

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 특허공보(B1)

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>  
C10G 45/44

(45) 공고일자 1997년01월29일  
(11) 공고번호 특1997-0001186

(21) 출원번호	특1988-0010323	(65) 공개번호	특1989-0003929
(22) 출원일자	1988년08월11일	(43) 공개일자	1989년04월18일
(30) 우선권주장	87 11591 1987년08월14일 프랑스(FR) 셀 인터나쵸 나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이 오노 알버어스 네델란드왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카테르 반 부란트란 30		
(73) 특허권자	네델란드왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카테르 반 부란트란 30		
(72) 발명자	요하네스 코르벨리스 민더하우트 네델란드왕국 암스테르담시 1031 시이엠 바트후이즈벡 3 자끄 퀴시앵		
(74) 대리인	차윤근, 차순영		

심사관 : 이희명 (책자공보 제4800호)

(54) 탄화수소 오일의 수소화 방법 및 이로부터 얻은 케로젠 분획물, 순환오일 또는 수소화 분해 생성물

요약

내용 없음.

명세서

[발명의 명칭]

탄화수소 오일의 수소화 방법 및 이로부터 얻은 케로젠 분획물, 순환오일 또는 수소화 분해 생성물

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 탄화수소 오일의 수소화 방법 및 이렇게 수소화된 탄화수소 오일에 관한 것이다.

여러 탄화수소 오일은 이들에 대한 특정 규격 세트에 부합되기 전에 그 질이 높아져야만 한다는 것은 잘 알려져 있다. 보통 여러(수소)방법에 의해 얻어진 탄화수소 오일은 출발 물질(들)안에 존재하거나 원하는 생성물로 이끄는 하나 또는 그 이상의 처리 단계 중에 도입되어지는 원하지 않는 물질을 제거하여 질을 향상시킬 필요가 있다.

질을 향상시키는 방법들 중 하나는 종종 히드로피니싱(hydrofinishing)이라 불리는 수소화를 포함하여 구성되는 탄화수소 오일의 가공처리에 종종 적용된다. 잘 알려진 수소화 촉매는 올레핀 화합물, 특히 방향족 화합물과 같은 본질적으로 불포화된 부분을 실리카-알루미나 상의 백금과 같은 무정형 담체상의 귀금속 촉매를 포함하는 대응하는 포화된 화합물로 전환시켜줌으로써 이들을 제거시킬 수 있다. 이런 촉매들이 수소화 활성에 대한 매우 좋은 성능을 보여준다 할지라도, 이들은 처리될 원료 내의 황 및 또는 질소 화합물의 존재에 다소 민감하다. 상업적 조작에 있어서, 허용가능한 촉매 수명을 얻기 위해 충분히 낮은 황 및 질소 수준을 갖는 수소처리된 원료를 사용하는 것이 바람직하다.

바람직하게는 알루미늄 담체를 사용하여, 특정 몰비율로 백금 및 팔라듐을 함유하는 수소화 촉매를 사용하는 것이 미합중국 특허 명세서 제3,943,053호에 알려져 있다. 수율을 본질적으로 감소시키는 원하지 않는 다른 반응을 초래한다는 점을 강조하고 있다. 백금 및 팔라듐 사용의 장점은 증가된 황 및 질소 저항성에 있다. 이는 또한 동일한 산성 용액에서 백금 및 팔라듐 염 둘 다를 동시에 함유시킨 담체를 사용하는 것이 필요하다는 것을 나타내고 있다. 금속염 중 하나를 순차적으로 함유시키는 것은 적합한 촉매를 생산해내지 못한다고 보고되고 있다.

특정 귀금속(들)을 함유하는 제올라이트 물질의 사용은 특히 방향족의 불포화를 포함하는 원료의 매우 좋은 수소화를 얻게 한다고 알려졌다. 제올라이트 물질이 적합한 선택 및 귀금속(들)으로서 백금과 특히 백금 및 팔라듐을 사용으로 상당한 수소화분해(hydrocracking)에 의한 조작 조거에 영향을 받지 않고도 매우 높은 수소화 수율을 얻을 수 있다.

