

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(21) 출원번호 10-1998-0043287 (65) 공개번호 10-1999-0037150
(22) 출원일자 1998년10월16일 (43) 공개일자 1999년05월25일

(30) 우선권주장 97/12.944 1997년 10월 16일 프랑스(FR)

(73) 특히권자 앵스띠뛰 프랑세 뒤 빼뜨를
프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와 뻔레오 1 & 4

(72) 발명자 베나지 에릭
프랑스 샤토 78400 뤼 르 발 사블롱 44

조르쥬-마르샬 나탈리
프랑스 파리 75005 뤼 제오프로이 쟚 떨레르 8

구례 크리스토프
프랑스 비엔 38200 뤼 드 라 콩방시옹 56

브리오 빠뜨릭
프랑스 비엔 38200 뤼 드 라 콩방시옹 56

빌롱 알랭
프랑스 르 베시네 78110 불바르 데 제따 쥬니 48

마리옹 빼에르
프랑스 파리 75013 류 드 빼떼이 75

심사관 : 이현송

(54) IM-5제울라이트염기를함유하는촉매를사용하여파라핀공급원료의유동점을개선시키는방법

요약

본 발명은 탄소 원자 수가 10개 이상인 파라핀을 함유하는 공급원료의 유동점을 개선시키는 방법에 관한 것으로서, 이 방법은 온도 170 내지 500°C 사이, 압력 1 내지 250 바아, 시간당 부피 속도 0.05 내지 100 h^{-1} 에서 공급원료 1 리터당 50

내지 2000 리터 비율의 수소 존재하에 IM-5 제올라이트와 1종 이상의 수소화-탈수소화 원소를 함유하는 촉매와 처리 공급원료를 접촉시키는 단계를 포함한다. 얻어지는 오일은 유동점이 우수하고 높은 점도 지수(VI)를 나타낸다. 또한, 이 방법은 유동점을 저하시킬 필요가 있는 가스오일 및 기타 다른 공급원료에도 사용할 수 있다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 실시예 1에서 얻은 생성물의 X-선 분말 회절 분석한 다이아그램이다.

도 2는 실시예 2에서 얻은 생성물의 X-선 분말 회절 분석한 다이아그램이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 선형 및/또는 약간 분지형인 장(탄소 원자수가 10개 이상) 파라핀을 함유하는 공급공급원료의 유동점을 개선시키는 방법, 구체적으로 유동점이 높은 합공급원료를 유동점이 낮고 높은 점도 지수를 나타내는 1 이상의 분획으로 양호한 수율로 전환시키는 방법에 관한 것이다.

현대의 기계, 자동차 및 트럭을 적당하게 조작하는데에는 고품질의 윤활제가 매우 중요하다. 석유에서 직접 얻어져 처리되지 않은 채 양호한 윤활제를 구성하는데 적합한 성질을 가진 파라핀의 양은 업계의 수요에 비해 매우 적은 양이다.

따라서, 가능한한 최상의 수율로 품질이 우수한 염기를 함유하는 오일을 얻기 위하여 선형 파라핀 분지도가 약간 있는 파라핀을 다양으로 함유하는 중질 석유 분획을 처리 이용할 필요가 있다. 이러한 목적은 공급원료 중에 존재하는 선형 또는 분지도가 매우 낮은 파라핀을 제거하는 조작을 통해 달성될 수 있으며, 얻어지는 분획은 염기성 오일, 등유 또는 제트 연료로서 사용할 수 있다.

실제로, 오일이나 등유 또는 제트 연료 중에 존재하고 선형 또는 분지도가 낮은 고분자량의 파라핀은 유동점을 높히며, 따라서 저온에서 사용할 때 고화 현상을 나타낸다. 유동점을 낮추기 위해서는 분지되지 않거나 또는 분지도가 매우 낮은 선형 파라핀을 부분적으로 또는 완전하게 제거해야만 한다.

이와 같은 조작은 프로판이나 메틸-에틸 케톤(MEK)과 같은 용매를 사용한 추출법으로 실시할 수 있으며, 이를 이하에서 프로판이나 메틸 에틸 케톤을 이용한 탈납화(dewaxing)라고 한다. 하지만, 이 기법은 비용 및 시간이 많이 들고, 항상 사용하기가 쉽지 않다.

또 다른 방법은 촉매 처리이며, 이들의 형태 선택성을 고려할 때 제올라이트가 가장 일반적으로 사용되는 촉매중의 하나이다.

제올라이트 염기를 함유하는 촉매, 예컨대 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-22, ZSM-23, ZSM-23, ZSM-35 및 ZSM-38이 이와 같은 방법들에 사용되어 왔다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 출원인은 공급원료의 유동점을 개선하는 촉매를 개발하고자 연구 노력하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명은 탄소 원자 수가 10개 이상인 파라핀을 함유하는 파라핀 공급원료의 유동점을 개선시키는 방법을 제공하는 것을 목적으로 하며, 이 방법은 온도 170 내지 500°C, 압력 1 내지 250 바아, 시간당 부피 속도 0.05 내지 100 h⁻¹에서 공급원료 1 리터당 50 내지 2000 리터 비율의 수소 존재하에 IM-5 제올라이트 염기와 1종 이상의 수소화-탈수소화 원소를 함유하는 촉매와 처리 공급원료를 접촉시키는 단계를 포함한다.

