였다.

[0082] 다양한 청정 및 사우어 공급물을 사용하여, 실험 1 내지 6 및 12를 100 cc의 단일 반응기, 상향류 구성의 파일롯 플랜트 유닛에서 수행하고, 실험 7 내지 11을 10 cc의 단일 반응기, 상향류 구성의 파일롯 플랜트 유닛에서 수행하였다. 청정 공급물은, RHC 반응기와 CDW 반응기 사이에 전체 기체 스트리핑 설비를 갖는 경우를 모의실험하는 것이며, 본 발명의 통합된 직접 다단화 공정에 대한 비교 데이터를 제공한다. 각각의 실험에 대한 탈랍 공정 조건을 하기에 제시한다.

[0083] 하기 조건 하에 실험 1을 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 100 cc의 0.9%의 Pt/33%의 ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/67%의 P25 TiO₂; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 349°C. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0084] 하기 조건 하에 실험 2를 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 약 50 cc의 1.2%의 Pt/65%의 ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/35%의 P25 TiO₂, 및 약 50 cc의 1.2%의 Pt/33%의 ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/67%의 P25 TiO₂; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 343°C. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0085] 하기 조건 하에 실험 3을 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 100 cc의 0.9%의 Pt/33%의 ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/67%의 Dt-51D TiO₂; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 359°C. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0086] 하기 조건 하에 실험 4를 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 100 cc의 0.9%의 Pt/33%의 ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/67%의 카타팔(Catapal)-200 알루미늄; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 365°C. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0087] 하기 조건 하에 실험 5를 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 100 cc의 0.6%의 Pt/33%의 ZSM-48(90:1 SiO₂:Al₂O₃)/67%의 P25 TiO₂; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 352°C. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0088] 하기 조건 하에 실험 6을 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 청정 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-고온 분리 및 스트리핑-탈랍 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 100 cc의 0.6%의 Pt/스립

처리/65%의 ZSM-48($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 버셀(Versal)-300 알루미늄, 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 310°C . 이러한 비교 실험은, 본 발명의 사우어 서비스 공정에 대한 비교로서 청정 서비스 공정에 대한 $700^\circ\text{F}+$ 윤활유 수율을 보여준다. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0089] 하기 조건 하에 실험 7을 수행하였다: 통합된 직접 다단화를 사용하여 보통 가혹도의 130N RHC 생성물 공급물 및 고압 분리를 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 10 cc의 0.6%의 Pt/65%의 ZSM-48($90:1 \text{ SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 P25 TiO_2 ; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 337°C .

[0090] 하기 조건 하에 실험 8을 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 청정 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-고온 분리 및 스트리핑-탈랍 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 10 cc의 0.6%의 Pt/스팀처리/65%의 ZSM-48($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 버셀-300 알루미늄; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 315°C . 이러한 비교 실험은, 본 발명의 사우어 서비스 공정에 대한 비교로서 청정 서비스 공정에 대한 $700^\circ\text{F}+$ 윤활유 수율을 보여준다. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0091] 하기 조건 하에 실험 9를 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 비-가수소처리된 130N 라피네이트 공급물을 직접 탈랍하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 10 cc의 0.6%의 Pt/65%의 ZSM-48($90:1 \text{ SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 P25 TiO_2 ; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 380°C . 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0092] 하기 조건 하에 실험 10을 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 10 cc의 0.6%의 Pt/65%의 ZSM-48($90:1 \text{ SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 P25 TiO_2 ; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 372°C . 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0093] 하기 조건 하에 실험 11을 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-고온 분리-탈랍 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 10 cc의 0.6%의 Pt/스팀처리/65%의 ZSM-48($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 버셀-300 알루미늄; 1800 psig; 1 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 335°C . 이러한 비교 실험은, 통상적인 촉매가 사우어 환경에서 수율을 유지하지 못함을 보여준다. 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0094] 하기 조건 하에 실험 12를 수행하였다: 상기 표 1에 제시된 바와 같이, 스파이킹된 130N RHC 생성물 공급물을 사용하여 RHC-탈랍 통합된 공정을 모의실험하였다. 접촉식 탈랍 조건: 촉매 - 100 cc의 0.9%의 Pt/65%의 ZSM-23($135:1 \text{ SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$)/35%의 P25 TiO_2 ; 1800 psig; 0.54 LHSV; 2500 scf/B의, 공급물에 대한 수소 기체의 비; -20°C 의 총 액체 생성물 유동점에서의 온도 = 373°C . 상기 촉매를 상기 반응기에 부피로 부하하였다.

[0095] 하기 표 3에는, 상기 제시된 지정 조건에서의 접촉식 탈랍 실험으로부터의 결과가 제시된다. 실험 1 내지 6 및 12를 100 cc의 반응기에서 수행하였다. 실험 6은, 상기 표 2에 제시된 촉매의 접촉식 탈랍 성능을 보여준다(통상적인 결합제 및 청정 공급물 포함, 100 cc 반응기 사용). 실험 1 및 2는, 상기 표 2에 제시된 상이한 촉매의 접촉식 탈랍 성능을 보여준다(0.7 내지 0.8 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물 사용). 실험 1 및 2에서는, 실험 6의 비교용 청정 서비스 실시예와 유사한 $700^\circ\text{F}+$ 윤활유 수율을 생성하도록, 촉매의 금속 대 산의 비를 변화시켰다. 또한, 실험 1 및 2에서 사용된 모든 촉매의 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비는 25% 초과였다.

[0096] 실험 3 및 4는, 상기 표 2에 제시된 상이한 촉매의 접촉식 탈랍 성능을 보여준다(0.7 내지 0.8 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물 사용). 실험 3에서 사용된 촉매의 밀도(0.66 g/cc) 및 실험 4에서 사용된 촉매의 밀도(0.68 g/cc)는, 실험 1에서 사용된 촉매의 밀도(0.87 g/cc)보다 낮았다. 실험 1 내지 11을 1 LHSV에서 수행하였다. 실험 3 및 4 둘 다에 대한 $700^\circ\text{F}+$ 윤활유 수율 결과는 실험 1의 $700^\circ\text{F}+$ 윤활유 수율보다 낮았으며, 이는 촉매들의 밀도 차이에 기인한 것일 수 있다. 실험 1과 유사한 $700^\circ\text{F}+$ 윤활유 수율을 수득하기 위해, 실험 3 및 4를 약간 더 낮은 LHSV에서 수행하는 것이 필요하거나, 상기 밀도 차이를 보상하도록 상기 금속 대 산의 비를 변화시키는 것이 필요할 수 있다.

- [0097] 실험 5는, 상기 표 2에 제시된 상이한 촉매의 접촉식 탈랍 성능을 보여준다(0.7 내지 0.8 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물 사용). 실험 5의 촉매는, 실험 1에 사용된 촉매와 같이 촉매의 금속 대 산의 비 면에서 최적화되지 못했다. 더 낮은 700°F+ 유효유 수율 결과는, 실험 1에 사용된 촉매와 다른, 실험 5에 사용된 촉매의 금속 대 산의 비로 인한 것일 수 있다.
- [0098] 실험 12는, 상기 표 2에 제시된 상이한 촉매의 접촉식 탈랍 성능을 보여준다(0.7 내지 0.8 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물 사용). 실험 12의 촉매는, 실험 1에 사용된 ZSM-48 결정과 달리 ZSM-23 결정을 사용한다. 실험 12에 사용된 촉매의 밀도(0.47 g/cc)와 실험 1에 사용된 촉매의 밀도(0.87 g/cc) 차이를 보상하도록, 실험 12를 0.54 LHSV에서 수행하였다. 실험 1에 사용된 촉매의 금속 대 산의 비와 유사하게, 실험 12의 금속 대 산의 비를 변화시켰다. 실험 1에 비해, 실험 12에서 달성된 더 낮은 700°F+ 유효유 수율 결과는, ZSM-23과 ZSM-48의 차이에 기인한 것일 수 있다. 실험 12에 비해 실험 1에서는 더 높은 LHSV에서 더 높은 700°F+ 유효유 수율이 달성된 것에 비추어, ZSM-48이 ZSM-23보다 바람직하다.
- [0099] 실험 7 내지 11을 10 cc의 반응기에서 수행하였다. 실험 8은, 상기 표 2에 제시된 촉매의 접촉식 탈랍 성능을 보여준다(통상적인 결합제 및 청정 공급물 포함, 10 cc의 반응기 사용). 실험 7은, 0.1 및 0.2 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물을 사용하는 접촉식 탈랍 성능을 보여준다. 실험 7에서 사용된 촉매의 금속 대 산의 비는, 80 중량% 초과인 높은 700°F+ 유효유 수율에 대해 최적화되지 않았다. 상기 표 2에서 제시된 바와 같이, 실험 7에 사용된 촉매와 동일한 유형의 촉매를 실험 10에 사용하였다(0.7 내지 0.8 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물 사용). 역시, 높은 700°F+ 유효유 수율에 대해서 금속 대 산의 비가 최적화되지 않았다.
- [0100] 실험 11은, 상기 표 2에 제시된 통상적인 촉매를 사용하는 비교예이다. 실험 7에서와 같이, 실험 11은, 0.1 내지 0.2 중량%의 황 수준을 함유하는 스파이킹된 사우어 130N RHC 생성물 공급물 사용하는 접촉식 탈랍 성능을 보여준다. 이러한 비교 실험은, 통상적인 촉매가 사우어 환경에서 수율을 유지하지 못함을 보여준다. 실험 7 및 실험 11에서의 촉매의 차이는, 결합제 및 밀도이다. 실험 7의 촉매에 사용되는 결합제는 P25 TiO₂이며, 실험 11의 촉매에 사용되는 결합제는 버셀-300 알루미늄이었다. 실험 7에 사용되는 촉매의 밀도는 0.57 g/cc이고, 실험 11에 사용되는 촉매의 밀도는 0.5 g/cc였다. 실험 7의 촉매에 대해 저 표면적의 금속 산화물 내화성 결합제를 사용하면, 사우어 환경에서 통상적인 결합제(이는, 고 표면적을 가짐; 실험 11의 촉매에 사용됨)보다 더 우수한 성능을 제공할 수 있다. 또한, 실험 11에 사용된 촉매의 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비는, 실험 7에 비해 25% 미만이었다. 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비가 25% 이상인 촉매는, 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비가 25% 미만인 촉매에 비해 더 우수한 성능을 제공할 수 있다.
- [0101] 실험 9는, 1.1 내지 1.2 중량%의 황 수준을 함유하는 130N 라피네이트 공급물을 사용하는 접촉식 탈랍 성능을 보여준다. 실험 9에 사용된 130N 라피네이트 공급물은 가수소처리되지 않았다. 상기 표 2에 제시된 바와 같이, 실험 9에 사용된 것과 동일한 유형의 촉매를 실험 10에 사용하였다. 실험 9와 실험 10의 주된 차이는, 실험 10에서는 가수소처리된 130N 공급물을 탈랍하고 실험 9에서는 비-가수소처리된 130N 공급물을 탈랍한다는 것이다. 실험 9에서 포화물의 %는 약 72.5%였다. 실험 10에서 포화물의 %는 약 98%였다. 탈랍 전에 공급물을 가수소처리하지 않음으로써, 700°F+ 생성물 결과는, 그룹 II 또는 그룹 III 유효유의 90% 이상의 포화물%에 대한 API 승인된 명세를 만족시키지 못했다.