이처럼 본 발명은 24.20-24.30 Å의 단위 셀(ce11) 크기 및 적어도 25의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비율을 가지는 개질된 Y-형 제올라이트를 포함하는 지지체 상에 하나 또는 그 이상의 VIII족 귀금속(들)을 포함하는 촉매를 사용하여, 수소화 가능한 성분들을 함유하며 130-520°C의 비점 범위를 가지는 탄화수소 오일을 상당한 수소화를 일으키는 조건하에서, 수소와 접촉시키고, 원료의 90%W 비점-원료의 최종 비점 사이의 비점 범위를 갖는 적어도 하나의 분획물(이 분획물은 원료의 90%W 비점과 원료의 최종 비점 사이의 비점 범위에 존재하는 물질을 적어도 50중량% 함유한다)을 포함하는 생성물을 회수하는 탄화수소 오일의 수소화 방법에 관한 것이다.

높은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  구조적 비율을 갖는 제올라이트 물질이 활성적인 수소화 분해 촉매로 알려져 있다는 사실에 주목해야만 한다. 활성적인 금속 성분들로서 전형적으로 Ni, W, 희토류 금속 및 Mg를 포함하는 특정한 큰 기공의 제올라이트의 고도의 규산 형태(Y, ZSM-20 및 베타)를 기재로 하는 수소화 분해 촉매가 공개되어 있는 EP-B-98040이 이런 점에서 참고로 나와 있다. 상기 특허 명세서에서 황 및 질소를 제거하고 방향족 물질을 나프텐으로 포화시키는 예비적 수소처리 단계가 (수소화분해)촉매 성능을 일반적으로 향상시킬 것이라고 설명하고 있다. 수소화분해 촉매로서 ZSM-20상의 VIII족 금속의 사용이 미합중국 특허 명세서 제4,377,468호에 또한 공개되어 있다.

가공처리될 원료의 보다 무거운 부분에서 탄소원자의 수를 본질적으로 감소시키지 않고도 다소 높은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율을 가지는 결정질 알루미늄 실리케이트를 기재로 하는 촉매에 의해 매우 좋은 수소화 방법이 수행될 수 있다는 사실은 매우 놀라운 것이다.

본 발명에 따른 방법은 원료로서 케로젠 및/또는 순환(cycle) 오일을 사용하여 적절하게 수행된다. 유리하게 적용될 수 있는 케로젠은 수소처리된 케로젠 뿐만 아니라 130-275°C의 비점을 가지는 직류(straightrun) 케로젠을 포함한다. 본 발명에 따른 방법은 일반적으로 촉매적 분해 조작으로부터 얻어진 소위 순환 오일의 수소화에 특히 적합하다. 중(heavy) 순환 오일 뿐만 아니라 경(light) 순환 오일, 중간(medium) 순환 오일 및 다양한 순환 오일의 혼합물은 본 발명에 따른 방법을 사용하여 유리하게 가공처리될 수 있다. 본 발명에 따른 방법을 사용하여 수소화분해 조작으로부터 얻을 수 있는 생성물 스트림을 수소처리시키는 것 또한 가능하다. 적합하게는 다양한 형태의 증류물 뿐만 아니라 바닥 생성물도 본 발명에 따라 수소 처리될 수 있다.

