



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년06월23일  
(11) 등록번호 10-2268941  
(24) 등록일자 2021년06월18일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 45/48 (2006.01) C10G 45/50 (2006.01)  
C10G 45/52 (2006.01) C10G 65/08 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C10G 45/48 (2013.01)  
C10G 45/50 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2015-7033580  
(22) 출원일자(국제) 2014년04월10일  
심사청구일자 2019년03월21일  
(85) 번역문제출일자 2015년11월25일  
(65) 공개번호 10-2016-0003779  
(43) 공개일자 2016년01월11일  
(86) 국제출원번호 PCT/FR2014/050879  
(87) 국제공개번호 WO 2014/174178  
국제공개일자 2014년10월30일  
(30) 우선권주장  
1353829 2013년04월26일 프랑스(FR)  
1453156 2014년04월09일 프랑스(FR)  
(56) 선행기술조사문헌  
JP62095384 A  
JP46014449 B1  
US20120004479 A1  
US20120004477 A1

(73) 특허권자  
악상스  
프랑스 92500 튀에이-말메종 불바르 플랭클린 루즈멜트, 89  
(72) 발명자  
장드롱 장-크리스토퍼  
프랑스 에프-92000 낭페르 튀 뒤 독퇴르 푸폴 6  
르 펠띠에 파비앙느  
프랑스 에프-92500 튀에유 말메종 튀 소피 로드리게스 61비  
튀시 아닉  
프랑스 에프-78290 크루아시 튀르 센 알레 데 데 무아젤 1  
(74) 대리인  
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 17 항

심사관 : 박은주

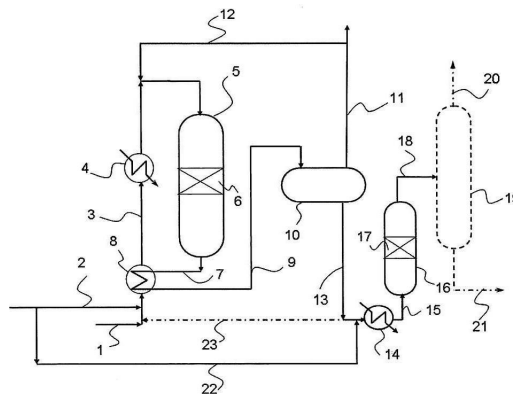
(54) 발명의 명칭 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 공급원료의 수소화 방법

(57) 요약

본 발명은 탄소수 5 이상의 탄화수소를 포함하는 공급원료에 함유된 방향족 화합물의 수소화 방법으로서, 적어도 하기 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다:

a) 상기 공급원료, 수소를 포함하는 기체 스트림, 및 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 (뒷면에 계속)

대표도



촉매가 반응기 내에서 접촉되는 단계로서, 상기 접촉이 100 내지 400℃의 온도에서, 0.5 내지 8 MPa의 압력에서, 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup>의 반응기 입구에서의 액체 공급원료의 시간 부피 흐름률로 실시되어, 일부-수소화된 탄화수소 공급원료 및 기체를 포함하는 배출물이 생성되는 단계;

b) 액체 형태의 단계 a)로부터 취득되는 일부-수소화된 공급원료, 수소를 포함하는 기체 스트림, 및 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 촉매가 반응기 내에서 접촉되는 단계로서, 상기 접촉이 100 내지 400℃의 온도에서, 0.5 내지 8 MPa의 압력에서, 0.3 내지 8 h<sup>-1</sup>의 액체 일부-수소화된 공급원료의 시간 부피 흐름률로, 0.3 내지 3 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>의 도입되는 수소의 부피와 일부-수소화된 공급원료의 부피 사이의 비율로, 50 내지 500의 반응기 입구에서의 액체 일부-수소화된 공급원료의 표면 질량 흐름률과 기체의 표면 질량 흐름률 사이의 비율 (U<sub>l</sub>/U<sub>g</sub>)로 실시되는 단계.

(52) CPC특허분류

**C10G 45/52** (2013.01)

**C10G 65/08** (2013.01)

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

탄소수 5 이상의 탄화수소를 포함하는 공급원료에 함유된 방향족 화합물의 수소화 방법으로서, 적어도 하기 단계를 포함하는 수소화 방법:

- a) 상기 공급원료, 수소를 포함하는 기체 스트림, 및 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 촉매가 반응기 내에서 접촉되는 단계로서, 상기 접촉이 100 내지 400℃의 온도에서, 0.5 내지 8 MPa의 압력에서, 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup>의 반응기 입구에서의 액체 공급원료의 시간 부피 흐름률로 실시되어, 일부-수소화된 탄화수소 공급원료 및 기체를 포함하는 배출물이 생성되는 단계;
- b) 액체 형태의 단계 a)로부터 취득되는 일부-수소화된 공급원료, 수소를 포함하는 기체 스트림, 및 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 촉매가 반응기 내에서 접촉되는 단계로서, 상기 접촉이 100 내지 400℃의 온도에서, 0.5 내지 8 MPa의 압력에서, 0.3 내지 8 h<sup>-1</sup>의 액체인 일부-수소화된 공급원료의 시간 부피 흐름률로, 0.3 내지 3 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup>의 도입되는 수소의 부피와 일부-수소화된 공급원료의 부피 사이의 비율로, 50 내지 500의 반응기 입구에서의 액체인 일부-수소화된 공급원료의 표면 질량 흐름률과 기체의 표면 질량 흐름률 사이의 비율 (U<sub>l</sub>/U<sub>g</sub>), 여기에서 기체 또는 액체의 표면 질량 흐름률 U<sub>g</sub> 또는 U<sub>l</sub>은 하기 식에 따라 계산됨:  $U_x \text{ (kg/(m}^2 \cdot \text{s))} = \text{유체의 흐름률 (kg/s)/반응기의 단면적 (m}^2\text{)}$ , 로 실시되는 단계.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 반응기 입구에서의 액체인 일부-수소화된 공급원료의 표면 질량 흐름률과 기체의 표면 질량 흐름률 사이의 비율 (U<sub>l</sub>/U<sub>g</sub>)이 60 내지 450, 또는 70 내지 300인 수소화 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 b)에서, 수소를 포함하는 기체의 표면 질량 흐름률이 0.001 내지 0.1 kg/(m<sup>2</sup> · s)인 수소화 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 단계 a)에서, 반응기 입구에서의 처리될 액체 공급원료의 표면 질량 흐름률과 기체의 표면 질량 흐름률 사이의 비율 (U<sub>l</sub>/U<sub>g</sub>)이 500 초과, 또는 700 초과인 수소화 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 단계 a) 및 b)의 촉매의 기재가, 단독 또는 혼합물로의, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 티타늄 옥사이드, 지르코니아, 제올라이트로부터 선택되고, 50 m<sup>2</sup>/g 초과의 비표면적을 갖는 수소화 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, 단계 b)의 촉매가 니켈을 포함할 때, 상기 단계 b)가 120 내지 200℃의 온도에서 수행되는 수소화 방법.

#### 청구항 7

제 1 항에 있어서, 단계 b)의 촉매가 니켈을 포함할 때, 자기 입자측정에 의해 측정되는 니켈 입자의 평균 직경이 20 Å 내지 80 Å, 또는 20 Å 내지 60 Å인 수소화 방법.

#### 청구항 8

제 1 항에 있어서, 단계 b)의 촉매가 백금을 포함할 때, 상기 단계 b)가 200 내지 350℃의 온도에서 수행되는 수소화 방법.

## 청구항 9

제 1 항에 있어서, 단계 a) 및/또는 b)의 촉매가 니켈을 포함할 때, 니켈 함량이 총 촉매 중량에 대해 15 내지 60 중량%의 금속 니켈인 수소화 방법.