[0102] [표 3]

예비 윤활유 기재 명세	실시예 1	실시예 2	실시예 3	실시예 4	실시예 5	실시예 6
-20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 700°F + 윤활유 수율 (중량%)	87	88	83.4	82.4	85	89.4
700°F + 윤활유 유동점, °C	-20	-20	-18	-24	-14	-15
700°F + 윤활유 100°C 점도, cSt	4.3	4.3	4	4.1	4	4
700°F + 윤활유 VI	124	123	123	121	125	123
700°F + 윤활유 % 포화물 (중량%)	99*	99*	99*	98*	98.5**	99.9**

예비 윤활유 기재 명세	실시예 7	실시예 8	실시예 9	실시예 10	실시예 11	실시예 12
-20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 700°F + 윤활유 수율 (중량%)	81	85	71	74	74.4	82.5
700°F + 윤활유 유동점, °C	-20	-18	-14	-20	-18	-17
700°F + 윤활유 100°C 점도, cSt	4.2	4.2	5	4.2	4.5	4
700°F + 윤활유 VI	121	122	96	119	114	121.5
700°F + 윤활유 % 포화물 (중량%)*	99.6**	99.9**	72.5**	98**	99.4**	98*

*% 포화물 (중량%) = $[1 - (700^\circ\text{F} + \text{윤활유} \text{의 총 방향족}(\text{mol/g}) * \text{계산된 분자량})] * 100$;
이때 분자량은, 700°F + 윤활유의 100°C 및 40°C에서의 동적 점도에 기초하여 계산됨.

**% 포화물 (중량%) = $[1 - (\text{액체 생성물의 총 방향족}(\text{mol/g}) * \text{계산된 분자량})] * 100$;
이때 분자량은, 700°F + 윤활유의 100°C 및 40°C에서의 동적 점도에 기초하여 계산됨.

[0103]

[0104]

하기 표 4에는, 모의실험된 공급물이 아니라 실제 라피네이트 공급물을 사용하는 3-반응기 통합된 작업에 대한 예비 윤활유 기재 명세가 제시된다. 상기 3-반응기 통합된 작업의 경우, 라피네이트 가수소전환(RHC)은 반응기 1에서 수행되었다. 전체 유출물은, 반응기 1과 반응기 2 사이에서 수행되는 임의의 기체 스트리핑 또는 분리 없이 반응기 2로 보내졌다. 사우어 환경에서의 접촉식 탈랍(CDW)은 반응기 2에서 수행되었다. 이어서, 전체 유출물은 반응기 2와 반응기 3 사이에서 수행되는 임의의 기체 스트리핑 또는 분리 없이 반응기 3으로 보내졌다. 가수소정제(HF)는 사우어 환경에서 반응기 3에서 수행되었다. 상기 3-반응기 통합된 구성을 사용하여 2가지 실험을 수행하였다. 제 1 실험은 260N 라피네이트 공급물을 사용하고, 제 2 실험은 130N 라피네이트 공급물을 사용하였다. 이러한 실험은 둘 다, RHC, CDW 및 HF 반응기에서의 반응기 압력이 1800 psig였다. 조작 문제로 인해, 260N 라피네이트 공급물을 사용하는 RHC 조건이 작업 조건의 마지막이었으며(작업 개시 동안 개방 위치에서 밸브 고정), 생성 윤활유 기재 중의 포화물은 약간 더 낮은 %였다.

[0105]

하기 표 5에는, 모의실험된 공급물이 아니라 실제 라피네이트 공급물을 사용하는 2-반응기 통합된 작업에 대한 예비 윤활유 기재 명세가 제시된다. 상기 2-반응기 통합된 작업의 경우, 라피네이트 가수소전환(RHC)은 반응기

1에서 수행되었다. 전체 유출물은, 반응기 1과 반응기 2 사이에서 수행되는 임의의 기체 스트리핑 또는 분리 없이 반응기 2로 보내졌다. 사우어 환경에서의 접촉식 탈랍(CDW)은 반응기 2에서 수행되었다. 상기 2-반응기 통합된 작업에 130N 라피네이트 공급물을 사용하였다. RHC 반응기 및 CDW 반응기 둘 다에 대한 반응기 압력은 1000 psig였다. 1800 psig에서의 작업과 달리, 1000 psig에서의 작업은, 130N 통합된 RHC-탈랍에 대해 더 높은 전체 통합된 700°F+ 윤활유 수율을 제공하였다. 1000 psig 및 1800 psig에서의 130N 통합된 RHC-탈랍 실험 둘 다에서, 상기 700°F+ 윤활유 % 포화물은 95% 초과였다.

[0106] [표 4]

예비 윤활유 기제 명세	260N*	130N**
-20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 통합된 700°F + 윤활유 수율 (중량%) (R1-R2-R3)	67	67
-20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 탈랍 700°F + 윤활유 수율 (중량%) (R2)	84.4	87
700°F + 윤활유 유동점, °C	-19	-20
700°F + 윤활유 100°C 점도, cSt	5.7	4
700°F + 윤활유 VI	115.5	115.4
700°F + 윤활유 % 포화물 (중량%)***	93.6*	99.2

*260N 에 대한 EOR KF-848 RHC 조건

**RHC 및 130N 에 대한 KF-848/네블라-20

***% 포화물 (중량%) = [1 - (700°F+ 윤활유의 총 방향족(mol/g)*계산된 분자량)]*100; 이때 분자량은, 700°F+ 윤활유의 100°C 및 40°C에서의 동적 점도에 기초하여 계산됨.

[0107]

[0108] [표 5]

예비 윤활유 기제 명세	130N*
-20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 통합된 700°F + 윤활유 수율 (중량%) (R1-R2)	69
-20°C의 총 액체 생성물 유동점에서의 탈랍 700°F + 윤활유 수율 (중량%) (R2)	89
700°F + 윤활유 유동점, °C	-22
700°F + 윤활유 100°C 점도, cSt	4
700°F + 윤활유 VI	114
700°F + 윤활유 % 포화물 (중량%)**	96

*반응기 압력 = 1000 psig

**% 포화물 (중량%) = [1 - (700°F+ 윤활유의 총 방향족(mol/g)*계산된 분자량)]*100; 이때 분자량은, 700°F+ 윤활유의 100°C 및 40°C에서의 동적 점도에 기초하여 계산됨.

[0109]

[0110]

도 8, 9 및 10은, 더 넓은 범위의 유동점에 대해 제시된 실험 조건에서 총 액체 생성물 유동점 대 수율 특성을 보여준다. 더욱 구체적으로, 도 8은, 상기 실험 1 내지 4에서 사용된 다양한 촉매의 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다. 도 9는, 상기 실험 5 내지 8에서 사용된 다양한 촉매의 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다. 도 10은, 상기 실험 9 내지 12에서 사용된 다양한 촉매의 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다.

[0111]

도 11은, 도 6 및 13에 도시된 공정과 같이 260N 및 130N 라피네이트 공급원료를 사용하는, 1800 psig에서의 통합된 라피네이트 가수소전환-탈랍 공정의 통합된 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다. 도 11은

또한, 상기 탈랍 반응기에 걸쳐 탈랍 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다. 이러한 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점의 실험 결과는, 사우어 서비스 조건 하의 탈랍 수율이 청정 서비스 탈랍 수율과 유사함을 보여준다. 도 12는, 도 6 및 13에 도시된 공정과 관련하여, 통합된 라피네이트 가수소전환-탈랍 공정의 탈랍 반응기 온도 대 실시 시간(일)을 보여준다. 이러한 실험 결과는, 사우어 서비스 조건 하에 상기 탈랍 촉매의 에이징의 징후가 나타나지 않음을 보여준다.

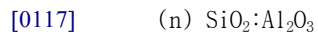
[0112] 도 14는, 가수소정제가 일어나지 않는다는 점을 제외하고는 도 6 및 13에 도시된 공정과 같이 130N 라피네이트 공급원료를 사용하는, 1000 psig에서의 통합된 라피네이트 가수소전환-탈랍 공정의 통합된 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다. 도 14는 또한, 상기 탈랍 반응기에 걸쳐 탈랍 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점을 보여준다. 이러한 윤활유 수율 대 총 액체 생성물 유동점의 실험 결과는, 사우어 서비스 조건 하의 탈랍 수율이 청정 서비스 탈랍 수율과 유사함을 보여준다.

[0113] 탈랍 촉매 합성

[0114] 본 발명의 하나의 형태에서, 상기 접착식 탈랍 촉매는 0.1 중량%의 내지 2.7 중량%의 골격구조 알루미늄; 0.1 중량%의 내지 5 중량%의 Pt; 200:1 내지 30:1의 SiO₂:Al₂O₃ 비; 및 100 m²/g 이하의 표면적을 갖는 하나 이상의 저 표면적 내화성 금속 산화물 결합체를 포함한다.

[0115] 본 발명에 사용하기 적합한 분자체의 하나의 예는, 110 미만, 바람직하게는 약 70 내지 약 110의 SiO₂:Al₂O₃ 비를 갖는 ZSM-48이다. 하기 실시양태에서, ZSM-48 결정은, (200:1 이하의 SiO₂:Al₂O₃ 비) 유기 주형(template)을 여전히 함유하는 "합성된 그대로의" 결정; 하소된 결정, 예컨대 Na-형태의 ZSM-48 결정; 또는 하소되고 이온-교환된 결정, 예컨대 H-형태 ZSM-48 결정 면에서 다양하게 기술될 것이다.

