(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2013년09월11일
(11) 등록번호 10-1303588
(24) 등록일자 2013년08월29일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 45/58 (2006.01) *C10G 45/64* (2006.01)
C10G 65/00 (2006.01) *C10G 65/12* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2006-7019808
(22) 출원일자(국제) 2005년03월01일
심사청구일자 2010년02월26일
(85) 번역문제출일자 2006년09월25일
(65) 공개번호 10-2007-0005643
(43) 공개일자 2007년01월10일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2005/050860
(87) 국제공개번호 WO 2005/085394
국제공개일자 2005년09월15일
(30) 우선권주장
04290570.3 2004년03월02일
유럽특허청(EPO)(EP)
(56) 선행기술조사문헌
US04764266 A*
WO2002070627 A2*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
쉘 인터내셔날 리써취 마트샤피지 비.브이.
네델란드왕국 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 바일란드틀란 30
(72) 발명자
아담스 니콜라스 제임스
오스트레일리아 2142 뉴 사우스 웨일스 로즈힐 더럼 스트리트
헤게 하르만누스 율리우스
네덜란드 엔엘-3196 케이케이 로테르담 폰델링엔베크 601
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 7 항 심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 **두 가지 이상의 기유 등급 및 중간 유분을 연속적으로제조하는 방법**

(57) 요 약

하기 단계를 수행함으로써, 광물 미정제 유래 공급원, 특히 탈아스팔트화 오일 또는 감압 유분 공급원 또는 이의 혼합물로부터 두가지 이상의 기유 등급 및 중간 유분을 동시에 제조하는 방법:

(a) 광물 미정제 유래 공급원을 수소첨가분해하여 유출액을 수득하는 단계;

(b) 단계 (a) 에서 수득된 바와 같은 유출액을 하나 이상의 중간 유분, 및 실질적으로 340℃ 초과에서 끓는 전범위 잔사유로 증류시키는 단계,

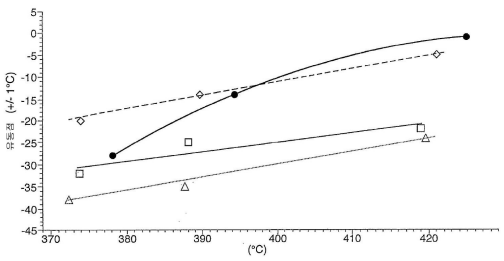
(c) 상기 전범위 잔사유를 MTW 형의 제올라이트 및 VIII 족 금속을 포함하는 탈랍 촉매와 접촉시킴으로써 촉매적으로 탈랍시켜, 탈랍 오일을 수득하는 단계;

(d) 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일로부터 두 가지 이상의 기유 등급을 증류시켜 단리하는 단계; 및

(e) 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일로부터 탈랍 경유를 단리하는 단계;

여기서, 단계 (c) 에서 수득된 바와 같은 탈랍 오일은, 70 중량% 초과가 370 내지 400℃ 에서 끓는 탈랍 중질 경유를 10 내지 40 중량% 함유함.

대 표 도



(72) 발명자

후브 로랑 죠르쥬

네덜란드 엔엘-1031 체엠 암스테르담 바두이스베크 3

폴더 케빈 욘 안토니

프랑스 에프-76650 쁘띠 꾸론느 루뜨 데빠뜨망딸 넘버 3

슈텡에 비허 데르크 에베르트

네덜란드 엔엘-1031 체엠 암스테르담 바두이스베크 3

특허청구의 범위

청구항 1

하기 단계를 수행함으로써, 탈아스팔트화 (de-asphalted) 오일 또는 감압 유분 공급원 또는 이의 혼합물을 포함하는 광물 미정제 유래 공급원으로부터 두가지 이상의 기유 등급 및 중간 유분을 동시에 제조하는 방법:

(a) VIII족/VIB족 금속 조합물이 추가된 다공성 지지체 내에 공극 크기가 큰 산성 제올라이트를 포함하는 촉매로 광물 미정제 유래 공급원을 수소첨가분해하여 유출액을 수득하는 단계;

(b) 단계 (a) 에서 수득된 유출액을 하나 이상의 중간 유분, 및 전범위 잔사유의 80 중량% 초과가 340℃ 초과에서 끓는 전범위 잔사유 (full range residue) 로 증류시키는 단계,

(c) 상기 전범위 잔사유를 200 내지 500℃ 의 범위의 작업 온도, 10 내지 200 bar 의 범위의 수소 분압, 시간당 촉매 리터 당 오일 0.1 내지 10 kg 및 오일 1 리터 당 수소 100 내지 2,000 리터의 범위의 오일에 대한 수소의 비를 포함하는 조건 하에, 5 내지 35 중량% 의 ZSM-12 및 VIII 족 금속을 포함하는 탈랍 촉매와 접촉시킴으로써 촉매적으로 탈랍시켜, 탈랍 오일을 수득하는 단계;

(d) 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일로부터 두 가지 이상의 기유 등급을 증류시켜 단리하는 단계; 및

(e) 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일로부터 탈랍 경유를 단리하는 단계;

여기서, 단계 (c) 에서 수득된 바와 같은 탈랍 오일은, 70 중량% 초과가 370 내지 400℃ 에서 끓는 탈랍 중질 경유를 10 내지 40 중량% 함유함.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 단계 (a) 로의 공급원의 20 중량% 초과가 470℃ 초과에서 끓는 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서, 탈랍 경유를 포함하는 분획을 단계 (b) 로 재순환시켜 수소첨가분해 경유 및 탈랍 경유의 혼합물을 수득하는 방법.

청구항 4

제 1 항에 있어서, 단계 (b) 에서 수득된 바와 같은 전범위 잔사유의 0 내지 15 중량% 가 단계 (a) 로 재순환되는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 단계 (c) 로의 공급원이 추가로 Fischer-Tropsch 유래 부분 이성질체화 파라핀 분획을 포함하는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 단계 (c) 의 유출액이 추가적인 수소마감처리 단계를 거치는 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서, 단계 (c) 에서의 수소 분압이 100 bar 를 초과하는 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 광물 미정제 (crude) 유래 공급원으로부터 두 가지 이상의 기유 등급 (base oil grade) 및 중간 유분 (middle distillate) 을 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] WO-A-0250213 에는, 상이한 기유 등급을 소위 블록트-아웃 (blocked-out) 방식으로 제조하는 방법이 기재되어 있다. 상기 방법에서는, 또한 생성물로서 중간 유분을 생성하는 수소첨가분해 공정 (hydrocracking process) 의 바닥 분획을 다양한 기유 전구체 분획으로 분리한다. 이어서, 백금-ZSM-5 (platinum-ZSM-5) 계 촉매를 사용하여 상기 분획을 차례로 촉매적으로 탈랍 (dewax) 한다.