H-IM-5라고 하는 수소 형태의 IM-5 제올라이트는, 본 발명의 방법에 사용되며 그 합성 방법이 1996년 10월 21일자 특허 출원 FR-96/12,873호에 기재되어 있는 조 합성된 IM-5 제올라이트를 하소 및/또는 이온 교환하여 얻는다.

IM-5라고 하는 제올라이트 구조는 산화물의 몰비로 나타낸 다음과 같은 화학식으로 표시되는 무수 염기 형태의 화학 조성을 가지며, 제조된 제올라이트 IM-5가 표 1에 기재된 바와 같은 선들을 포함하는 X선 회절 다이아그램을 나타내는 것을 특징으로 한다.

100 X₂O, mY₂O₃, pR_{2/n}O

여기에서 m은 10 이하이고,

p는 0(제외) 내지 20 사이이며,

R은 원자가 n인 1 이상의 양이온을 나타내고,

X는 규소 및/또는 계르마늄, 바람직하게는 규소이고,

Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 봉소, 티탄으로 구성된 군 중에서 선택되는데, 바람직하게는 알루미늄이다.

[표 1]

제조된 제올라이트 IM-5의 X선 회절 표

d_{hkl} (Å)	1/1 _{max}
11.8 ± 0.35	F 내지 TF(1)
11.5 ± 0.30	F 내지 TF(1)
11.25 ± 0.30	F 내지 TF(1)
9.95 ± 0.20	m 내지 F
9.50 ± 0.15	m 내지 F
7.08 ± 0.12	f 내지 m
6.04 ± 0.10	tf 내지 f
5.75 ± 0.10	f
5.65 ± 0.10	f
5.50 ± 0.10	tf
5.35 ± 0.10	tf
5.03 ± 0.09	tf
4.72 ± 0.08	f 내지 m
4.55 ± 0.07	f
4.26 ± 0.07	tf
3.92 ± 0.07	F 내지 TF(2)
3.94 ± 0.07	TF(2)
3.85 ± 0.05	TF(2)
3.78 ± 0.04	F 내지 TF(2)
3.67 ± 0.04	m 내지 F
3.55 ± 0.03	m 내지 F
3.37 ± 0.02	f
3.30 ± 0.015	f
3.099 ± 0.012	f 내지 m
2.970 ± 0.007	tf 내지 f
2.815 ± 0.005	tf
2.720 ± 0.005	tf
(1) 동일한 고체 질량의 부분인 선	
(2) 동일한 고체 질량의 부분인 선	

하기 설명되는 하소(들) 및/또는 이온 교환(들)에 의해 얻어지는 H-IM-5라고 하는 수소 형태의 IM-5 제올라이트는 표 2a 및 표 2b에 제시된 선들을 포함하는 X 선 회절 다이아그램을 나타낸다.

[표 2a]

하소로 얻어진 H-형태의 IM-5 제올라이트인 H-IM-5의 X선 회절 표

d_{hkl} (Å)	$1/I_{max}$
11.8 ± 0.30	F 내지 TF(1)
11.45 ± 0.25	TF(1)
11.20 ± 0.20	F 내지 TF(1)
9.90 ± 0.15	m 내지 F
9.50 ± 0.15	m 내지 F
7.06 ± 0.12	f 내지 m
6.01 ± 0.10	tf 내지 f
5.70 ± 0.10	f
5.30 ± 0.10	tf
5.03 ± 0.09	tf
4.71 ± 0.08	f
4.25 ± 0.07	tf
3.87 ± 0.07	m 내지 F(2)
3.81 ± 0.05	m 내지 F(2)
3.76 ± 0.04	m 내지 F(2)
3.67 ± 0.04	f 내지 m
3.54 ± 0.04	m 내지 F
3.37 ± 0.03	f
3.316 ± 0.015	f
3.103 ± 0.012	f

[표 2b]

d_{hkl} (Å)	$1/I_{max}$
3.080 ± 0.010	f 내지 m
2.950 ± 0.010	tf 내지 f
2.880 ± 0.007	tf
2.790 ± 0.005	tf
2.590 ± 0.005	tf
(1) 동일한 고체 질량의 부분인 선	
(2) 동일한 고체 질량의 부분인 선	

이 다이아그램은 구리의 K 방사선에 의한 표준 분말법을 사용하여 회절분석계를 통해 얻는 것이다. 각도 2θ 로 표시된 회절 피크의 위치로부터 시료의 특성인 망상 등거리 d_{hkl} 을 브래그(Bragg)식으로 계산하였다. 강도는 X선 회절 다이아그램에서 가장 강한 강도를 나타내는 선을 100으로 하고 이것에 상대적인 강도의 크기를 기초로 하여 계산한다.

매우 낮음(tf)은 10 미만을 의미하고,

낮음(f)은 20 미만을 의미하며,

중간(m)은 20 내지 40 사이를 의미하고,

강(f)은 40 내지 60 사이를 의미하며,

매우 강(TF)은 60 보다 큰 강도를 의미한다.