특히 본 발명에 따른 방법은 경순화 오일, 즉, 약 370°C의 90%W 비점을 함유하는 비점 분포를 갖는 오일의 수소 처리에 대해 수행될 수 있다. 다양한 형태의 순환 오일의 혼합물을 또한 공급물로서 사용될 수 있다. 또한 수소처리된 순환 오일은 원료로서 사용될 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 개선된 성질을 갖는 물질을 생산하며; 케로젠이 수소처리될 때 연점(smokepoint)이 상당히 향상되며 순환 오일이 가공처리될 때는 세란가가 본질적으로 증가된다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 수소화 촉매는 많은 조건들을 충족시켜야만 한다. 특히, 이들은 24.20-24.30 Å 특히 24.22-24.28 Å의 단위 셀 크기를 갖는 특정의 개질된 Y-형 제올라이트를 기재로 해야만 한다. 단위 세포 크기 요구에 덧붙여, 개질된 Y-형 물질은 또한 적어도 25, 특히 35 이상, 바람직하게는 35-60의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율을 가져야만 한다는 사실을 주목해야만 한다.

어떤 특정한 이론에 얽매이지 않고, 명백히 다소 작은 단위 셀 크기 및 높은  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비율을 가지는 혼합물을 적용시켜서, 있다하더라도, 본질적인 수소화분해가 일어나지 않고 수소화 방법이 우세하게 나타난다고 관찰되고 있다. 본 발명에 따른 방법의 조작시, 수소화 분해의 본질적 부재를 지적하는 척도는 원료의 TBP/GLC 형태 및 생성물의 TBP/GLC 형태의 보다 높은 말단을 분석함으로써 알아낼 수 있다. 원료의 90%W 비점과 원료의 최종 비점 사이의 비점 범위를 가지는 회수된 생성물의 분획물이 90%W 비점과 최종 비점 사이의 비점 범위의 원료내에 원래 존재하는 물질을 중량 기준으로 적어도 50% 함유할 때, 원료는 본 발명에 따라 가공처리되어 왔다.

따라서, 중량 기준으로 총 생성물의 방향족 함량의 통상적인 분석(예컨대, U.V.-측정에 의함)으로 최종 10%W의 원료의 조성물은 관련된 촉매의 수소화 활성 및 선택도의 적합한 값을 갖는다고 보고 있다. 최종 10%W에 존재하는 분자상에서 일어나는 수소화는 항상 물질이 원료의 90%W 비점 아래에서 끊게 한다고 알려졌다. 이는 물질의 50% 이하가 원료의 90%W 비점과 원료의 최종 비점 사이의 범위 내에서 더 이상 끊지 않는다는 사실을 잘 설명할 수 있다. 실제로, 상기한 물질의 30% 이하는 수소화되어 왔을 것이다. 상기 분획물의 중량 조성물의 보다 큰 감소는 수소화에 의해서가 아니라 수소화분해에 의해서 일어난다. 원료의 90%W 비점과 원료의 최종 비점 사이의 비점 범위를 가지는, 중량 기준으로 적어도 80%W의 원료가 보전되는 그런 방식으로 본 발명에 따른 방법을 수행하는 것이 바람직하다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 촉매를 생산하기 위해 출발 물질로서 사용될 수 있는 제올라이트 물질은 요구되는 단위 셀 크기 치수와 함께 요구되는  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율을 가지는 기재물을 생산하는 분야에서 알려진 방법들을 사용함으로써 개질될 수 있는 극히-안전한 Y 및 매우 극히-안정한 Y와 같은 쉽게 구입가능한 Y-형 제올라이트를 포함하고 있다. 적합한 개질 방법은 임의적으로 증기의 존재하에, 하나 또는 그 이상의 소성 단계가 뒤따르는 이온-교환기술을 포함하여 구성된다. 일반적으로, 이미 부분적으로 개질된 Y-제올라이트는 시스템 안에 존재하는 알루미늄의 양을 감소시키는 소위 탈알루미나 반응기술을 거치게 한다. 탈알루미나 반응 기술은 본 분야에 광범위하게 기술되어 있으며 특히 산 추출법의 사용, 할로겐화 규소 또는 다른 적합한 화학 처리제, 칼레이트의 사용 뿐만 아니라 높은 온도에서의 염소 또는 염소-함유 기체의 사용을 포함하고 있다. 하나 또는 그 이상의 산-침출 절차를 거치게 한 물질을 사용하여 좋은 결과가 얻어졌지만 다른 기술들 또한 적용될 수 있다.