[0003] WO-A-9718278 에는, 수소첨가분해시설 (hydrocracker) 의 바닥 분획에서 출발하여 4 가지 이하의 기유 등급, 예컨대 60N, 100N 및 150N 을 제조하는 방법이 기재되어 있다. 이 방법에서는, 바닥 분획을 먼저 감압 증류 중에 더 중질인 (heavier) 5 개의 분획으로 분획화하고, 이들 중 더 중질인 4 개의 분획을, 추가로 먼저 촉매적 탈랍을 수행한 후 수소마감처리 단계를 수행하여 상이한 기유 등급으로 가공한다.

[0004] 상기 방법의 결점은 비연속적이라는 것이다. 다시 말해, 기유 등급은 동시에 만들어지는 것이 아니라 순차적으로 만들어진다. 이는, 수소분해시설 바닥 물질이 분획화되어 촉매적으로 탈랍되는 순서를 기다릴 때 수득되는 중간 생성물용 탱크설비를 필요로 한다. 추가 결점은 장비의 열화를 일으키는 장비의 가열 및 냉각을 야기하는 모드 전환이다. 모드 전환은 또한 새로운 등급이 가공될 때마다 중간체 오프-스펙 (intermediate off-spec) 생성물을 야기한다. 이러한 유해한 오물 (slop) 은 재가공되거나 폐기될 필요가 있다.

[0005] EP-A-649896 에는, 중질 석유 공급원료에 대한 수소처리 단계 및 수소첨가분해 단계를 포함하는 공정에 의해 기유를 포함하는 잔사유를 제조하는 방법이 개시되어 있다. 수소첨가분해 단계에서는, 중간 유분 및 바닥 분획 (잔사유) 이 수득되는 생성물이 수득된다. 이어서 이러한 바닥 분획을 단일 등급 기유 등급으로 용제 탈랍 (solvent dewax) 한다.

[0006] WO02/070627 에는, Fischer-Tropsch 유래 공급원 (즉, 광물 미정제 유래 공급원이 아님) 으로부터 두 가지 이상의 기유 등급 및 경유를 제조하는 방법이 개시되어 있다.

[0007] EP-A-0 994 173 은 자동 변속기 유체 조성물의 제조 방법에 관한 것이다.

[0008] US-A-6 576 120 은 납질 (waxy) 분자를 함유하는 탄화수소 공급원의 촉매적 탈랍 방법에 관한 것이다.

[0009] WO-A-9723584 에는, 연료 수소첨가분해시설의 바닥 분획이 촉매적 탈랍 단계를 거치는 방법이 개시되어 있다. 탈랍된 오일은 부분적으로 수소첨가분해 단계로 재순환되고, 부분적으로는 윤활 기유로서 수득된다.

[0010] WO-A-9723584 에 기재된 바와 같은 상기 방법의 결점은, 하나의 기유 등급이 탈랍 오일로부터 단리될 경우 광범위한 유동점 (pour point) 분포가 발생한다는 것이다. 다시 말해, 생성된 저점도 기유는 너무 낮은 유동점을 가질 것이다. 이러한 유동점 분배 (give away) 또는 목적한 값과의 차이는 상기 저점도 기유 등급의 수율 손실에 대한 징표이다.

[0011] 본 발명의 한가지 목적은, 두 가지 이상의 기유 등급을 동시에 제조할 수 있으며 그의 각각의 유동점이 목적한 값에 더 근접한 방법을 제공하는 것이다.

[0012] 본 발명의 또다른 목적은 광물 미정제 유래 공급원으로부터 두 가지 이상의 기유 등급을 동시에 제조하는 대체 방법을 제공하는 것이다.

발명의 상세한 설명

[0013] 발명의 개요

[0014] 하나 이상의 상기 또는 다른 목적은 본 발명에 따라 하기 방법을 제공함으로써 달성된다.

[0015] 하기 단계들을 수행함으로써, 광물 미정제 유래 공급원, 특히 탈아스팔트 오일 (de-asphalted oil) 또는 감압 유분 (vacuum distillate) 공급원 또는 이의 혼합물로부터 두 가지 이상의 기유 등급 및 중간 유분을 동시에 제조하는 방법:

[0016] (a) 광물 미정제 유래 공급원을 수소분해하여 유출액 (effluent) 을 수득하는 단계;

[0017] (b) 단계 (a) 에서 수득된 유출액을 하나 이상의 중간 유분, 및 실질적으로 340℃ 초과에서 끓는 전범위 잔사유 (full range residue) 로 증류시키는 단계,

[0018] (c) 상기 잔사유를 MTW 형의 제올라이트 및 VIII 족 금속을 포함하는 탈랍 촉매와 접촉시켜 촉매적으로 탈랍시킴으로써, 탈랍 오일을 수득하는 단계;

[0019] (d) 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일로부터 두 가지 이상의 기유 등급을 증류시켜 단리하는 단계; 및

[0020] (e) 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일로부터 탈랍 경유를 단리하는 단계;

[0021] 여기서, 단계 (c) 에서 수득된 탈랍 오일은, 70 중량% 초과가 370 내지 400℃ 에서 끓는 탈랍 중질 경유를 10 내지 40 중량% 함유함.

[0022] 본 출원인은, MTW 제올라이트 형을 함유하는 촉매적 탈랍 촉매를 사용할 경우, 단계 (d) 에서 수득된 모든 기유 등급에 대해 더욱 균등하게 분포된 유동점이 얻어진다는 것을 발견하였다. 생성된 등급의 이러한 더욱 균등한 유동점 특성으로 인해 최소한의 특성 분배가 야기되고, 이는 상기 작업 방식을 흥미롭게 만든다. 반대로, WO-A-9723584 에 기재된 바와 같은 전범위 잔사유에 대해 ZSM-5 계 탈랍 촉매가 사용되면, 훨씬 더 큰 유동점 분포가 관찰될 것이다. 이러한 촉매가 사용될 경우, 저점도 등급은 보다 고점도의 기유 등급을 유지하는 중에 목적한 유동점을 수득하기 위해 요구되는 것보다 훨씬 더 낮은 유동점을 가질 것이다. 요구되는 유동점보다 낮은 것은 상기 보다 저점도 등급의 기유의 보다 낮은 수율에 대한 징표이기 때문에 불리하다.

[0023] 블록트-아웃 모드에 비한 전범위 잔사유 가공의 또다른 이점은, 보다 중질인 기유 등급에서 상기 등급 바로 아래에서 끓는 화합물로 전환되는 임의의 화합물이 상기 보다 중질인 등급 바로 아래에서 끓는 기유 수율에 기여한다는 것이다. 블록트-아웃 방식의 작업의 경우, 목적한 등급 바로 아래에서 끓는 이러한 화합물은 덜 점성인 기유과 쉽게 조합될 수 없다.