이 데이터들이 얻어진 X선 회절도(간격 d 및 상대적 강도)는 고강도의 다른 피크 상에 쇼울더를 형성하는 많은 피크를 가진 넓은 반사부를 특징으로 한다. 쇼울더 중 일부 또는 전부는 분리되지 않은 채 나타난다. 이것은 약간 결정형인 시료나 또는 함유된 결정이 X선을 광폭화시키기에 충분히 작은 시료들인 경우에 나타난다. 또한, 다이아그램을 얻는데 사용된 장치 또는 조건이 본 명세서에서 사용된 것과 다른 경우에도 일어날 수 있다.

IM-5 제올라이트는 X선 회절 다이아그램을 특징으로 하는 새로운 염기성 구조 또는 지형을 갖고 있는 것으로 보인다. "조합성 형태"의 IM-5 제올라이트는 대략적으로 표 1에 제시된 것과 같은 X선 회절로 얻어지는 특성을 갖고 있어 공지의 제올라이트와 구별된다. 본 발명의 목적은 IM-5 제올라이트와 동일한 구조적 형태를 갖는 모든 제올라이트를 포함한다.

본 명세서에서, "IM-5 제올라이트"는 규소 및 Al, Fe, Ga, B, Ti, Zr로 구성된 군 중에서 선택되는 1종 이상의 원소 T를 함유하는 IM-5 제올라이트를 포함한다.

본 발명의 방법은 유동점이 높은 공급원료를 유동점이 낮고 점도 지수가 큰 혼합물(오일)로 전환시킬 수 있어 바람직하다. 또한, 예컨대 가스오일의 유동점을 저하시키는 데에도 사용할 수 있다.

공급원료는 예컨대 탄소 원자 수가 10개 이상, 바람직하게는 15개 내지 50개, 유리하게는 15개 내지 40개인 선형 및/또는 분지도가 낮은 파라핀을 포함한다.

촉매는 예컨대 1종 이상의 수소화-탈수소화 기능을 포함하는 것으로, 예컨대 VIII족 금속, 또는 VIII족 금속이나 화합물 1종 이상과 VI족 금속이나 화합물 1종 이상의 조합물을 예로 들 수 있으며, 반응은 하기 기재된 바와 같은 조건하에서 실시한다.

본 발명에 따른 IM-5 제올라이트를 전술한 조건하에서 사용하면, 특히 유동점이 낮고 점도 지수가 큰 생성물을 양호한 수율로 얻을 수 있다.

본 발명의 IM-5 제올라이트는 Si/T 원자 비가 5 내지 600이고, 특히 10 내지 300이다.

제올라이트의 전체 Si/T 비와 시료의 화학적 조성은 X-형광 분석과 원자 흡광 분석으로 측정한다.

본 발명에 따른 IM-5 제올라이트는 본 발명에 따른 촉매 용도에 바람직한 Si/T 비로서 합성의 작동 조건을 조정하여 직접 합성하여 얻을 수 있다. 그 다음 제올라이트를 하소한 뒤, 1종 이상의 암모늄염 용액으로 1회 이상 처리하여 교환 반응시키므로써, 하소되면 수소 형태로 얻어지는 제올라이트를 암모늄 형태로 얻는다.

다른 경우에는, 선택적으로 IM-5 제올라이트를 합성시 얻어지는 낮은 Si/Al 비를 상승시키기 위하여 탈알루미늄화 처리를 실시하거나, 또는 IM-5 제올라이트 중에 함유된 원소 T(T는 Al, Fe, Ga, B, Ti, Zr임) 중 일부 이상을 제거할 수 있는 임의의 처리를 실시할 수도 있다.

T가 Al인 바람직한 경우에 본 발명에 따라 탈알루미늄화된 IM-5 제올라이트를 제조하기 위하여, 유기 주형을 함유하는 합성된 조(粗) IM-5 제올라이트로부터 2가지 탈알루미늄화 방법을 사용할 수 있다. 이에 대해서는 하기에 기술한다. 하지만, 당해 기술 분야에 공지된 기타 다른 방법도 본 발명의 범위에 포함된다.

첫째로, 소위 직접 산 공격법은 제올라이트의 미세소공에 존재하는 유기 주형을 제거하기 위한 목적으로 통상 약 450 내지 550°C의 온도에서 건조 공기류하에 하소시키는 제1단계와, 그 다음 HNO_3 또는 HCl 과 같은 무기산이나, CH_3CO_2H 와 같은 유기산의 수용액으로 처리하는 제2단계를 포함한다. 이 제2단계는 탈알루미늄화를 목적으로 하는 정도로 얻는데 필요한 횟

수 만큼 반복할 수 있다. 이 두 단계 사이에서, 알칼리 양이온, 구체적으로 나트륨을 최소한 일부분, 바람직하게는 사실상 완전하게 제거하기 위하여 1종 이상의 NH_4NO_3 용액으로 1회 이상 이온 교환을 실시할 수도 있다. 이와 유사하게, 직접 산 공격에 의한 탈알루미늄화 처리 마지막에 1종 이상의 NH_4NO_3 용액으로 이온 교환을 1회 이상 실시하여 잔류 알칼리 양이온, 구체적으로 나트륨을 제거할 수도 있다.

바람직한 Si/Al 비를 얻기 위하여, 작업 조건을 적합하게 선택할 필요가 있으며, 이러한 관점에서 가장 중요한 매개변수는 산 수용액에 의한 처리 온도, 산 수용액의 농도, 산 수용액의 성질, 산 용액의 양과 처리된 제올라이트 질량의 비, 처리 시간 및 처리 횟수이다.