[0116] 구조 유도제를 제거한 후의 ZSM-48은, 특정 모폴로지 및 하기 구조식에 따른 몰 조성을 갖는다:

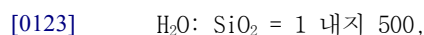
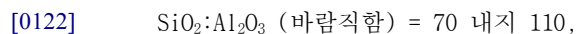


[0118] 상기 식에서, n은 70 내지 110, 바람직하게는 80 내지 100, 더욱 바람직하게는 85 내지 95이다.

[0119] 다른 실시양태에서, n은 70 이상, 80 이상, 또는 85 이상이다. 또다른 실시양태에서, n은 110 이하, 100 이하, 또는 95 이하이다. 또다른 실시양태에서, Si는 Ge으로 대체될 수 있고, Al은 Ga, B, Fe, Ti, V, 및 Zr로 대체될 수 있다.

[0120] ZSM-48 결정의 합성된 그대로의 형태는, 실리카, 알루미늄, 염기 및 헥사메토티움 염 유도제를 갖는 혼합물로부터 제조된다. 하나의 실시양태에서, 상기 혼합물 중의 구조 유도제:실리카의 몰 비는 0.05 미만, 0.025 이하, 또는 0.022 이하이다. 다른 실시양태에서, 상기 혼합물 중의 구조 유도제:실리카의 몰 비는 0.01 이상, 0.015 이상, 또는 0.016 이상이다. 또다른 실시양태에서, 상기 혼합물의 구조 유도제:실리카의 몰 비는 0.015 내지 0.025, 바람직하게는 0.016 내지 0.022이다. 하나의 실시양태에서, ZSM-48 결정의 합성된 그대로의 형태는 70 내지 110의 실리카:알루미늄의 몰 비를 갖는다. 또다른 실시양태에서, ZSM-48 결정의 합성된 그대로의 형태는 70 이상, 80 이상, 또는 85 이상의 실리카:알루미늄의 몰 비를 갖는다. 또다른 실시양태에서, ZSM-48 결정의 합성된 그대로의 형태는 110 이하, 100 이하, 또는 95 이하의 실리카:알루미늄의 몰 비를 갖는다. ZSM-48 결정의 합성된 그대로의 형태의 임의의 주어진 제조에서, 몰 조성은 실리카, 알루미늄 및 유도제를 함유할 것이다. ZSM-48 결정의 합성된 그대로의 형태는, 이러한 합성된 그대로의 형태를 제조하는데 사용되는 반응 혼합물의 반응물의 몰 비와 약간 상이한 몰 비를 가질 수 있음에 주목해야 한다. 이러한 결과는, 형성되는 결정 내로 반응 혼합물의 반응물 100%가 완전하게 혼입되지 않기 때문에 일어날 수 있다.

[0121] ZSM-48 조성은, 실리카 또는 실리케이트 염, 알루미늄 또는 가용성 알루미늄염 염, 염기 및 유도제를 포함하는 수성 반응 혼합물로부터 제조된다. 목적하는 결정 모폴로지를 달성하기 위해, 이러한 반응 혼합물 중의 반응물은 하기 몰 비를 갖는다:



- [0124] OH-: SiO₂ = 0.1 내지 0.3,
- [0125] OH-: SiO₂ (바람직함) = 0.14 내지 0.18,
- [0126] 주형 : SiO₂ = 0.01 내지 0.05,
- [0127] 주형: SiO₂ (바람직함) = 0.015 내지 0.025.
- [0128] 상기 비에서는, 염기:실리카의 비 및 구조 유도제:실리카의 비 둘 다에 대해 2가지 범위가 제공된다. 이러한 비 중에서 더 넓은 범위는, 일부량의 케냐이트(Kenyaite) 및/또는 침형 모폴로지를 갖는 ZSM-48의 형성을 제공하는 혼합물을 포함한다. 케냐이트 및/또는 침형 모폴로지가 바람직하지 않은 경우에는, 하기 실시예에서 추가로 설명되는 바와 같이, 상기 바람직한 범위가 사용되어야 한다.
- [0129] 실리카 공급원은 바람직하게는 침강 실리카이며, 데구사(Degussa)에서 시판된다. 다른 실리카 공급원은 분말 실리카, 예를 들어 침강 실리카, 예컨대 제오실(Zeosil, 등록상표명); 실리카 겔; 규산 콜로이드성 실리카, 예컨대 루독스(Ludox, 등록상표명); 또는 용해된 실리카를 포함한다. 염기의 존재 하에, 이러한 다른 실리카 공급원은 실리케이트를 형성할 수 있다. 알루미늄은 가용성 염 형태, 바람직하게는 나트륨 염일 수 있으며, 유에스 알루미늄에이트(US Aluminate)로부터 시판된다. 다른 적합한 알루미늄 공급원은, 다른 알루미늄 염, 예를 들어 클로라이드, 알루미늄 알코올레이트 또는 수화된 알루미늄(예컨대, 감마 알루미늄, 슈도비마이트 및 콜로이드성 알루미늄)를 포함한다. 상기 금속 산화물을 용해시키는데 사용되는 염기는 임의의 알칼리 금속 하이드록사이드, 바람직하게는 나트륨 또는 칼륨 하이드록사이드, 암모늄 하이드록사이드, 다이-4급 하이드록사이드 등일 수 있다. 상기 유도제는 헥사메토늄 염, 예를 들어 헥사메토늄 다이클로라이드 또는 헥사메토늄 하이드록사이드이다. 클로라이드 이외의 음이온은, 다른 음이온, 예를 들어 하이드록사이드, 나이트레이트, 설페이트, 다른 할라이드 등일 수 있다. 헥사메토늄 다이클로라이드는 N,N,N',N',N'-헥사메틸-1,6-헥산다이암모늄 다이클로라이드이다.
- [0130] 하나의 실시양태에서, 본 발명에 따라 수득된 결정은, 섬유상 모폴로지가 없는 모폴로지를 갖는다. 섬유상 모폴로지는, 이러한 결정 모폴로지가 ZSM-48의 접촉식 탈랍 활성을 억제하기 때문에 바람직하지 않다. 또다른 실시양태에서, 본 발명에 따라 수득된 결정은, 낮은 %의 침상 모폴로지를 함유하는 모폴로지를 갖는다. ZSM-48 중에 존재하는 침상 모폴로지의 양은 10% 이하, 5% 이하, 또는 1% 이하일 수 있다. 다른 실시양태에서, ZSM-48 결정은 침형 모폴로지가 없을 수 있다. 침형 결정이 몇몇 유형의 반응에서 ZSM-48의 활성을 감소시키는 것으로 생각되기 때문에, 소량의 침형 결정은 몇몇 용도에서 바람직하다. 목적하는 모폴로지를 고순도로 수득하기 위해서는, 본 발명의 실시양태에 따라 반응 혼합물 중의 실리카:알루미늄, 염기:실리카 및 유도제:실리카의 비가 사용되어야 한다. 추가적으로, 케냐이트 및/또는 침형 모폴로지가 없는 조성이 바람직한 경우에는, 상기 바람직한 범위가 사용되어야 한다.
- [0131] 합성된 그대로의 ZSM-48 결정은, 사용하기 전 또는 추가의 처리 전에 적어도 부분적으로 건조되어야 한다. 건조는, 100 내지 400°C, 바람직하게는 100 내지 250°C의 온도로 가열함으로써 달성될 수 있다. 압력은 대기압 또는 대기압 이하일 수 있다. 부분적인 진공 조건 하에 건조가 수행되는 경우, 상기 온도는 대기압에서의 온도보다 낮을 수 있다.
- [0132] 촉매는 전형적으로, 사용 전에 결합제 또는 매트릭스 물질과 결합된다. 결합제는, 목적하는 사용 온도에 내성이며, 내마멸성이다. 결합제는 접촉적으로 활성이거나 비활성일 수 있으며, 다른 제올라이트, 다른 무기 물질, 예를 들어 점토 및 금속 산화물, 예컨대 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 및 실리카-알루미늄을 포함한다. 점토는 카올린, 벤토나이트 및 몬모릴로나이트일 수 있으며, 시판된다. 이는, 다른 물질(예컨대, 실리케이트)과 블렌딩될 수 있다. 실리카-알루미늄 이외의 다른 다공성 매트릭스 물질은, 다른 2상 물질, 예컨대 실리카-마그네시아, 실리카-토리아, 실리카-지르코니아, 실리카-베릴리아 및 실리카-티타니아; 및 3상 물질, 예컨대 실리카-알루미늄-마그네시아, 실리카-알루미늄-토리아 및 실리카-알루미늄-지르코니아를 포함한다. 상기 매트릭스는 코-겔(co-gel) 형태일 수 있다. 결합된 ZSM-48 골격구조 알루미늄은 0.1 중량%의 내지 2.7 중량%의 골격구조 알루미늄 범위일 것이다.
- [0133] 또한, 촉매의 일부로서 ZSM-48 결정이 금속 수소화 성분과 함께 사용될 수 있다. 금속 수소화 성분은, 1족 내지 18족을 갖는 IUPAC에 기초한 원소 주기율표의 6족 내지 12족, 바람직하게는 6족 및 8족 내지 10족으로부터 선택될 수 있다. 이러한 금속의 예는 Ni, Mo, Co, W, Mn, Cu, Zn, Ru, Pt 또는 Pd, 바람직하게는 Pt 또는 Pd를 포함한다. 또한, 수소화 금속의 혼합물, 예를 들어 Co/Mo, Ni/Mo, Ni/W 및 Pt/Pd, 바람직하게는 Pt/Pd도

사용될 수 있다. 상기 수소화 금속(들)의 양은 촉매를 기준으로 0.1 내지 5 중량%의 범위일 수 있다. 하나의 실시양태에서, 상기 금속(들)의 양은 0.1 중량% 이상, 0.25 중량% 이상, 0.5 중량% 이상, 0.6 중량% 이상, 0.75 중량% 이상, 또는 0.9 중량% 이상이다. 또다른 실시양태에서, 상기 금속(들)의 양은 5 중량% 이하, 4 중량% 이하, 3 중량% 이하, 2 중량% 이하, 또는 1 중량% 이하이다. ZSM-48 촉매에 금속을 담지하는 방법은 널리 공지되어 있으며, 예를 들어 ZSM-48 촉매를 상기 수소화 성분의 금속 염으로 함침하고 가열하는 것을 포함한다. 수소화 금속을 함유하는 ZSM-48 촉매는 또한, 사용 전에 설파이드화될 수 있다.