[0024] 또다른 이점은, 본 출원인들이 놀랍게도 MTW 형 제올라이트 및 VIII 족 금속을 함유하는 탈랍 촉매가 원하는 특성을 갖는 두 가지 이상의 기유 등급을 제공할 뿐만 아니라, 놀랍도록 낮은 유동점을 갖는 놀랍도록 많은 양의 중질 가스 오일을 제공함을 발견했다는 것이다.

[0025] 발명의 상세한 설명

[0026] 단계 (a) 로의 공급원은 수소첨가분해시설로의 임의의 전형적인 광물 미정제 유래 공급원일 수 있다. 이러한 공급원료는, 진공 조건에서 미정제 광유 공급원료의 상압 잔사유 (atmospheric residue) 를 증류시킬 경우 수득되는 감압 경유 또는 보다 중질의 유분 분획일 수 있다. 상기 감압 증류에서 수득된 잔사유를 탈아스팔트화할 때 수득된 탈아스팔트화 오일이 또한 공급원으로 사용될 수 있다. 유동 촉매접촉 분해 공정 (FCC) 에서 수득된 경질 및 중질 순환 오일 (light and heavy cycle oils), 예를 들어 전통적인 기유 가공에서의 용제 추출 공정에서 수득된 바와 같은 방향족 풍부 추출물 및 열 인화 유분 (thermally flashed distillate) 이 또한 공급원으로서 사용될 수 있다. 상술한 공급원 및 임의로 기타 탄화수소원의 혼합물도 공급 원료로서 적합하다. 광물원 공급 원료와 블렌딩될 수 있는 임의의 대체 탄화수소원은 Fischer-Tropsch 공정에서 수득된 바와 같은, 임의로 부분적으로 이성질체화된 석랍 (paraffin wax) 이다. 상기 석랍의 양은 바람직하게는 단계 (a) 로의 공급원 중 30 중량% 이하이다. 바람직하게는, 상기 공급원은 100% 광물 미정제 유래이다.

[0027] 보다 점성인 기유 등급의 목적한 양을 제조할 수 있기 위해서는, 비교적 중질인, 단계 (a) 로의 공급원이 바람직하다. 바람직하게는, 상기 공급원 중에 존재하는 화합물의 10 중량% 초과, 바람직하게는 20 중량% 초과, 가장 바람직하게는 30 중량% 초과가 470℃ 초과에서 끓는 공급원이 사용된다. 적절하게는, 상기 공급원 중에 존재하는 화합물의 60 중량% 미만이 470℃ 초과에서 끓는다.

[0028] 단계 (a) 는 15 내지 90 중량% 의 전환 수준에서 수행될 수 있다. 전환은 370℃ 미만에서 끓는 생성물로 전

환되는 370℃ 초과에서 끓는 공급원 중의 분획의 중량% 로 표현된다. 370℃ 미만에서 끓는 주생성물은 나프타, 등유 및 경유이다. 단계 (a) 의 수행에 적합한 가능한 수소첨가분해시설 공정의 예는 EP-A-699225, EP-A-649896, WO-A-9718278, EP-A-705321, EP-A-994173 및 US-A-4851109 에 기재되어 있다.

[0029] 단일 단계 수소첨가분해 공정의 작업 조건은 바람직하게는 350 내지 450℃ 의 범위의 온도, 9 내지 200 MPa, 더욱 바람직하게는 11 MPa 초과의 범위의 수소압, 시간 당 촉매 1 리터 당 오일 0.1 내지 10 kg (kg/l/hr), 바람직하게는 0.2 내지 5 kg/l/hr, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 kg/l/hr 의 범위의 중량 시간 공간 속도 (a weight hourly space velocities; WHSV) 및 오일 1 리터 당 수소 100 내지 2,000 리터의 범위의 오일에 대한 수소의 비이다.

[0030] 바람직하게는 수소첨가분해시설은 예비 수소처리 단계에 이은 수소첨가분해 단계로 이루어진 2 단계로 조작된다. 수소처리 단계에서는, 질소 및 황을 제거하고 방향족 화합물을 포화시켜 나프텐으로 만들고, 개환 반응에 의해 나프텐의 일부를 파라핀으로 전환시킨다. 보다 점성인 등급의 기유의 수율을 향상시키기 위해, 수소첨가분해시설은 더욱 바람직하게는 하기 단계에 의해 조작된다: 먼저 (i) 탄화수소 공급원을 상기 정의한 바와 같은, 30 중량% 미만, 바람직하게는 5 내지 25 중량% 의 공급원 전환률로 수소처리하는 단계, 및 (ii) 수소첨가분해 촉매의 존재 하에서 단계 (i) 의 생성물을, 단계 (i) 및 (ii) 의 총 전환이 15 내지 90 중량%, 바람직하게는 40 내지 85 중량% 가 되도록 하는 전환 수준으로 수소첨가분해하는 단계.

[0031] 수소처리 단계의 작업 조건은 바람직하게는 350 내지 450℃ 의 범위 내의 온도, 9 내지 200 MPa, 더욱 바람직하게는 11 MPa 초과의 범위의 수소압, 시간 당 촉매 1 리터 당 오일 0.1 내지 10 kg (kg/l/hr), 바람직하게는 0.2 내지 5 kg/l/hr, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 kg/l/hr 의 범위의 중량 시간 공간 속도 (WHSV) 및 오일 1 리터 당 수소 100 내지 2,000 리터의 범위의 오일에 대한 수소의 비이다.

[0032] 수소처리 단계와 함께 수행되는 수소첨가분해 단계의 조작 조건은 바람직하게는 300 내지 450℃ 의 범위 내의 온도, 9 내지 200 MPa, 더욱 바람직하게는 11 MPa 초과의 수소압, 시간 당 촉매 1 리터 당 오일 0.1 내지 10 kg (kg/l/hr), 바람직하게는 0.2 내지 5 kg/l/hr, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 kg/l/hr 의 오일의 범위 내의 중량 시간 공간 속도 (WHSV), 및 오일 1 리터 당 수소 100 내지 2,000 리터의 범위의 오일에 대한 수소의 비이다.

[0033] 상술한 바와 같은 공정에 의해 제조되는 전범위 잔사유는 매우 낮은 함량, 전형적으로는 250 ppm 미만 또는 심지어는 150 ppmw 미만의 황, 및 매우 낮은 함량, 전형적으로는 30 ppmw 미만의 질소를 가진다.