둘째로, 소위 열 처리 방법(구체적으로 수증기 또는 "증기화"에 의한 처리) + 산 공격법은 제1 단계로서 제올라이트의 미 세소공중에 흡장되어 있는 유기 주형을 제거하기 위한 목적으로 통상 약 450 내지 550°C의 온도에서 건조 공기류 하에 하소시키는 단계를 포함한다. 그 다음 얻어지는 고체를 1종 이상의 NH_4NO_3 용액으로 1회 이상 이온 교환 처리하여 제올라이트 중의 양이온 위치에 존재하는 알칼리 양이온, 구체적으로 나트륨을 최소한 일부분, 바람직하게는 사실상 완전하게 제거한다. 이와 같은 방식으로 얻어지는 제올라이트를, 선택적이나 바람직하게는 수증기 존재하에 통상 500 내지 900°C 온도하에 실시하는 1회 이상의 열처리와, 그 다음 선택적으로 무기산이나 유기산 수용액에 의한 1회 이상의 산 공격을 포함하는 골격 탈알루미늄화 사이클로 1회 이상 처리한다. 이와 같은 수증기 존재하의 하소 조건(온도, 수증기압 및 처리 기간) 뿐만 아니라 하소후 산 공격 조건(공격 시간, 산 농도, 사용되는 산 성질 및 산 부피와 제올라이트 질량 사이의 비)은 목적하는 탈알루미늄화 정도를 얻는데 적합하다. 동일한 목적을 위해, 실시되는 산공격/열처리 횟수를 변화시켜 실험할 수도 있다.

T가 Al인 바람직한 경우에, 바람직하게는 수증기 존재하에 선택적으로 실시되는 1회 이상의 열처리 단계와 IM-5 제올라이트의 1회 이상의 산 용액 공격 단계를 함유하는 골격 탈알루미늄화 사이클은 목적하는 특성을 갖는 탈알루미늄화된 IM-5 제올라이트를 얻는데 필요한 횟수만큼 반복할 수 있다. 이와 유사하게, 바람직하게는 수증기 존재하에 선택적으로 실시되는 열처리와 관련하여, 연속적인 수회의 산 공격 처리는 여러 농도의 산 용액으로 실시할 수 있다.

이와 같은 제2 하소 방법의 변형 방법으로서, 유기 주형을 포함하는 IM-5 제올라이트를 통상 500 내지 850°C 사이의 온도에서, 선택적이지만 바람직하게는 수증기 존재하에 열처리하는 단계를 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 골격의 탈알루미늄화 구조체와 유기 주형의 하소 단계는 동시에 실시한다. 그 다음, 제올라이트를 선택적으로 1종 이상의 무기산(예, HNO_3 또는 HCl) 또는 유기산(예, $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$) 수용액으로 처리한다. 마지막으로, 이와 같이 얻어진 고체를 선택적으로 1종 이상의 NH_4NO_3 용액을 이용하여 1회 이상 이온 교환 처리하여 제올라이트 중의 양이온 위치에 존재하는 사실상 모든 알칼리 양이온, 구체적으로 나트륨을 제거한다.

본 발명에 따른 IM-5 제올라이트는 최소한 부분적으로, 바람직하게는 사실상 완전하게 산 형태, 즉 수소 형태(H^+)이다. 원자비 Na/T 는 통상 10% 미만, 바람직하게는 5% 미만, 보다 바람직하게는 1% 미만이다.

일반적으로 체(IM-5 제올라이트)는 1종 이상의 수소화-탈수소화 원소, 예컨대 1종 이상의 제VIII족 금속, 바람직하게는 귀금속 및 유리하게는 Pt 또는 Pd로 구성된 군 중에서 선택되는 원소를 포함하며, 이 원소는 예컨대 무수 함침, 이온 교환 또는 당해 기술 분야에 공지된 기타 다른 방법을 통해 분자체로 도입된다.

함유된 분자체 질량에 상대적인 중량%로 나타내는 전술한 같이 도입된 금속 함량은 일반적으로 5중량% 미만, 바람직하게는 3중량% 미만, 보다 바람직하게는 0.5 중량% 내지 1 중량% 정도이다.

실제 공급원료를 처리하는 경우에는, 본 발명에 따른 분자체는 예비 성형한다. 제1 변형예로서, 분자체를 바람직하게는 백금과 팔라듐으로 구성된 군 중에서 선택되는 VIII족에 속하는 1종 이상의 금속으로 침착시킨 뒤, 당해 기술 분야에 공지된 이의의 기법을 사용하여 성형한다. 구체적으로, 보통 무정형인 매트릭스, 예컨대 습윤 산화알루미늄 젤 분말과 혼합할 수 있다. 그 다음 이 혼합물을 예컨대 다이를 통해 압출시켜 성형한다. 이와 같이 얻어진 혼합물의 분자체 함량은 일반적으로 혼합물(분자체 + 매트릭스)에 대해 0.5 내지 99.9 중량%, 바람직하게는 5 내지 90 중량%이다.

이하 명세서에서, 기재란 용어는 분자체 혼합물 + 매트릭스를 의미한다.