[0134] 상기 실시양태에 따라 제조된 고순도 ZSM-48 결정은 비교적 낮은 실리카:알루미나의 비를 갖는다. 이러한 더 낮은 실리카:알루미나의 비는, 본 발명의 촉매가 더 산성임을 의미한다. 이렇게 증가된 산성에도 불구하고, 본 발명의 촉매는 뛰어난 활성 및 선택도뿐만 아니라 우수한 수율도 갖는다. 본 발명의 촉매는 또한, 결정 형태로 부터의 건강 영향의 견지에서 환경적 이점을 가지며, 작은 결정 크기 또한 촉매 활성에 유리하다.

[0135] ZSM-23을 혼입한 본 발명에 따른 촉매의 경우, SiO₂:Al₂O₃ 비가 낮은 ZSM-23을 제조하기 위한 임의의 적합한 방법이 사용될 수 있다. 미국 특허 제 5,332,566 호는, SiO₂:Al₂O₃ 비가 낮은 ZSM-23을 제조하기에 적합한 합성 방법의 예를 제공한다. 예를 들어, ZSM-23을 제조하기 적합한 유도제는, 과량의 요오도메탄으로 이미노비스프로필아민을 메틸화함으로써 형성될 수 있다. 상기 메틸화는, 무수 에탄올에 용매화된 이미노비스프로필아민에 요오도메탄을 적가함으로써 달성된다. 이 혼합물을 18시간 동안 77°C의 환류 온도로 가열한다. 수득된 고체 생성물을 여과하고, 무수 에탄올로 세척한다.

[0136] 이어서, 상기 방법에 의해 제조된 유도제는 콜로이드성 실리카 졸(30%의 SiO₂), 알루미나 공급원, 알칼리 양이온 공급원(예컨대, Na 또는 K), 및 탈이온수와 혼합되어 하이드로겔을 형성할 수 있다. 상기 알루미나 공급원은 임의의 편리한 공급원, 예를 들어 알루미나 설페이트 또는 나트륨 알루미네이트일 수 있다. 이 용액을 결정화 온도(예컨대, 170°C)로 가열하고, 생성 ZSM-23 결정을 건조한다. 이어서, ZSM-23 결정을 저 표면적 결합제와 조합하여, 본 발명에 따른 촉매를 형성한다.

[0137]

[0138] 촉매 실시예

[0139] **촉매 실시예 1: 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6중량%의 Pt(IW)**

[0140] 65%의 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃) 및 35%의 티타니아를 1/16 인치 사업형으로 압출하였다. 이 압출물을 N₂ 중에서 1000°F로 예비-하소시키고, 1N 암모늄 나이트레이트로 암모늄 이온교환하고, 250°F로 건조하고, 이어서 공기 중에서 1000°F로 하소시켰다. 이어서, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 상기 압출물에 0.6중량%의 Pt을 부하하고, 250°F로 건조하고, 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 하기 표 6은, N₂ 다공도 측정법을 통한 상기 압출물의 표면적을 제공한다.

[0141] 배취식 마이크로-오토클레이브 시스템을 사용하여, 상기 촉매의 활성을 결정하였다. 상기 촉매를 수소 하에 환원시키고, 이어서 2.5 g의 130N 공급물(흐림점 31)을 가했다. 400 psig 및 330°C로 12시간 동안 반응을 수행하였다. 2가지 공급물 공간 속도에 대해 흐림점을 결정하였다. 결과를 하기 표 7에 제시한다.

[0142] **촉매 실시예 2: 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃)/Al₂O₃ 상의 0.6중량%의 Pt(IW)(비교예)**

[0143] 65%의 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃) 및 35%의 버셀-300 Al₂O₃를 1/16 인치 사업형으로 압출하였다. 이 압출물을 N₂ 중에서 1000°F로 예비-하소시키고, 1N 암모늄 나이트레이트로 암모늄 이온교환하고, 이어서 250°F로 건조하고, 이어서 공기 중에서 1000°F로 하소시켰다. 이어서, 상기 압출물을 스팀처리하였다(890°F로 3시간). 이어서, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 상기 압출물에 0.6 중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 하기 표 6은, N₂ 다공도 측정법을 통한 상기 압출물의 표면적을 제공한다.

[0144] 배취식 마이크로-오토클레이브 시스템을 사용하여, 상기 촉매의 활성을 결정하였다. 상기 촉매를 수소 하에 환원시키고, 이어서 2.5 g의 130N 공급물(흐림점 31)을 가했다. 400 psig 및 330°C로 12시간 동안 반응을 수행하였다. 2가지 공급물 공간 속도에 대해 흐림점을 결정하였다. 결과를 하기 표 7에 제시한다.

- [0145] **촉매 실시예 3. 80/20 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃)/SiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt(IW)**
- [0146] 80%의 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃) 및 20%의 SiO₂ 를 1/16 인치 사업형으로 압출하였다. 이 압출물을 N₂ 중에서 1000°F로 예비-하소시키고, 1N 암모늄 나이트레이트로 암모늄 이온교환하고, 이어서 250°F로 건조하고, 이어서 공기 중에서 1000°F로 예비-하소시켰다. 이어서, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 상기 압출물에 0.6 중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 하기 표 6은, N₂ 다공도 측정법을 통한 상기 압출물의 표면적을 제공한다.
- [0147] 배취식 마이크로-오토클레이브 시스템을 사용하여, 상기 촉매의 활성을 결정하였다. 상기 촉매를 수소 하에 환원시키고, 이어서 2.5 g의 130N 공급물을 가했다. 400 psig 및 330°C로 12시간 동안 반응을 수행하였다. 2가지 공급물 공간 속도에 대해 흐림점을 결정하였다. 결과를 하기 표 7에 제시한다.
- [0148] **촉매 실시예 4. 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃)/θ-알루미나 상의 0.6 중량%의 Pt (IW)**
- [0149] 슈도비마이트 알루미나를 1000°C에서 하소시켜, 상기 실시예 2에서 결합제로서 사용된 감마 상 알루미나에 비해 저 표면적의 θ 상으로 전환시켰다. 65%의 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃) 및 35%의 하소된 알루미나를 0.25%의 PVA와 함께 1/16 인치 사업형으로 압출하였다. 이 압출물을 N₂ 중에서 950°F로 예비-하소시키고, 1N 암모늄 나이트레이트로 암모늄 이온교환하고, 이어서 250°F로 건조하고, 이어서 공기 중에서 1000°F로 예비-하소시켰다. 이어서, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 상기 압출물에 0.6 중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 하기 표 6은, N₂ 다공도 측정법을 통한 상기 압출물의 표면적을 제공한다.
- [0150] 배취식 마이크로-오토클레이브 시스템을 사용하여, 상기 촉매의 활성을 결정하였다. 상기 촉매를 수소 하에 환원시키고, 이어서 2.5 g의 130N 공급물을 가했다. 400 psig 및 330°C로 12시간 동안 반응을 수행하였다. 2가지 공급물 공간 속도에 대해 흐림점을 결정하였다. 결과를 하기 표 7에 제시한다.
- [0151] **촉매 실시예 5. 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃)/지르코니아 상의 0.6 중량%의 Pt(IW)**
- [0152] 65%의 ZSM-48(90/1 SiO₂:Al₂O₃) 및 35%의 지르코니아를 1/16 인치 사업형으로 압출하였다. 이 압출물을 N₂ 중에서 1000°F로 예비-하소시키고, 1N 암모늄 나이트레이트로 암모늄 이온교환하고, 이어서 250°F로 건조하고, 이어서 공기 중에서 1000°F로 예비-하소시켰다. 이어서, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 상기 압출물에 0.6 중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 하기 표 6은, N₂ 다공도 측정법을 통한 상기 압출물의 표면적을 제공한다.
- [0153] 배취식 마이크로-오토클레이브 시스템을 사용하여, 상기 촉매의 활성을 결정하였다. 상기 촉매를 수소 하에 환원시키고, 이어서 2.5 g의 130N 공급물을 가했다. 400 psig 및 330°C로 12시간 동안 반응을 수행하였다. 2가지 공급물 공간 속도에 대해 흐림점을 결정하였다. 결과를 하기 표 7에 제시한다.

[0154] [표 6]

실시예		BET 총 표면적 (m ² /g)	미세기공 표면적 (m ² /g)	미세기공 표면적 / BET 총 표면적 (m ² /g)
1	0.6% Pt on 65/35 ZSM-48 (90/1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃) / P25 TiO ₂	200	95	48
2	0.6% Pt on 65/35 ZSM-48 (90/1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃) / 버셀-300 Al ₂ O ₃	232	50	22
3	0.6% Pt on 80/20 ZSM-48 (90/1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃) / 실리카	211	114	54
4	0.6% Pt on 65/35 ZSM-48 (90/1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃) / θ-알루미나	238	117	49
5	0.6% Pt on 65/35 ZSM-48 (90/1 SiO ₂ :Al ₂ O ₃) / 지르코니아	225	128	57

[0155]

[0156] 상기 표 6은, 촉매 실시예 1, 3, 4, 및 5로부터의 촉매 모두에서 BET 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비가 25% 이상임을 보여준다.

[0157] [표 7]

	WHSV	흐림점 (°C)
1	0.71	-45*
1	1.03	-35
2	0.75	-26
2	N/A	N/A
3	0.71	-45*
3	1.01	-28
4	0.73	-45*
4	1.03	-12
5	0.73	-45*
5	0.99	-45*

[0158]

[0159]

상기 표 7을 주목하면, -45°C의 값은, 흐림점을 측정하는데 사용되는 장비의 측정 범위의 하한을 나타낸다. 별 표로 표시된 흐림점 측정은, 가공된 공급물의 실제 흐림점 값 보다는 상기 장비의 검출 한계를 나타내는 것으로 생각된다. 상기 표 6에 제시된 바와 같이, BET 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비가 25% 이상인 모든 촉매는, 0.75 근처의 공간 속도에서 가장 낮은 검출가능한 흐림점을 갖는 생성물을 생성했다. 반면에, 촉매 실시예 2로부터의 촉매(BET 총 표면적에 대한 미세기공 표면적의 비가 25% 미만임)는 0.75 근처의 공간 속도에서 단지 -26°C의 흐림점을 제공했다. 또한, 실시예 2의 촉매를 형성하는데 사용된 알루미늄이 100 m²/g 초과와 고 표면적 결합체에 해당함에 주목한다. 또한, 약 1.0의 더 높은 공간 속도에서는, 모든 저 표면적 결합체 촉매가 우수한 결과를 제공했다.