## 청구항 10

제 1 항에 있어서, 단계 a) 및/또는 b)의 촉매가 백금을 포함할 때, 백금 함량이 총 촉매 중량에 대해 0.05 내지 2 중량%의 금속 백금인 수소화 방법.

## 청구항 11

제 1 항에 있어서, 단계 a) 및 b)의 수소화를 위한 촉매가 니켈 및 백금으로부터 선택되는 동일한 금속을 포함하고, 단계 b)의 촉매의 금속 함량이 단계 a)의 촉매의 금속 함량보다 낮은 수소화 방법.

## 청구항 12

제 1 항에 있어서, 단계 a) 및/또는 b)의 촉매가 팔라듐, 이리듐, 몰리브데늄, 및 텅스텐으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 또한 포함하는 수소화 방법.

## 청구항 13

제 12 항에 있어서, 금속 팔라듐 또는 금속 이리듐의 측면에서 표현되는 팔라듐 또는 이리듐의 함량이 총 촉매 중량에 대해 0.05 내지 2 중량%인 수소화 방법.

## 청구항 14

제 12 항에 있어서, 옥시드의 측면에서 표현되는 몰리브데늄 또는 텅스텐의 함량이 총 촉매 중량에 대해 0.5 내지 10 중량%인 수소화 방법.

## 청구항 15

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)로부터 수득되는 배출물로부터 액체 및 기체의 중간 분리 단계가 수행되고, 중간 분리 단계로부터 수득되는 액체 분획이 단계 b)에서 처리되는 수소화 방법.

## 청구항 16

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 a)로부터 수득되는 또는 중간 분리 단계로부터 수득되는 일부-수소화된 공급원료의 중간 증류 단계가 수행되어 탄소수 5의 탄화수소의 비등점과  $T_x^{\circ}\text{C}$  사이의 비등점을 갖는 제 1 분획, 및  $T_x^{\circ}\text{C}$ 보다 높은 비등점을 갖는 제 2 분획이 분리되며, 여기에서  $T_x$ 는 150 내지 250 $^{\circ}\text{C}$ 이고, 제 2 분획이 단계 b)에서 처리되는 수소화 방법.

## 청구항 17

제 1 항 내지 제 14 항 중 어느 한 항에 있어서, 처리되는 공급원료가 경질 나프타 분획, 중질 나프타 분획, 탈황된 완전 나프타 분획, 방향족 화합물의 추출 유닛으로부터의 라피네이트, 탈랍 유닛으로부터의 라피네이트, 케로센 분획, 탈황된 디젤 연료 분획, 또는 촉매 개질 가솔린으로부터 선택되는 수소화 방법.

## 발명의 설명

## 기술 분야

본 발명은 탄소수 5 이상의 탄화수소를 포함하는 공급원료에 함유된 방향족 화합물의 수소화 방법에 관한 것이다. 상기 방법은 특히 낮은 함량의 방향족 화합물, 특히 벤젠을 함유하는 연료 또는 용매를 생산하려는 목적으로 탄화수소 공급원료에 적용된다.

## 배경 기술

[0001]

- [0002] 방향족 화합물, 특히 벤젠 (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) 의 인정된 독성을 고려할 때, 일반적 경향은 연료 (예를 들어, 가솔린) 및 또한 사용되는 용매, 예를 들어, 드라이 클리닝, 페인트, 접착제, 또는 심지어는 인쇄 잉크 내의 이들 성분의 함량을 감소시키는 것이다.
- [0003] 발암성을 갖는 벤젠에 관한 한, 예를 들어, 특히 자동차 연료로부터 그것을 거의 배제함으로써, 주위 공기를 오염시킬 가능성을 가능한 한 많이 제한하는 것이 요구된다. 미국에서, 성분배합변경 연료는 0.62 부피% 초과 의 벤젠을 함유하면 안된다.
- [0004] 탄화수소 및/또는 용매 내의 방향족 화합물에 대해 부과된 표준에 부합하기 위해, 수많은 과정이 개발되었다. 예를 들어, 하기가 언급될 것이다:
- [0005] · 용매를 사용하는 둘 이상의 추출 단계를 이용하여 탄화수소-함유 분획 내의 방향족 탄화수소를 분리하는 것을 가능하게 해주는 과정을 기재하는 특허 GB 1 207 783;
- [0006] · 40℃ 내지 300℃ 의 비등점을 갖는 탄화수소-함유 분획과 방향족 탄화수소가 풍부한 분획을 혼합하여 10 중량% 초과 의 방향족 화합물을 포함하는 혼합물을 수득하고, 그 후 이러한 혼합물을 촉매의 존재 하에 수소화하는 것으로 이루어지는 나프텐계 용매의 생산 과정을 공개하는 특허 GB 1 579 156;
- [0007] · 탄화수소-함유 분획 내의 방향족 화합물의 수소화를 수행하는 것을 가능하게 해주는 니켈 및 마그네슘 옥시드에 기초하는 촉매를 기재하는 특허 US 5,155,084;
- [0008] · 실리카-알루미나가 알루미나 위에 분산되어 있는 기재 위에 침적된 백금 및 팔라듐에 기초하는 촉매를 사용하여 10 내지 80 부피% 의 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 공급원료의 수소화 방법에 관한 특허 US 7,105,712 B2;
- [0009] · 탄화수소-함유 분획 내의 벤젠 및 경질 불포화 화합물의 함량을 감소시키는 것을 가능하게 해주는 과정을 공개하는 특허 EP 0 781 830 B1. 상기 과정은 분별 칼럼과 연합된 수소화를 위한 반응 구역을 사용한다.

## 발명의 내용

### 해결하려는 과제

- [0010] 본 발명의 하나의 목적은 실행하기 단순하면서도 방향족 화합물의 함량의 면에서의 요구조건, 예를 들어 20 중량ppm 미만에 부합하는 것을 가능하게 해주는 탄소수 5 이상의 탄화수소를 포함하는 공급원료에 함유된 방향족 화합물의 수소화 방법을 제공하는 것이다.

### 과제의 해결 수단

- [0011] 그러므로 본 발명은 탄소수 5 이상의 탄화수소를 포함하는 공급원료에 함유된 방향족 화합물의 수소화 방법으로서, 적어도 하기 단계를 포함하는 방법에 관한 것이다:
- [0012] a) 상기 공급원료, 수소를 포함하는 기체 스트림, 및 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 촉매가 반응기 내에서 접촉되는 단계로서, 상기 접촉이 100 내지 400℃ 의 온도에서, 0.5 내지 8 MPa 의 압력에서, 0.5 내지 5 h<sup>-1</sup> 의 반응기 입구에서의 액체 공급원료의 시간 부피 흐름률로 실시되어, 일부-수소화된 탄화수소 공급원료 및 기체를 포함하는 배출물이 생성되는 단계;
- [0013] b) 액체 형태의 단계 a) 로부터 수득되는 일부-수소화된 공급원료, 수소를 포함하는 기체 스트림, 및 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 촉매가 반응기 내에서 접촉되는 단계로서, 상기 접촉이 100 내지 400℃ 의 온도에서, 0.5 내지 8 MPa 의 압력에서, 0.3 내지 8 h<sup>-1</sup> 의 액체 일부-수소화된 공급원료의 시간 부피 흐름률로, 0.3 내지 3 Nm<sup>3</sup>/m<sup>3</sup> 의 도입되는 수소의 부피와 일부-수소화된 공급원료의 부피 사이의 비율로, 50 내지 500 의 반응기 입구에서의 액체 일부-수소화된 공급원료의 표면 질량 흐름률과 기체의 표면 질량 흐름률 사이의 비율 (U1/Ug) 로 실시되는 단계.
- [0014] 놀랍게도, 출원인은 제 2 수소화 단계가 위에 언급된 조건 하에 수행될 때, 방향족 화합물의 수소화 수율이 개선되어 방향족 화합물의 요구조건, 예를 들어, 20 중량ppm 미만, 바람직하게는 10 중량ppm 미만에 부합하는 이러한 제 2 수소화 단계로부터 수득되는 탄화수소 공급원료를 수득하는 것이 가능해진다는 점에 주목했다.
- [0015] 바람직하게는, 반응기 입구에서의 액체 일부-수소화된 공급원료의 표면 질량 흐름률과 기체의 표면 질량 흐름률

사이의 비율 (U1/Ug) 은 60 내지 450, 더욱 바람직한 방식에서 70 내지 300 이다.

