

(19) 대한민국특허청(KR) (12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶
B01J 21/04
B01J 21/14

(45) 공고일자 2001년11월30일
(11) 등록번호 10 - 0301883
(24) 등록일자 2001년06월28일

(21) 출원번호 10 - 1994 - 0000546
(22) 출원일자 1994년01월12일

(65) 공개번호 특1994 - 0018134
(43) 공개일자 1994년08월16일

(30) 우선권주장 08/010,035 1993년01월27일 미국(US)

(73) 특허권자 더블유.알. 그레이스 앤드 캄파니 - 콘.
스티브 티. 트링커, 메기오 로버트
미합중국 10036 뉴욕 뉴욕 애비뉴 오브 디 아메리카스 1114

(72) 발명자 리차드폴랭클린웜스베치
미합중국20777매릴랜드하이랜드하이랜드로드13220
그완킴
미합중국20832매릴랜드올네이클로버힐레인18917

(74) 대리인 백덕열
이태희

심사관 : 성영환

(54) FCC가솔린에서황감소방법

요약

실리카 변성된 바이어라이트 및/또는 잔여 알루미늄을 함유하는 촉매적 열분해 촉매 및 촉매 첨가제.

대표도
도 1

명세서

[발명의 명칭]

FCC 가솔린에서 황 감소 방법

[도면의 간단한 설명]

제1도 내지 제18도는 전환율 대 가솔린 황 함량 데이터를 도시한 그래프.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 촉매적 열분해방법, 보다 상세하게는 촉매적 열분해 조성물 및 고분자량 원료를 황 함량이 감소된 유용한 저분자량 생성물로 촉매적으로 전환시키기 위한 방법에 관한 것이다.

합성 포우저사이트, 제올라이트 베타와 같은 제올라이트 및 실리카/알루미나 히드로겔, 졸 및 점토와 같은 무기 산화물 매트릭스에 분산된 ZSM-5을 포함하는 촉매적 열분해 촉매는 가스-오일 및/또는 잔류 오일과 같은 중질 탄화수소 원료를 가솔린 및 디젤 연료로 경제적으로 전환시키는데 사용될 수 있다는 것이 일반적으로 공지되어 있다.

보다 최근 알루미나, 알루미늄산 마그네슘(스피넬)과 같은 SO_x 감소 첨가제를 열분해 촉매 조성물에 부가하는 방법은 특히 황 함량이 현저히 많은 원료를 가공하기 위해 이용되는 경우 촉매의 전체 성능을 향상시킬 것으로 밝혀졌다.

캐나다 특허 제1,117,511호에는 황을 함유하는 탄화수소를 촉매적으로 열분해시키기 위해 사용될 수 있는 유리 알루미나 수화물, 특히 알파-알루미나 수화물(베마이트)을 함유하는 FCC 촉매가 기재되어 있다.

미합중국 특허 제4,010,116호에는 바이어라이트 및 김사이트와 같은 결정성 삼수화물 성분을 함유할 수 있는 슈도-베마이트 알루미나를 함유하는 FCC 촉매가 기재되어 있다.

알루미나 및 스피넬을 비롯한 첨가제는 FCC 촉매의 산화 및 재생반응 동안 SO_x 방출을 감소시키기 위해 촉매적 열분해 촉매에 부가될 수 있다고 알려져 있지만, 가솔린 및 디젤 연료와 같은 열분해 생성물의 황 함량을 감소시키는 촉매적 열분해 촉매는 아직 공업적으로 개발되지 못하고 있다.

따라서 본 발명의 목적은 열분해된 생성물의 황 함량을 감소시킬 수 있는 개선된 FCC 촉매 및 첨가제를 제공하는데 있다.

본 발명의 다른 목적은 황-함유 탄화수소 원료를 황 함량이 낮은 가솔린 및 디젤 연료로 전환시키기 위한 개선된 촉매적 열분해 조성물, 첨가제 및 방법들을 제공하는데 있다.

본 발명의 또 다른 목적은 통상의 제올라이트-함유 촉매와 배합될 수 있어 열분해된 생성물의 황 함량을 감소시키는 특정 FCC 촉매 첨가제 조성물을 제공하는데 있다.

상술한 본 발명의 목적은 본 기술분야의 통상의 지식을 갖춘 자라면 하기한 상세한 설명, 특수한 실시예 및 도면을 참조하여 쉽게 알 수 있을 것이다. 제1도 내지 제18도는 본 발명의 촉매/첨가제의 황 감소능을 예시하는 전환율 대 가솔린 황 함량 데이터를 도시한 그래프이다.

넓게 보면, 본 발명은 알루미나에 의해 지지되는 루이스산을 함유하는 제올라이트 촉매적 열분해 촉매 조성물과 첨가제 그리고 탄화수소 원료를 가공하기 위한 그의 용도에 관한 것이다.

보다 상세하게는, 본 발명자들은 알루미나상에서 지지되는 Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al(Al₂O₃ 이외의 것) 및 Ga의 화합물과 같은 루이스산을 약 1 내지 50중량% 함유하는 열분해 촉매 조성물이 황 함량이 낮은 가솔린 분획을 수득하는데 사용될 수 있다는 것을 발견하였다.

특히, 본 발명자들은 알루미나상에서 지지되는 루이스산 약 1 내지 50중량%를 포함하는 조성물이 전체 촉매 매트릭스 성분으로 또는 통상의 FCC 촉매와 동일한 입도를 갖는 별도의 과립상 첨가제로서 통상의 과립상 제올라이트 함유 액체 촉매적 열분해(FCC) 촉매에 부가되는 경우, 이 촉매는 가스-오일, 잔류 오일 분획물 및 이들의 혼합물과 같은 고분자량의 황-함유 탄화수소 원료를 촉매적으로 열분해시키는 반응에 사용되어 가솔린 및 디젤 연료와 같은 생성물을 생성할 수 있다는 것을 발견하였다.

또한 알루미늄상의 루이스 산의 표면적은 탄화수소 원료에서 황 종류의 상호작용을 용이하게 하기 위해 가능한 커야한다. 즉, 지지체상의 루이스산의 분산력은 가능한 커야한다. 따라서 알루미늄 지지체 표면적을 안정화시킬 수 있는 화합물, 예컨대 란타나 또는 바리아가 지지체에 부가될 수 있다. 알루미늄의 표면적을 안정화시키는 것으로 공지된 실리카는 본 발명에 대해서는 불리하다.

루이스산 - 함유 알루미늄이 열분해된 탄화수소 생성물에 흔히 존재하는 황 함량을 제거하는 메카니즘은 명확하게 이해되지 않지만, 가스 - 오일과 같은 황 - 함유 탄화수소를 열분해시켜 제조한 루이스 염기(염기성) 황 종류는 흡수 또는 화학반응에 의해 알루미늄상의 루이스 산과 상호반응한다.

즉, 500 내지 550°C에서 황 - 함유 가스 - 오일을 촉매적으로 열분해시키는 동안 황 종류는 열분해 반응에서 가솔린 비점 범위에서 생성된다. 이들 종류는 티오펜, C₁ 내지 C₄ 알킬티오펜, 테트라히드로티오펜 및 프로필 내지 헥실 머캅탄등이고, 이들은 가솔린 범위의 비점을 갖는다. 이들 종은 루이스 염기이어서 루이스산 - 함유 알루미늄과 상호작용할 수 있다. 이러한 상호작용은 황 루이스 염기류가 FCCU의 상승관/반응기 측면에 있는 루이스산 - 함유 알루미늄에 흡착되는 반응일 수 있다. 루이스산 - 함유 알루미늄 상에 흡착된 종은 FCCU의 재생기 측에 있는 황 루이스 염기 종 없이 산화되어 황 종류가 상승관/반응기 측에 흡착되게 한다. 다른 상호작용은 또한 루이스 산 함유 알루미늄상의 황 루이스 염기의 흡착, 이어 FCCU의 상승관/반응기 측에서의 열분해 반응일 수 있다. 이들 반응으로 얻을 수 있는 가장 유망한 생성물은 황화수소 및 황이 없는 탄화수소일 수 있다.

실시예에 도시한 바와 같이, 본 발명은 티오펜, 메틸티오펜, 에틸티오펜, 프로필티오펜 및 테트라히드로티오펜과 같은 가솔린으로부터 상기 황 종류를 선택적으로 제거한다.

루이스 산 함유 알루미늄 성분은 루이스 산 특성을 갖고, 표면적이 약 30 내지 400m²/g인 알루미늄 물질을 Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al(Al₂O₃ 아님), Ga 및 이들의 혼합물로 구성된 군으로부터 선정된 원소/화합물로부터 선정된 제2루이스 산 성분과 반응/함침시킴으로써 제조한다.

본 발명의 바람직한 “탈황” 조성물은 산화물로 표시되는 제2루이스 산 성분 약 1 내지 50중량%, 바람직하게는 10 내지 40중량% 및 잔여 알루미늄(Al₂O₃)을 함유한다.

본 발명의 루이스 산 탈황 조성물은 1 내지 150mμ의 입도를 갖는 알루미늄 지지체를 제2루이스 산 성분의 염 용액에 혼입시켜 제조한다. 전형적으로, 약 10 내지 20중량%의 루이스산 금속 염 화합물, 바람직하게는 니트레이트, 클로라이드 및 술페이트를 함유하는 수용액은 알루미늄을 초기 습도로 함침시키기 위해, 즉 기공 부피를 물로 채우기 위해 사용한다.

함침된 알루미늄을 100 내지 150°C에서 건조시킨 다음 200 내지 850°C에서 가열(하소)시켜 클로라이드, 니트레이트 또는 술페이트와 같은 음이온성 성분을 제거함으로써 촉매 과립의 성분으로 또는 별도의 과립상 첨가제로서 시판되는 제올라이트 - 함유 열분해 촉매에 부가될 수 있는 과립상 탈황화 조성물을 수득한다.

알루미늄 물질의 열수 안정성은 약 5 내지 30중량%의 La₂O₃를 사용하여 알루미늄을 안정화시킴으로써 향상될 수 있다. 이는 알루미늄 입자를 란탄의 수용액 또는 란탄이 풍부한 희토류 염 용액으로 초기 습윤 함침시킨 다음 건조 및 하소시키거나, 또는 란탄 및 알루미늄의 잘 혼합된 수성 산화물을 공동침전시켜 다음 세척, 건조 및 하소시키는 것에 의해 달성될 수 있다.

주요 루이스산 성분의 분산력은 상기 성분의 전구체를 알루미늄 및 란탄의 잘 혼합된 수성 산화물의 공동침전 반응에 포함시킴으로써 향상될 수 있다. 예컨대, ZnO와 같은 주요 루이스산은 다음과 같은 공동침전 반응에 의해 란타나 - 안정화된 알루미늄 상에 잘 분산될 수 있다: 1개는 필요에 따라 산과 함께 Zn, La(또는 La/Nd 또는 La - 풍부한 희토류) 염의 혼합 수용액을 함유하는 산성 원료이고 또 나머지 한개는 필요에 따라 알루미늄산 나트륨 용액 및 수산화 나트륨을 함유하는 염기성 원료인 2개의 원료를 혼합 펌프에 동시에 부가한 다음 혼합 펌프의 출구에서 pH를 약 8 내지 9.5로

유지시킨다. 탈수, 분쇄 및 균질화시킨 후, 생성한 슬러리를 분무 건조시키고, 세척, 건조시키며 또 약 500 ° 내지 700 °C에서 하소시켜 FCC 촉매와 양립하는 내마모성 입자를 수득한다.