[0160]

촉매 실시예 6. 실리카 대 알루미늄의 비가 높은 가수소탈랍 촉매(비교예)

[0161]

실리카 대 알루미늄의 비가 높은 제올라이트를 갖는 비교 촉매에 대해 추가적인 촉매 평가를 수행하였다. 65/35 ZSM-48(180/1 SiO₂:Al₂O₃)/P25 TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매를, 하기 절차에 따라 제조하였다. 또한, TiO₂ 대신 Al₂O₃를 사용하여 대응 샘플을 제조하였으며, 이로써 65/35 ZSM-48(180/1 SiO₂:Al₂O₃)/버셀-300 Al₂O₃ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매를 생성하였다.

[0162]

65%의 (180/1 SiO₂/Al₂O₃) ZSM-48 및 35%의 티타니아로 이루어진 압출물(50 g)에, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 0.6중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 충분한 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 상기 표 5에 제시된 바와 같이, 상기 TiO₂ 결합체는, 외부 표면적에 대한 제올라이트 표면적의 비가 높은 배합된 촉매를 제공한다. 또한, 상기 TiO₂ 결합체는 Al₂O₃ 결합체보다 낮은 산도를 제공한다.

[0163]

상기 2가지 촉매를, 130N 라피네이트를 모델화하도록 설계된 다성분 모델 화합물에 대한 가수소탈랍 실험에 사용하였다. 이러한 다성분 모델 공급물은, 데칼린 용매 중의 40%의 n-헥사데칸 및 0.5%의 다이벤조티오펜(DBT)으로 제조되었으며, 퀴놀린 중의 100 ppm N을 가했다(HDS/HDN를 모니터링하기 위한 벌크한 S, N 화학종). 이러한 공급물 시스템은, 실제 왁스질 공급물 조성을 모의실험하기 위해 설계되었다.

[0164]

ISCO 시린지 펌프를 갖는 액체 공급물 시스템, 3-구역 로를 갖는 고정층 관형 반응기, 액체 생성물 수집기, 및 기체 분석을 위한 온-라인 MTI GC로 구성된 연속식 촉매 시험 유닛을 사용하여, 가수소탈랍 연구를 수행하였다. 전형적으로, 10 cc의 촉매를 사이징하고, 1/8 인치의 열우물(thermowell)을 함유하는 하향류 3/8 인치 스테인레스 강 반응기 내에 투입하였다. 상기 유닛을 압력 시험한 후, 상기 촉매를 주위 압력에서 250 cc/분의 N₂를 사용하여 300°C로 2시간 동안 건조하였다. 이어서, 상기 촉매를 수소 환원에 의해 환원시켰다. 이러한 촉매 처

리가 완료되었을 때, 상기 반응기를 150℃로 냉각시키고, 상기 유닛의 압력을, 배압 조절기를 조절함으로써 600 psig로 설정하고, 기체 흐름을 N₂ 에서 H₂로 스위칭하였다. 상기 반응기에, 1 액체 시공간 속도(LHSV)로 액체 공급원료를 도입하였다. 상기 액체 공급물이 하류 녹아웃 포트(knockout pot)에 도달하면, 상기 반응기의 온도를 목표 값으로 증가시켰다. 상기 유닛이 6시간 동안 라이닝 아웃될 때까지, 물질 밸런스를 초기화하였다. 총 액체 생성물을 물질 밸런스 드롭아웃 포트(dropout pot)에 수집하고, FID를 갖는 HP 5880 기체 크로마토그래피(GC)로 분석하였다. 상세한 방향족 성분 전환율 및 생성물을 확인하고, GC 분석에 의해 계산하였다. TCD 및 FID 검출기를 둘 다 장착한 온-라인 HP MTI GC를 사용하여 기체 샘플을 분석하였다. 공정 온도의 함수로서 촉매 활성/생성물 특성을 이해하기 위해, 일련의 작업을 수행하였다.

[0165] 모든 촉매를 10 cc의 양으로 상기 반응기에 부하하고, 상기 촉매 실시예 6에서 기술된 조작 절차를 사용하여 다음 조건으로 평가하였다: T = 270 내지 380℃, P = 600 psig, 액체 속도 = 10 cc/hr, H₂ 순환 속도 = 2500 scf/B 및 LHSV = 1 hr⁻¹.

[0166] n-헥사데칸 (nC₁₆) 이성질체화 활성 및 수율을 도 1 및 2에 요약한다. 도 1은, 알루미늄이나 결합된 (고 표면적) 촉매에 대한 청정 공급물 및 스파이킹된 공급물의 nC₁₆ 전환율과 아이소-C₁₆ 수율 간의 관계를 도시하는 것이다. 도 2는, 티타니아 결합된 (저 표면적) 촉매에 대한 유사한 관계를 도시하는 것이다. 일반적으로, 고 표면적 결합체를 갖는 촉매 및 저 표면적 결합체를 갖는 촉매는 유사한 전환율을 나타낸다. 저 표면적 촉매(도 2)는, 고 표면적을 갖는 촉매에 비해 약간 더 낮은 전환율을 갖는다. 이러한 공급물 각각의 경우, 주어진 nC₁₆ 전환 수준을 달성하는데 필요한 온도는 상기 2가지 유형의 촉매에 대해 유사하다.

[0167] **촉매 실시예 7. 130N 공급물을 사용하는 65/35 ZSM-48(90/1)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt에 대한 가수소탈랍**

[0168] 본 실시예는, 130N 라피네이트를 사용하여, 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 대 대응 알루미늄-결합된 (큰 외부 표면적) 촉매의 성능을 설명하는 것이다.

[0169] 65%의 (90/1 SiO₂/Al₂O₃) ZSM-48 및 35%의 티타니아로 이루어진 압출물(30 g)에, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 0.6중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 충분한 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 또한, TiO₂ 대신 Al₂O₃을 사용하여 대응 샘플을 제조하였다.

[0170] 상기 촉매를 10 cc의 양으로 상기 반응기에 부하하고, 상기 촉매 실시예 6에 기술된 조작 절차를 이용하여 하기 조건으로 평가하였다: T = 330 내지 380℃, P = 400 psig, 액체 속도 = 5 cc/hr, H₂ 순환 속도 = 5000 scf/B, 및 LHSV = 0.5 hr. 상기 촉매를, 66 중량ppm의 질소 및 0.63 중량%의 황을 함유하는 130N 라피네이트에 노출시켰다.

[0171] 도 3은, 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매 및 상기 대응 알루미늄 결합된 촉매의 상대적 촉매 활성을 도시하는 것이다. 상기 130N 라피네이트 공급물의 경우, 상기 대응 알루미늄 결합된 촉매에 비해, 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매는 주어진 생성물 유동점에서 20℃의 온도 이점을 나타내었다(즉, 20℃ 더 낮은 온도에서 더 활성임). 또한, 도 3이, 0.6 중량%의 Pt을 갖는 65/35 ZSM-48(180/1 SiO₂/Al₂O₃)/Al₂O₃을 사용하여 가수소가공된 질소 함량의 절반을 갖는 130N 라피네이트 공급물에 대한 데이터를 나타냄에 주목한다. 상기 질소 함량이 2배인 경우에도, 0.6 중량%의 Pt 촉매를 갖는 저 표면적의 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂은 상당한 활성도 값을 달성하였다.

[0172] 상기 저 표면적을 갖고 실리카 대 알루미늄의 비가 낮은 촉매의 이점을 추가로 설명하기 위해, 도 4는, 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매 및 상기 대응 알루미늄-결합된 촉매에 대한 TIR 플롯을 도시하는 것이다. 상기 TIR 플롯은, 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매에 대한 예 이점 속도가, 상기 대응 알루미늄-결합된 촉매의 0.69℃/일에 비해 0.624℃/일임을 보여준다. 따라서, 저 표면적을 갖고 실리카 대 알루미늄의 비가 낮은 촉매는, 질소 풍부 공급물에 노출되는 경우, 개선된 활성 및 더 활성 수명을 제공한다.

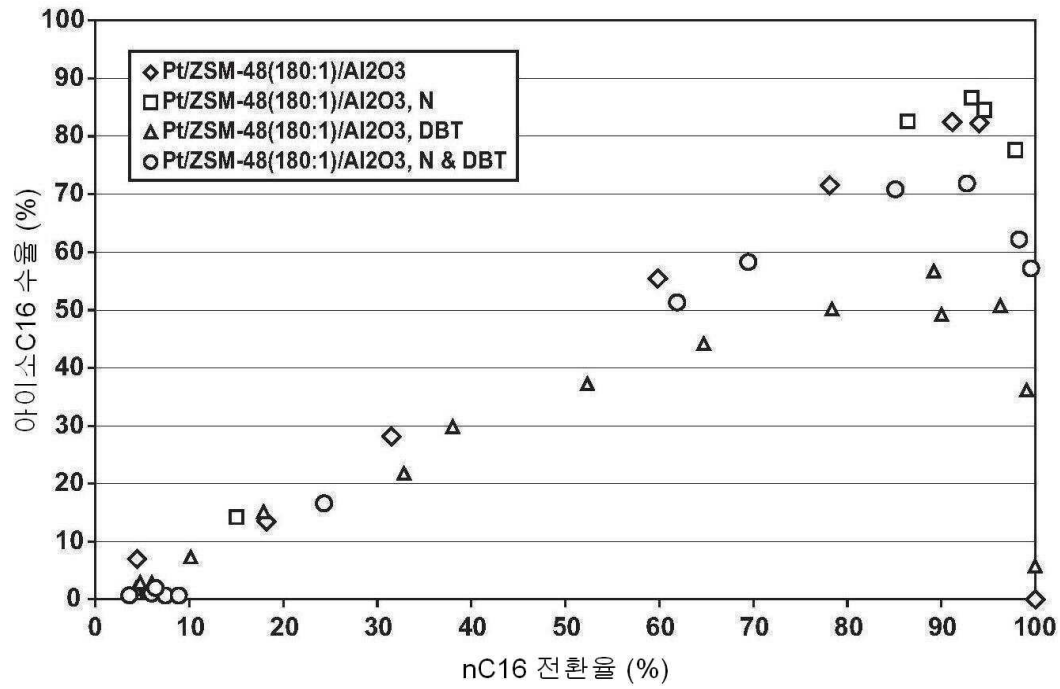
[0173] 도 5는, 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매 및 도 3에 도시된 2가지 알루미늄 결합

된 촉매에 대한 유효제 수율을 제공한다. 상기 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt은, 상기 대응 알루미늄-결합된 (고 표면적) 촉매와 동일한 유효제 수율을 제공한다. 또한, 저 표면적 촉매 및 고 표면적 촉매의 VI 대 유동점 관계는 유사하다. 상기 65/35 ZSM-48(90/1 SiO₂/Al₂O₃)/TiO₂ 상의 0.6 중량%의 Pt 촉매 및 상기 대응 알루미늄 촉매가 둘 다, 실리카 대 알루미늄의 비가 높은 촉매에 비해 개선된 유동점 대 수율을 제공함에 주목한다.