특정 단위 셀 크기 뿐만 아니라 실리카-알루미늄의 몰비율이 촉매적 물질의 원하는 수소화 활성을 얻는 동안, 생성물의 수율 및 성질에 영향을 미칠 수소화분해 활성을 본질적으로 배치시키는데 중요하다고 알려져 왔기 때문에 단위 셀 크기 및 실리카/알루미늄의 몰비율 둘 다 상기한 범위내에 있어야만 한다는 사실을 주목해야만 한다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 VIII족 금속은 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금을 포함한다. 백금 및 팔라듐의 혼합물로, 그리고 백금으로 매우 좋은 결과가 얻어졌다. 백금 및 팔라듐 둘 다를 함유하는 촉매의 사용은 이런 촉매들이 비교적 낮은 수소화 온도를 허용하기 때문에 바람직하다. 귀금속은 제올라이트 기재 물질상에서 0.05-3%W의 양으로 적용되는 것이 적합하다. 제올라이트 물질상에서 0.2-2%W 범위의 양이 사용되는 것이 바람직하다. 두 귀금속이 적용될 때 두 금

속의 양은 일반적으로 제올라이트 물질상에서 0.5-3%W 범위에 있다. 백금 및 팔라듐이 귀금속으로서 사용될 때 일반적으로 0.25-0.75의 백금/팔라듐 몰비율이 적용된다.

본 발명에 따른 방법에서 사용되는 촉매는 건조, 소성 및 환원 처리가 뒤따르는 함침 또는 이온-교환 기술에 의해, 적합하게는 원하는 상태에서 귀금속(들)을 생산하는 수소-함유 기체(들)와 함께, 원하는 양의 귀금속(들)을 임의적으로 결합제와 함께, 적절한 제올라이트 안에 함입시킴으로써 제조되는 것이 적합하다. 적합한 방법은 할로겐화 팔라듐(II), 바람직하게는 염화 팔라듐(II) 또는 질산 팔라듐 또는 적절한 양민-착물의 수용액과 함께 적절한 제올라이트/결합제 물질의 함침을 포함하고 있다. 사용되는 적합한 백금 화합물은 헥사할로플라티닌산, 특히 헥사 클로로플라티닌 산-염기로 염산의 존재하에-, 백금 양민 수산화물 및 적절한 백금 양민 착물을 포함한다.

일반적으로, 알루미늄 및 실리카는 결합제 물질로서 사용될 수 있으며, 알루미늄의 사용이 바람직하다. 처리되는 원료(들)의 황 및 질소 수준에 따라, 원료를 하는 또는 그 이상 예비처리시켜 이에 따라 황 및 질소의 수준을 감소시키는 것이 이로우 수 있다. 본 방법에서 사용되는 촉매가 상기 촉매보다 훨씬 더 큰 황 및 질소 저항성을 갖는다고 할지라도, 다소 제한된 양의 황 및 질소를 함유하는 원료를 사용하여 가장 좋은 결과를 얻을 것이 분명할 것이다. 1000중량 ppm 이하의 황 및 50중량 ppm 이하의 질소를 함유하는 원료가 적절하게 가공처리될 수 있다는 사실을 알아냈다. 예비-처리된 원료안에 존재하는 황 및 질소 둘다 다소 미소한 농도로 존재하기 때문에 효과적인 수소화 조건하에서 본질적으로 전환될 것이며, 주된 방법은 원료 안에 존재하는 남아 있는 방향족 화합물의 수소화라는 사실을 알게 될 것이다.

본 발명에 따른 방법에서 적용될 수 있는 예비-처리는 일반적으로 수소 처리를 포함한다. 수소 처리 방법은 본 분야에 잘 알려져 있다. 일반적으로 알루미늄 또는 실리카-알루미늄과 같은 무정형 담체 상의 VI족 및/또는 VII족 금속 화합물이 적합하게 적용될 수 있다. 이런 금속의 예로는 니켈, 코발트 및 몰리브덴을 포함한다. 촉매는 황화 형태가 바람직하다. 200-375°C의 온도가 적합하게 적용될 수 있다. 촉매의 형태에 따라 일반적으로 40-100바아 범위의 압력이 적용된다.