성형은 산화알루미늄 이외의 다른 매트릭스를 사용하여 실시할 수 있으며, 그 예로는 산화마그네슘, 무정형 실리카-산화알루미늄, 천연 점토(카올린, 벤토나이트, 세피올라이트, 애터밸자이트), 실리카, 산화티탄, 산화붕소, 산화지르코늄, 인산알루미늄, 인산 티탄, 인산 지르코늄, 탄소 및 이의 혼합물을 포함한다. 압출 이외의 다른 기법, 예컨대 펠렛화 또는 정제화 등의 기법을 사용할 수 있다.

또한, VIII족에 속하는 수소화 금속, 바람직하게는 Pt 및/또는 Pd는 당해 기술 분야에 공지되어 있으며 금속을 분자체 상에 침착시킬 수 있는 임의의 방법을 통해 기재 상에 침착시킬 수 있다. 예컨대, 경쟁제가 바람직하게는 질산암모늄인 경쟁 반응에 의한 양이온 교환 기법을 사용할 수 있으며, 이 때 경쟁비는 약 20 이상, 바람직하게는 약 30 내지 200이다. 백금 또는 팔라듐인 경우에는, 보통 백금의 테트라민 착물이나 팔라듐의 테트라민 착물을 사용하며, 이 팔라듐의 테트라민 착물은 분자체 상에 사실상 완전하게 침착된다. 이와 같은 상기 양이온 교환 기법은 선택적으로 매트릭스와 혼합하기 전에 분자체 분말 위에 금속을 직접 침착시킬 수 있다.

VIII족 금속(또는 금속들)의 침착 후에는 일반적으로 공기 또는 산소하에, 보통 300 내지 600°C에서 0.5 내지 10 시간 동안, 바람직하게는 350 내지 550°C에서 1 내지 4 시간 동안 하소시킨다. 그 다음 보통 300 내지 600°C에서 1 시간 내지 10 시간 동안 수소하에 환원을 개시시킬 수 있으며, 바람직하게는 350 내지 550°C에서 2 내지 5 시간 동안 실시하는 것이 좋다.

또한, 성형 단계 이전이나 이후에 염산과 같은 경쟁제의 존재하에 헥사클로로백금산, 헥사클로로팔라듐산 및/또는 염화팔라듐을 이용한 음이온 교환 처리를 통해 백금 및/또는 팔라듐을 매트릭스(알루미늄 결합제) 위보다는 분자체 상에 간접적으로 침착시킬 수 있다. 일반적으로, 백금 및/또는 팔라듐을 침착시킨 후, 촉매를 전술한 바와 같이 하소처리한 다음 전술한 바와 같이 수소 하에 환원시킨다.

수소화-탈수소화 원소의 예로는 VI족에 속하는 1종 이상의 금속이나 화합물(예컨대 몰리브덴 또는 텅스텐)과 VIII족에 속하는 1종 이상의 금속이나 화합물(예컨대 니켈 또는 코발트)의 조합물을 포함한다. 기재에 상대적인 금속 산화물 양으로 나타낸 VI족과 VIII족 금속의 총 농도는 일반적으로 5 내지 40 중량%, 바람직하게는 7 내지 30 중량%이다. VI족 금속에 대한 VIII족 금속의 중량비(금속 산화물로 나타냄)는 바람직하게는 0.05 내지 0.8이고, 보다 바람직하게는 0.13 내지 0.5이다.

전술한 제조 방법은 이와 같은 금속을 침착시키는데 사용할 수 있다.

이러한 종류의 촉매는 인을 함유하는 것이 유리하며, 그 함량은 기재에 대한 오산화인, P_2O_5 로 나타내는 경우, 일반적으로 15 중량% 미만, 바람직하게는 10 중량% 미만이다.

본 발명의 방법에 따라 처리될 수 있는 공급원료는 유동점이 비교적 높아서, 그 유동점을 낮출 필요가 있는 분획이 바람직하다.

본 발명에 따른 방법은 등유와 제트 연료 같은 비교적 경질 분획에서부터 중간 유분, 진공하의 잔류물, 가스오일, FCC(유체 접촉 분해)에서 얻어지는 중급 유분[LCO(경질 순환 오일) 및 HCO(중질 사이클 오일)] 및 수소첨가분해 잔류물과 같은 고비등점의 공급원료, 또는 그 밖에 왁스, 예컨대 탈납된 수소첨가분해 잔류물인 "분탄 왁스" 같은 각종 공급원료를 처리하는데 사용할 수 있다.

대부분의 경우에, 처리하려는 공급원료는 최초 비등점이 약 175°C 보다 높은 분획 C_{10}^+ , 바람직하게는 비등점이 280°C 이상인 중질 분획, 유리하게는 비등점이 380°C 이상인 중질 분획이다. 본 발명의 방법은 가스오일, 등유, 제트 연료, 진공하의 중류물 및 그외에 유동점과 점도가 본 명세서의 범위에 포함되도록 조정되어야 하는 기타 다른 분획을 포함하는 중급 유분과 같은 파라핀 증류물을 처리하는데 적합하다.

본 발명의 방법에 따라 처리될 수 있는 공급원료는 파라핀, 올레핀, 나프텐, 방향족 화합물 및 이종고리 화합물을 포함하며, 또한 고분자량인 n -파라핀과 역시 고분자량인 분지쇄가 약간 있는 파라핀을 다량으로 함유할 수 있다.