본 발명의 루이스 산 조성물을 부가함으로써 향상될 수 있는 촉매는 전형적으로 합성 포우저사이트와 같은 결정성 알루미늄 - 실리케이트 제올라이트, 즉 타입 Y 제올라이트, 타입 X 제올라이트, 제올라이트 베타, ZSM - 5 뿐만 아니라 무기 산화물 매트릭스에 분산된 열처리된(하소된) 및/또는 희토류 교환 유도체를 포함한다. 특히 적합한 제올라이트는 그 제조방법이 미합중국 특허 제3,402,996호에 기재된 하소된 희토류 교환 타입 Y 제올라이트(CREY), 미합중국 특허 제3,293,192호에 기재된 초안정한 타입 Y 제올라이트(USY) 뿐만 아니라 미합중국 특허 제3,607,043호 및 동 제3,676,368호에 기재된 다양한 부분적으로 교환된 타입 Y 제올라이트를 포함한다. 상기 촉매들은 또한 미합중국 특허 제4,764,269호에 기재된 바와 같이 SAPO 및 ALPO와 같은 분자체를 함유할 수 있다. 전형적인 촉매 조성물은 약 5 내지 50 중량%의 분자체, 촉매 입자에 분산된 약 1 내지 50중량%의 루이스 산 알루미늄을 포함하며, 나머지는 실리카, 실리카 알루미늄 및 알루미늄 겔 및 졸과 같은 결합제 및 첨가제 뿐만 아니라 카올린과 같은 점토를 비롯한 무기 산화물 매트릭스를 포함할 것이다. 본 발명의 FCC 촉매를 제조하기 위해 사용되는 과정은 미합중국 특허 제3,957,689호, 동 제4,126,579호, 동 제4,226,743호, 동 제4,458,023호 및 캐나다 특허 제967,136호에 기재되어 있다.

본 발명의 탈황 루이스산 첨가제/촉매 조성물은 하기 특성을 갖는다: BET에 의해 측정된 바와 같은 표면적 30 내지 400m²/g; 체적밀도 0.4 내지 0.9g/cc; 하기에 기재된 바와 같은 측정된 내마모성 1 내지 20DI(데이비슨 지수): 촉매 시료 7g을 스크리닝하여 입도 범위 0 내지 20미크론에 있는 입자를 제거한다. 20미크론 이상의 입자를 미합중국 매릴랜드 실버 스프링에 소재하는 어메리칸 인스트루먼트 컴퍼니가 시판하고 있는 0.07인치 젯 및 1인치 I.D. U - 튜브를 이용한 표준 로울러 입도 분석기에서 5시간 동안 시험처리시킨다. 분당 공기 유동은 21리터이다. 데이비슨 지수는 다음과 같은 산출한다:

$$\text{데이비슨 지수} = \frac{\text{시험하는 동안 형성된 } 0 \text{ 내지 } 20 \text{ 미크론 크기의 물질의 중량}}{\text{원래 존재하는 } 20 \text{ 미크론 이상의 분획의 중량}} \times 100$$

전형적으로 사용되는 탄화수소 원료는 약 0.1 내지 2.5중량% 및 4중량% 까지의 황을 함유한다. 이들 원료는 비점 범위가 약 340 내지 565°C인 가스 - 오일 뿐만 아니라 잔류 원료 및 그의 혼합물을 포함한다.

촉매적 열분해 공정은 약 400 내지 700°C 범위의 반응 온도 및 약 500 내지 850°C의 재생 온도가 이용되는 통상의 FCC 유닛에서 실시된다. 본 발명의 촉매는 연속적 반응/재생 공정에서 유닛을 통하여 순환하며 그 동안 열분해된 가솔린 및 디젤 연료 분획의 황 함량은 5 내지 100% 감소된다.

본 발명의 기본적 특징을 기술하기 때문에, 하기 실시예는 특정 구체예를 설명하며, 이때 표 I는 본 발명의 실시예의 마이크로활성 시험 조건을 나타내고 또 표 II는 시험에 사용되는 원료의 특성을 나타내며; 또 표 III은 순환하는 상승관/재생기 파일렛 유닛의 조건을 나타낸다. 열분해된 모든 생성물은 Journal of High Resolution Chromatography에 기재된 알브로 일행에 의한 원자 발광 검출기에 의한 모세관 가스 크로마토그래피를 이용하여 황에 대해 분석된다.

[실시예 1]

표면적이 350m²/g이고 물 기공부피가 1cc/g인 알루미늄 물질(그레이스 - 데이비슨에 의해 공급되는 SRA 알루미늄)을 100ml의 H₂O에 48.3g의 Ni(NO₃)₂·6H₂O가 용해된 용액으로 Ni가 10중량%로 될 때 까지 Ni로 함침시킨다. 100g의 건조 SRA 분말을 상술한 Ni(NO₃)₂·6H₂O 용액으로 함침시킨다. 함침된 분말을 110°C에서 철야로 건조시킨 다음 815°C에서 4시간 동안 처리시킨다. 상기 물질을 스크리닝처리하여 20 내지 100미크론 범위의 입도를 갖는 분획을 수득한다. 상기 입도의 물질을 815°C에서 100% H₂O 증기를 사용하여 4시간 동안 수증기처리시켜 표면적이 106m²/g이고 X - 선 회절 패턴이 Ni(AlO₂)₂의 존재를 나타내는 시료를 수득한다.

[실시예 2]

합침용액중의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 38.6g의 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ 로 대체한 이외에는 실시예 1의 일반적 공정을 이용하여 알루미나상에 10중량% Cu를 포함하는 시료를 제조한다. 물질의 표면적은 $70\text{m}^2/\text{g}$ 이고 X-선 회절 패턴은 $\text{Cu}(\text{AlO}_2)_2$ 의 존재를 나타낸다.

[실시예 3]

실시예 1 및 2의 시료 3중량%를 그레이스-데이비슨으로 부터 구입할 수 있는 시중의 열분해 촉매인 XP-750와 혼합하여 FCC 촉매 시료를 제조한다. 상기 혼합물을 MAT(ASTM 공정 D-3907)으로 시험하고 또 100% XP-750 및 가솔린을 황에 대해 분석한다. 제1도는 $T90 + 380^\circ\text{F}$, 최종 온도 430°F 의 전체 범위의 가솔린의 황 함량 대 전환율을 도시한다. 제2도는 $T90 + 300^\circ\text{F}$, 최종점 340°F 에서 컷 가솔린의 황 함량 대 전환율을 도시한다. 양 도면에 도시한 바와 같이, 실시예의 혼합물의 황 함량은 현저히 감소된다.

[실시예 4]

합침 용액중의 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 대신 49.4g의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 대체한 이외에는 실시예 1의 과정에 의해 10중량%의 Zn을 함유하는 시료를 제조한다. 물질의 표면적은 $142\text{m}^2/\text{g}$ 이고 X-선 패턴은 $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$ 의 존재를 나타낸다.

수증기 처리된 XP-750 3중량%과의 혼합물을 실시예 3에서와 같이 MAT 시험한다. 제3도는 전체 범위의 가솔린의 황 함량을 도시하고 또 제4도는 컷 가솔린 대 전환율을 도시한다. 이들 도면에서 부터 알 수 있듯이, 실시예 3의 사용은 가솔린의 황 함량을 현저히 감소시킨다.

[실시예 5]

본 실시예는 알루미나 지지체가 SiO_2 를 갖지 않아야 함을 나타낸다. 6% SiO_2 를 함유하는 그레이스-데이비슨 SRS 알루미나의 초기 습도는 $0.9\text{mls H}_2\text{O/g SRS}$ 로 산출된다. 45.49g의 $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 를 237mls의 H_2O 에 용해시킨다. 상기 용액을 사용하여 263.04g의 SRS 알루미나($\text{TV} = 31.57\%$)를 함침시킨다. 이 시료를 110°C 에서 철야로 건조시킨 다음 800°C 에서 2시간 동안 하소시킨다. 물질의 표면적은 $176\text{m}^2/\text{g}$ 이다. 5중량%의 하소 시료 및 95중량%의 수증기 처리(1500°F , 100% H_2O , 4시간)된 XP-750를 함유하는 배합물을 제조하고 MAT에 의해 시험한다. 100% XP-750를 염기로 사용한다. 제5도는 전체 범위 가솔린의 황 함량을 도시하고, 제6도는 $T90 = 300^\circ\text{F}$ 에서 컷 가솔린의 황 함량 대 전환율을 도시한다. 실리카가 알루미나 지지체에 존재하면, 본 발명의 성능은 저하한다.

[실시예 6]

산화 아연/탄타나 - 네오디미아/알루미나로 구성된 촉매 조성물은 다음과 같은 공동침전법에 의해 제조된다: 9.6g의 직쇄 질산을 갖는 이들의 질산염으로부터 68.88g의 ZnO 및 34.44g의 (La/Nd)₂O₃를 함유하는 산성 용액을 제조하고 DI-수를 사용하여 희석시켜 98.4ml로 만든다. 68.88g의 Al₂O₃를 함유하는 희석 알루미늄산 나트륨 용액은 340.99g의 공장에서 제조된 용액을 DI-수를 사용하여 984ml로 희석시키는 것에 의해 제조한다. 이들 2개 용액을 38 내지 43°C에서 400g의 DI-수를 갖고 있는 비이커에 충분히 교반하면서 40ml/분의 동일 속도로 공급한다. 다른 원료 16% 수산화 나트륨을 직접 비이커에 공급하고 혼합된 수성 산화물의 생성한 슬러리의 pH를 8.5 내지 8.7로 유지시키면서 진행되는 동안 슬러리를 38 내지 43°C로 유지시킨다. 상기 조건하에서 15분간 노화시킨 후, 희석 수산화 나트륨을 사용하여 슬러리의 pH를 9.0으로 증가시키고 또 부크너 깔때기를 사용하여 슬러리를 탈수시킨다. 여과 케이크를 80°C DI-수 1.7리터를 사용하여 3회 세척한다. 생성한 여과 케이크를 115°C 오븐에서 철야로 건조시키고, 분쇄시키고 또 체질한다. 80 내지 200메쉬의 입자를 704°C에서 2시간 동안 공기 하소시킨다. 생성한 물질의 표면적은 74m²/g BET(N₂)이고 하기 조성(중량%)을 갖는다: 40.72% ZnO, 0.05% Na₂O, 16.24% La₂O₃, 1.89% Nd₂O₃, 18.18% 총 RE₂O₃, 0.15% SO₄, 및 40.81% Al₂O₃. 분말 X-선 회절 스캔은 ZnO의 특징적 패턴 및 La₂O₃의 존재를 나타낸다. 본 실시예의 앞의 실시예에서와 같이, 증기 처리된 XP-750과의 혼합 및 MAT 시험을 실시한다. 제7도 및 제8도는 실시예 6 및 니트 XP-750과 혼합된 배합물에 대한 전체 범위의 컷 가솔린 황 함량을 도시한다. 도시한 바와 같이, 가솔린의 황 함량의 감소를 이룰 수 있다.