본 발명에 따른 수소화 방법은 일반적으로 150-350°C, 특히 200-325°C, 바람직하게는 225-300°C의 온도에서 수행된다. 적용되는 온도가 수소화되는 원료의 성질에 따라 좌우된다는 사실을 주목해야만 한다. 일반적으로 온도는 원료안의 수소화 가능한 성분들의 상당한 수소화(즉, 수소화 가능한 성분들 총 양의 적어도 70%가 수소화)를 허용하도록 선택될 것이다. 수소화 가능한 성분들의 수소화에 의해 적어도 80%전환(90% 이상의 양이 특히 바람직하다.)을 허용되는 조건하에서 방법을 수행하는 것이 바람직하다. 온도 및 압력의 적당한 선택에 의해 95% 이상의 수소화 가능한 성분들이 동시에 상당한 수소화분해를 일으키지 않고도 수소화될 수 있다. 모든 경우에 다소 높은 수소 분압에서 조차도 수소화첨가 분해 부반응을 감소시킬 다소 낮은 온도에서 수소화를 수행하는 것이 바람직하다. 적용되는 수소 분압은 적합하게는 20-250바아, 바람직하게는 20-200바아, 특히 30-100바아, 가장 바람직하게는 40-90바아, 범위에 있다. 0.05-5kg/l/h, 바람직하게는 0.1-2kg/l/h의 공간 속도가 적용될 수 있다. 200-2000, 바람직하게는 400-1500사이의 수소/원료 비율(Nl/kg)이 적합하게 적용될 수 있다.

본 발명에 따른 방법은 모든 적합한 장치안에서 수행될 수 있으며, 원료가 촉매의 하나 또는 그 이상의 고정 헤드에 통과되는 고정된 베드 반응기 시스템이 바람직하다. 반응기 유출액은 수소가 풍부한 기체가 분리되는 분리지대로 보내져 필요하다면 보충 수소와 함께 반응 지대로 적합하게 재순환된다.

수소 공급원의 사용이 순수한 수소 또는 수소-함유 혼합물로 이루어질 수 있기 때문에, 예컨대 기체들은 촉매적 재형성 방법에서 생성된다.

본 발명은 하기 실시예에 의해 이제 예증될 것이다.

실시예 1

a) 촉매의 제조.

24.35Å의 단위 셀 크기를 갖고 23%W의 알루미늄(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비율 5.7)를 함유하는 상업적으로 구입가능한 극히-안정한 Y-제올라이트를 2시간 동안 90°C에서 1.6N HCl용액으로 처리한다. 세척 및 건조후에 24.25Å의 단위 셀크기 및 3.47%W의 알루미늄(SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비율 47)을 함유하는 물질을 얻었다.

이렇게 처리된 물질을 400°C에서 수소와의 환원 후에 제올라이트 상의 0.3%W의 Pt 함량 및 제올라이트 상의 0.5%W의 Pd 함량을 얻기 위해 만들어진 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> 및 PdCl<sub>4</sub>의 용액에 함침시킨다.

b) 수소화 실험

실시예 1a에 따라 제조된 촉매를 파쇄된 펠릿 형태로 시험한다. 70ppmw의 황 및 1.5ppmw의 질소를 함유하는 수소처리된 경순환 오일을 사용하여 수소화 시험을 수행한다. 그 90%W 비점은 331°C이다(즉, 331°C 이상의 비점을 갖는 10%W의 물질을 함유). 원료의 총 방향족 함량은 29%W에 이른다. 100바아의 수소 분압, 2kg/l/h의 공간 속도 및 1000Nl/kg의 수소 공급 비율에서 시험을 수행한다. 원료의 수소화 형태를 이루기 위해 다양한 온도에서 시험을 수행한다.

c) 결과

280°C의 최종 수소화 온도에서 생성물의 조성은 7%W의 생성물이 331°C 이상의 비점을 가질 만한 것이라는 사실을 알았다. 생성물의 총 방향족 함량은 0.8%W에 이르는데; 즉, 방향족 성분들의 거의 완전

한 수소화가 초기에 존재한다.