- [0016] 바람직하게는, 단계 b) 에서 수소를 포함하는 기체의 표면 질량 흐름률은 0.001 내지 0.1 kg/(m<sup>2</sup> · s) 이다.
- [0017] 단계 a) 및 b) 의 촉매의 기체는 바람직하게는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 티타늄 옥사이드, 지르코니아, 제올라이트, 단독 또는 혼합물로부터 선택되고, 50 m<sup>2</sup>/g 초과와 비표면적을 갖는다.
- [0018] 바람직한 구현예에 따르면 단계 b) 의 촉매가 니켈을 포함할 때, 단계 b) 는 120 내지 200℃ 의 온도에서 수행된다.
- [0019] 단계 b) 의 촉매가 니켈을 포함할 때, 자기 입자측정에 의해 측정되는 니켈 입자의 평균 직경은 20 Å 내지 80 Å, 더욱 바람직한 방식에서 20 Å 내지 60 Å 이다.
- [0020] 바람직한 구현예에 따르면 단계 b) 의 촉매가 백금을 포함할 때, 단계 b) 는 200 내지 350℃ 의 온도에서 수행된다.
- [0021] 단계 a) 및/또는 b) 의 촉매가 니켈을 포함할 때, 니켈 함량은 총 촉매 중량에 대해 15 내지 60 중량% 의 금속 니켈이다.
- [0022] 단계 a) 및/또는 b) 의 촉매가 백금을 포함할 때, 백금 함량은 총 촉매 중량에 대해 0.05 내지 2 중량% 의 금속 백금이다.
- [0023] 바람직한 구현예에 따르면, 단계 a) 및 b) 의 수소화를 위한 촉매는 니켈 및 백금으로부터 선택되는 동일한 금속을 포함하고, 단계 b) 의 촉매의 니켈 또는 백금의 함량은 단계 a) 의 촉매의 니켈 또는 백금의 함량보다 낮다. 바람직한 구현예에 따르면, 제 1 및 제 2 수소화 단계의 촉매의 금속 니켈 또는 금속 백금의 면에서 표현되는 니켈 또는 백금의 함량은 총 촉매 중량에 대해 각각 40 내지 60 중량% 및 15 내지 35 중량% 이다. 매우 바람직한 방식에서, 제 1 및 제 2 수소화 단계의 촉매의 금속 니켈 또는 금속 백금의 면에서 표현되는 니켈 또는 백금의 함량은 총 촉매 중량에 대해 각각 40 내지 50 중량% 및 25 내지 35 중량% 이다.
- [0024] 바람직하게는, 단계 a) 및/또는 b) 의 촉매는 또한 팔라듐, 이리듐, 몰리브데늄, 및 텅스텐으로부터 선택되는 하나 이상의 금속을 포함한다.
- [0025] 금속 팔라듐 또는 금속 이리듐의 면에서 표현되는 팔라듐 또는 이리듐의 함량은 일반적으로 총 촉매 중량에 대해 0.05 내지 2 중량% 이다.
- [0026] 옥사이드의 면에서 표현되는 몰리브데늄 또는 텅스텐의 함량은 일반적으로 총 촉매 중량에 대해 0.5 내지 10 중량% 이다.
- [0027] 상호보완적 구현예에 따르면, 단계 a) 로부터 수득되는 배출물로부터 액체 및 기체의 분리를 위한 중간 단계가 수행되고, 중간 분리로부터 수득되는 액체 분획이 단계 b) 에서 처리된다.
- [0028] 대안적으로, 단계 a) 로부터 수득되는 또는 분리 단계로부터 수득되는 일부-수소화된 공급원료의 중간 증류를 위한 단계가 수행되어 탄소수 5 의 탄화수소의 비등점과 T<sub>x</sub>℃ 사이의 비등점을 갖는 제 1 분획 및 T<sub>x</sub>℃ 보다 높은 비등점을 갖는 제 2 분획이 분리되며, 여기에서 T<sub>x</sub> 는 150 내지 250℃ 이고, 그 후 제 2 분획이 단계 b) 에서 처리된다. 그에 따라, 본 발명에 따른 방법은 수소화 단계 a) 에서 생성되는 일부-수소화된 공급원료를 구성하는 오직 하나의 분획 (또는 탄화수소 분획) 을 처리하는 것을 가능하게 해준다. 바람직하게는, 단계 b) 에서 수소화되는 분획은 단계 a) 동안 수소화되지 않은 방향족 화합물의 주된 부분을 함유하는 분획에 해당한다.
- [0029] 본 발명에 따르면, 처리되는 공급원료는 경질 나프타 분획, 중질 나프타 분획, 탈황된 완전 나프타 분획, 방향족 화합물의 추출 유닛으로부터의 라피네이트, 탈랍 유닛으로부터의 라피네이트, 케로센 분획, 탈황된 디젤 연료 분획, 또는 촉매 개질 가솔린으로부터 선택될 수 있다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0030] · 탄화수소 공급원료
- [0031] 본 발명에 따른 방법은 5 개 초과와 탄소 원자 및 70 중량% 이하의 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소-함유 공급원료 내의 방향족 화합물 및 임의로 불포화 화합물 예컨대 모노올레핀의 함량을 감소시키는 것을 가능하게 해



주는 방법이다.