[0034] 상술한 바와 같이 조합된 수소처리 및 수소첨가분해 단계를 수행함으로써, 중기계유 등급 (medium machine oil grade) 이라고도 칭하며 점도 지수에 대해 허용가능한 특성을 갖는 보다 점성인 등급의 기유를 다량 생성하는 전범위 잔사유가 수득된다는 것이 밝혀졌다. 또한, 충분한 양의 나프타, 등유 및 경유가 상기 공정에 의해 수득된다. 따라서, 나프타에서 경유에 이르는 생성물 및 전범위 잔사유가 동시에 수득되는 수소첨가분해시설 공정이 얻어지고, 여기서 전범위 잔사유는 중기계유 기유 등급을 생성하는 잠재력을 가진다. 생성된 기유 등급의 점도 지수는 적절하게는 95 내지 120 이고, 이는 API Group II 요건에 따른 점도 지수를 갖는 기유의 수득이 허용된다. 수소첨가분해시설이 상술한 바와 같이 조작될 경우, 전범위 잔사유의 370℃+ 분획 중의, 100℃ 에서 9 cSt 초과의 동적 점도를 갖는 중기계유 분획의 중량% 는 15 중량% 초과, 더욱 특별하게는 25 중량% 초과일 수 있다.

[0035] 본 발명의 맥락에서, 스핀들유 (spindle oil), 경기계유 (light machine oil) 및 중기계유와 같은 용어는, 100℃ 에서 증가하는 동적 점도를 갖는 기유 등급을 말하며, 상기 스핀들유는 부가적으로 최대 휘발성 요건 (maximum volatility specification) 을 가진다. 본 공정의 이점은 이러한 상이한 점도 요건 및 휘발성 규격을 갖는 임의의 그룹의 기유에 대해 달성된다. 바람직하게는 스핀들유는 100℃ 에서 5.5 cSt 미만, 바람직하게는 3.5 cSt 초과의 동적 점도를 갖는 경질 기유 생성물이다. 스핀들유는 CEC L-40-T87 방법에 의해 측정된 바와 같은, 바람직하게는 20% 미만, 더욱 바람직하게는 18% 미만의 Noack 휘발성, 또는 ASTM D93 에 따라 측정된 바와 같은, 180℃ 초과의 인화점을 가질 수 있다. 바람직하게는, 경기계유는 100℃ 에서 9 cSt 미만, 바람직하게는 6.5 cSt 초과, 더욱 바람직하게는 8 내지 9 cSt 의 동적 점도를 가진다. 바람직하게는, 중기계유는 100℃ 에서 14 cSt 미만, 바람직하게는 10 cSt 초과, 더욱 바람직하게는 11 내지 13 cSt 의 동적 점도를 가진다. 이러한 기유 등급은 바람직하게는 95 내지 120 의 점도 지수를 가진다.

[0036] 수소처리 단계 (i) 에서 전범위 잔사유 및 생성된 기유 등급의 점도 지수는 상기 수소처리 단계에서의 전환으로 증가하는 것으로 밝혀졌다. 수소처리 단계를 30 중량% 초과의 높은 전환 수준에서 작업함으로써, 120 을 꽤 초과하는, 생성된 기유에 대한 점도 지수값이 수득될 수 있다. 그러나, 이러한 단계 (i) 에서의 높은 전환

의 이점은 중기계유 분획의 수율이 바람직하지 않게 낮을 것이라는 점이다. 상술한 전환 수준에서 단계 (i) 을 수행함으로써, API Group II 중기계유 등급 기유를 목적한 양으로 수득할 수 있다. 단계 (i) 에서의 최소 전환은 95 내지 120 의, 생성된 기유 등급의 목적한 점도 지수에 의해 결정될 것이며, 단계 (i) 에서의 최대 전환은 중기계유 등급의 최소 허용가능한 수준에 의해 결정된다.

[0037] 예비 수소처리 단계는 전형적으로, 예를 들어 상기 언급된 수소첨가분해 관련 문헌에 기재된 바와 같은 조건 및 촉매를 사용하여 수행된다. 적합한 수소처리 촉매는 일반적으로, 다공성 지지체, 예를 들어 실리카-알루미나 또는 알루미나 상에, 금속 수소화 성분, 적절하게는 IVB 족 또는 VIII 족 금속, 예를 들어 코발트-몰리브덴, 니켈-몰리브덴을 포함한다. 수소처리 촉매는 적절하게는 제올라이트 물질을 함유하지 않거나, 또는 1 중량% 미만의 매우 낮은 함량의 제올라이트 물질을 함유한다. 적절한 수소처리 촉매의 예는, Chevron Research and Technology Co. 사의 시판용 ICR 106, ICR 120; Criterion Catalyst Co. 사의 244, 411, DN3100, DN3110, DN3120, DN3300, DN120, DN190 및 DN200; Haldor Topsoe A/S 사의 TK-555 및 TK-565; UOP 사의 HC-k, HC-P, HC-R 및 HC-T; AKZO Nobel/Nippon Ketjen 사의 KF-742, KF-752, KF-846, KF-848 STARS 및 KF-849; Procatalyse SA 사의 HR-438/448 이다.

[0038] 수소첨가분해 단계는 바람직하게는 금속 수소화/탈수소화 기능이 추가된 다공성 지지체 내에 공극 크기가 큰 산성 제올라이트를 포함하는 촉매이다. 수소화/탈수소화 기능을 갖는 금속은 바람직하게는 VIII족/VIB족 금속 조합물, 예를 들어 니켈-몰리브덴 및 니켈-텅스텐이다. 상기 지지체는 바람직하게는 다공성 지지체, 예를 들어 실리카-알루미나 및 알루미나이다. 상술한 바와 같은 바람직한 전환 수준에서 수소첨가분해시설을 가동할 때 전범위 잔사유 내의 중기계유 분획을 고수율로 수득하기 위해서는, 촉매 내에 최소량의 제올라이트가 존재하는 것이 유리한 것으로 밝혀졌다. 바람직하게는 1 중량% 초과의 제올라이트가 촉매 내에 존재한다.

적절한 제올라이트의 예는 제올라이트 X, Y, ZSM-3, ZSM-18, ZSM-20 및 제올라이트 베타이고, 그 중에서, 제올라이트 Y 가 가장 바람직하다. 적절한 수소첨가분해 촉매의 예는 Chevron Research and Technology Co 사의 시판용 ICR 220 및 ICR 142; Zeolyst International 사의 Z-763, Z-863, Z-753, Z-703, Z-803, Z-733, Z-723, Z-673, Z-603 및 Z-623; Haldor Topsoe A/S 사의 TK-931; UOP 사의 DHC-32, DHC-41, HC-24, HC-26, HC-34 및 HC-43; AKZO Nobel/Nippon Ketjen 사의 KC2600/1, KC2602, KC2610, KC2702 및 KC2710; 및 Procatalyse SA 사의 HYC 642 및 HYC 652 이다.