이 방법을 다소 낮은 온도(약 210°C)에서 조작할 때 8%W의 생성물이 331°C 이상의 비점을 갖는 반면, 위에 남아 있는 방향족 함량이 2%W를 넘지 않는 것은 수소화에 의해 331°C 아래의 비점을 갖는 생성물의 생산과 함께 거의 완전한 수소화가 일어난다는 사실을 다시 지적한다는 사실을 알아냈다.

실시에 2

24.35Å의 단위 셀 크기를 갖고 2.93%W의 알루미늄( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율 56)를 함유하는 물질을 생산하는 다른 동일한 조건하에서 Y-제올라이트를 2.0N HCl용액으로 처리하여 얻어진 촉매를 사용하여 실시예 1에 기술된 실험을 반복한다. 유사한 방법으로 금속을 함유시킨다. 280°C에서의 수소화 후에, 331°C 이상의 비점을 갖는 생성물 안의 물질의 양은 8%W였다. 생성물의 총 방향족 함량은 0.5%W에 이른다. 300°C에서 실험을 반복할 때, 331°C 이상의 비점을 갖는 생성물내 물질의 양은 8%W였으며 총 방향족 함량은 0.4%W에 이른다.

실시에 3

50 바아의 수소 분압을 사용하는 것을 제외하곤 실시예 2에 기술된 실험을 반복한다. 270°C에서의 수소화 후에 331°C 이상의 비점을 갖는 생성물내 물질의 양은 7%W였다. 총 방향족 함량은 1.2%W에 이른다.

실시에 4

수소화 금속으로서 0.8%W양의 백금만을 함유하는 촉매를 사용하여 실시예 1에 기술된 실험을 반복한다.

수소화될 원료는 북해 오일의 대기 증류에 의해 얻어진 케로젠이다. 원료의 총 방향족 함량은 17.2%W에 이른다. 이것은또한 310ppmw의 황 및 3ppmw의 질소를 함유한다. 그것의 90%W 비점은 236°C이다(즉, 236°C 이상의 비점을 갖는 10%W의 물질을 함유). 수소화 조건은 이 실험에서 400에 이르는 수소/공급물 비율에 대한 것을 제외하고 실시예 1에 기술된 바와 같다. 300°C의 수소화 온도에서 생성물의 조성이 생성물의 7%W이 236°C 이상의 비점을 가질 만한 것임을 알아냈다. 생성물의 총 방향족 함량은 1.0%W에 이른다.

실시에 5

80°C에서 2시간 동안 출발 물질을 1.8N HCl로 처리시키는 것을 제외하곤 실시예 1에 기술된 실험을 반복한다. 세척 및 건조 후에, 24.24Å의 단위 셀 크기를 갖고 3.22%W의 알루미늄( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율 51)를 함유하는 물질을 얻었다.

수소화된 원료는 25ppmw의 황 및 11ppmw의 질소를 함유하는 수소처리된 경순환 오일이다. 그 90%W 비점은 349°C이다(즉, 349°C 이상의 비점을 갖는 10%W의 물질을 함유). 원료의 총 방향족 함량은 61.6%W에 이른다.

30바아의 수소 분압, 2kg/l/h의 공간 속도 및 1000N/kg의 수소/공급물 비율에서 시험을 수행한다. 300°C이 수소화 온도에서, 생성물의 조성이 생성물이 6%W가 349°C 이상의 비점을 가질 만한 것이라는 사실을 알아냈다. 생성물의 총 방향족 함량은 8.5%W에 이른다. 매우 온건한 수소화 조건하에서, 86%만큼의 초기 방향족 함량을 수소화시킬 수 있었다.