[실시예 7]

본 실시예는 순환하는 FCC 상승관/재생기 파일릿 유닛 시험에서 본 발명의 이용성을 나타낸다. 15kg의 데이비슨 SRA 알루미나를 H₂O에서 슬러리화시켜 20% 고형분으로 만든다. 이 슬러리는 슬러리중에 35% HCl(0.15몰 HCl/Al₂O₃의 몰)를 사용하여 펩티드 분해된다. 상기 슬러리를 샌드밀링하고, 다시 0.1몰 HCl/Al₂O₃의 몰을 사용하여 펩티드 분해시킨다. 슬러리를 분무 건조시킨다. 2kg의 분무 건조된 알루미나를 538°C에서 2시간 동안 하소시켜 수분 및 HCl을 제거한다. 상술한 물질 100g을 100g의 H₂O에 용해된 45.49g의 Zn(NO₃)₂·6H₂O으로 함침시킨다. 이 함침과정을 13회 반복한 다음 모아서 실시예 7을 구성한다. 모아진 물질을 704°C에서 3시간 동안 하소시켜 시험용 물질을 예비처리시킨다.

2300g의 XP-750을 데이비슨 서큘레이팅 상승관(DCR)에 장입하고 다양한 전환반응에서 수율 커브를 얻는다. 실시예 7의 전처리된 255.5g을 본 발명의 DCR에 부가하여 10%의 실시예 7과 90%의 XP-750의 명목상 배합물을 수득한다. 전환율을 달리하여 다른 수율 커브를 얻는다. 상승관 시험으로 부터 가솔린이 황을 갖고 있는지에 대해 앞의 MAT 연구와 유사한 방식으로 분석한다. 제9도 및 제10도는 니트 XP-750 및 실시예 7과의 10% 배합물에 대한 전체 범위 및 컷 가솔린을 도시한다. 다시, 가솔린의 황 함량에서 명확한 감소가 본 발명의 상승관/재생기 파일릿 유닛 시험으로 부터 관측된다. 본 발명의 효능을 더욱 자세하게 설명하기 위해, 제11도 내지 제18도는 파일릿 유닛 시험으로부터 얻어진 가솔린 분획에서 각 종류의 황의 농도를 도시한다. 이들 분류는 각각 C₃ 내지 C₆ 머캅탄, 티오펜, 메틸티오펜, 테트라히드로티오펜, C₂ 알킬 티오펜, C₃ 알킬 티오펜, C₄ 알킬 티오펜, 및 벤조티오펜이다. 모든 경우에서, 화합물의 농도 감소가 관측된다.

또한 간단한 방식으로 농도 감소를 설명할 가솔린 수율에서의 증가는 관측되지 않았다.

[마이크로활성 시험(MAT)에 대한 조건]

온도, °F	980		
명목상 촉매 장입량, gr	5		
촉매 대 오일중량비	2	3	4
WHSV, hr ⁻¹	60	40	30

[원료 특성]

* API	27.8
아닐린검, %	187
황, 중량%	0.474
전체 질소, 중량%	0.07
기본 질소, 중량%	0.02
콘라드슨 탄소, 중량%	0.16
Ni, ppm	0.14
V, ppm	0.1
FE, ppm	0.4
Cu, ppm	<0.1
모의 중류, 부피% %	
IBP	338
5	444
10	486
20	549
30	603
40	640
50	694
60	734
70	786
80	840
90	910
95	961
FBP	1065
K 인자	11.68

[데이비슨 서큘레이팅 상승관(DCR) FCC 파일릿 플랜트의 시험 조건]

단열 조작 모드

상승관 출구 온도 - 970°F

원료 예열 온도 - 250 내지 750°F

재생기 온도 - 1300°F

반응기 압력 - 25 psig

XP-750의 촉매 탈활성화:

4시간/1500°F/100% O₂ 스팀

액상(液床) 스팀링

(57) 청구의 범위

청구항 1.

(a) 무기 옥사이드 매트릭스에 분산된 분자체 및 (b) 루이스산-함유 알루미늄 성분을 포함하는 촉매적 열분해 촉매 조성물에 있어서, 상기 루이스산-함유 알루미늄 성분중에서 루이스산 및 알루미늄의 전체 중량을 기준하여 Ni, Cu, Zn, Ag, Cd, In, Sn, Hg, Tl, Pb, Bi, B, Al(Al_2O_3 이외의 것) 및 Ga의 원자 및 화합물로 구성된 군으로부터 선정된 루이스산을 산화물 환산하여 1 내지 50 중량% 포함하며, 상기 루이스산은 알루미늄상에 지지된 것을 특징으로하는 촉매적 열분해 촉매 조성물.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 루이스산-함유 알루미늄 성분이 별도의 과립상 첨가제로서 포함되는 조성물.

청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 루이스산-함유 알루미늄 성분이 상기 분자체와 동일한 무기 매트릭스에 존재하는 조성물.

청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 루이스산-함유 알루미늄 성분 1 내지 50중량%를 함유하는 조성물.

청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 조성물이 1 내지 50중량%의 상기 루이스산-함유 알루미늄 성분, 5 내지 50중량%의 합성 포우저사이트를 포함하고 조성물의 나머지로 무기 산화물 매트릭스를 포함하는 조성물.

청구항 6.

제1항에 있어서, 알루미늄이 30 내지 400m²/g의 표면적을 갖는 조성물.

청구항 7.

제1항에 있어서, 상기 알루미늄이 란타나 안정화된 조성물.

청구항 8.

제1항에 있어서, 상기 루이스산이 Zn인 조성물.

청구항 9.

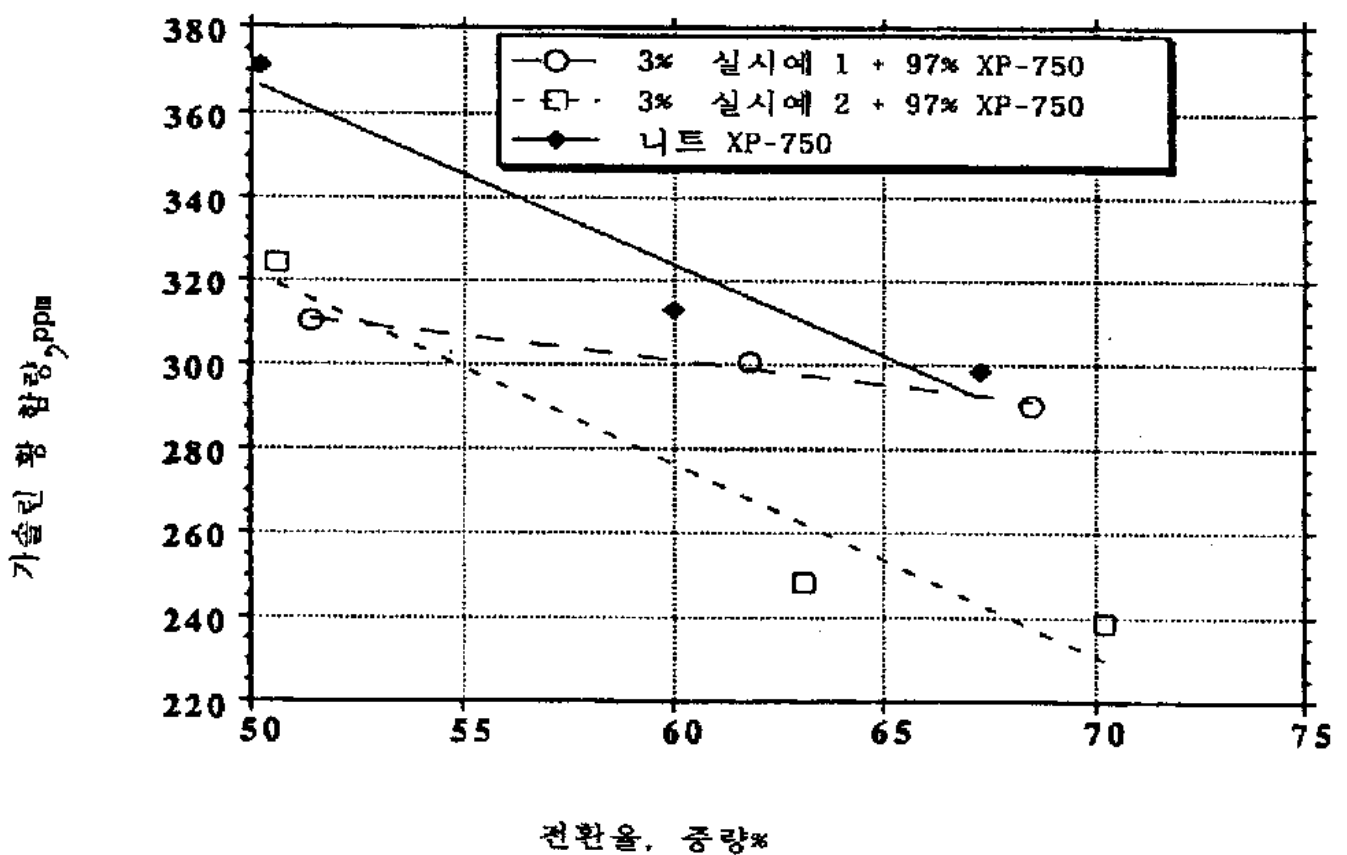
제7항에 있어서, 조성물이 1 내지 20의 DI 및 0.4 내지 0.9의 체적 밀도를 갖는 조성물.

청구항 10.

제1항에 있어서, 상기 분자체가 합성 포우저사이트인 조성물.