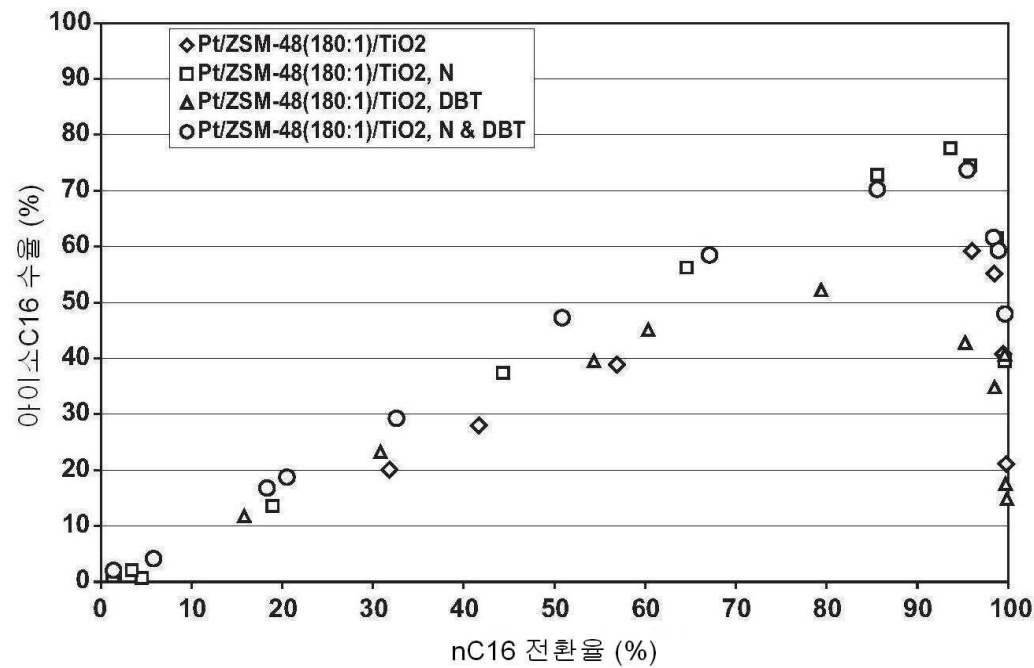
- [0174] **촉매 실시예 8: 혼합된 결합제 시스템**
- [0175] 본 실시예는, 혼합된 결합제 시스템(이때, 대부분의 결합제는 저 표면적 결합제임)의 경우에, 저 표면적 결합제의 이점이 달성될 수 있음을 설명하는 것이다.
- [0176] 65%의 (90/1 SiO₂/Al₂O₃) ZSM-48 및 35%의 혼합된 결합제로 이루어진 압출물에, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 0.6 중량%의 Pt를 담지하고, 250°F로 건조하고, 충분한 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 상기 압출물 중의 35 중량%의 결합제는 20 중량%의 알루미늄 (고 표면적) 및 15 중량%의 티타니아(저 표면적)로 구성되었다.
- [0177] 또한, 65%의 (90/1 SiO₂/Al₂O₃) ZSM-48 및 35%의 혼합된 결합제로 이루어진 제 2 압출물에, 백금 테트라아민 나이트레이트를 사용하는 초기 습윤 함침에 의해, 0.6 중량%의 Pt을 담지하고, 250°F로 건조하고, 충분한 공기 중에서 680°F로 3시간 동안 하소시켰다. 상기 제 2 압출물에서 35 중량%의 결합제는 25 중량%의 티타니아(저 표면적) 및 10 중량%의 알루미늄(고 표면적)로 구성되었다.
- [0178] 상기 촉매의 활성을 배척식 마이크로-오토클레이브 시스템 내에서 시험하였다. 20 중량%의 알루미늄 및 15 중량%의 티타니아의 결합제를 갖는 촉매의 경우, 208.90 mg 및 71.19 mg의 촉매를 개별적인 우물(well)에 부하하고, 수소 하에 환원시키고, 이어서 2.5 g의 600N 공급원료를 가했다(상기 600N 공급원료는 상기 130N 공급물과 유사한 N 및 S 수준을 가졌다). "공간 속도"는 각각 1.04 및 3.03이었다. 이 반응을 400 psig 및 345°C로 12시간 동안 수행하였다. 총 액체 생성물의 결과적인 흐름점은 1.03 WHSV에서 -18°C이고, 3.09 WHSV에서 21°C였다.
- [0179] 25 중량%의 티타니아 및 10 중량%의 알루미늄의 결합제를 갖는 촉매의 경우, 212.57 mg 및 69.75 mg의 촉매를 개별적인 우물에 부하하고, 수소 하에 환원시키고, 이어서 이어서 2.5 g의 600N 공급원료를 가했다(상기 600N 공급원료는 상기 130N 공급물과 유사한 N 및 S 수준을 가졌다). "공간 속도"는 각각 1.02 및 3.10이었다. 이 반응을 400 psig 및 345°C로 12시간 동안 수행하였다. 총 액체 생성물의 결과적인 흐름점은 1.03 WHSV에서 45°C(흐림점 장비의 검출 한계)이고, 3.09 WHSV에서 3°C였다.
- [0180] 상기 활성 시험은, 상기 촉매 실시예 1 내지 5의 결과와 아주 유사하였다. 주로 고 표면적 결합제로 구성된 결합제를 포함하는 촉매는, 실시예 2의 고 표면적 결합제를 갖는 촉매와 유사하게 거동하였다. 상기 촉매 실시예 1 및 3 내지 5에서 알 수 있는 바와 같이, 주로 저 표면적 결합제를 갖는 촉매는 훨씬 더 활성인 촉매를 제공한다.
- [0181] 본 출원인은, 개시된 요지에서 합리적으로 예측될 수 있는 모든 실시양태 및 용도를 개시하고자 시도하였다. 그러나, 예측될 수 없고 비현실적인 변형이 등가물로서 남아있을 수 있다. 본 발명이 이의 특수하고 예시적인 실시양태와 관련하여 기술되었지만, 본 발명의 진의 및 범주로부터 벗어나지 않고, 전술된 내용에 비추어 많은 대체, 변형 및 변화가 당업자에게 자명할 것이다. 따라서, 본 발명은 상기 상세한 설명의 이러한 모든 대체, 변형 및 변화를 포괄하는 것으로 의도된다.
- [0182] 본원에 인용된 모든 특허, 시험 절차 및 다른 문헌(우선권 포함) 전체를, 그러한 인용이 허용되는 모든 사법권 하에 본 발명과 불일치하지 않는 정도로 본원에 참고로 인용한다.
- [0183] 본원에 수치 하한 및 수치 상한이 열거되는 경우, 임의의 하한 내지 임의의 상한 범위가 고려된다.