[0039] 수소첨가분해시설의 유출액은 상기에 연료 분획 및 전범위 잔사유라 칭한 것들 중 하나 이상으로 분리된다. 전범위 잔사유는 상압 조건에서 단계 (a) 의 유출액의 증류의 바닥 생성물로서 정의된다. 바람직하게는 전범위 잔사유는 주로 340℃ 초과에서 끓는다. 주로 340℃ 초과에서 끓는다는 것은 구체적으로 80 중량% 초과가 340℃ 초과에서 끓는다는 것을 의미한다. 전범위 잔사유의 상당량의 분획은 경유 범위에서 끓을 수 있기 때문에, 탈랍 후 우수한 냉간 흐름 특성을 갖는 상당량의 경유가 회수된다. MTW 계 촉매가 단계 (c) 에서 사용될 경우, 다른 탈랍 촉매를 사용한 경우에 비해 경유에 대해 비교적 높은 선택성이 얻어진다는 것 또한 밝혀졌다. 이는 본 발명의 중요한 이점 중 하나이다. 본 발명에 따르면, 10 내지 40 중량% 의 탈랍 오일이 350 내지 400℃ 인 중질 경유 범위에서 끓는다. 탈랍 오일은 또한 보다 저비등 경유 성분을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[0040] 잔사유의 최종 비등점은 부분적으로 단계 (a) 로의 공급원의 최종 비등점에 의해 결정될 수 있으며, 700℃ 훨씬 초과에서부터 표준 시험법으로 측정될 수 없는 값까지 이를 수 있다.

[0041] 따라서, 단계 (b) 에서 수득되어 단계 (c) 로의 공급원으로서 사용되는 전범위 잔사유는, 420℃ 초과에서 끓는 화합물이 잔사유로부터 분리된 증류 단계를 거치지 않을 것이다. 상기 공정의 이러한 부분에서, 상기 증류 장치에 대한 필요성이 없어지기 때문에 유리하다.

[0042] 임의로, 단계 (a) 에서 수득된 바와 같은 전범위 잔사유의 일부는, 예를 들어 본원에 참조 병합되는 EP-A-0994173 에 기재된 바와 같이 단계 (a) 로 재순환될 수 있다. 임의로, 예를 들어 상기 잔사유는 본원에 참조 병합되는 EP-B-0699225 에 기재된 바와 같은 단계 (a) 의 수소첨가분해 단계로만 재순환될 수 있다. 바람직하게는 잔사유의 15 중량% 미만이 단계 (a) 로 재순환되고, 더욱 바람직하게는 잔사유가 단계 (a) 로 재순환되지 않는다. 이러한 재순환을 수행하지 않고도 양질의 기유가 제조될 수 있는 것으로 밝혀졌다. 단계 (c) 로의 공급원은 Fischer-Tropsch 공정 또는 가스 액화 (Gas-to-Liquids) 공정에서 수득된 바와 같은, 단계 (b) 에서 수득된 전범위 잔사유, 및 임의로는 납질 라피네이트 (waxy raffinate) 라고도 칭하는 부분 이성질체화 파라핀 왁스를 포함한다. 이러한 납질 라피네이트는 본원에 참조 병합되는 WO-02070630 에 기재된 바와 같은 공정에 따라 제조될 수 있다. 이러한 납질 라피네이트 스트림의 첨가는, 단계 (a) 로의 광물원 공

급원이 너무 불량하여 목적한 기유 등급의 점도 지수를 수득할 수 없는 상황에서 기유의 점도 지수를 증가시키는 데 유리하다. 납질 파라핀의 첨가는 또한 잔사유의 잠재 점도 지수가 더 낮아서 단계 (a) 에서 덜 가혹한 수소가공 조건, 즉, 더 낮은 전환을 허용하기 때문에 유리하다. 이는 차례로 단계 (a) 로의 광물원 공급원에 대한 보다 높은 기유 수율을 야기할 것이다. 유리하게는, 단계 (c) 로의 공급원의 60 중량% 까지 이러한 납질 라피네이트로 이루어질 수 있다.

[0043] 임의로, 임의의 잔류 황 및 특히 질소 화합물을 제거하기 위해, 탈랍 반응기 내의 탈랍 촉매층의 바로 상류에 귀금속 보호층 (guard bed) 을 위치시킬 수 있다. 이러한 공정의 예는, 본원에 참조 병합되는 WO-A-9802503 에 기재되어 있다.

[0044] 단계 (c) 에서 사용되는 촉매 조성물은 VIII 족 금속 및 MTW 형의 제올라이트를 포함한다. 바람직하게는 상기 촉매는 또한 바인더를 포함한다.

[0045] MTW 형 제올라이트의 예는 US-A-3,832,449 에 기재된 바와 같은 ZSM-12, GB-A-2079735 에 기재된 바와 같은 CZH-5, 문헌 [Y. X. Zhi, A. Tuel, Y. Bentaarit and C. Naccache, Zeolites 12, 138 (1992)] 에 기재된 바와 같은 Gallosilicate MTW, EP-A-59059 에 기재된 바와 같은 Nu-13 (5), EP-A-162719 에 기재된 바와 같은 Theta-3, US-A-4557919 에 기재된 바와 같은 TPZ-12 및 문헌 [K. M. Reddy, I. Moudrakovski and A. Sayari, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1994, 1491 (1994)] 에 기재된 바와 같은 VS-12 이다. 제올라이트의 평균 결정 크기는, XRD 회절 패턴에서 약 20.9 2-Θ에서의 고강도 피크를 사용하여, 주지된 X-선 회절 (XRD) 선폭 증가 기술에 의해 측정했을 때, 바람직하게는 0.5 ㎛ 미만, 더욱 바람직하게는 0.1 ㎛ 미만이다.

[0046] 촉매 내의 바인더는 이러한 적용을 위해 통상 사용되는 임의의 바인더일 수 있다. 가능한 바인더에는 알루미나 또는 알루미나 함유 바인더가 포함된다. 본 출원인은, 본질적으로 알루미나가 없는 저산도 내화성 산화물 바인더 물질이 더욱 개선된 촉매를 제공한다는 것을 밝혀냈다. 이러한 예로는, 저산도 내화성 산화물, 예컨대 실리카, 지르코니아, 이산화티탄, 이산화게르마늄, 보리아 (boria) 및 이들 중 두 가지 이상의 혼합물이 있다. 가장 바람직한 바인더는 실리카이다. 분자체 (molecular sieve) 및 바인더의 중량비는 5:95 내지 95:5 정도일 수 있다. 5 내지 35 중량% 에서 적절한, 보다 낮은 제올라이트 함량은 훨씬 더 높은 선택성을 달성하는데 유리하다.