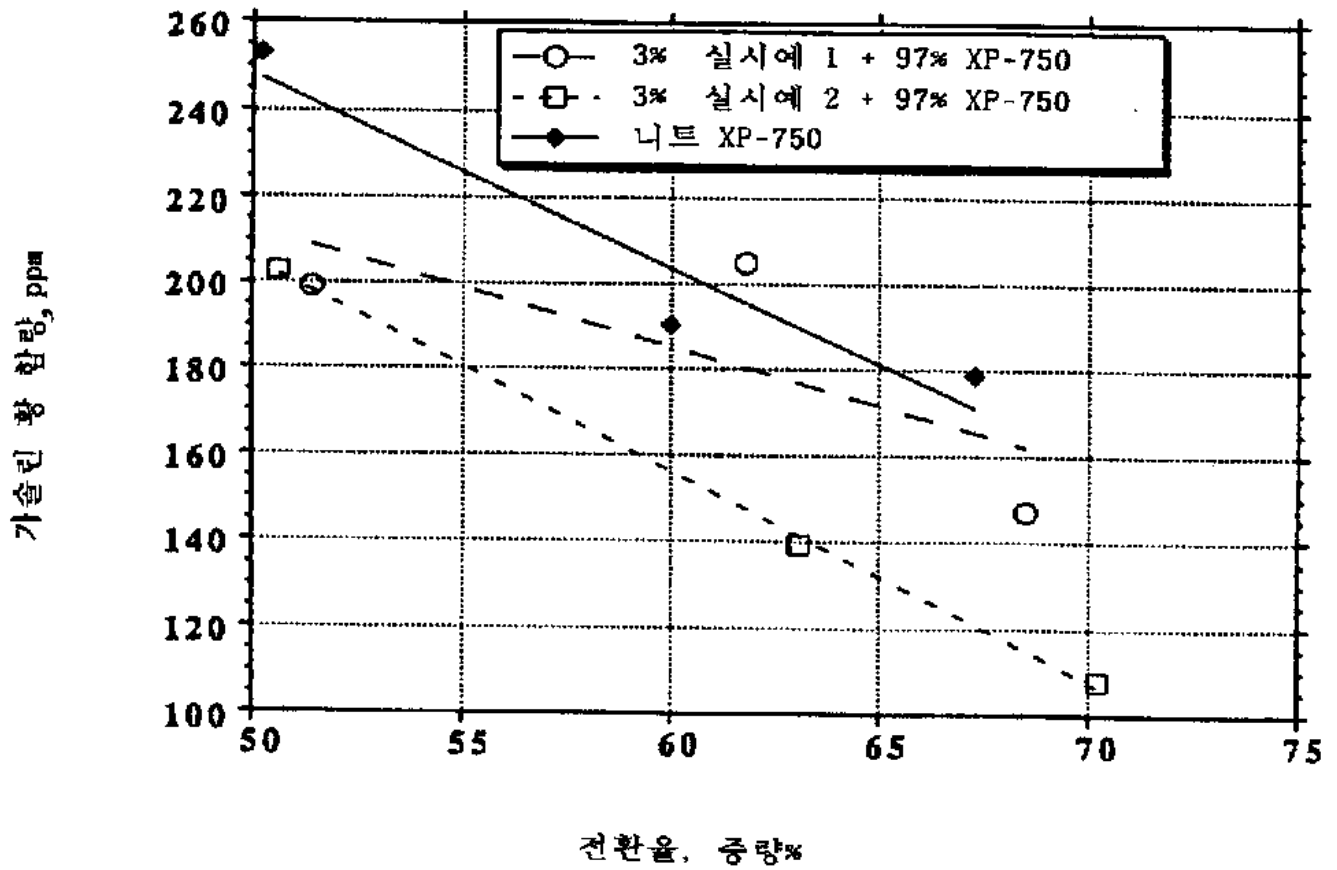
도면

도면 1
전체범위 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량
최종점 = 430°F



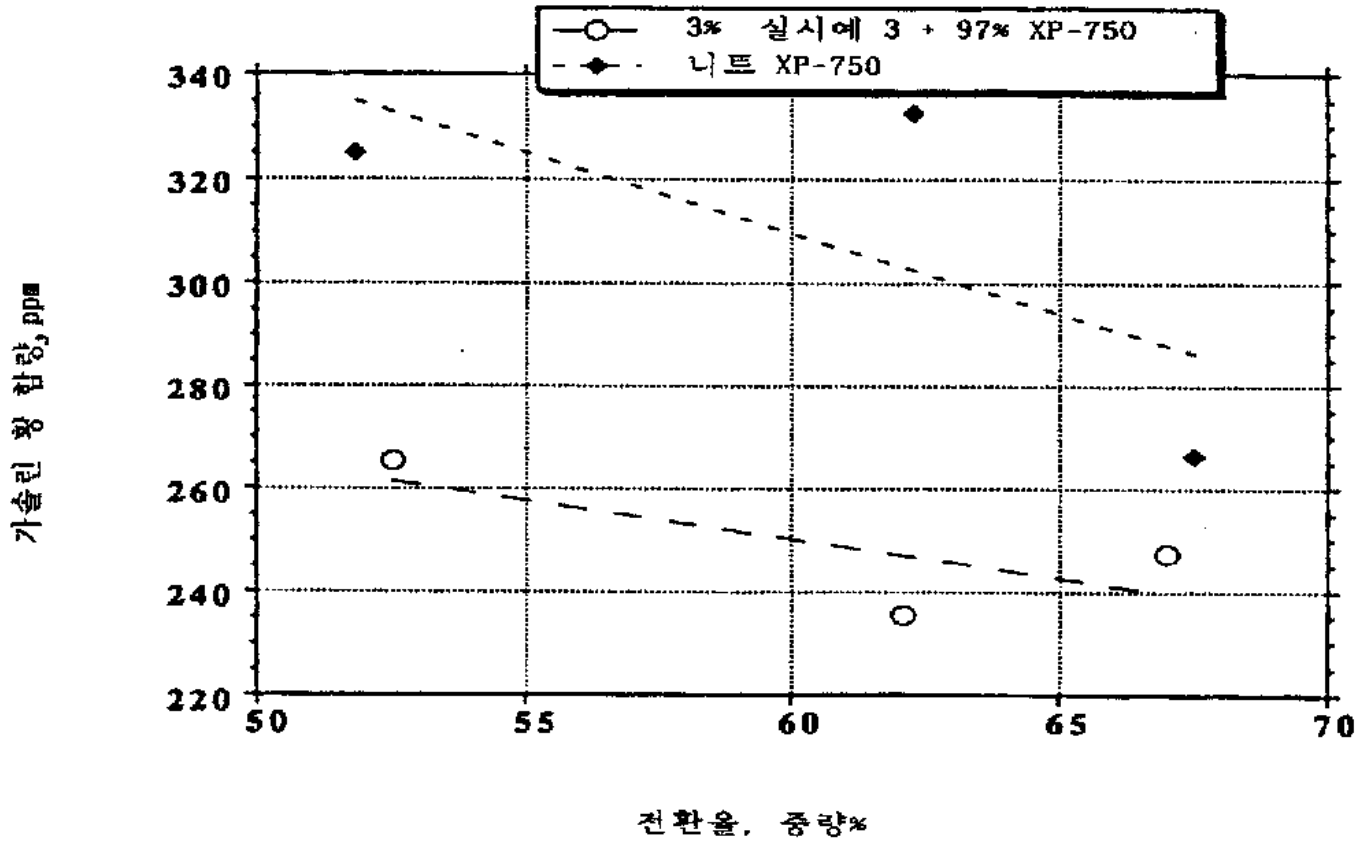
도면 2

T90 = 300°F 컷 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량



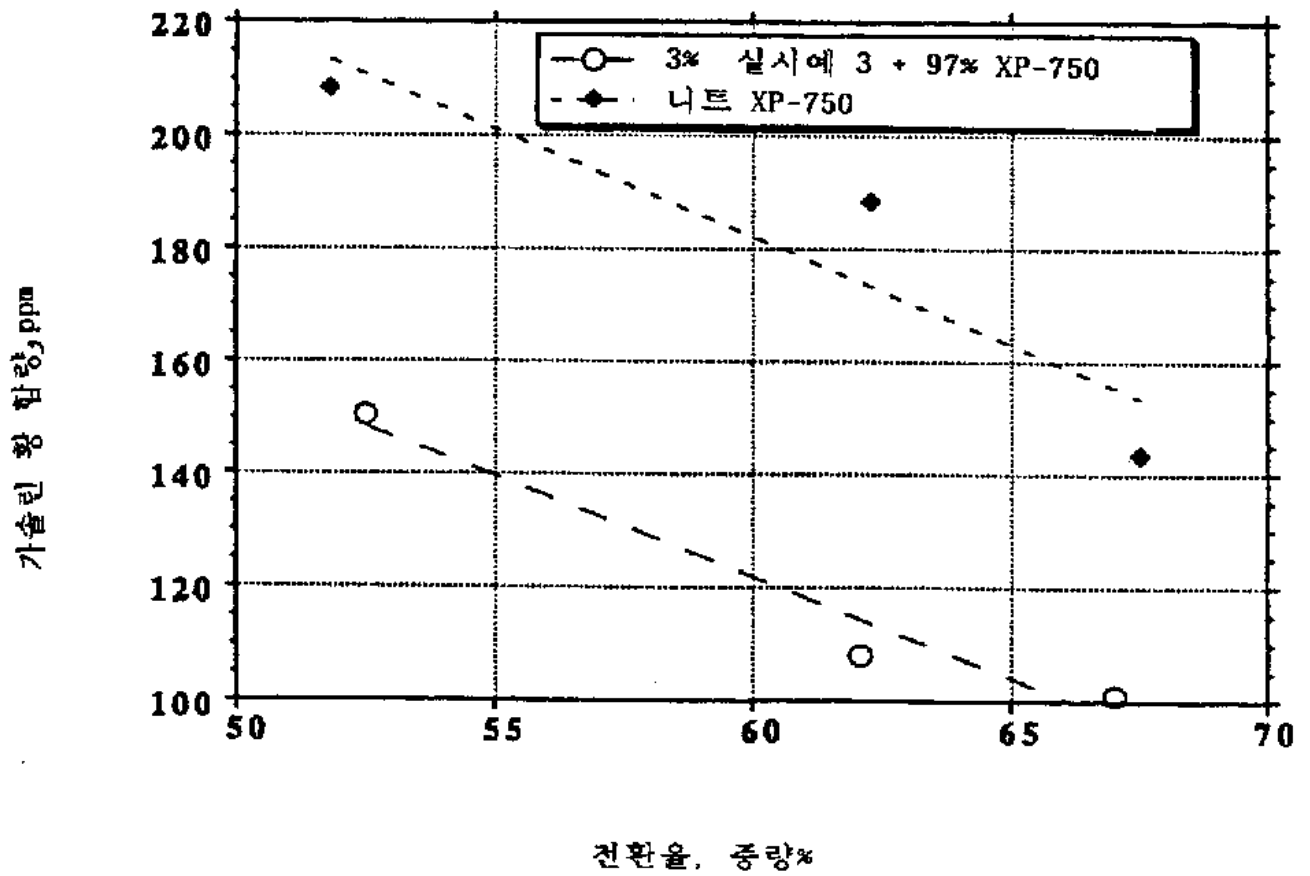
도면 3

전체범위 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량
최종점 = 430°F



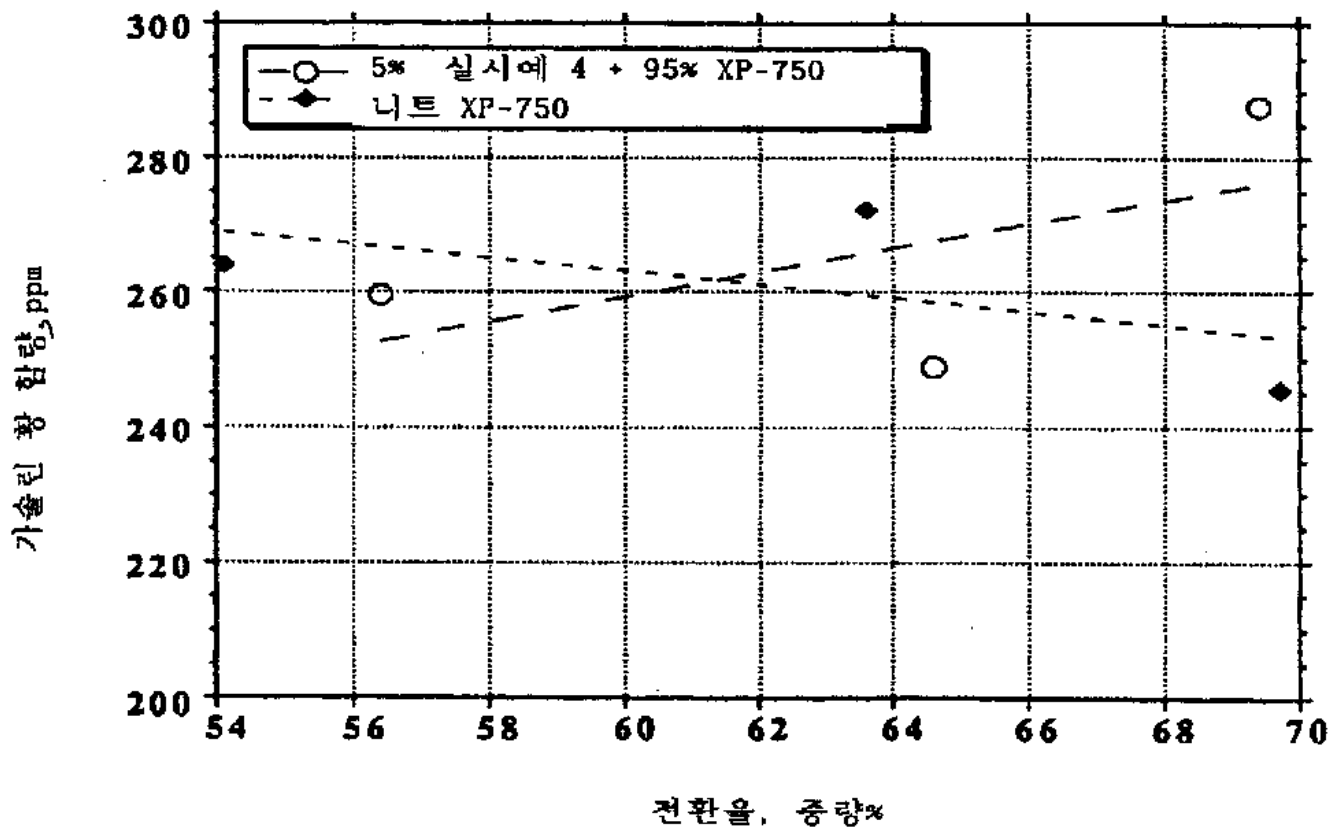