도면

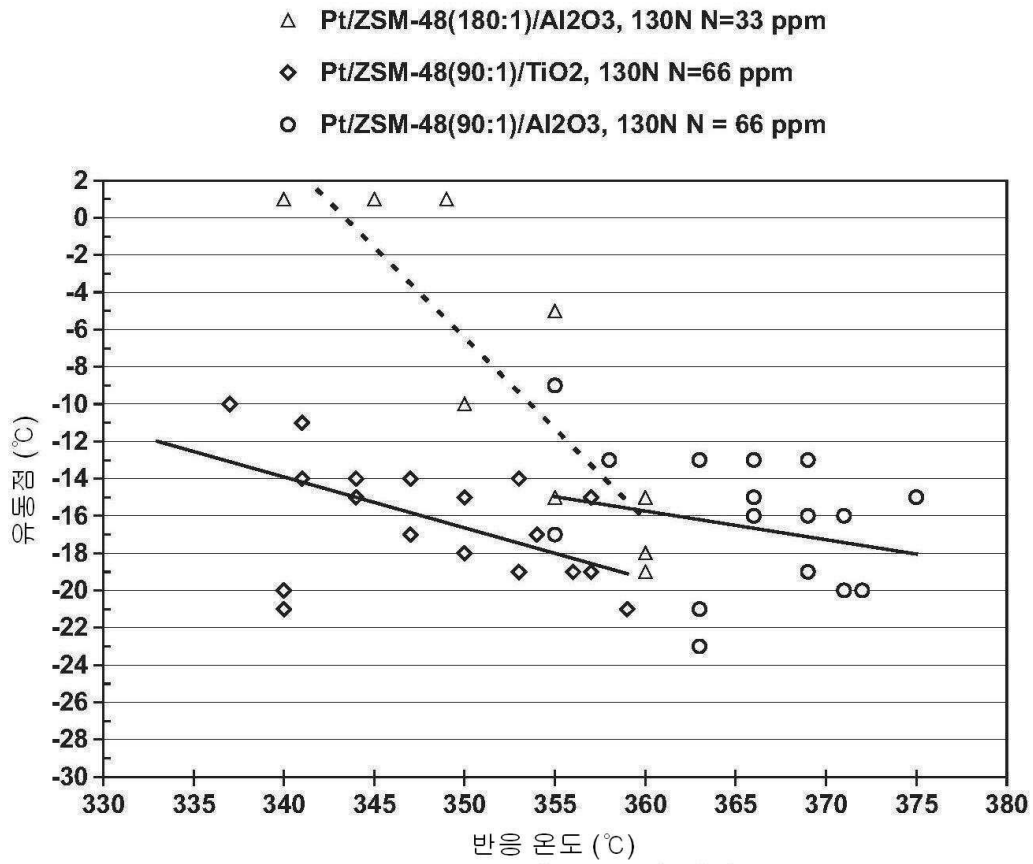
도면1



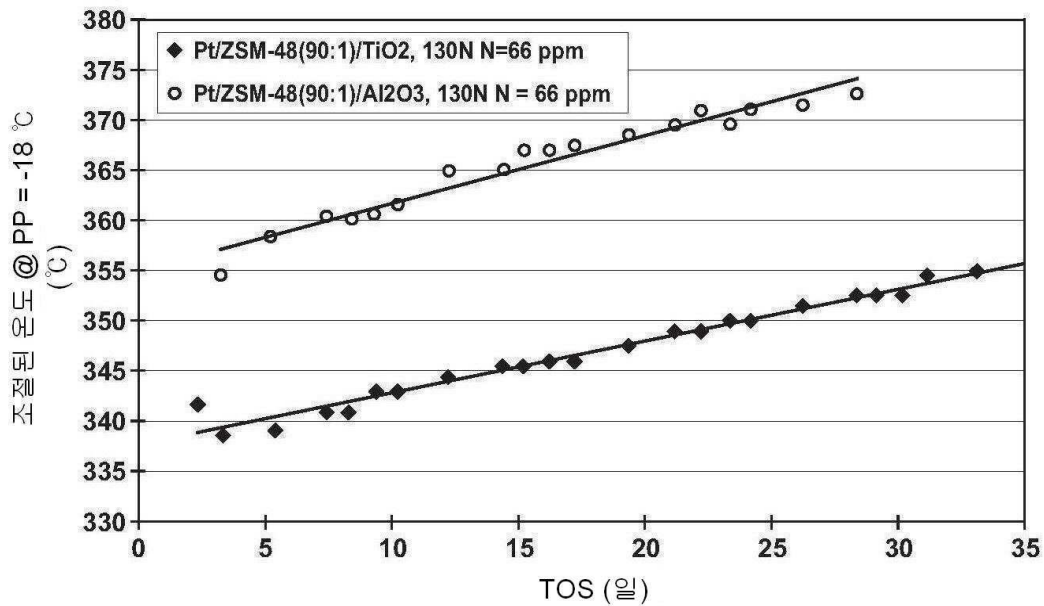
도면2



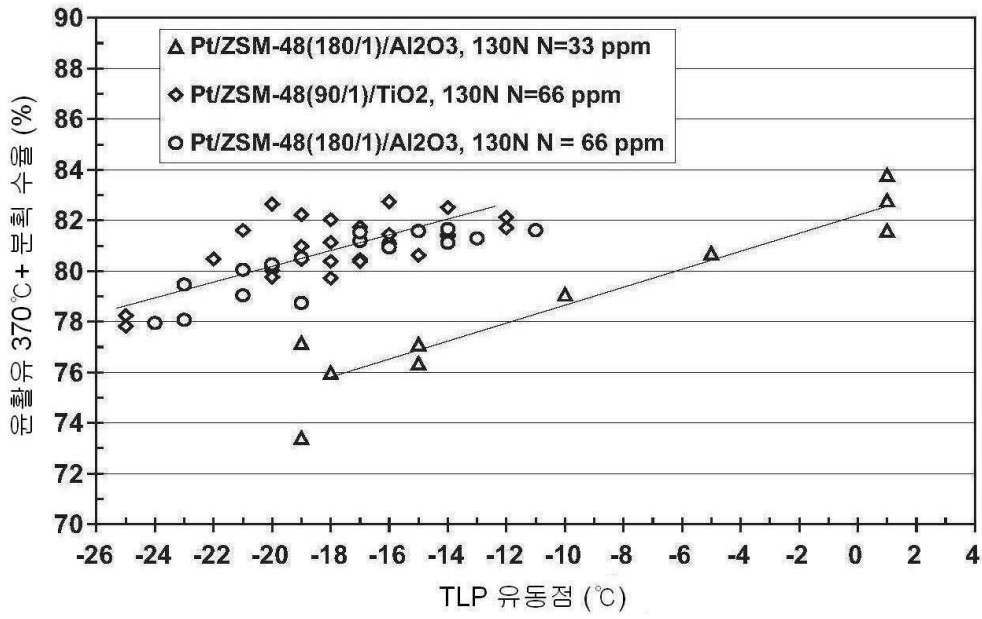
도면3



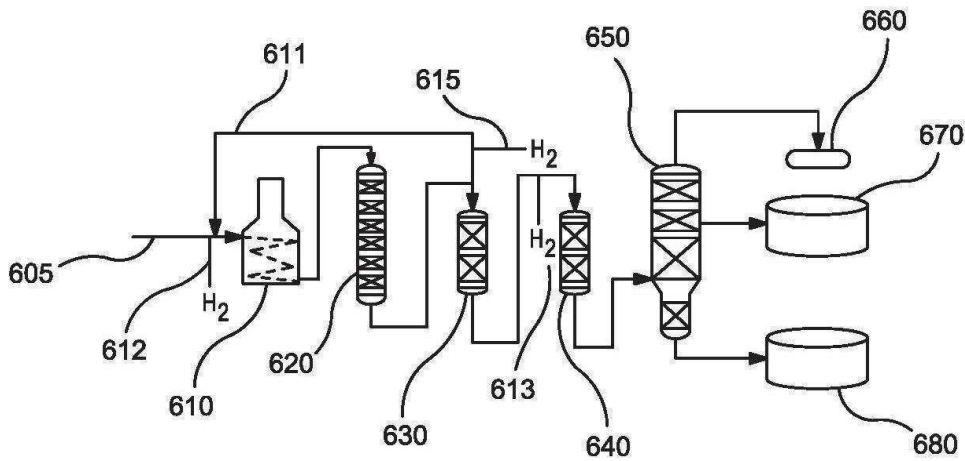
도면4



도면5

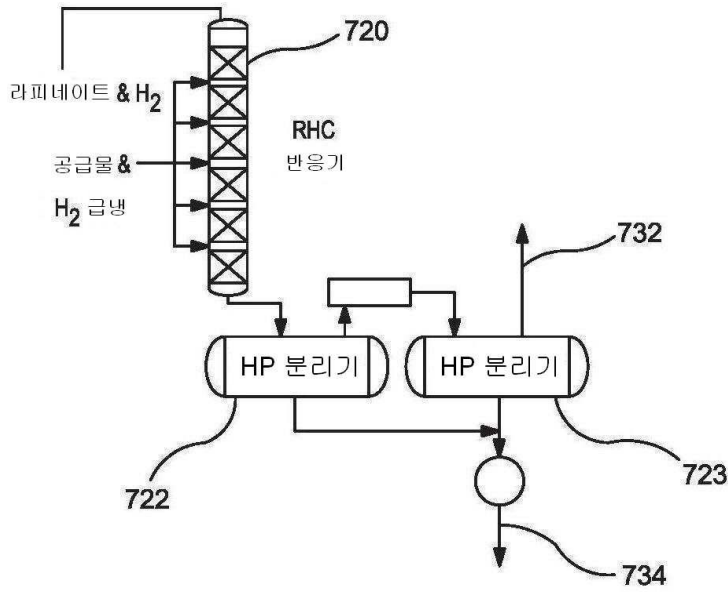


도면6

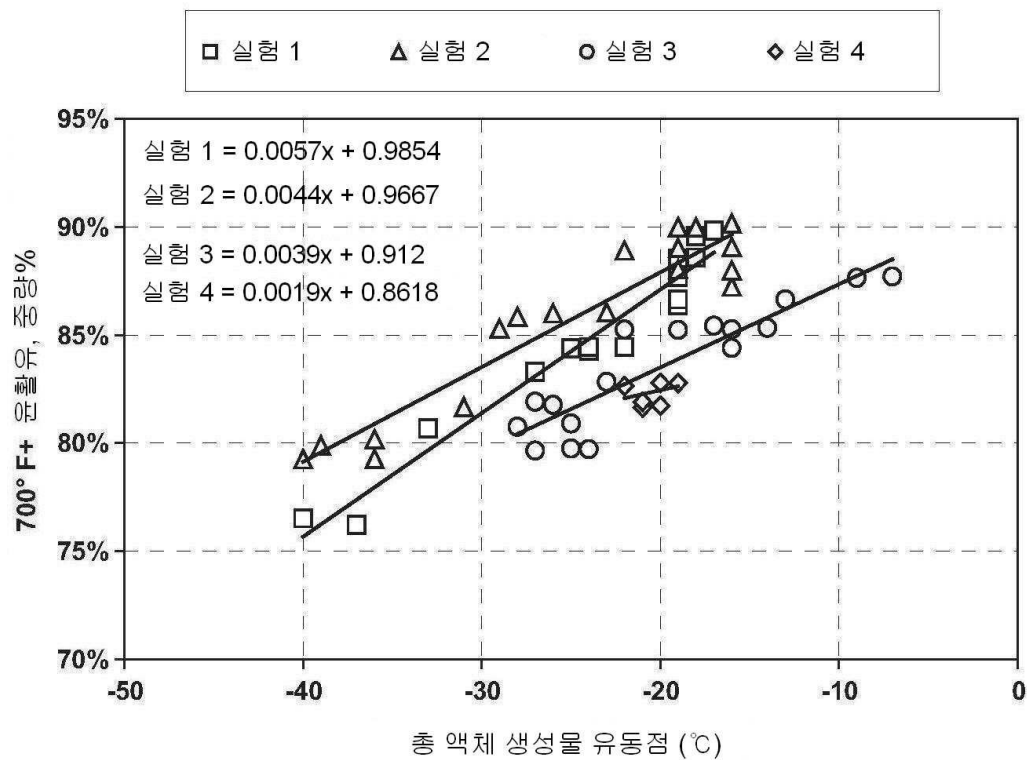


라피네이트 접촉식 가수소 정제
 가수소 전환 탈랍

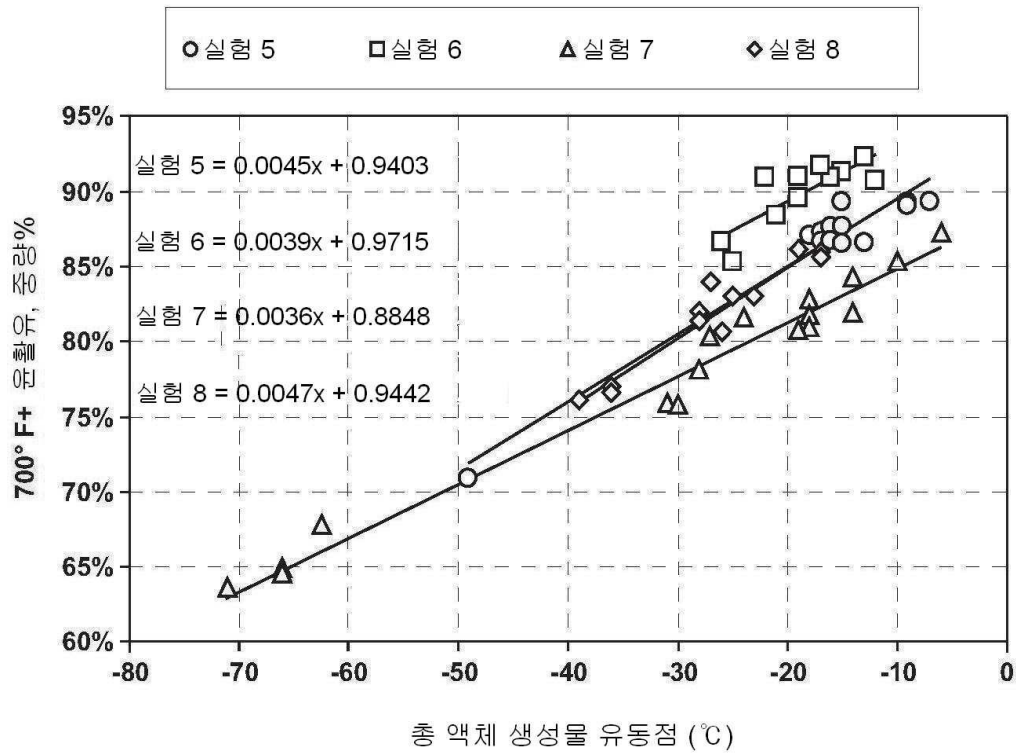