본 발명에 따라 바람직하게 처리될 수 있는 통상적인 공급원료는 일반적으로 유동점이 0°C 이상이다. 본 발명의 방법에 따라 처리되어 얻어지는 생성물은 유동점이 0°C 이하이고 바람직하게는 약 -10°C 이하이다.

이와 같은 공급원료는 탄소 원자수가 10개 이상인 고분자량의 n-파라핀과 탄소 원자수가 10개 이상인 고분자량의 분지도가 약간 있는 파라핀을, 30 중량% 초과 내지 약 90 중량% 이하, 일부 경우에는 90 중량% 초과량으로 함유한다. 본 발명의 방법은 이 비가 60 중량% 이상인 경우에 특히 바람직하다.

본 발명의 방법에 따라 처리될 수 있는 비제한적인 기타 다른 공급원료의 예로는 윤활오일용 염기, 피셔-트롭시 방법에서 얻어지는 합성 파라핀, 유동점이 높은 폴리알파올레핀, 합성 오일 등을 포함한다. 또한, 본 발명의 방법은 전술한 바와 같은 n-알칸체, 예컨대 n-알킬시클로알칸 화합물을 함유하거나, 1종 이상의 방향족 기를 함유하는 기타 다른 화합물에도 적용할 수 있다.

본 발명의 방법이 실시되는 작동 조건은 다음과 같다.

-- 반응 온도, 170 내지 500°C, 바람직하게는 180 내지 470°C, 유리하게는 190 내지 450°C;

-- 압력, 1 내지 250 바아, 바람직하게는 10 내지 200 바아;

-- 시간당 부피 속도(vvh는 시간당 촉매 부피 단위당 주입되는 공급원료의 부피를 나타냄), 약 0.05 내지 약 100 h⁻¹, 바람직하게는 약 0.1 내지 약 30 h⁻¹.

공급원료와 촉매의 접촉은 수소 존재하에 실시한다. 공급원료 1 리터당 수소 리터수로 나타내는 수소의 사용량은 공급원료 1 리터 당 수소 50 내지 약 2000 리터, 바람직하게는 100 내지 1500 리터이다.

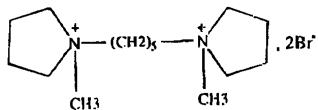
처리 공급원료는 질소계 화합물의 함량이 약 200 중량ppm 미만, 바람직하게는 100 중량ppm 미만인 것이 좋다. 황의 함량은 1000 중량ppm 미만, 바람직하게는 500 중량ppm 미만, 보다 바람직하게는 200 중량ppm 미만이다. 공급원료중의 금속(예, Ni 또는 V) 함량은 극히 낮으며, 즉 50 중량ppm 미만, 바람직하게는 10 중량ppm 미만, 보다 바람직하게는 2 중량ppm 미만이다.

다음 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것이 아니라 본 발명을 예시하는 것이다.

실시예 1

펜탄-1,5-비스(메틸피롤리디늄)브로마이드(PentPyrr)를 이용한 IM-5 제올라이트의 합성

펜탄-1,5-비스(메틸피롤리디늄)브로마이드의 구조는 다음과 같다.



에어로실(Aerosil) 130 실리카 3.6 g, PentPyrr 4.08 g 및 하소된 제올라이트NU-88 핵(종래 합성법으로 얻어진 시료를 마쇄하여 얻음) 0.144 g을 함유하는 고체 혼합물에 물 38 g을 첨가한다. 균질한 혼합물이 얻어질 때까지 교반한 다음, 카를로 에르바(Carlo Erba) 알루미늄산 나트륨(Al₂O₃ 54%, Na₂O 37%) 0.32 g과 수산화나트륨(NaOH) 1.22 g을 물 20 g 중에 교반하여 용해시켜 얻은 용액을 첨가한다. 이 젤을 15분동안 교반한 후 PTFE(폴리테트라플루오로에틸렌) 피막된 오토클레이브에 넣는다.

겔의 물 조성은 다음과 같다.

SiO₂ 60, Al₂O₃ 1.70, Na₂O 18, PentPyrr 10, H₂O 3000.

이 오토클레이브 처리는 건조 오븐중에서 정지 상태하에 170°C로 8일 동안 가열하는 것으로 이루어진다. 여과 후, H₂O 세척하고 60°C에서 건조시켜 생성물 2.95 g을 얻었다.

생성물 중에 존재하는 Si, Al 및 Na의 함량을 원자 방출 분광분석기로 분석하였다. 다음과 같은 원자 조성이 관찰되었다.

SiO_3 100 : Al_2O_3 4.0 : Na_2O 0.144

건조시킨 고체 생성물을 X선 분말 회절법으로 분석한 결과 IM-5 제올라이트를 함유하는 것으로 확인되었다. 얻어지는 다이아그램은 표 1에 제시된 결과와 일치하였다. 이 회절도를 도 1에 도시한다[세로좌표 상의 강도는 1(임의 유니트)이고 가로좌표는 2(Cu K 알파)이다].

생성물 IM-5의 비표면적은 건조 공기하에 550°C에서 4시간 동안 하소한 후 측정하였고, 그 결과 $530 \text{ m}^2/\text{g}$ 이었다. 얻어진 생성물 H-IM5는 도 2에 도시한 바와 같은 회절도를 나타내었다[세로좌표 상의 강도는 1(임의 유니트)이고 가로좌표는 2(Cu K 알파)이다].