도면 4

T90 = 300°F 컷 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량



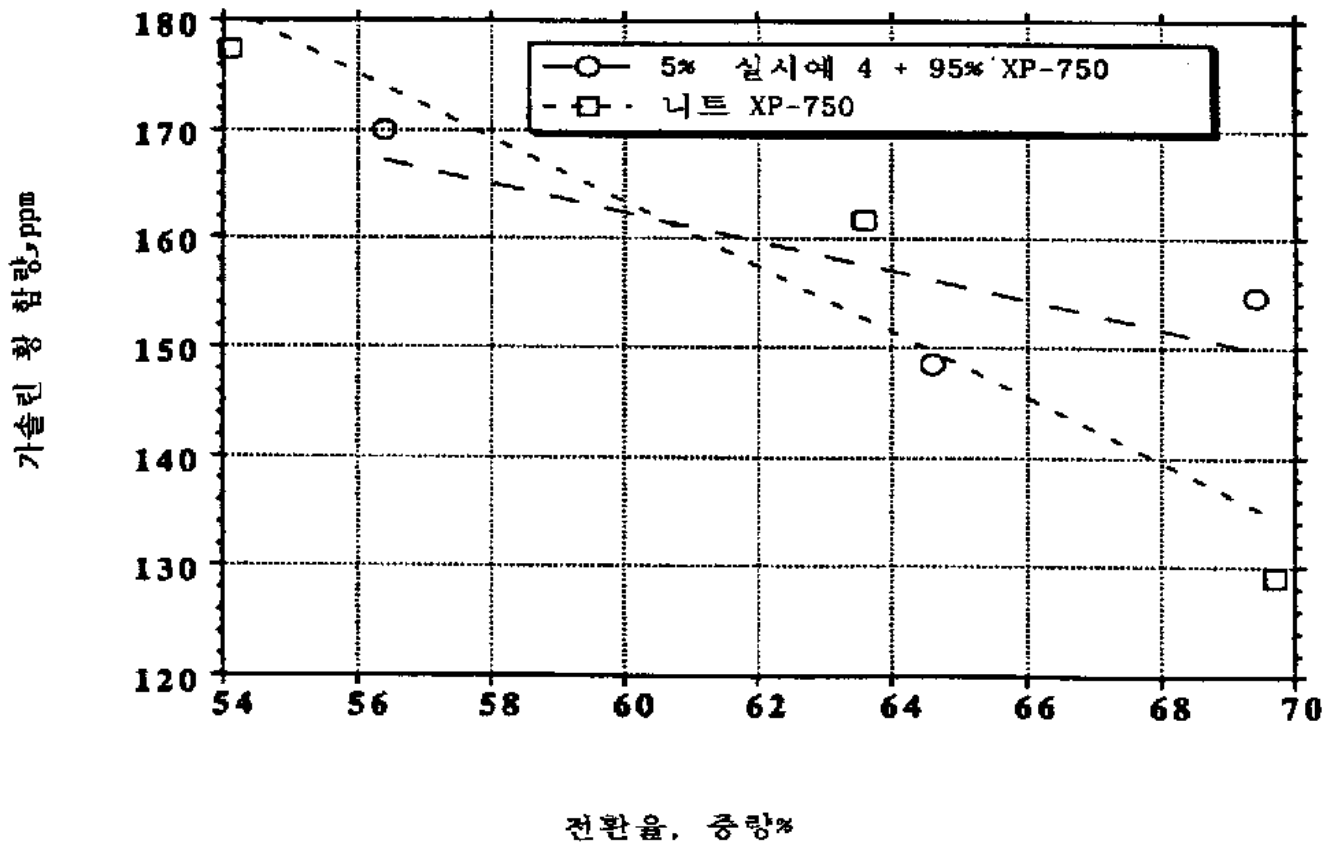
도면 5

전체범위 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량
최종점 = 430°F



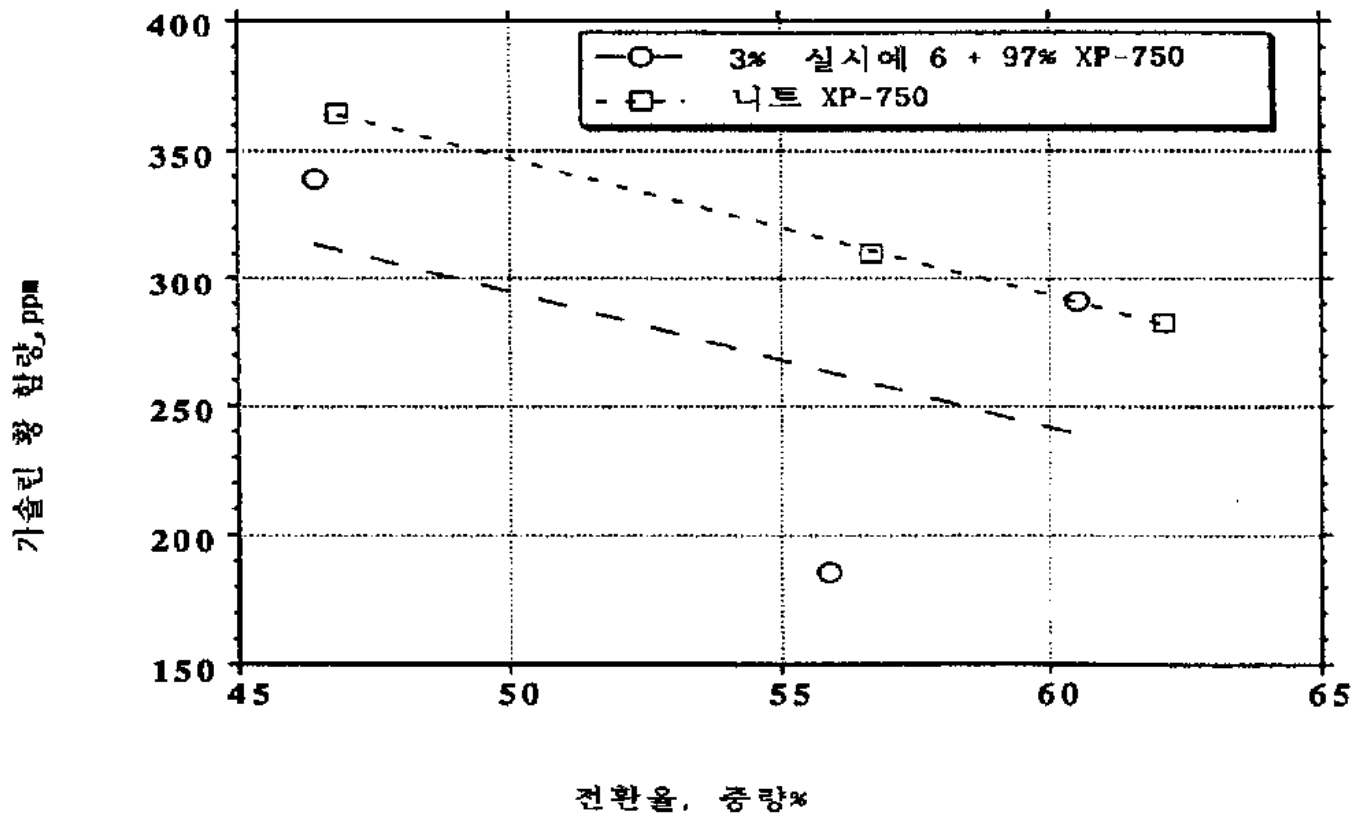
도면 6

T90 = 300°F 컷 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량



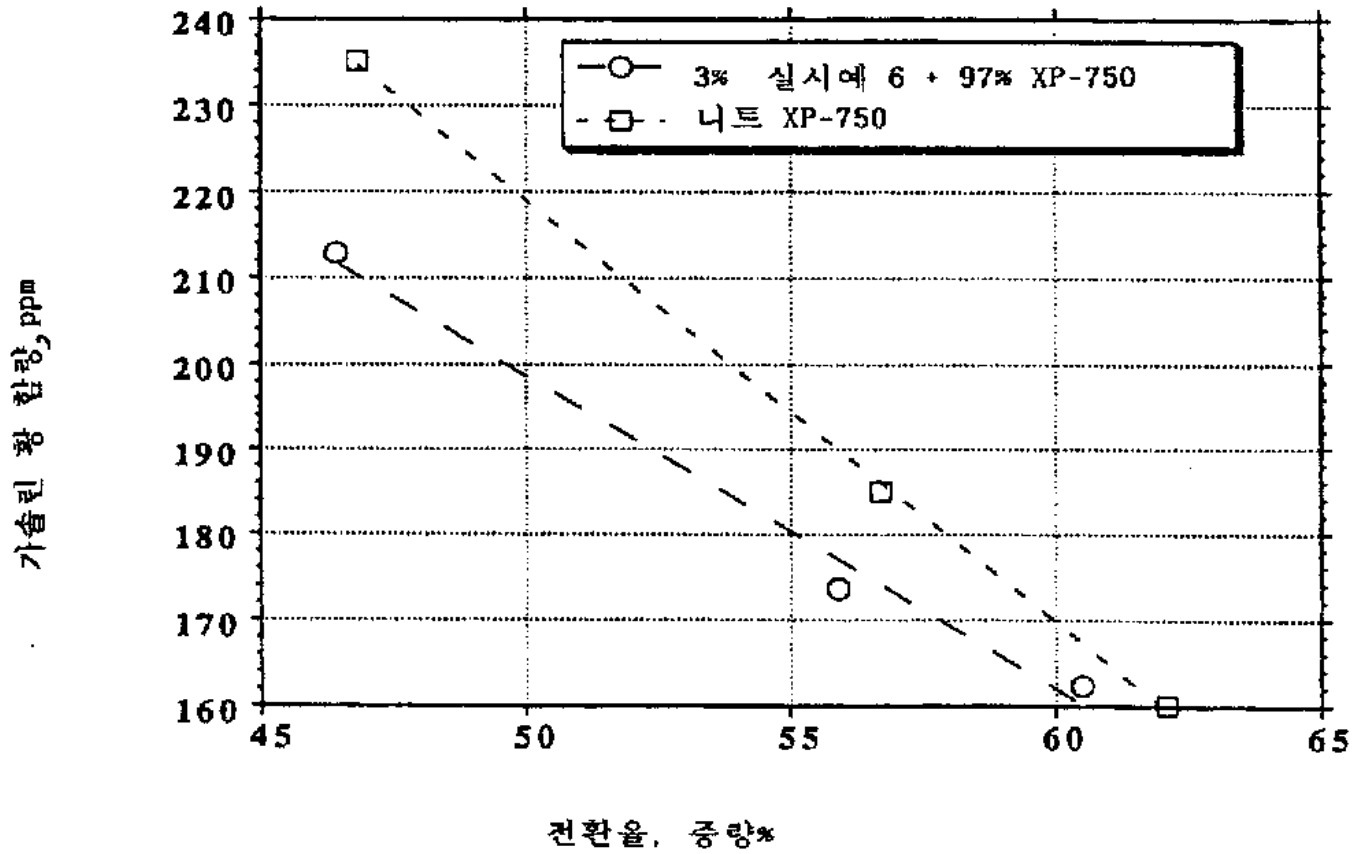
도면 7