- [0032] 일반적으로, 탄화수소 공급원료는 C5 탄화수소에 상응하는 초기 비등점 내지 대략 360℃ 의 최종 비등점을 갖는다 (표준 ASTM D86 에 따라 측정됨). 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 의해 처리되는 탄화수소 공급원료는 탄소수 5 내지 20 의 탄화수소 공급원료이다.
- [0033] 예로서, 처리되는 공급원료는 벤젠 및 톨루엔을 함유하는 탈황된 경질 나프타 분획; 톨루엔, 자일렌, 및 임의로 탄소수 9 또는 10 의 방향족 화합물을 함유하는 중질 나프타 분획; 완전 나프타 분획 (영어 용어에 따르면 풀레인지 (full-range) 나프타); 방향족 화합물의 추출 유닛으로부터의 라피네이트; 탈랍 유닛으로부터의 라피네이트; 케로센 분획; 직접 증류 또는 크래킹 (FCC) 또는 또는 코킹 과정으로부터 수득되는 탈황된 디젤 연료 분획; 또는 촉매 개질 가솔린로부터 선택될 수 있다.
- [0034] 본 발명에 따른 방법에 의해 처리될 수 있는 공급원료는 높은, 전형적으로 대략 30 중량% 의, 심지어는 70 중량% 이하의 방향족 화합물의 함량을 갖는다. 예로서, 본 발명에 따른 방법을 이용하여 수소화되는 방향족 화합물은 벤젠, 톨루엔, 자일렌, 방향족 폴리시클릭 화합물 예컨대 나프탈렌, 안트라센, 및 그의 유도체이다.
- [0035] · 제 1 수소화 단계 (단계 a)
- [0036] 제 1 단계의 목적은 탄화수소 공급원료의 방향족 화합물의 함량을 1,000 중량ppm 미만, 심지어는 300 중량ppm 미만, 바람직하게는 100 중량ppm 미만의 함량으로 감소시키는 것이다.
- [0037] 이러한 제 1 단계는, 반응기 내에서, 처리될 공급원료를 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 함유하는 기체와 접촉시키는 것으로 이루어진다. 사용되는 기체는 바람직하게는 50 부피% 내지 100 부피% 의 수소 (H<sub>2</sub>), 더욱 바람직한 방식에서 80 내지 100 부피% 의 수소를 함유한다.
- [0038] 제 1 수소화 단계 a) 의 수행에 사용되는 반응기는 상향 또는 하향 흐름의 고정상 유형, 혼합된 액체/기체 상, 또는 증기 상일 수 있다.
- [0039] 일반적으로 제 1 수소화 단계는 일반적으로 100℃ 내지 400℃, 바람직하게는 120℃ 내지 200℃, 심지어는 120℃ 내지 170℃ 의 촉매상의 가중 평균 온도 (영어 용어에 따르면 WABT 또는 가중 평균 상 온도) 로 50℃ 미만의 촉매상에서의 온도 변동으로 수행된다.
- [0040] 액체 형태의 탄화수소 공급원료는 반응기 내로 일반적으로 촉매 1 리터 당 및 1 시간 당 액체 공급원료 0.5 내지 5 리터 (공급원료의 리터/(촉매의 리터.시간) 또는 h<sup>-1</sup>), 바람직하게는 0.8 내지 4 h<sup>-1</sup> 의 상기 반응기 입구에서의 액체의 시간 부피 흐름률 (영어 용어에 따르면 L.H.S.V. 또는 액체 시간 공간 속도) 로 보내진다. 이러한 단계 동안 반응기에서 사용되는 압력은 일반적으로 0.5 내지 8 MPa, 바람직하게는 1.5 내지 5 MPa 이다.
- [0041] 이러한 단계 a) 에서 사용되는 촉매는 다공성 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금에 기초한다.
- [0042] 바람직한 구현예에 따르면, 총 촉매 중량에 대한 금속 Ni 의 면에서 표현되는 니켈의 함량은 15 내지 60 중량%, 바람직하게는 25 내지 50 중량% 이다.
- [0043] 단계 a) 의 촉매가 백금을 포함할 때, 총 촉매 중량에 대한 금속 Pt 의 면에서 표현되는 백금 함량은 일반적으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 더욱 바람직한 방식에서 0.1 내지 0.5 중량% 이다.
- [0044] 바람직한 구현예에 따르면, 니켈 또는 백금을 포함하는 수소화 촉매는 또한 팔라듐, 이리듐, 몰리브데늄 및 텅스텐으로부터 선택되는 하나 이상의 소위 "전구체" 금속을 포함한다. "전구체" 금속이 팔라듐 또는 이리듐 일 때, 그것은 대부분 (즉, 상기 금속의 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상) 촉매 내에서 금속 형태이다. 금속의 면에서 표현되는 팔라듐 또는 이리듐의 함량은 총 촉매 중량에 대해 일반적으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직한 방식에서 0.2 내지 1 중량% 이다.
- [0045] "전구체" 금속이 몰리브데늄 또는 텅스텐인 경우에, 그것은 대부분 (즉, 상기 금속의 80 중량% 이상, 바람직하게는 90 중량% 이상) 촉매 내에서 옥시드 형태이다. 옥시드의 면에서 표현되는 몰리브데늄 또는 텅스텐의 함량은 총 촉매 중량에 대해 일반적으로 0.5 내지 10 중량%, 바람직한 방식에서 1 내지 8 중량%, 더욱더 바람직한 방식에서 2 내지 5 중량% 이다.
- [0046] 금속을 분산시키는 것을 가능하게 해주는 임의의 유형의 기체가 사용될 수 있다. 상기 기체는, 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 티타늄 옥시드, 지르코니아, 제올라이트, 단독 또는 혼합물일 수 있다. 본 발명에 따른 방법의 수소화 단계에서 상이한 성질 또는 상이한 특성을 갖는 기체를 사용하는

것이 가능하다. 바람직하게는, 사용되는 기체는  $50 \text{ m}^3/\text{g}$  초과, 더욱 바람직한 방식에서  $70 \text{ m}^3/\text{g}$  내지  $600 \text{ m}^3/\text{g}$  의 비표면적을 갖는다. 더욱더 바람직한 방식에서, 비표면적은  $100 \text{ m}^3/\text{g}$  내지  $400 \text{ m}^3/\text{g}$  이다. 본 발명에서 사용되는 촉매는 통상의 기술자에게 알려진 임의의 기술을 이용하여, 예를 들어 과잉 용액 함침, 건식 함침, 또는 동시-혼합을 이용하여 제조될 수 있다.

[0047] 마지막으로, 반응기 내의  $\text{H}_2$ /공급원료 부피 비율 (도입되는 수소의 부피와 공급원료의 부피 사이) 은 일반적으로  $50$  내지  $2000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , 바람직하게는  $100$  내지  $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , 더욱 바람직한 방식에서  $150$  내지  $800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  이다.

[0048] 수소화 반응기에서 만나는 온도 및 압력 조건에 기초하여, 처리되는 탄화수소 공급원료는 단계 a) 의 수소화 동안 상기 반응기 내에서 액체 상 또는 기체 상일 수 있다.

[0049] 공급원료가 액체 형태인 경우에, 수소화 반응기는 상향 흐름 (영어 용어에 따르면 "상승류" 방식) 또는 하향 흐름 (영어 용어에 따르면 "하강류" 방식) 의 공급원료로 작업될 수 있다. 바람직하게는, 액체 탄화수소 공급원료의 수소화를 위한 제 1 단계는 하향 흐름으로 수행되며, 한편 수소를 함유하는 기체의 스트림은 상기 액체 탄화수소 공급원료의 병류 또는 향류로 보내진다.

[0050] 일반적으로, 반응기 입구에서의 제 1 단계의 유체역학적 조건은 다음과 같다:

[0051] - 액체 탄화수소 공급원료와 기체의 표면 질량 흐름률의 비율,  $U_l/U_g$  은  $500$  초과, 바람직하게는  $700$  초과이다. 기체 또는 액체의 표면 기체 흐름률  $U_g$  또는  $U_l$  은 하기 식에 의해 계산된다:  $U_x \text{ (kg/(m}^2 \cdot \text{s))} = \text{유체의 흐름률 (kg/s)/반응기의 단면적 (m}^2\text{)}$ .

[0052] 기체의 표면 질량 흐름률 ( $U_g$ ) 은 바람직하게는  $0.001$  내지  $0.1 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$ , 더욱 바람직한 방식에서  $0.005$  내지  $0.05 \text{ kg/(m}^2 \cdot \text{s)}$  이다.

[0053] 일반적으로, 반응기 내로 도입되는 처리될 공급원료의 흐름률에 의해  $U_l$  값이 좌우되기 때문에, 파라미터  $U_g$  를 변화시킴으로써  $U_l/U_g$  비율이 고정된다.

[0054] 이러한 제 1 단계 동안, 방향족 화합물 및 공급원료에 임의로 존재하는 올레핀의 일부 이상의 수소화가 수행되어  $1,000$  중량ppm 미만, 바람직하게는  $300$  중량ppm 미만, 더욱더 바람직한 방식에서  $100$  중량ppm 미만의 방향족 화합물의 함량을 갖는 소위 "일부-수소화된" 공급원료가 생성된다.

[0055] 수소화 단계 a) 의 마지막에, 방향족 화합물의 함량이 낮은 탄화수소 공급원료를 포함하는 배출물이 회수되며, 상기 탄화수소 공급원료는 반응되지 않은 수소를 포함하는 기체와의 혼합물로서 액체 형태 또는 기체 형태이다.