[0047] 탈알루미늄화 (dealumination) 전의 알루미나에 대한 실리카의 몰비는 바람직하게는 50 초과, 더욱 바람직하게는 70 내지 250, 가장 바람직하게는 70 내지 150 이다. 바람직하게는 상기 제올라이트는 탈알루미나 처리를 거쳤다. 제올라이트의 탈알루미늄화는 제올라이트에 존재하는 알루미나 잔사유의 수를 감소시켜 알루미나의 몰% 를 감소시킨다. 이와 관련하여 사용되는 바와 같은 용어 "알루미나 잔사유" 는 알루미노실리케이트 제올라이트의 골격의 일부인, 즉, 제올라이트의 골격 내에 실리카 (SiO_2) 와 같은 다른 산화물 잔사유와의 공유 결합을 통해 혼입된 Al_2O_3-단위를 말한다. 알루미노실리케이트 제올라이트에 존재하는 알루미나의 몰% 는 알루미노실리케이트 제올라이트 (탈알루미늄화 전) 또는 개질된 분자체 (탈알루미늄화 후) 를 구성하는 산화물의 총 몰수에 대한 Al_2O_3 의 몰% 로서 정의된다. 바람직하게는, 탈알루미늄화는 골격 내의 알루미나 잔사유의 감소가 0.1 내지 20% 가 되도록 수행된다.

[0048] 탈알루미늄화는 증기를 쏘임으로써 수행된다. 바람직하게는 제올라이트 결정자의 표면을 선택적으로 탈알루미늄화한다. 선택적 표면 탈알루미늄화는 제올라이트 결정자의 내부 구조에 영향을 미치지 않으면서 제올라이트 결정자의 표면 산 부위의 수를 감소시킨다. 표면 탈알루미늄화의 적용 시, 골격 내의 알루미나 잔사유의 감소가 더 낮아질 것이며, 바람직하게는 0.1 내지 10% 가 될 것이다. 증기 생성물을 사용한 탈알루미늄화는 전형적인 비선택적 탈알루미늄화 기술이다.

[0049] 탈알루미늄화는 당업계에 공지된 방법에 의해 수행될 수 있다. 특히 유용한 방법은, 분자체의 결정자의 표면에서 탈알루미늄화가 선택적으로 일어나거나, 또는 어떻게해서든지 선택적으로 일어나는 것으로 주장되는 것들이다. 탈알루미늄화 공정의 예는 WO-A-9641849 에 기재되어 있다. US-A-5015361 에는, 제올라이트를 입체 장애 아민 화합물과 접촉시키는 방법이 기재되어 있다.

[0050] 바람직하게는 탈알루미늄화는, 제올라이트를 하기 화학식으로 나타내는 플루오로실리케이트 염의 수용액과 접촉시키는 공정에 의해 수행된다:

[0051] (A)2/bSiF6

[0052] [식 중, 'A' 는 원자가가 'b' 인, H+ 가 아닌 금속성 또는 비금속성 양이온이다. 양이온 'b' 의 예로는 알

킬암모늄, NH^{4+}, Mg^{++}, Li^{+}, Na^{+}, K^{+}, Ba^{++}, Cd^{++}, Cu^{+}, Ca^{++}, Cs^{+}, Fe^{++}, Co^{++}, Pb^{++}, Mn^{++}, Rb^{+}, Ag^{+}, Sr^{++}, Tl^{+} 및 Zn^{++} 이 있다. 바람직하게는 'A' 는 암모늄 양이온이다]. 제올라이트 물질은 3 내지 7 의 적절한 pH 에서 플루오로실리케이트 염과 접촉될 수 있다. 이러한 탈알루미늄화 공정은 예를 들어 US-A-5157191 에 기재되어 있다. 탈알루미늄화 처리는 AHS-처리라고도 한다.

[0053] 촉매 조성물은 바람직하게는 먼저 저산도 바인더와 함께 제올라이트를 압출시키고, 이어서 압출물에 탈알루미늄화 처리, 바람직하게는 상술한 바와 같은 AHS 처리를 수행함으로써 제조된다. 이러한 순서의 단계에 따라 제조할 경우 촉매 압출물의 증가된 기계적 강도가 수득되는 것으로 밝혀졌다.

[0054] 촉매의 산도를 낮은 수준으로 유지함으로써, 윤활유 비등 범위 밖에서 끓는 생성물로의 전환이 감소되는 것으로 생각된다. 본 출원인은, 촉매가 금속 첨가 전에 50 미만, 바람직하게는 30 미만, 더욱 바람직하게는 10 미만의 알파값을 가져야 한다는 것을 밝혀냈다. 알파값은 표준 촉매에 대한 촉매의 촉매적 분해 활성의 대략적인 표시이다. 알파 테스트는 알파를 1 로서 취하는 표준 촉매 (속도 상수 = 0.016 sec^{-1}) 에 대한 테스트 촉매의 상대 속도 상수 (단위 시간 당 촉매의 부피 당 일반적인 헥산 전환 속도) 를 제공한다. 알파 테스트는, 테스트의 설명에 관해 참조되는 미국 특허 제 3,354,078 호 및 문헌 [J. Catalysis, 4, 527 (1965); 6, 278 (1966); 및 61, 395 (1980)] 에 기재되어 있다. 본 명세서에서 언급된 알파값을 측정하기 위해 사용되는 테스트의 실험 조건은 문헌 [J. Catalysis, 61, 395 (1980)] 에 상세히 기재된 바와 같은 538℃ 의 항온 및 가변 유속이 포함된다.

[0055] VIII 족 금속은 니켈 또는 코발트 또는 더욱 바람직하게는 귀금속인 VIII 족 금속일 수 있다. 바람직한 VIII 족 귀금속은 팔라듐, 더욱 바람직하게는 백금이다. 백금 또는 팔라듐의 총량은 적절하게는 원소로서 계산하고 촉매의 총 중량을 기준으로 하여 10 중량% 를 초과하지 않을 것이며, 바람직하게는 0.1 내지 5.0 중량%, 더욱 바람직하게는 0.2 내지 3.0 중량% 의 범위이다. 백금 및 팔라듐이 모두 존재할 경우, 팔라듐에 대한 백금의 중량비는 광범위한 한계 내에서 다양할 수 있지만, 적절하게는 0.05 내지 10, 더욱 적절하게는 0.1 내지 5 의 범위이다. 수소화 성분으로서 팔라듐 및/또는 백금을 포함하는 촉매가 바람직하다. 백금이 단독 수소화 성분으로 사용될 경우가 가장 바람직하다. 수소화 촉매는 적절하게는 공지의 기술에 의해 탈알루미늄화된 아미노실리케이트 제올라이트 결정자를 포함하는 촉매 압출물에 첨가된다.