전체범위 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량
최종점 = 430°F



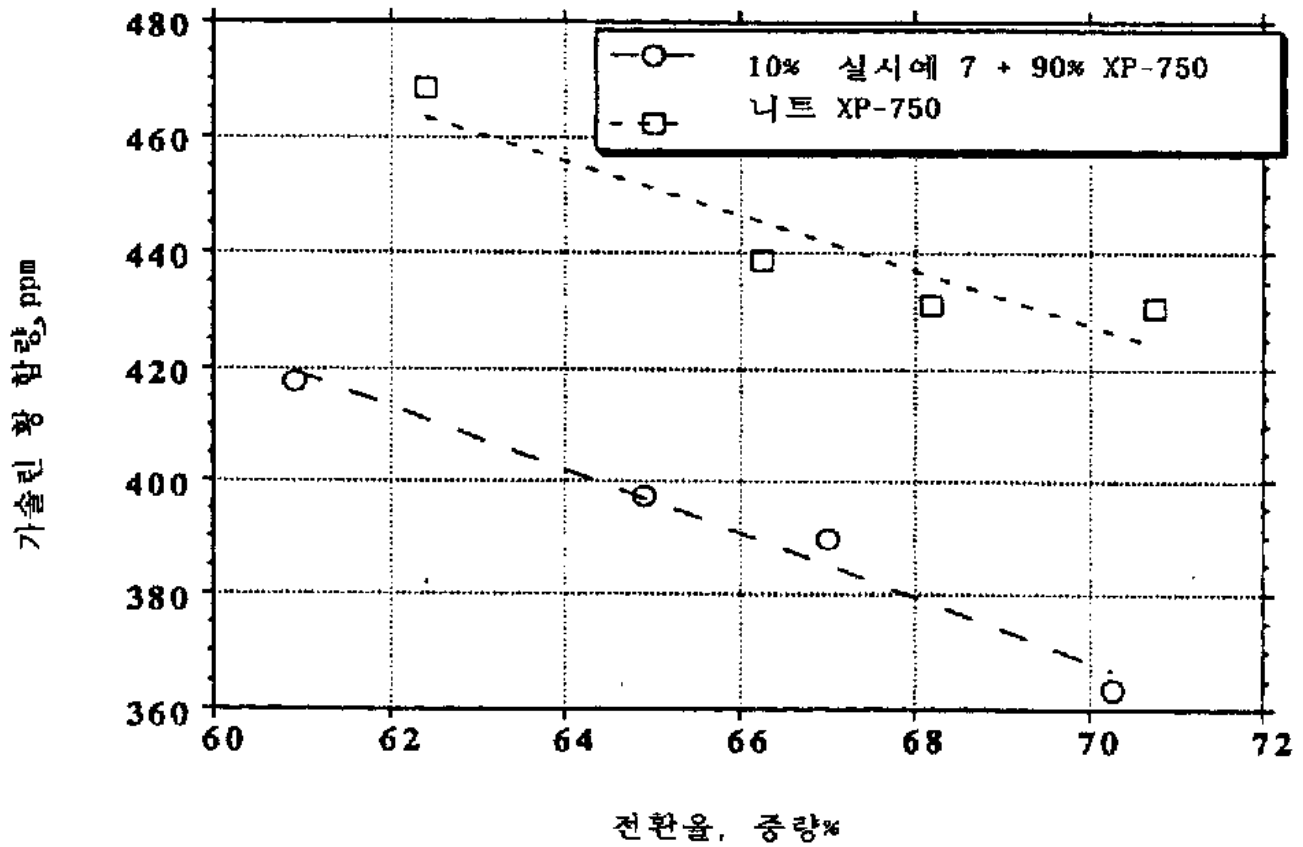
도면 8

T90 = 300°F 컷 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량



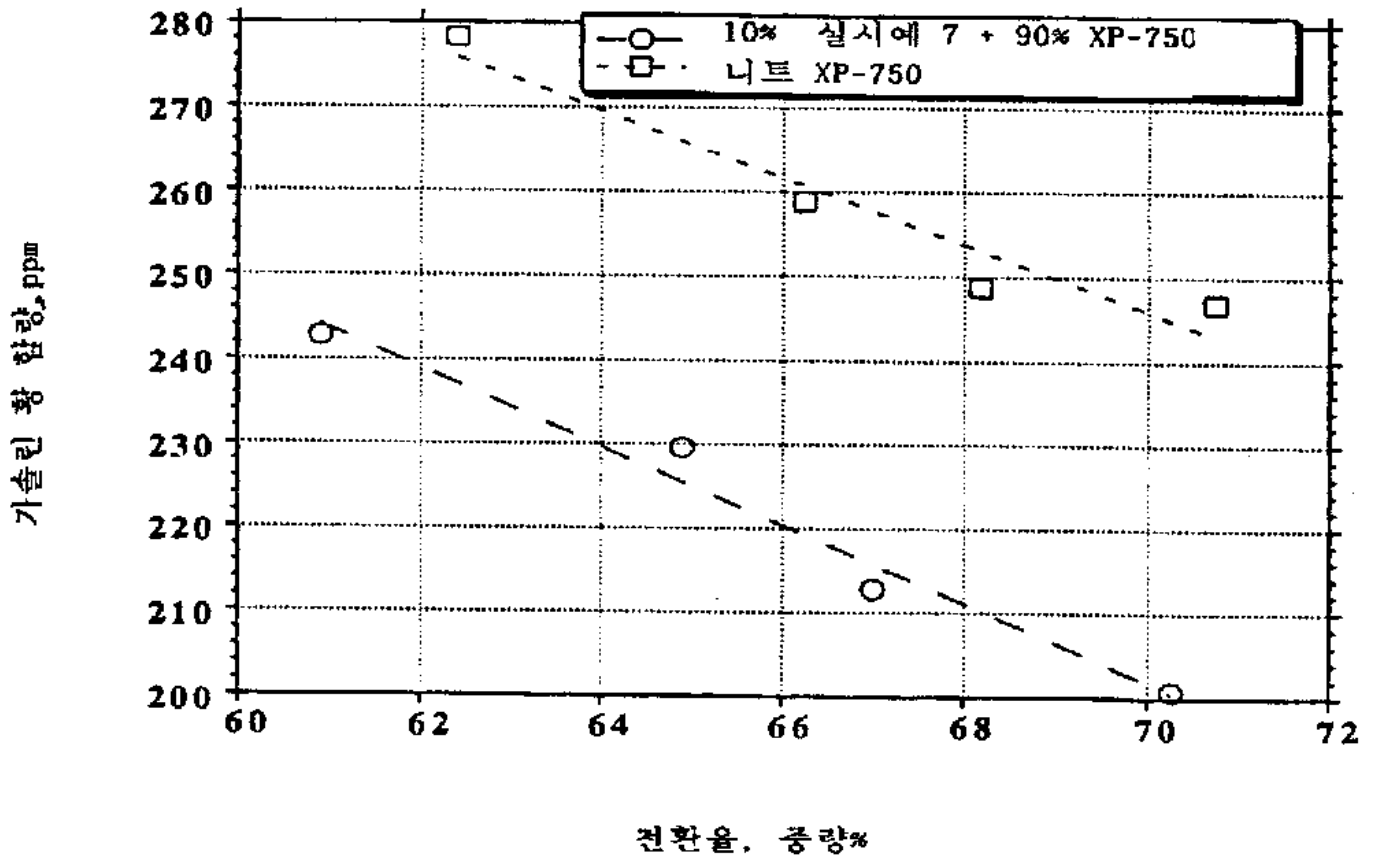
도면 9

전체범위 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량
최종점 = 430°F



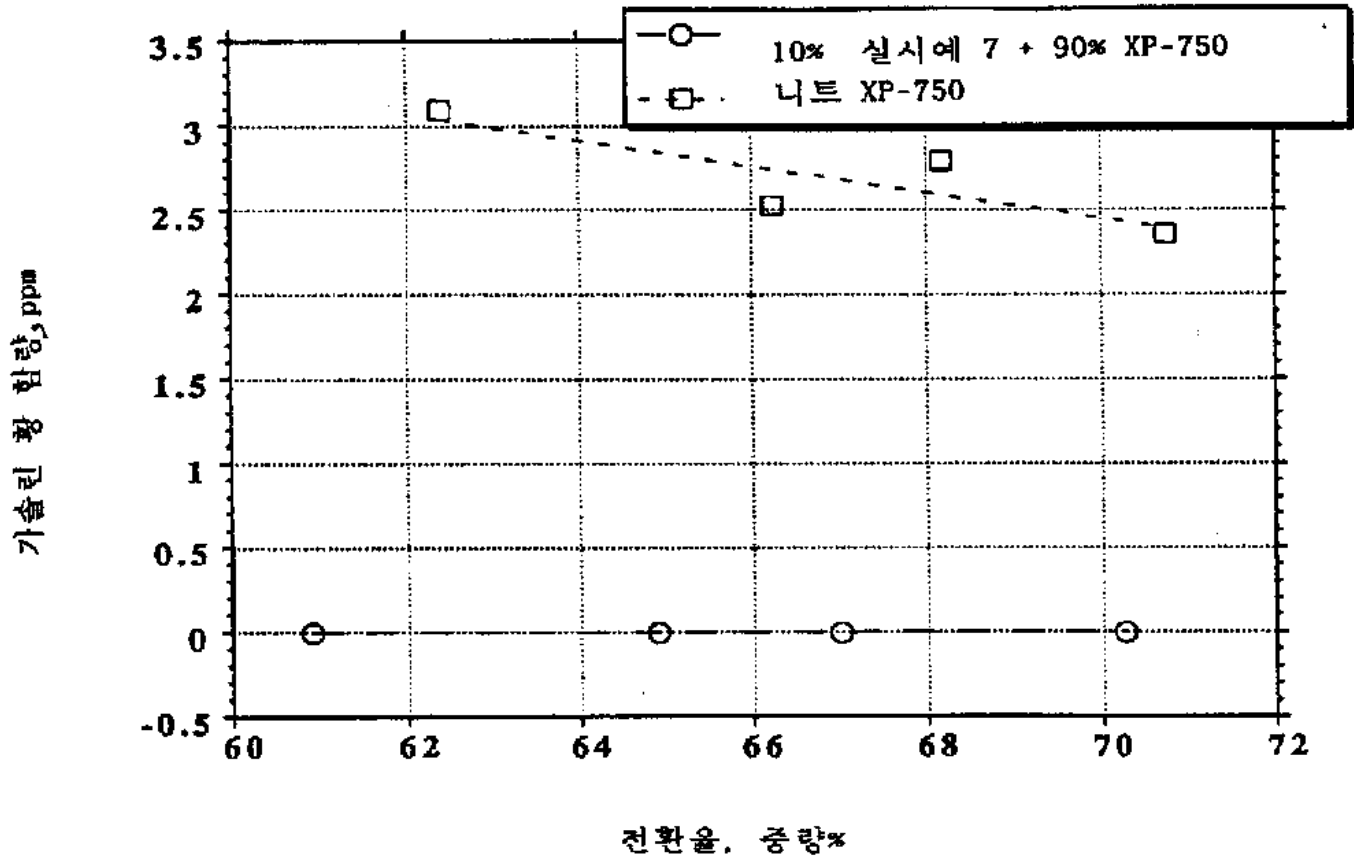
도면 10

T90 = 300°F 컷 가솔린에 있어서
전환율 대 가솔린 황 함량