[0056] 본 발명에 따르면, 수소화 단계 a) 로부터 수득되는 배출물이 기체 형태인 경우에, 응축 단계가 개시되며, 응축 단계 동안 상기 배출물이 냉각되어 방향족 화합물의 함량이 낮은 탄화수소 공급원료가 수소와 혼합된 액체 형태로 수득된다.

[0057] 바람직한 방식에 따르면, 제 2 수소화 단계 b) 전에, 본 발명에 따른 방법은 또한 분리 단계를 포함하며, 상기 분리 단계는 제 1 수소화 단계 a) 로부터 및 임의로 위에 언급된 응축 단계 후에 수득되는 배출물에 대해 수행되어 반응되지 않은 수소를 분리한다. 이러한 분리는 방향족 화합물 및 수소의 함량이 낮은 액체 일부-수소화된 탄화수소 공급원료를 회수하는 것을 가능하게 해주며, 이러한 액체 일부-수소화된 탄화수소 공급원료는 그 후 제 2 수소화 단계 b) 에서 처리된다. 예를 들어, 제 1 수소화 반응기의 배출물을 구성하는 액체 및 기체는 액체/기체 분리기 예컨대, 예를 들어, 플래시 탱크 (영어 용어에 따르면 플래시 드럼) 에서 분리된다.

[0058] 대안적 구현예에 따르면, 제 1 수소화 반응기로부터 수득되는 배출물은 둘 이상의 액체 탄화수소 분획으로 분리된다: 탄소수 5 의 탄화수소의 비등점과  $T_x^\circ\text{C}$  사이의 비등점을 갖는 제 1 분획 (또는 경질 분획), 및  $T_x^\circ\text{C}$  보다 높은 비등점을 갖는 제 2 분획 (또는 중질 분획), 여기에서  $T_x$  는 일반적으로  $150$  내지  $250^\circ\text{C}$  임. 그 후, 제 2 분획 (중질 분획) 은 본 발명에 따른 제 2 수소화 단계 b) 에서 처리된다. 원하는 용매의 유형 및 그것의 최종 용도에 기초하여 경질 분획의 방향족 화합물의 요구조건을 달성하도록 온도  $T_x$  가 조정된다. 단순 증류 단계에 의해, - 칼럼의 상부에서 - 방향족 화합물의 함량이 낮은 탄화수소 분획 및 - 칼럼의 기저부에서 - 수소화에서 가장 저항성인 잔류 방향족 화합물의 주된 부분을 함유하는 중질 탄화수소 분획을 회수하는 것이 가능하다.

[0059] • 제 2 수소화 단계 (단계 b)

[0060] 제 2 단계의 목적은 방향족 화합물의 함량이 낮은 일부-수소화된 탄화수소 공급원료의 방향족 화합물의 함량을



20 중량ppm 미만, 심지어는 10 중량ppm 미만의 값으로 감소시키는 것이다.

- [0061] 이러한 제 2 촉매적 수소화 단계는 반응기 내에서 수행되며, 반응기 내에서 제 1 단계 a)로부터 수득되는 용해된 수소를 임의로 함유하는 액체 형태의 탄화수소 공급원료가 수소화 촉매의 존재 하에 수소를 포함하는 기체와 접촉된다. 수소화 단계 a)의 경우와 같이, 사용되는 기체는 바람직하게는 50 부피% 내지 100 부피%의 수소( $H_2$ ), 더욱 바람직한 방식에서 80 내지 100 부피%의 수소를 함유한다.
- [0062] 본 발명의 골격 내에서, 제 2 수소화 단계 b)는 제 1 수소화 단계의 반응기와 동일한 반응기에서 수행될 수 있다. 이 경우에, 상기 방법은 단일 반응기를 사용하며, 단일 반응기 내에서 제 1 및 제 2 수소화 반응을 연속적으로 수행하도록 2 개의 촉매 상이 연속적으로 배치되어 있다.
- [0063] 이러한 구현예에서 제 1 수소화 단계에서 처리되는 탄화수소 공급원료가 기체 형태일 때, 반응기 내부 또는 외부에 냉각 구역이 제공되어 일부-수소화된 탄화수소 공급원료를 그것이 제 2 단계 b)의 제 2 수소화 촉매와 접촉되기 전에 액체 형태로 응축시킨다. 냉각 구역이 반응기 내에 배치되는 경우에, 냉각 구역은 2 개의 촉매 상 사이에 위치한다. 상기 냉각 구역이 반응기 외부에 있는 경우에, 제 1 촉매상의 하류에 배치되는 배출물의 취출 수단 및 제 2 촉매상의 상류에 배치되는 응축된 배출물의 재순환 수단이 제공된다.
- [0064] 이러한 제 2 수소화 단계에 사용되는 촉매는 제 1 수소화 단계에 사용되는 촉매와 유사한 특성을 갖는다. 그에 따라, 수소화 촉매는 다공성 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금에 기초한다. 총 촉매 중량에 대한 금속 Ni의 면에서 표현되는 니켈 함량은 총 촉매 중량에 대해 15 내지 60 중량%, 바람직하게는 25 내지 50 중량%이다.
- [0065] 단계 b)의 촉매가 백금을 포함할 때, 총 촉매 중량에 대한 금속 Pt의 면에서 표현되는 백금 함량은 일반적으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량%, 더욱 바람직한 방식에서 0.1 내지 0.5 중량%이다. 바람직한 구현예에 따르면, 니켈 또는 백금을 포함하는 단계 b)의 수소화 촉매는 또한 팔라듐, 이리듐, 몰리브덴, 및 텅스텐으로부터 선택되는 하나 이상의 소위 "전구체" 금속을 포함한다. "전구체" 금속이 팔라듐 또는 이리듐일 때, 그것은 촉매 내에서 금속 형태이다. 금속의 면에서 표현되는 팔라듐 또는 이리듐의 함량은 총 촉매 중량에 대해 일반적으로 0.05 내지 2 중량%, 바람직한 방식에서 0.2 내지 1 중량%이다.
- [0066] "전구체" 금속이 몰리브덴 또는 텅스텐인 경우에, 그것은 촉매 내에서 옥시드 형태이다. 옥시드의 면에서 표현되는 몰리브덴 또는 텅스텐의 함량은 총 촉매 중량에 대해 일반적으로 0.5 내지 10 중량%, 바람직한 방식에서 1 내지 8 중량%, 더욱더 바람직한 방식에서 2 내지 5 중량%이다.
- [0067] 니켈이 제 2 수소화 단계에서 사용될 때, 자기 방법에 의해 측정되는 니켈 입자의 평균 직경은 바람직하게는 20 Å 내지 80 Å, 더욱 바람직한 방식에서 20 Å 내지 60 Å이다.
- [0068] 니켈 입자의 평균 직경의 확인은 니켈의 자기 특성을 사용하여 실시된다. 약한 장에서 자기 측정 동안, 자기장에 의한 자화의 증가는 대부분 큰 입자로 인한 것이다. 반대로, 강한 장에서 자기 측정 동안, 자기장에 의한 자화의 증가는 대부분 작은 입자로 인한 것이다. 그러므로 이들 2 개의 자기장 영역에 배치하고 단순화된 형태의 랑주뱅 방정식과 장의 경계값을 사용함으로써 작은 입자의 평균 직경 "d" 및 큰 입자의 평균 직경 "D"을 확인하는 것이 가능하다. 그 후 이들 2 개의 값의 평균으로부터 니켈 입자의 평균 직경이 계산된다:  $D_m = (d+D)/2$ . 이러한 확인 방법의 세부사항은 M. PRIMET, J. A. DALMON, 및 G. A. MARTIN에 의한 공개물, Journal of Catalysis 46, 페이지 25 내지 36, 1977에 기재되어 있다.
- [0069] 금속을 분산시키는 것을 가능하게 해주는 임의의 유형의 기체가 사용될 수 있다. 상기 기체는, 예를 들어, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 마그네시아, 티타늄 옥시드, 지르코니아, 제올라이트, 단독 또는 혼합물일 수 있다. 바람직하게는, 사용되는 기체는 50  $m^2/g$  초과, 더욱 바람직한 방식에서 70  $m^2/g$  내지 600  $m^2/g$ 의 비표면적을 갖는다. 더욱더 바람직한 방식에서, 비표면적은 100  $m^2/g$  내지 400  $m^2/g$ 이다. 본 발명에서 사용되는 촉매는 통상의 기술자에게 알려진 임의의 기술을 이용하여, 예를 들어 과잉 용액 함침, 건식 함침, 또는 동시-혼합을 이용하여 제조될 수 있다.
- [0070] 제 2 수소화 단계 b)에서의 접촉은 일반적으로 다음과 같은 조건에서 수행된다:
- [0071] • 100 내지 400°C의 온도에서;
- [0072] • 0.5 내지 8 MPa의 압력에서;