[0056] 단계 (c) 에서 사용되는 공정 조건은 바람직하게는 200 내지 500℃, 바람직하게는 250 내지 400℃, 더욱 바람직하게는 300 내지 380℃ 의 범위의 작업 온도, 10 내지 200 bar, 바람직하게는 30 내지 150 bar, 더욱 바람직하게는 30 내지 60 bar 의 범위의 수소 분압, 시간 당 촉매 리터 당 오일 0.1 내지 10 kg (kg/l/hr), 바람직하게는 0.2 내지 5 kg/l/hr, 더욱 바람직하게는 0.5 내지 3 kg/l/hr 의 범위의 중량 시간 공간 속도 (WHSV), 및 오일 1 리터 당 수소 100 내지 2,000 리터의 범위의 오일에 대한 수소의 비를 포함하는 전형적인 촉매적 탈랍 공정 조건이다. 기유 등급의 유동점은 그의 점도에 따라 달라질 것이다. 다양한 등급의 유동점은 또한 탈랍 정도에 의존할 것이며, 바람직하게는 -40 내지 -10℃ 이다.

[0057] 단계 (d) 를 수행하기 전, 단계 (c) 의 유출액 또는 유출액의 일부는 바람직하게는 수소마감처리 단계 (c2) 를 거친다. 바람직하게는 단계 (c) 의 전체 유출액은 수소마감처리 단계를 거친다. 이와 달리, 보다 저점도 등급, 특히 경유 및 임의로는 또한 스핀들유를 단계 (c) 의 유출액으로부터 분리할 수 있고, 보다 점성인 등급을 함유하는 분획에 대해 단계 (c2) 만을 수행할 수 있다. 목적한 장기 저장성을 갖는 워터 화이트 오일 (water white oil) 또는 경유를 수득하기 위해 보다 저점도 등급이 항상 수소마감처리 단계를 필요로 하는 것은 아니라는 것이 밝혀졌다. 임의로, 간단한 증류 컬럼 내의 단계 (c) 의 유출액으로부터 경유, 및 상기 경유 아래에서 끓는 분획을 증류한다. 이는, 이러한 분획에 대해 예를 들어 수소마감처리 반응기를 설치하지 않고도, (감압) 경유 범위에서 끓는 저비등 화합물의 부분을 더 많이 함유하는 전범위 잔사유를 가공할 수 있게 하기 때문에 유리하다. 이는, 수소마감처리 단계 (c2) 를 수행하기 전에 상기 유출액으로부터 단계 (c) 의 유출액 내의 여분의 경유 분획이 분리되기 때문이다.

[0058] 수소마감처리 단계는 탈랍 분획의 질을 개선시키기 위한 것이다. 이 단계에서, 윤활유 범위 올레핀은 포화되고, 헤테로원자 및 유색 덩어리가 제거되고, 압력이 충분히 높을 경우 잔류 방향족 화합물은 포화된다. 바람직하게는 95 중량% 초과의 포화 지방산을 포함하는 기유 등급이 수득되도록, 더욱 바람직하게는 98 중량% 초과의 포화 지방산을 포함하는 기유 등급이 수득되도록 하는 조건을 선택한다. 수소마감처리 단계는 230 내지 380℃ 의 온도, 10 내지 250 bar, 바람직하게는 100 bar 초과, 더욱 바람직하게는 120 내지 250 bar 의 수소 분압에서 적절히 수행된다. WHSV (중량 시간 공간 속도) 는 시간 당 촉매 1 리터 당 오일 0.3 내지 10

kg 의 범위이다.

[0059] 수소마감처리 단계는 탈랍 단계를 갖는 캐스케이드로 수행된다. 따라서, 상술한 바와도 같이 상기 단계들 간의 임의의 생성물을 분리해내지 않고 단계 (c) 의 전체 유출액을 단계 (c2) 로 공급한다. 이러한 이유로, 탈랍 단계에서 작업 수소 분압은 수소마감처리 단계의 필요 수소 분압에 의해 결정되며, 따라서, 바람직하게는 100 bar 초과, 더욱 바람직하게는 120 내지 250 bar 이다.

[0060] 수소마감처리용 또는 수소화 촉매는 적절하게는 분산된 VIII 족 금속을 포함하는 지지 촉매이다. 가능한 VIII 족 금속은 코발트, 니켈, 팔라듐 및 백금이다. 촉매를 함유하는 코발트 및 니켈은 또한 VIB 족 금속, 적절하게는 몰리브덴 및 텅스텐을 포함할 수 있다.

[0061] 적합한 담체 또는 지지체 물질은 저산도 무정형 내화성 산화물이다. 적합한 무정형 내화성 산화물의 예로는, 무기 산화물, 예컨대 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 보리아, 실리카-알루미나, 플루오르화 알루미나, 플루오르화 실리카-알루미나 및 이들 중 두 가지 이상의 혼합물이 포함된다.

[0062] 적합한 수소화 촉매에는, 하나 이상의 니켈 (Ni) 및 코발트 (Co) 를, 촉매의 총중량에 대해 원소로서 계산했을 때 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 15 중량% 의 양으로 함유하고, VIB 족 금속 성분을, 촉매의 총 중량에 대해 원소로서 계산했을 때 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량% 의 양으로 함유하는 촉매가 포함된다. 촉매를 함유하는 적합한 니켈-몰리브덴의 예는 KF-847 및 KF-8010 (AKZO Nobel) M-8-24 및 M-8-25 (BASF), 및 C-424, DN-190, HDS-3 및 HDS-4 (Criterion) 이다. 촉매를 함유하는 적합한 니켈-텅스텐의 예는 NI-4342 및 NI-4352 (Engelhard), C-454 (Criterion) 이다. 촉매를 함유하는 적합한 코발트-몰리브덴의 예는 KF-330 (AKZO-Nobel), HDS-22 (Criterion) 및 HPC-601 (Engelhard) 이다.

[0063] 적은 양의 황을 함유하는 수소첨가분해된 공급원에 대해, 본 발명에서와 같이, 바람직하게는 촉매를 함유하는 백금, 더욱 바람직하게는 촉매를 함유하는 백금 및 팔라듐이 사용된다. 상기 촉매에 존재하는 이러한 VIII 족 귀금속 성분(들)의 총량은 적절하게는 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량% 이고, 여기서 중량% 는 촉매의 총 중량에 대한 금속의 양 (원소로서 계산된) 을 가리킨다.