먼저, 조 IM-5 합성 제올라이트의 모든 시료를 건조 공기류하에 550°C에서 8시간 동안 소위 무수 하소시킨다. 그 다음 얻어지는 고체를 10N NH_4NO_3 용액에서 4회 이온 교환 처리하는데, 이 때 각 교환 처리마다 약 100 °C에서 4시간 동안 처리한다. 이와 같이 얻어지는 고체를 $\text{NH}_4\text{-IM-5/1}$ 이라 부르며, 이것의 $\text{Si}/\text{Al비}$ 는 12.9이고 $\text{Na}/\text{Al비}$ 는 0.005이었다.

그 다음 제올라이트 $\text{NH}_4\text{-IM-5/1}$ 을 콘데아 컴페니 제품인 SB3 형의 산화알루미늄과 혼합한다. 그 다음 혼합된 페이스트를 직경이 1.4 mm인 다이를 통해 압출시킨다. 그 다음 압출물을 500°C에서 공기 하에 2시간 동안 하소시키고, 테트라민 백금 염화물 용액 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 으로 무수 함침시킨 다음, 마지막으로 공기하에 550°C에서 하소시킨다. 이와 같이 얻어지는 최종 촉매 C1 중에 존재하는 백금 함량은 0.7 중량%이며, 촉매 전 고체량에 대한 양으로 나타낸 제올라이트 함량은 20 중량%이었다.

실시예 2

본 발명에 따른 촉매 C2의 제조

이 실시예에서는 실시예 1에서 제조한 것과 동일한 IM-5 제올라이트를 공급원료로 사용하였다. 또한, 이 공급원료를 5N 질산 용액으로 약 100 °C에서 7시간 동안 처리하였다. 첨가되는 질산 용액의 부피 V(ml)는 무수 IM-5 제올라이트 중량 P의 10배이다($V/P = 10$). 이 처리는 동일한 작업 조건하에서 2회 실시한다.

이 처리 마지막에 얻어지는 IM 5/3이라고 부르는 제올라이트는 총 원자 $\text{Si}/\text{Al비}$ 가 38이고, 원자 $\text{Na}/\text{Al비}$ 가 0.001 미만이었다.

그 다음, IM-5/2 제올라이트를 콘데아 컴페니에서 공급하는 SB3 형의 산화알루미늄과 혼합한다. 그 다음 혼합 페이스트를 직경이 1.4 mm인 다이를 통해 압출시킨다. 압출물을 공기하에 500 °C에서 2시간 동안 하소시킨 후 테트라민 백금 염화물 용액 $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ 으로 무수 함침시킨 다음, 마지막으로 공기하에 550°C에서 하소시킨다. 이와 같이 얻어지는 최종 촉매 C2 중에 존재하는 백금 함량은 0.7 중량%이며, 촉매 전 고체량에 대한 양으로 나타낸 제올라이트 함량은 20 중량%이었다.

실시예 3

수소첨가분해 잔류물에 대한 촉매 C1과 C2의 평가

진공하의 증류물에서 얻은 수소첨가분해 잔류물을 처리하여 촉매 C1과 C2를 평가하였다.

이 공급원료의 특성은 다음과 같다.

황 함량(중량ppm)	10
질소 함량(중량ppm)	1
유동점(°C)	+40
최초점	281
10%	345
50%	412
90%	470
최종점	543

실시예 1과 2를 통해 제조 방법을 각각 설명한 촉매 C1과 C2를 사용하여 전술한 공급원료로부터 염기성 오일을 제조하였다.

먼저, 촉매를 반응기중에서 계내 촉매 시험하기 전에 450°C에서 수소하에 환원시킨다. 이 환원은 여러 단계로 실시한다. 즉, 먼저 150°C에서 2시간, 그 다음 1°C/분의 속도로 450°C까지 상승, 마지막으로 450°C에서 2시간 처리한다. 이 환원 절차 동안 수소류는 촉매 1리터당 H₂ 1000리터였다.

촉매 C1의 경우에는 275°C, 총압력 12 MPa, 시간당 부피 속도 1 h⁻¹, 공급원료 1 리터당 수소류 1000리터 하에서 반응을 실시하였다. 촉매 C2의 경우에는, 285°C에서 실시하였으며, 기타 다른 작동 조건은 촉매 C1 시험에서와 동일하게 사용하였다.

얻어지는 오일의 특성은 다음과 같다.

	촉매 C1	촉매 C2
점도 지수 VI	121	126
유동점	-11°C	-13°C
오일 수율(중량%)	71	74

발명의 효과

이 실시예들을 통해 알 수 있는 바와 같이, 본 발명의 촉매를 사용하면 초기 공급원료, 본 경우에는 수소첨가분해 잔류물의 유동점은 낮추면서 높은 점도 지수(VI)를 유지할 수 있어 매우 유리하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

탄소 원자 수가 10개 이상인 파라핀을 함유하는 공급원료의 유동점을 개선시키는 방법으로서, 온도 170 내지 500°C, 압력 1 내지 250 바아, 시간당 부피 속도 0.05 내지 100 h⁻¹에서 공급원료 1 리터당 50 내지 2000 리터 비율의 수소 존재하에 IM-5 제올라이트 염기와 1종 이상의 수소화-탈수소화 원소를 함유하는 촉매와 상기 처리하려는 공급원료를 접촉시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 수소화-탈수소화 원소가 VIII족에 속하는 것인 방법.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 수소화-탈수소화 원소가 VI족에 속하는 1종 이상의 금속이나 화합물과 VIII족에 속하는 1종 이상의 금속이나 화합물의 조합물인 방법.