- [0073] · 0.3 내지  $8 \text{ h}^{-1}$  의 액체의 시간 부피 흐름률 (영어 용어에 따르면 L.H.S.V. 또는 액체 시간 공간 속도) 로;
- [0074] · 0.3 내지  $3 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  의 제 2 단계에서 도입되는 수소의 부피와 공급원료의 부피 사이의 비율로.
- [0075] 바람직하게는, 사용되는 촉매가 니켈에 기초할 때, 제 2 수소화 단계는 일반적으로  $100^\circ\text{C}$  내지  $300^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $120^\circ\text{C}$  내지  $200^\circ\text{C}$  의 촉매상의 가중 평균 온도 (영어 용어에 따르면 WABT 또는 가중 평균 상 온도) 로,  $10^\circ\text{C}$  미만, 바람직하게는  $5^\circ\text{C}$  미만, 더욱 바람직한 방식에서  $2^\circ\text{C}$  미만의 촉매상에서의 온도 변동으로 수행된다. 사용되는 압력은 바람직하게는 0.5 내지 5 MPa, 더욱 바람직한 방식에서 1.2 내지 3 MPa 이고, 액체의 시간 부피 흐름률은 바람직하게는 0.5 내지  $6 \text{ h}^{-1}$  이다. 도입되는 수소의 부피와 공급원료의 부피 사이의  $\text{H}_2$ /공급원료 비율은 바람직하게는 0.3 내지  $3 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , 더욱 바람직한 방식에서 0.8 내지  $2 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  이다.
- [0076] 사용되는 촉매가 백금에 기초할 때, 제 2 수소화 단계는 바람직하게는  $200^\circ\text{C}$  내지  $350^\circ\text{C}$  의 촉매상의 가중 평균 온도 (영어 용어에 따르면 WABT 또는 가중 평균 상 온도) 로,  $10^\circ\text{C}$  미만, 바람직하게는  $5^\circ\text{C}$  미만, 더욱 바람직한 방식에서  $2^\circ\text{C}$  미만의 촉매상에서의 온도 변동으로 수행된다. 사용되는 압력은 일반적으로 1.5 내지 8 MPa, 바람직하게는 3 내지 6 MPa 이다. 액체의 시간 부피 흐름률은 일반적으로 촉매 1 리터 당 및 1 시간 당 액체 공급원료 0.3 내지 8 리터 (공급원료의  $\ell$ /(촉매의  $\ell$ ·시간) 또는  $\text{h}^{-1}$ ), 바람직하게는 0.5 내지  $6 \text{ h}^{-1}$  이다. 도입되는 수소의 부피와 공급원료의 부피 사이의  $\text{H}_2$ /공급원료 비율은 일반적으로 0.3 내지  $3 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , 바람직하게는 0.3 내지  $2.5 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ , 더욱 바람직한 방식에서 0.8 내지  $2 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  이다.
- [0077] 본 발명에 따르면, 이러한 제 2 단계는 하기 유체역학적 조건에 따라 수행된다:
- [0078] - 50 내지 500, 바람직하게는 60 내지 450, 더욱 바람직한 방식에서 70 내지 300 의 액체 및 기체의 표면 질량 흐름률의 비율,  $U_1/U_g$ , 여기에서 기체 또는 액체의 표면 질량 흐름률  $U_g$  또는  $U_1$  은 하기 식에 따라 계산됨:
- [0079]  $U_x (\text{kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})) = \text{유체의 흐름률} (\text{kg}/\text{s})/\text{반응기의 단면적} (\text{m}^2)$ .
- [0080] 기체의 표면 질량 흐름률 ( $U_g$ ) 은 바람직하게는 0.001 내지  $0.1 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 더욱 바람직한 방식에서 0.001 내지  $0.08 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ , 매우 바람직한 방식에서 0.005 내지  $0.07 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  이다.
- [0081] 제 1 수소화 단계에 관해 위에 언급된 바와 같이, 반응기 내로 도입되는 처리될 공급원료의 흐름률에 의해  $U_1$  값이 좌우되기 때문에, 파라미터  $U_g$  를 변화시킴으로써  $U_1/U_g$  비율이 고정된다.
- [0082] 제 2 수소화 단계가 제 2 전용 반응기에서 수행될 때, 그것은 상향 흐름 (영어 용어에 따르면 "상승류" 방식) 또는 하향 흐름 (영어 용어에 따르면 "하강류" 방식) 의 액체 일부-수소화된 탄화수소 공급원료로 수행될 수 있다.
- [0083] 2 개의 단계를 수행하는데 2 개의 반응기를 사용하는 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명에 따른 방법은 제 1 수소화 반응기에 대해 하향 흐름 (하강류) 및 제 2 수소화 반응기에 대해 상향 흐름 (상승류) 의 액체 공급원료로 수행된다.
- [0084] 본 발명의 골격 내에서, 2 개의 단계 a) 및 b) 에서 동일 또는 상이한 수소화 촉매를 사용하는 것이 가능하다.
- [0085] 본 발명의 방법의 바람직한 구현예에 따르면, 단계 a) 및 b) 는 동일한 금속 (니켈 또는 백금) 을 갖는 수소화 촉매를 사용하며, 단계 b) 의 촉매의 금속 함량은 단계 a) 의 촉매의 금속 함량보다 낮다.
- [0086] 아래 도 1 은 본 발명에 따른 방법의 유리한 구현예를 나타낸다.
- [0087] 도 1 과 관련하여, 방향족 화합물을 함유하는 액체 탄화수소 공급원료는 파이프 (1), (3) 를 통해 제 1 수소화 반응기 (5) 내로 도입되어 방법의 단계 a) 가 수행된다. 공급원료는, 반응기 (5) 내로 도입 전에, 라인 (2) 를 통해 제공되는 수소를 포함하는 기체와 혼합된다.
- [0088] 그 후 혼합물은, 예를 들어, 제 1 수소화 반응기 (5) 로부터 수득되는 뜨거운 배출물이 공급되는 열 교환기 (8) 를 이용하여 예비가열된다. 예비가열된 혼합물은 그 후, 증기 교환기 (4) 를 이용하여, 수소화 수행에 필수적인 온도로 가열된다.
- [0089] 도 1 에 나타난 바와 같이, 수소를 포함하는 액체 탄화수소 공급원료는 가열된 후 하향 흐름 (공급원료가 반응기의 상부에서 도입됨) 의 작업 방식에 따르는 반응기 (5) 내로 보내진다. 그러나, 본 발명의 골격 내에서,

수소와의 혼합물인 액체 탄화수소 공급원료의 경우에 상향 흐름의 작업 방식을 사용하는 것이 가능하다.