도면7



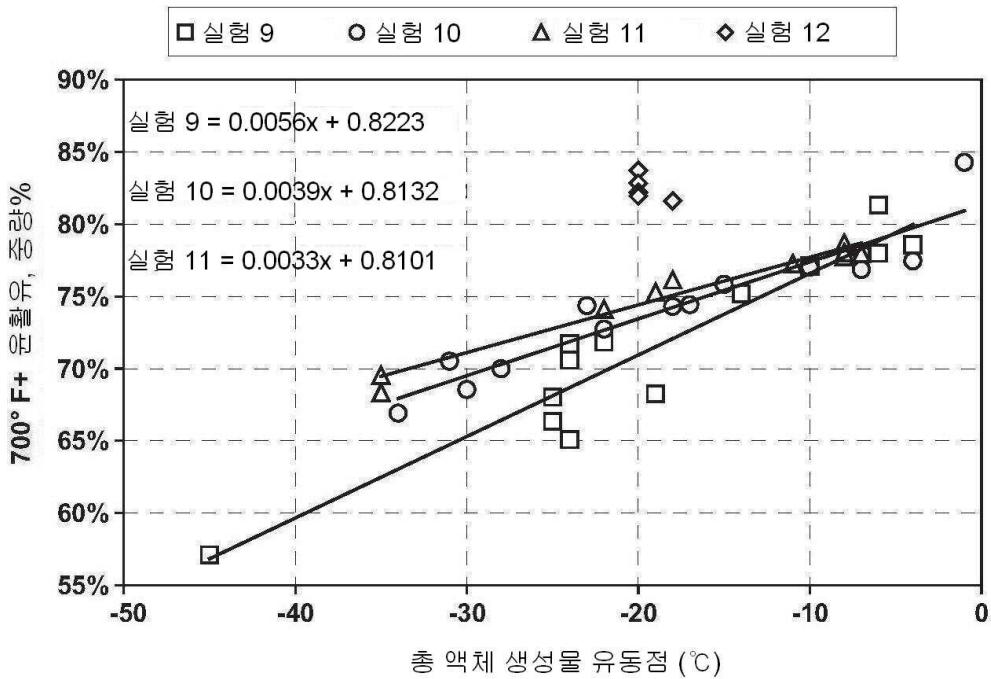
도면8



도면9

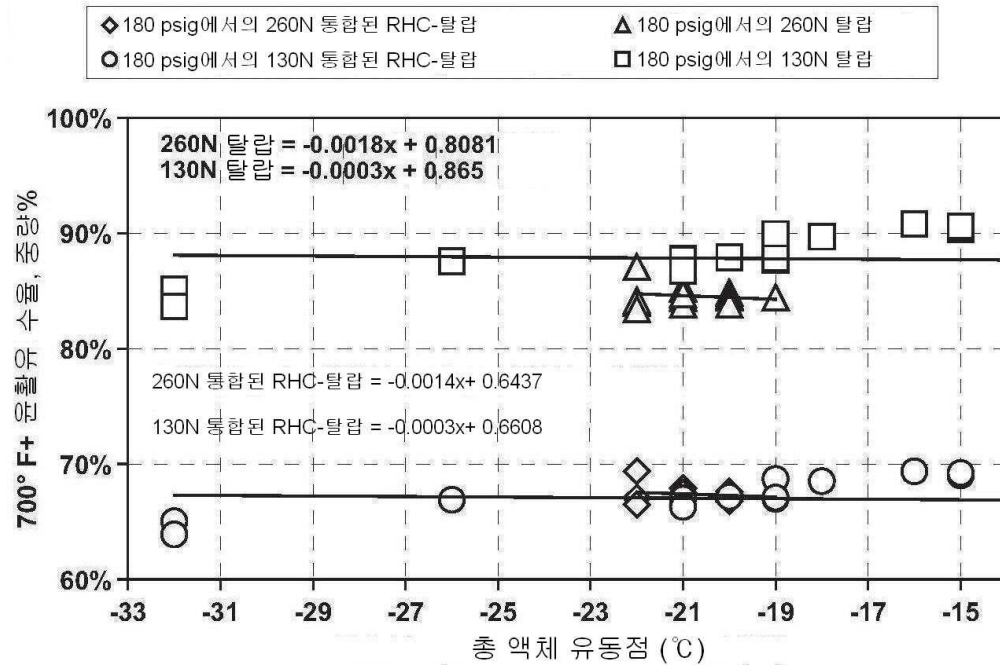


도면10



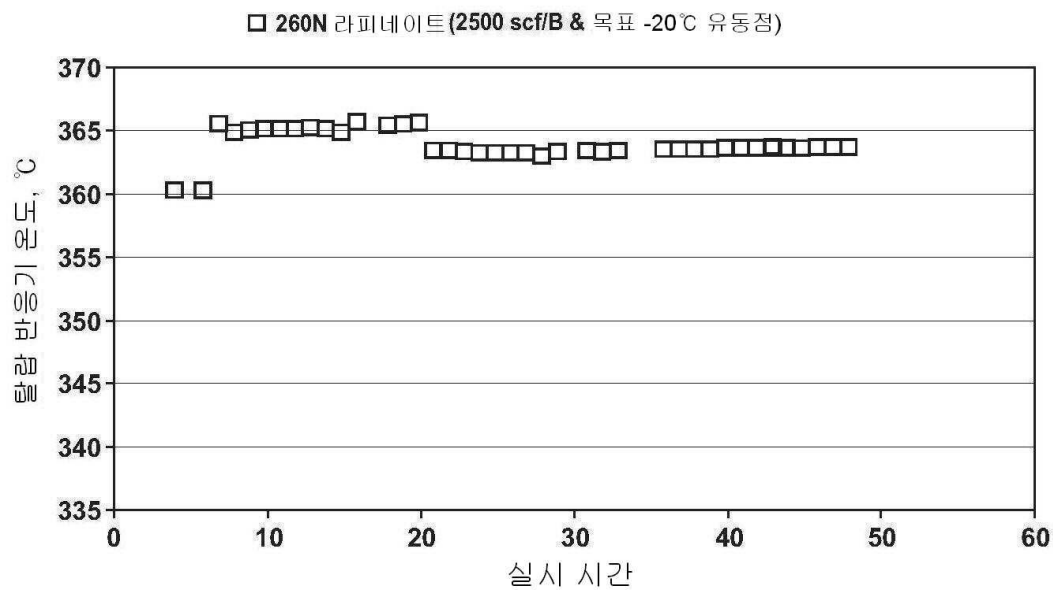
도면11

1800 psig에서의, 통합된 라피네이트 가수소 전환-탈랍
운할유 수율 대 유동점

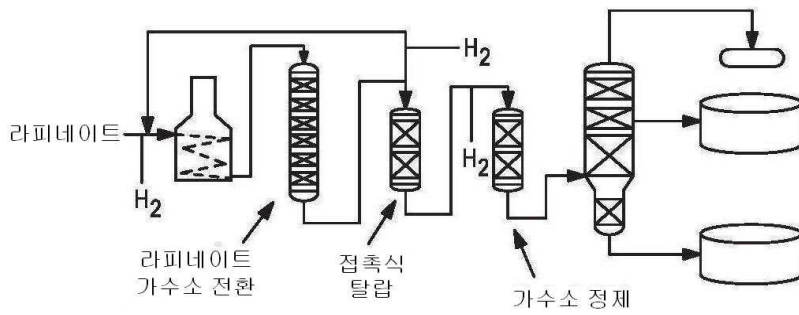


도면12

통합된 라피네이트 가수소 전환-탈랍
탈랍 반응기 온도 대 실시 시간



도면13



도면14

1000 psig에서의, 통합된 라피네이트 가수소 전환-탈랍
운할유 수율 대 유동점