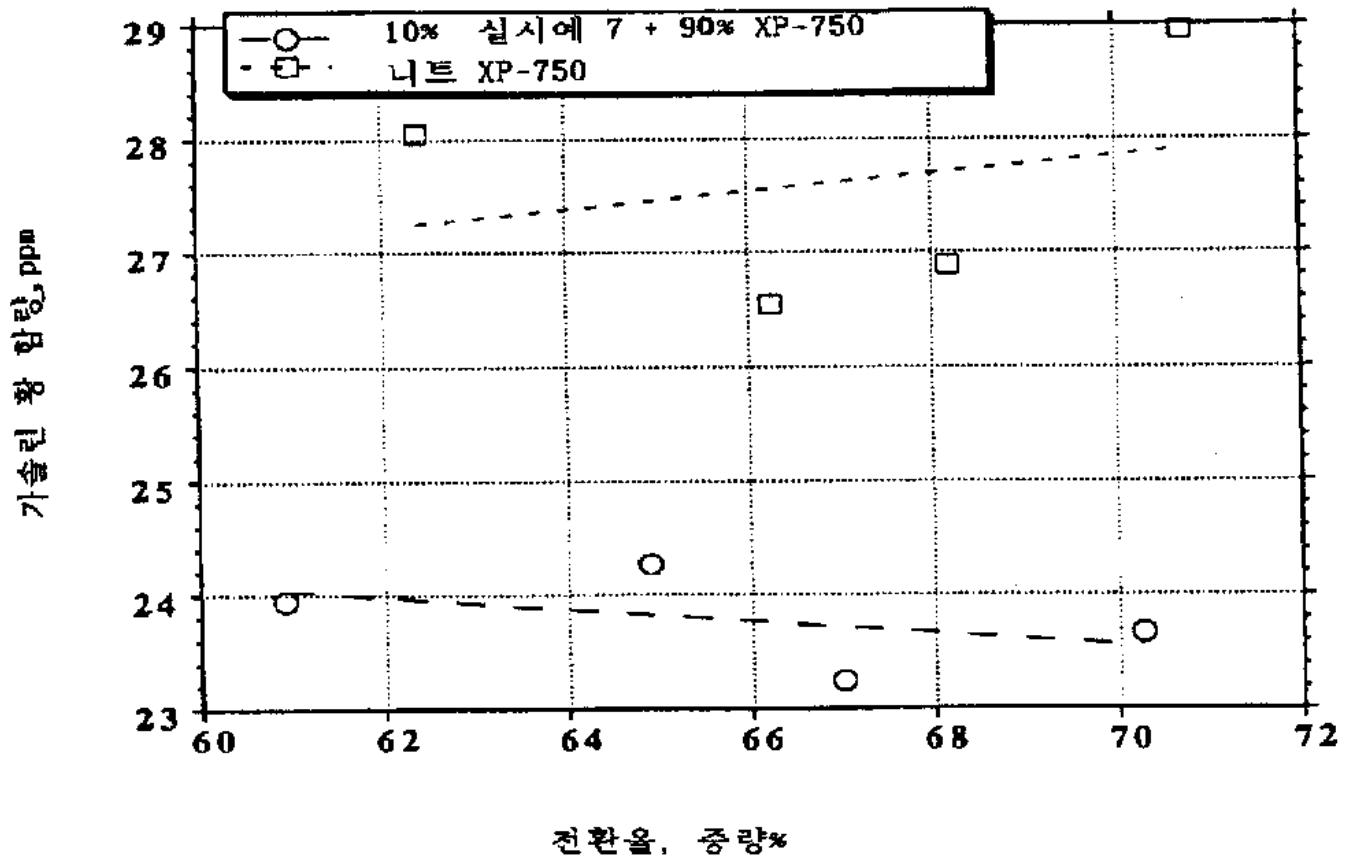
도면 11

C₃ 내지 C₆ 머캅탄으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



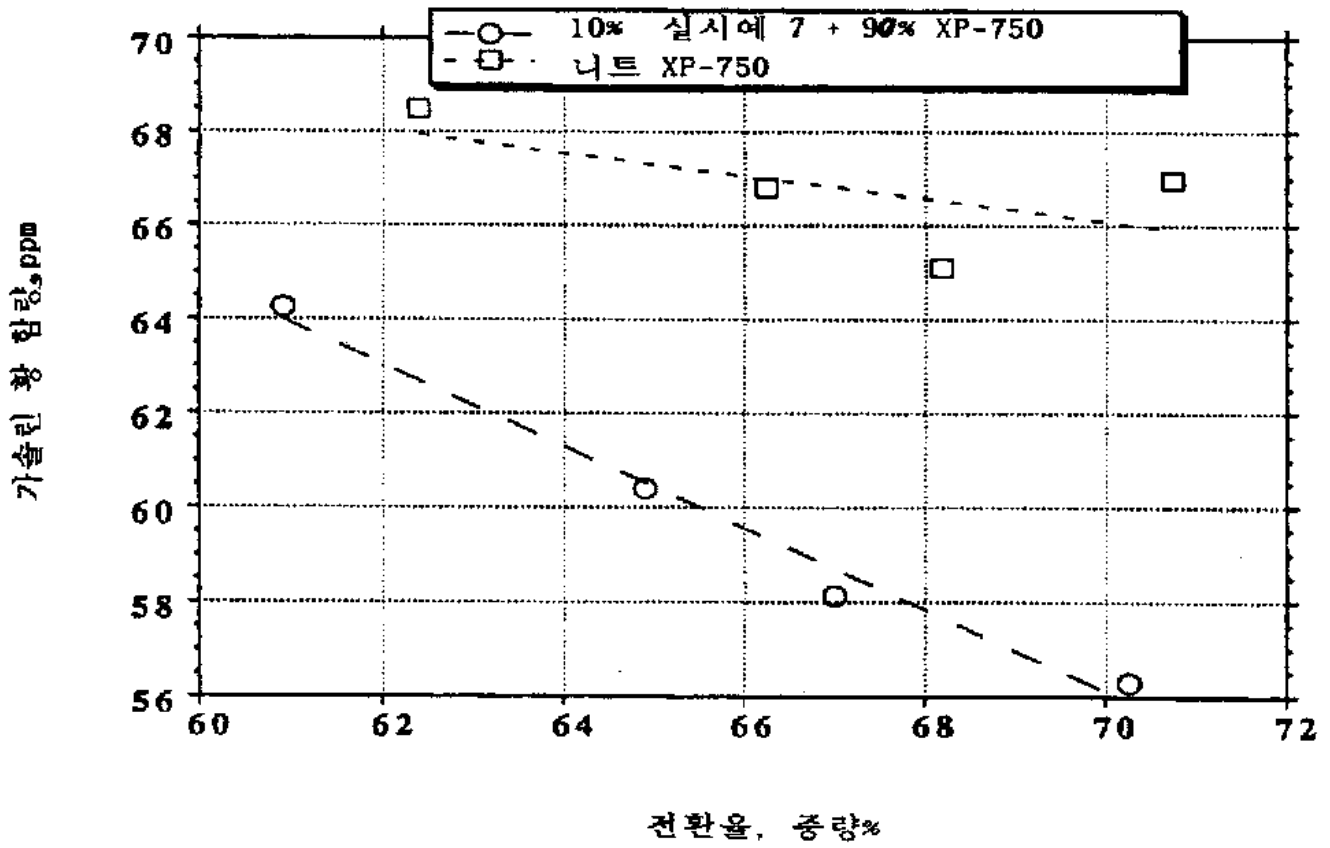
도면 12

티오펜으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



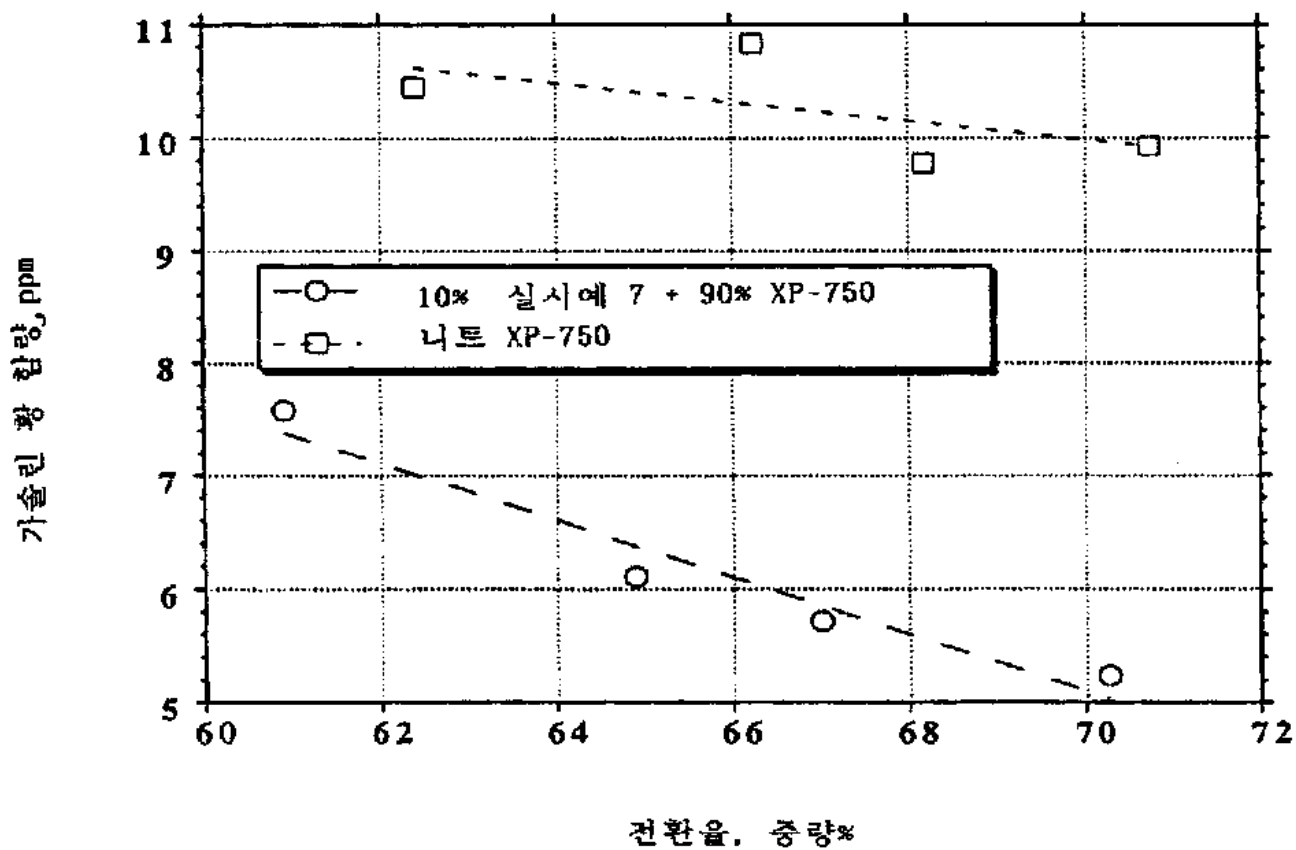
도면 13

메틸티오펜으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



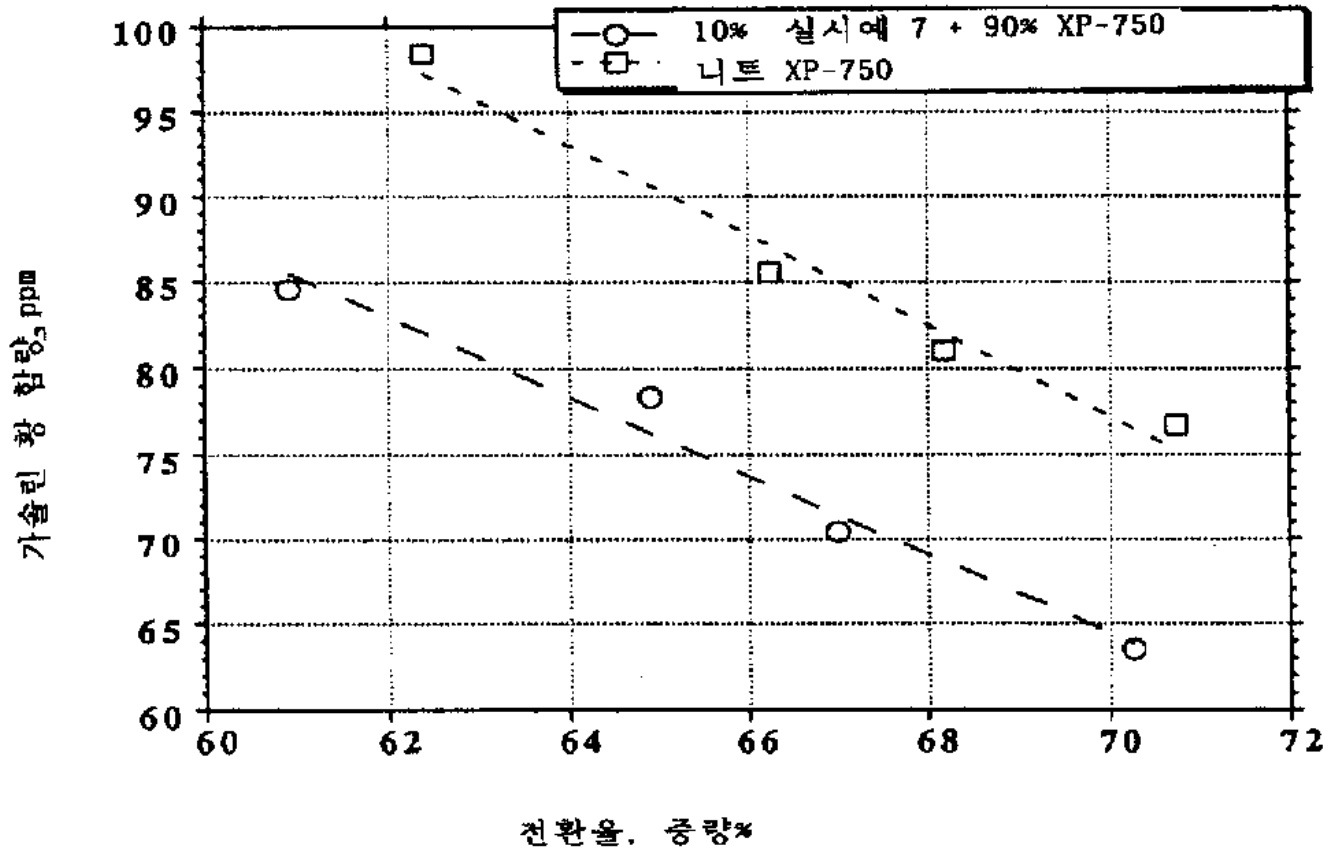
도면 14