- [0090] 제 1 반응기 (5) 는 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금에 기초하는 수소화 촉매 상을 포함한다. 촉매는, 수소의 존재 하에, 방향족 화합물을 그들의 포화 등과 화합물로 일부 이상 전환시키는 것을 가능하게 해준다. 예를 들어, 벤젠은 시클로헥산으로 전환된다.
- [0091] 탄화수소 공급원료가 단일포화 화합물 (예를 들어, 올레핀), 또는 다불포화 화합물 (예를 들어, 디올레핀) 을 포함하는 경우에, 후자는 또한 그들의 상응하는 안칸으로 수소화된다.
- [0092] 수소화 반응은 시약을 수소화 촉매와 접촉시키는 것으로 이루어진다. 그에 따라, 이러한 제 1 수소화 단계에서, 반응기 내부의 탄화수소 공급원료는 액체 상 또는 증기 상일 수 있다. 바람직하게는, 탄화수소 공급원료가 액체 형태이도록 온도 및 압력 조건이 조절된다.
- [0093] 도 1 에 나타난 바와 같이, 반응되지 않은 수소와의 혼합물인, 일부-수소화된 탄화수소 공급원료를 포함하는, 즉, 방향족 화합물 함량이 감소된 배출물은 반응기 (5) 로부터 라인 (7) 을 통해 취출된다. 바람직하게는, 제 1 수소화 단계는 1,000 중량ppm 미만, 바람직하게는 150 중량ppm 미만의 방향족 화합물 함량을 갖는 수소화된 공급원료를 제공하는 것을 가능하게 해준다.
- [0094] 배출물은 라인 (9) 를 통해 액체/기체 분리 장치 (10), 예컨대, 예를 들어, 플래시 드럼 내로 보내지기 전에, 처리될 탄화수소 공급원료와 열이 교환되는 열 교환기 (8) 를 이용하여 냉각된다. 이러한 장치는 제 1 단계에서 반응되지 않은 수소를 함유하는 기체 분획 및 일부-수소화된 탄화수소 공급원료를 포함하는 액체 분획을 분리하는 것을 가능하게 해준다.
- [0095] 대안적으로, 액체/기체 분리 장치는 위에 기재된 바와 같이 2 개의 경질 및 중질 분획으로 배출물의 분별을 수행하도록 디자인된 증류 칼럼 (제시되지 않음) 으로 대체될 수 있다. 이러한 대안에 따르면 경질 분획이 방향족 화합물의 요구조건에 부합하는 정도까지, 오직 중질 분획만 그 후 제 2 수소화 단계 b) 에서 처리된다.
- [0096] 도 1 과 관련하여, 수소를 함유하는 기체 분획은 액체/기체 분리 장치 (10) 로부터 라인 (11) 을 통해 취출되고, 임의로 수소화 반응기 (5) 에 라인 (12) 을 통해 재순환된다.
- [0097] 수소의 함량이 낮은 일부-수소화된 탄화수소 공급원료를 포함하는 액체 분획은 라인 (13) 을 통해 취출된다. 액체 분획의 전부 또는 일부가, 열 교환기 (14) 를 이용하여 가열 후에, 라인 (15) 을 통해 제 2 단계 b) 의 수소화 반응기 (16) 내로 보내진다. 수소화 반응기 (16) 는 위에 기재된 바와 같은 기재 위에 분산된 니켈 또는 백금에 기초하는 촉매 상 (17) 을 포함한다. 수소의 부가가 또한 라인 (22) 을 통해 제공되어 제 2 수소화 단계가 수행된다.
- [0098] 본 발명에 따르면, 이러한 제 2 수소화 단계는 단계 a) 로부터 취득되는 액체 공급원료 또는 공급원료를 구성하는 분획 (또는 탄화수소 분획) 및 수소를 수소화 촉매와 접촉시키는 것으로 이루어진다.
- [0099] 이러한 제 2 단계는 또한 하기 유체역학적 조건에 따른다: 액체 및 기체의 표면 질량 흐름률의 비율,  $U_l/U_g$  은 50 내지 500, 바람직하게는 60 내지 450, 더욱 바람직한 방식에서 70 내지 300 이며, 여기에서 기체 또는 액체의 표면 질량 흐름률  $U_g$  또는  $U_l$  은 하기 식에 의해 계산된다:  $U_x \text{ (kg/(m}^2 \cdot \text{s))} = \text{유체의 흐름률 (kg/s)}/\text{반응기의 단면적 (m}^2\text{)}$ .
- [0100] 바람직하게는, 기체의 표면 질량 흐름률 ( $U_g$ ) 은 바람직하게는 0.001 내지 0.1 kg/(m<sup>2</sup> · s), 더욱 바람직한 방식에서 0.001 내지 0.08 kg/(m<sup>2</sup> · s), 매우 바람직한 방식에서 0.005 내지 0.07 kg/(m<sup>2</sup> · s) 이다.
- [0101] 도 1 에 나타난 바와 같이, 30 중량ppm 미만, 바람직하게는 20 중량ppm 미만, 더욱 바람직한 방식에서 10 중량ppm 미만의 방향족 화합물 함량을 갖는 수소화되는 탄화수소 공급원료는 라인 (18) 을 통해 취출된다.
- [0102] 도 1 에 또한 나타나 있는 대안적 구현예에 따르면, 단계 b) 로부터 취득되는 수소화된 탄화수소 공급원료는 하기를 추출하도록 디자인 및 작업되는 분리 유닛, 예를 들어 증류 칼럼 (19) 또는 스플릿터 (영어 용어에 따르면) 로 보내진다:
- [0103] · 칼럼 (19) 의 상부에서, 라인 (20) 을 통해, 예를 들어, 탄소수 5 의 탄화수소의 비등점과  $T_x$  °C 사이의 비등점을 갖는 탄화수소 분획, 및;
- [0104] · 칼럼 (19) 의 기저부에서, 라인 (21) 을 통해,  $T_x$  °C 보다 높은 비등점을 갖는 탄화수소 분획,