비교 실시예

24.56Å의 단위 셀 크기를 갖고 23%W의 알루미늄( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율 5.7)를 포함하는  $\text{NH}_4^+$ 형의 상업적으로 구입가능한 극히-안정한 Y-제올라이트를 3시간 동안 800°C에서 증기처리시켜 24.28Å의 단위 세포 크기를 갖고 22.6%W의 알루미늄( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율 5.8)를 함유하는 물질을 생산한다. 실시예 1에 기술된 것과 같은 양의 백금 및 팔라듐을 제올라이트 안에 함유시킨다. 실시예 1에 기술된 원료를 사용하여 100바아에서 수소화 실험을 수행한다. 280°C에서 수소화 후에 생성물의 조성은 생성물의 2.5%W만이 331°C 이상의 비점을 가질 만한 것이었다. 총 방향족 함량은 꽤 허용가능하다(1.6%W). 300°C에서의 수소화 후에, 331°C 이상의 비점을 갖는 물질을 발견할 수는 없었지만, 생성물은 여전히 1%W의 방향족 함량을 포함하고 있다.

실시에 6

a) 촉매의 제조

24.35Å의 단위 셀 크기를 갖고 23%W의 알루미늄( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율 5.7)를 함유하는 상업적으로 구입 가능한 극히-안정한 Y-제올라이트를 2시간 동안 90°C에서 2.0N HCl용액으로 처리시킨다. 세척 및 건조 후에 24.25Å의 단위 셀 크기를 갖고 48의  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  몰비율을 갖는 물질을 얻었다. 이 물질은 알루미늄과 혼합시키고 압출시켜 20%W의 알루미늄을 함유하는 압출물을 얻는다. 얻어진 압출물을 120°C에서 12시간 동안 건조시킨 다음 3시간 동안 550°C에서 조성시킨다.

이렇게 처리된 압출물을 400°C에서 수소화의 환원 후에 제올라이트 상에 0.3%W의 pd 함량 및 제올라이트 상에 0.5%W의 pd 함량을 갖도록 만들어진 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 용액 및 HNO<sub>3</sub> 내 Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(OH)<sub>2</sub>의 용액에 함침시킨다. 수소로 처리시키기 전에 함침된 압출물을 건조시키고(60°C 에서 12시간) 소성시킨다(300°C 에서 2시간).

b) 수소화 실험

88ppmw의 황 및 2.5ppmw의 질소를 함유하는 수소처리된 경순환 오일을 사용하여 실시예 6a에 기술된 대로 제조된 압출물을 시험한다. 그 90%W의 비점은 339°C였다(즉, 339°C 이상의 비점을 갖는 10%W의 물질을 함유). 총 방향족 함량은 41.4% W에 이른다. 50 바아의 수소 분압, 2kg/ℓ/h의 공간속도 및 1000ℓ/kg의 수소/공급물 비율에서 시험을 수행한다.

c) 결과

270°C에서의 수소화 후에, 339°C 이상의 비점을 갖는 생성물내 물질의 양은 6.5%W에 이른다. 생성물의 총 방향족 함량은 6.8%W에 이른다.

실시예 7

중등 출처의 대가 잔류물을 수소 첨가 분해시켜 얻어진 잔류 분획물(수소화 분해기 바닥 물질로서 또한 알려짐)을 사용하여 실시예 5에 기술된 압출물을 시험한다. 수소화된 원료는 32ppmw 황을 함유했다. 수소화된 원료의 단일-방향족 함량은 6.09 mmol/100g의 원료에 이르며 그 다방향족 함량은 1.75mmol/100g의 원료에 이른다.