테트라히드로티오펜으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



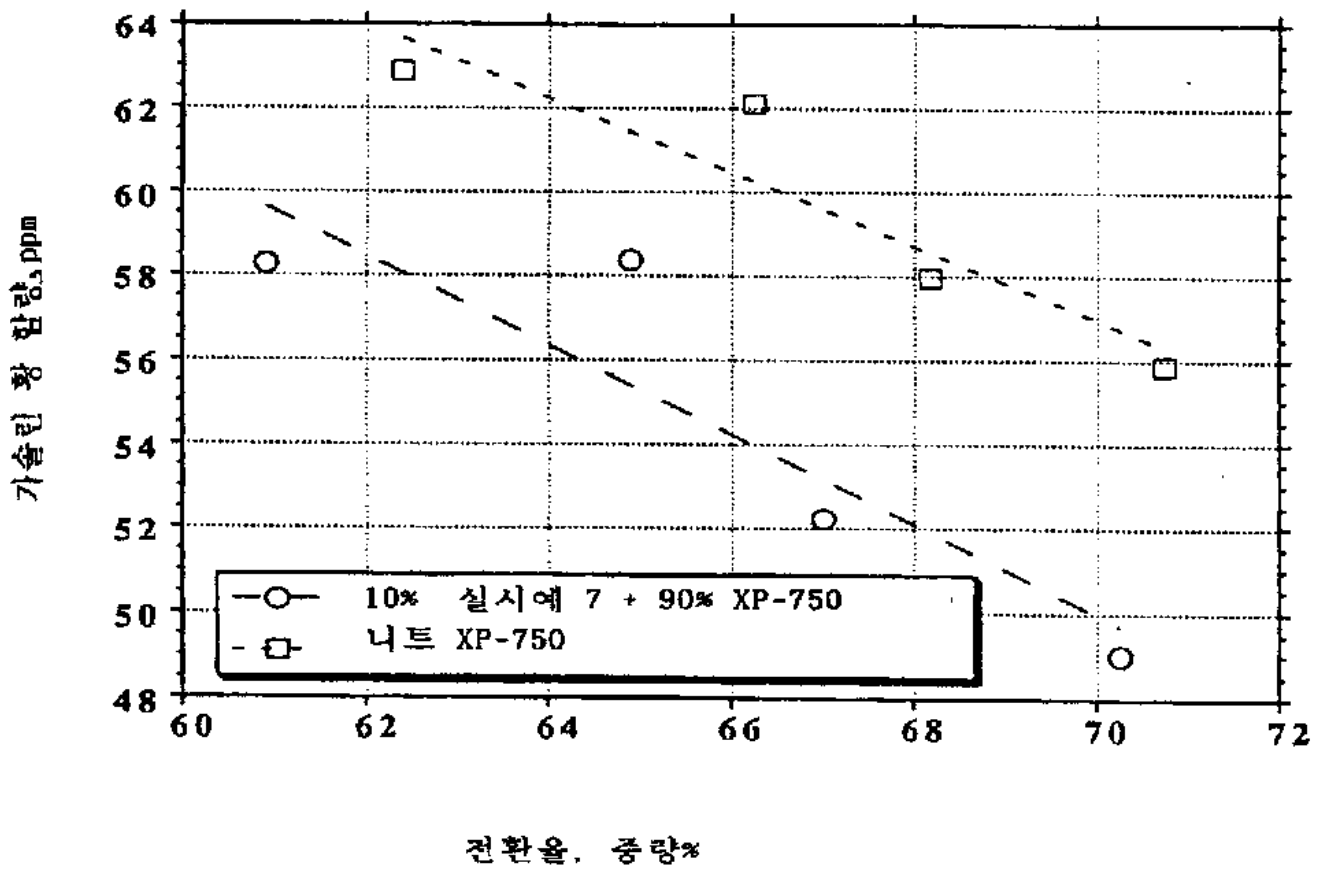
도면 15

C₂ 티오픈으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



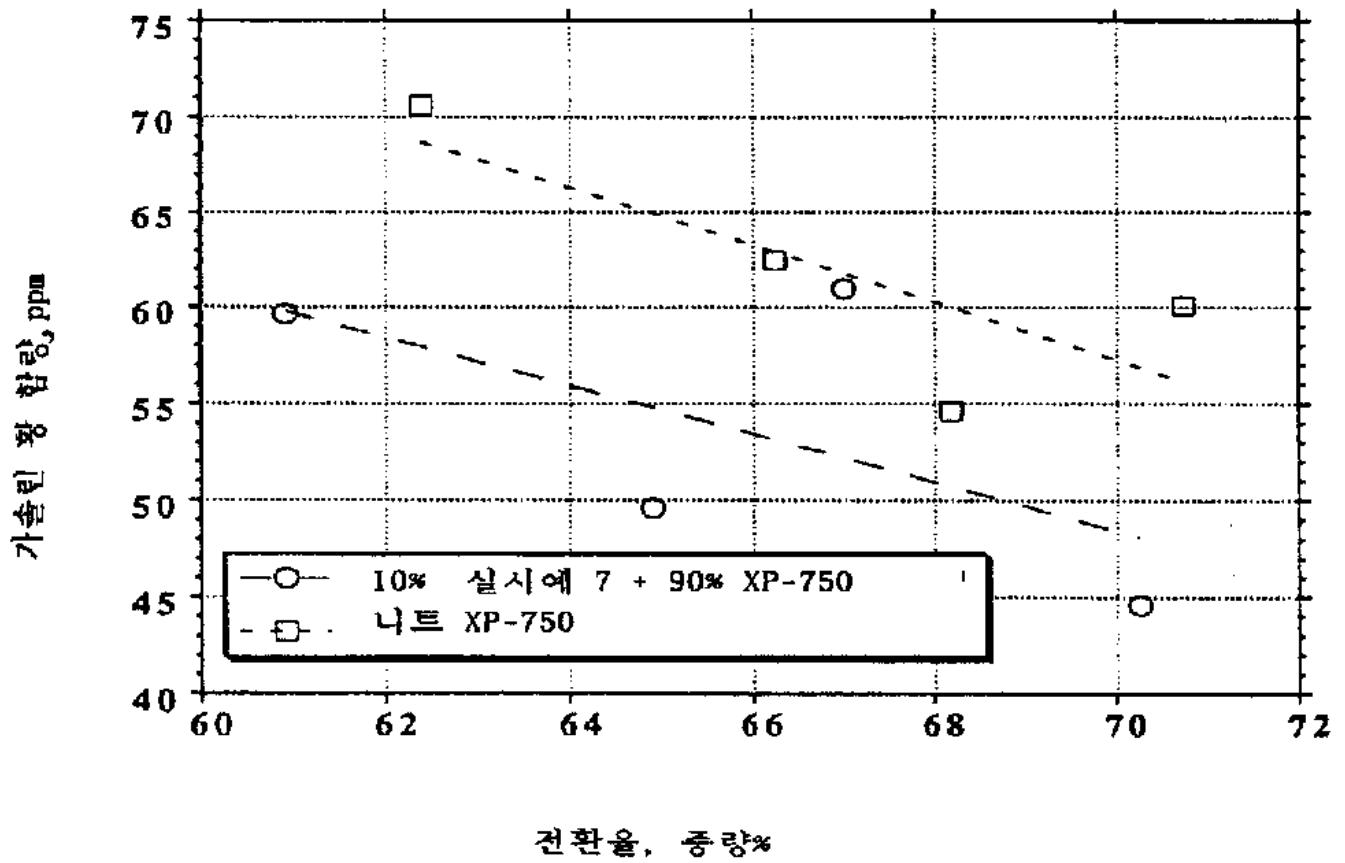
도면 16

C₉ 티오펜으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



도면 17

C₄ 티오펜으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량



도면 18

벤조티오펜으로부터
전환율 대 가솔린 황 함량