청구항 4.

제1항에 있어서, IM-5 제올라이트는 Si/T 원자비가 5 내지 600이며, 이때 T는 Al, Fe, Ga, B, Ti 또는 Zr로 구성된 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 5.

제4항에 있어서, 상기 제올라이트의 원소 T의 적어도 일부는 제거되며, 이때 T는 Al, Fe, Ga, B, Ti 또는 Zr로 구성된 군 중에서 선택되는 것인 방법.

청구항 6.

제1항에 있어서, 상기 제올라이트가 탈알루미늄화된 것인 방법.

청구항 7.

제1항에 있어서, 공급원료의 최초 비등점은 175°C 보다 높은 방법.

청구항 8.

제1항에 있어서, 공급원료의 최초 비등점은 280 °C 이상인 방법.

청구항 9.

제1항에 있어서, 공급원료의 최초 비등점은 380 °C 이상인 방법.

청구항 10.

제5항에 있어서, 공급원료가 탄소 원자 수 15개 내지 50개인 파라핀을 함유하는 것인 방법.

청구항 11.

제1항에 있어서, 공급원료가 탄소 원자 수 15개 내지 40개인 파라핀을 함유하는 것인 방법.

청구항 12.

제1항에 있어서, 처리하려는 화합물이 중간 유분, 가스오일, 진공하의 잔류물, 수소첨가분해 잔류물, 피셔-트롭쉬법에서 얻어지는 파라핀, 합성오일, 가스오일 분획 및 FCC에서 얻어지는 중간 유분, 오일, 폴리알파올레핀 및 왁스로 구성된 군 중에서 선택되는 탄화수소를 함유하는 공급원료 중에 존재하는 것인 방법.

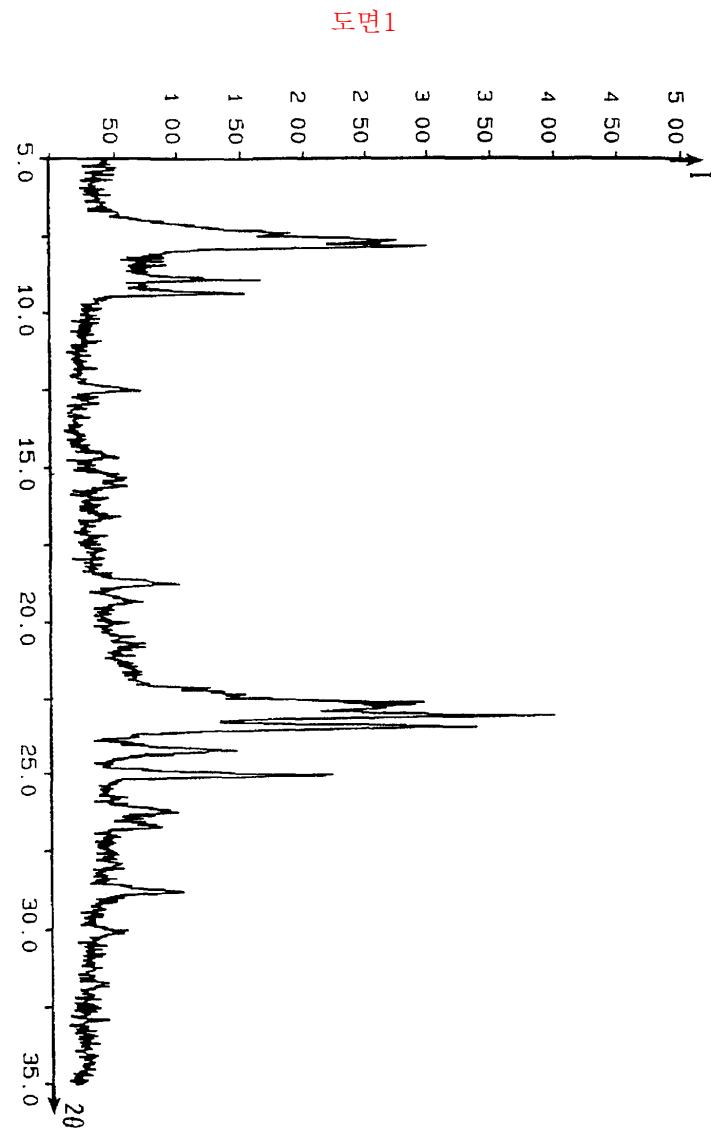
청구항 13.

제1항에 있어서, 촉매 중에 존재하는 제올라이트 함량이 0.5 중량% 내지 99.9 중량%인 방법.

청구항 14.

제1항에 있어서, 촉매가 점토, 산화마그네슘, 산화알루미늄, 실리카, 산화티탄, 산화붕소, 산화지르코늄, 인산알루미늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 실리카-산화알루미늄 및 탄소로 구성된 군에 속하는 원소 중에서 선택되는 1종 이상의 매트릭스를 함유하는 것인 방법.

도면



도면2