150바아의 수소 분압, 0.5kg/ℓ/h의 공간 속도 및 700ℓ/kg의 수소/공급물 비율에서 시험을 수행한다. 225°C 의 수소화 실험을 수행하여 원료안에 초기에 존재하는 80% 만큼의 단일-방향족 함량을 제거시키고 여기에 초기에 존재하는 98% 만큼의 다방향족 물질을 제거시킨다. 온도에 관해서 이러한 다소 온건한 조건하에서 수소화 분해가 전혀 두드러진 양으로 일어나지 않는 것을 지적하는 흡수량에서 계산된, 987%를 넘는 액체 생성물을 준비할 수 있었다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

24.20-24.30Å의 단위 셀 크기 및 25 이상의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 몰비율을 가지는 개질된 Y-제올라이트를 포함하여 구성되는 지지체 상에 하나 이상의 VIII족 귀금속(들)을 포함하여 구성되는 촉매를 사용하여, 수소화 가능한 성분들을 함유하며 130-520°C의 비점을 가지는 탄화수소 오일을 수소화를 일으키는 조건하에서 수소와 접촉시키고, 원료의 90%W의 비점과 원료의 최종 비점 사이의 비점 범위를 가지며 90%W 비점과 원료의 최종 비점 사이의 비점 범위에 존재하는 물질을 50중량 이상 함유하는 하나 이상의 분획물을 포함하는 생성물을 회수하는 것으로 구성되는 탄화수소 오일의 수소화 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 24.22-24.28Å의 단위 셀 크기를 가지는 개질된 Y-제올라이트를 기재로 하는 촉매를 사용하는 방법.

**청구항 3**

제1항에 있어서, 35를 넘는 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비율을 가지는 개질된 Y-제올라이트를 기재로 하는 촉매를 사용하는 방법.

**청구항 4**

제3항에 있어서, 35-60의 SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 몰비율을 가지는 개질된 Y-제올라이트를 기재로 하는 촉매를 사용하는 방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, Y-형 제올라이트를 탈알루미나화시켜 얻어진 촉매 지지체를 사용하는 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 귀금속(들)으로서 백금, 팔라듐, 또는 백금과 팔라듐 모두를 함유하는 촉매를 사용하는 방법.

**청구항 7**

제6항에 있어서, 제올라이트 기재 상에 0.05-3%W의 귀금속(들)을 사용하는 방법.

**청구항 8**

제7항에 있어서, 0.25-0.75몰비율의 백금 및 팔라듐을 사용하는 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 예비처리시킨 원료를 사용하는 방법.

**청구항 10**

제9항에 있어서, 예비처리가 무정형 담체상 VI족, VIII족, 또는 VI족과 VIII족 금속 화합물 모두를 사용하는 수소 처리를 포함하여 구성되는 방법.

**청구항 11**

제10항에 있어서, 원료의 황 및 질소 수준을 각각 1000ppmw 및 50ppmw 이하로 감소시키기 위한 방식으로 수소처리를 수행하는 방법.

**청구항 12**

제1항 또는 제2항에 있어서, 150-350°C의 온도에서 수소화를 수행하는 방법.

**청구항 13**

제12항에 있어서, 200-325°C의 온도에서 수소화를 수행하는 방법.

**청구항 14**

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화 가능한 성분의 총량의 70% 이상이 수소화되는 방법.

**청구항 15**

제14항에 있어서, 수소화 가능한 성분의 총량의 80% 이상이 수소화되는 방법.

**청구항 16**

제1항 또는 제2항에 있어서, 20-250바아 범위의 수소분압에서 수소화를 수행하는 방법.

**청구항 17**

제1항 또는 제2항에 있어서, 케로젠 원료가 수소화되는 방법.

**청구항 18**

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화 분해법에 의해 얻어진 순환 오일 또는 생성물이 수소화되는 방법.

**청구항 19**

제1항 내지 제17항중 어느 한 항에 청구된 방법에 의해 얻어지는 케로젠 분획물.

**청구항 20**

제1항 내지 제16항 또는 제18항중 어느 한항에 청구된 방법에 의해 얻어진 순환 오일 또는 수소화 분해 생성물.