- [0105] 여기에서  $T_x$  는 일반적으로 150 내지 250℃ 임.
- [0106] 그에 따라 증류 칼럼 (19) 로부터 추출되는 2 개의 분획은 방향족 화합물의 요구조건에 따르는 용매의 생산을 위한 베이스로서 사용될 수 있다.
- [0107] **실시예**
- [0108] 하기 실시예에서, 방법은 알루미늄 위에 지지된 니켈에 기초하는 촉매를 이용하는 2 개의 수소화 단계로 수행된다.
- [0109] 이들 촉매는 2 회의 연속적 건식 함침을 이용하여 제조되었다. 함침 방법은 특허 US 4,490,480 에 기재된 암모니아 방법을 사용하는 것으로 이루어진다.
- [0110] 각각의 함침 단계 동안, 50℃ 로 가열된 pH 10.5 의 니켈 바이카르보네이트 및 암모니아를 함유하는 수성 용액을 제조하여 착물  $Ni(NH_3)_6CO_3$  용액을 형성한다. 이러한 용액에 압출된 알루미늄 기재를 함침시키고, 그 후 배치의 온도를 2 시간 내에 90℃ 로 만들어 3 시간 동안 이 온도에서 유지하며, 이는 착물의 점진적 분해 및 알루미늄의 공극 내에 니켈 화합물의 침전을 야기한다.
- [0111] 수득되는 함침된 전구체를 100℃ 에서 5 시간 동안 건조시키고, 그 후 각각의 2 회의 함침 단계 후에 400℃ 에서 1 시간 동안 하소시킨다.
- [0112] 제 1 수소화 단계 a) 에서 사용되는 촉매는 니켈의 침적 전에 비표면적이 185  $m^2/g$  인 압출물 형태의 입방 감마-알루미늄 위에 침적된 35 중량% 의 니켈을 포함한다.
- [0113] 제 2 수소화 단계 b) 의 촉매는 동일한 입방 감마-알루미늄 위에 침적된 27 중량% 의 니켈을 포함한다. 니켈 입자는 52 Å 의 자성에 의해 확인되는 평균 직경을 갖는다.
- [0114] 사용되는 탄화수소 공급원료는 표 1 에 기재된 조성을 갖는다. 이러한 공급원료는 질소-함유, 염소화된 황-함유 화합물을 제거하도록 사전에 수소처리되었고; 1 중량ppm 미만의 황, 1 중량ppm 미만의 질소, 및 0.1 중량ppm 미만의 염소를 함유한다.
- [0115] 처리될 공급원료를 하기 작업 조건 하의 제 1 수소화 단계 a) 로 보낸다:
- [0116] - 반응기는 하향 흐름 방식 (하강류) 으로 작업한다;
- [0117] - 상의 평균 온도 (WABT): 160℃;
- [0118] - 압력: 1.8 MPa;
- [0119] - L.H.S.V.:  $1 h^{-1}$ ;
- [0120] - 95 부피% 의 수소를 함유하는 기체를 반응기 내로 500  $Nm^3/m^3$  의 부피에 의한  $H_2$ /공급원료 비율로 도입한다;
- [0121] -  $U_i/U_g$  비율 = 800;
- [0122] - 냉각된 액체 배출물의 재순환을 이용하여 반응기의 발열을 제어한다.
- [0123] 제 2 수소화 단계 b) 에서 사용되는 작업 조건은 다음과 같다:
- [0124] - 반응기는 상향 흐름 방식 (상승류) 으로 작업한다;
- [0125] - 상의 평균 온도 (WABT): 160℃;
- [0126] - 압력: 1.8 MPa;
- [0127] - L.H.S.V.:  $1 h^{-1}$ .
- [0128] 제 1 수소화 단계 a) 로부터 수득되는 배출물을 냉각하여 액체 및 기체의 분리를 수행하고, 그에 따라 분리된 액체를 제 2 수소화 단계 b) 로 보낸다. 사용되는 분리 칼럼은 중간에 30 개의 플레이트를 포함하고, 0.7 MPa 의 칼럼 상부 압력 및 320℃ 의 기저부 온도로 작업된다.
- [0129] **실시예 1 (본 발명에 따름):**

[0130] 제 2 수소화 단계를 하기 유체역학적 조건 하에 작업한다:

[0131] - 반응기 입구에서  $U_g = 0.02 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  및  $U_1/U_g = 150$ ;

[0132] - 99.9 mol% 의 수소를 함유하는 기체를 반응기 내로  $1 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  의 부피에 의한  $\text{H}_2$ /공급원료 비율로 도입한다.

[0133] 하기 표 1 은  $220^\circ\text{C}$  의 초기 비등점 및  $350^\circ\text{C}$  의 최종 비등점을 갖는 탄화수소 공급원료의 조성 및 수득되는 배출물의 조성을 요약한다.

화합물	함량 (중량%)	제 1 수소화 단계 후의 기체 상 (부피%)	제 1 수소화 단계 및 분리 후의 액체 상 (중량% 또는 중량 ppm)	제 2 수소화 단계로부터 수득된 배출물 (중량% 또는 중량 ppm)
파라핀	53	3	54	54
올레핀	<1	-	0	0
나프텐	16	-	46	46
방향족 화합물	30	-	300 ppm	8 ppm
총	100	100	100	100

[0134]

[0135] 표 1

[0136] 그에 따라, 본 발명에 따른 방법은, 특히 용매와 같은 응용물에서, 10 중량ppm 미만의 방향족 화합물의 함량을 갖는, 그에 따라 방향족 화합물의 함량이 낮은 탄화수소의 요건에 따르는 제 2 수소화 단계로부터 수득되는 배출물을 생성하는 것을 가능하게 해준다.

[0137] 실시예 2 (비교):

[0138] 제 2 수소화 단계 b) 를 하기 유체역학적 조건 하에 수행한다:

[0139] - 반응기 입구에서:  $U_g = 0.003 \text{ kg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$  및  $U_1/U_g = 700$  (본 발명이 아님).

[0140] - 수소를 반응기 내로  $0.5 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  의 부피에 의한  $\text{H}_2$ /공급원료 비율로 도입한다.

[0141] 하기 표 2 는 수득되는 결과를 요약한다:

화합물	제 1 수소화 단계 및 분리 후의 액체 상 (중량% 또는 중량 ppm)	제 2 수소화 단계로부터 수득된 배출물 (중량% 또는 중량 ppm)
파라핀	54	54
올레핀	0	0
나프텐	46	46
방향족 화합물	300 ppm	260 ppm
총	100	100

[0142]

[0143] 표 2

[0144] 단계 b) 의  $U_1/U_g$  비율이, 범위 50 - 500 를 벗어나, 700 일 때, 이러한 제 2 수소화 단계 후에 수득되는 배출



물은 10 중량ppm 의 목표 값보다 상당히 더 높은 방향족 화합물의 함량을 갖는다는 점이 주목된다.

**실시예 3 (비교):**

실시예 1 의 과정을 제 2 수소화 단계 b) 를 하기 유체역학적 조건 하에 수행하는 점을 제외하고는 위에 기재된 조건 하에 수행한다:

- 반응기 입구에서:  $U_g = 0.07 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$  및  $U_l/U_g = 30$  (본 발명이 아님).
- 수소를 반응기 내로  $6 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  의 부피에 의한  $\text{H}_2$ /공급원료 비율로 도입한다.

하기 표 3 은 수득되는 결과를 요약한다.

화합물	제 1 수소화 단계 및 분리 후의 액체 상 (중량% 또는 중량 ppm)	제 2 수소화 단계로부터 수득된 배출물 (중량% 또는 중량 ppm)
파라핀	54	54
올레핀	0	0
나프텐	46	46
방향족 화합물	300 ppm	79 ppm
총	100	100

**표 3**

단계 b) 의  $U_l/U_g$  비율이, 범위 50 - 500 를 벗어나, 30 일 때, 이러한 제 2 수소화 단계 후에 수득되는 배출물은 10 중량ppm 의 목표 값보다 상당히 더 높은 방향족 화합물의 함량을 갖는다는 점이 주목된다.

**실시예 4 (비교):**

제 2 수소화 단계 b) 를 하기 유체역학적 조건 하에 수행한다:

- 반응기 입구에서:  $U_g = 0.3 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$  및  $U_l/U_g = 10$  (outside of 본 발명).
- 수소를 반응기 내로  $12 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$  의 부피에 의한  $\text{H}_2$ /공급원료 비율로 도입한다.

하기 표 4 는 수득되는 결과를 요약한다.

화합물	제 1 수소화 단계 및 분리 후의 액체 상 (중량% 또는 중량 ppm)	제 2 수소화 단계로부터 수득된 배출물 (중량% 또는 중량 ppm)
파라핀	54	54
올레핀	0	0
나프텐	46	46
방향족 화합물	300 ppm	79 ppm
총	100	100

**표 4**

다시, 단계 b) 의  $U_l/U_g$  비율이, 범위 50 - 500 를 벗어나, 10 일 때, 이러한 제 2 수소화 단계 후에 수득되는 배출물은 10 중량ppm 의 요구조건보다 높은 방향족 화합물의 함량을 갖는 것이 관찰된다.