[0064] 이러한 촉매를 함유하는 팔라듐 및/또는 백금에 대한 바람직한 지지체는 무정형 실리카-알루미나로써, 더욱 바람직하게는 실리카-알루미나는 2 내지 75 중량% 의 알루미나를 포함한다. 적합한 실리카-알루미나 담체의 예는 WO-A-9410263 에 개시되어 있다. 바람직한 촉매는, 바람직하게는 Criterion Catalyst Company (Houston, TX) 사의 시판중인 촉매 C-624 및 C-654 를 예로 들 수 있는, 무정형 실리카-알루미나 담체에 지지된 팔라듐과 백금의 합금이다.

[0065] 단계 (d) 및 (e) 는 감압에서 조작하는 하나 이상의 증류 컬럼에서 수행될 수 있다. 상술된 바와 같이, 증류는 더 중질인 부분만이 수소마감처리 단계를 거치는 2 단계로 수행될 수 있다.

[0066] 바람직하게는 소위 사이드-스트리퍼 (side-stripper) 를 사용하여 증류 컬럼을 따라 생성물을 빼냄으로써 상이한 기유 등급이 수득될 수 있다. 또한 목적한 기유 등급의 휘발성 요건을 충족시키기 위해 중간 분획을 빼낼 수도 있다. 바람직하게는 단계 (d) 및 (e) 에서 기체성 탑 (top), 액체 탑, 스핀들유, 경기계유 및 중기계유가 수득된다.

[0067] 단계 (d) 및 (e) 에서 수득된 바와 같은, 바람직하게 및 실질적으로 400℃ 미만에서 끓는 액체 탑은 나프타를 함유하고, 등유 및 경유 분획은 유리하게는 단계 (b) 로 재순환될 수 있거나 개별 생성물로서 단리될 수 있다.

이러한 생성물은 촉매적 탈랍 단계 및 수소마감처리 단계를 거쳤기 때문에, 우수한 저온 특성과 함께 매우 저함량의 방향족 화합물, 황을 갖는 연료 생성물이 수득된다. 특히 단계 (d) 및 (e) 에서는 10 ppm 미만의 매우 낮은 황 함량, 0.1 mmol/100 g 미만의 낮은 방향족 화합물 함량, 및 -30℃ 미만의 유동점 및 -30℃ 미만의 필터 막힘점 (cold filter plugging point) 과 같은 우수한 냉간 플로우 특성을 갖는 경유가 수득될 수 있다.

경유는 또한 우수한 윤활 특성을 가진다. 이는, 상기 경유, 특히 우수한 정제 블렌딩 성분을 낮은 황 함량 경유과 블렌딩한다. 상기 경유는 또한 시추니액 (drilling mud fluid), 전기 오일 (electrical oil), 절삭유 (a cutting oil), 알루미늄 롤링 오일 (aluminium rolling oil) 로서 또는 과일 분무 오일 (fruit spray oil) 로서 사용될 수 있다.

실 시 예

[0068] 본 발명은 하기의 비제한적 실시예에 의해 예시될 것이다.

[0069] 탈랍 촉매의 제조

[0070] 테트라 에틸 암모늄 브로마이드를 주형 (template) 으로서 사용하여 문헌 [Micropores and mesopores materials, volume 22(1998), 644~645 페이지] 에 기재된 바와 같이 MTW 형 제올라이트 결정자를 제조하였다. 전자 주사 현미경 (SEM) 으로 시각적으로 관찰한 입자 크기는 1 내지 10 ㎛ 의 ZSM-12 입자를 나타냈다. 상술한 XRD 선폭 증가 기술 (XRD line broadening technique) 에 의해 측정했을 때의 평균 결정자 크기는 0.05 ㎛ 이었다. 이렇게 수득된 결정자를 실리카 바인더 (25 중량% 의 제올라이트, 75 중량% 의 실리카 바인더) 와 함께 압출하였다. 압출물을 120℃ 에서 건조시키고 625℃ 에서 소성하였다. $(NH_4)_2SiF_6$ 의 용액 (제올라이트 결정자 1 g 당 20 ml 의 0.02 N 용액) 을 상기 압출물에 부었다. 이어서, 상기 혼합물을 90℃ 에서 5 시간 동안 가열하였다. 여과 후, 상기 압출물을 탈이온수로 2 회 세척하고, 120℃ 에서 건조시킨 후, 500℃ 에서 소성하였다.

[0071] 이렇게 수득된 압출물을 백금 테트라민 니트레이트 수용액으로 함침시키고, 건조시키고, 회전 가마 (rotary kiln) 내에서 300℃ 에서 소성하였다. 생성된 촉매는 탈알루미늄화된, 실리카-결합 MTW 제올라이트에 지지된 Pt 0.7중량% 로 이루어졌다.

[0072] 350℃ 의 온도에서 100 l/hr 의 수소 속도로 2 시간 동안 백금을 환원시켜 그 자리에서 (in-situ) 촉매를 활성화시켰다.

[0073] 실시예 1

[0074] 표 1 에 나열된 바와 같은 특성을 갖는, 수소첨가분해 공정에서 수득된 전범위 잔사유를 표 2 에 기술된 바와 같은 3 가지 상이한 온도, 140 bar 의 출구 압력, 1 kg/l·hr 의 WHSV 및 750 Nl/공급원 kg 의 수소 기체 속도에서 수소의 존재 하에, 상술한 바와 같은 실리카 결합 Pt-MTW 촉매와 접촉시켰다.

[0075] -19℃ 의 유동점을 갖는 액체 유출액을 중질 경유 생성물, 및 그 특성이 표 2 에 열거되어 있는 세가지 기유 등급으로 분리하였다.

표 1

[0076]

전범위 잔사유		
유동점		42℃
70℃에서의 밀도		819.3
70℃에서의 굴절률		1.4530
Vk 100℃ (a)		4.786 cSt
S		< 1 mg/kg
N		< 1 mg/kg
방향족 UV (SMS 2714 방법)	mmol/100 g	
모노(Monos)	"	28.7
나프탈렌	"	3.49
페난트렌	"	1.75
크리센	"	0.589
테트라렌	"	1.242
(a) 100℃ 에서의 동적 점도		
TBP-GLC		
IBP	℃	182
10	"	341
50	"	434
90	"	528
95	"	552
99	"	589
FBP	"	600

표 2

[0077]

		중질 경유	스핀들유	경기계유	중기계유
증류 단계		400℃-	400℃- 440℃	440℃- 470℃	470℃+
공급원에 대한 %m (TBP GLC 로부터의)		38.30	21.32	13.42	25.66
유동점	℃	-35	-20	-14	-5
Vk 40 (b)	cSt	5.208	21.96	36.27	96.12
Vk 100 (b)	cSt	1.754	4.395	6.083	11.56
VI		nd	109	114	108
(b) 각각 40℃ 또는 100℃ 에서의 동적 점도					

[0078] 실시예 2

[0079] 347℃ 의 반응기 온도에서 수행했다는 것을 제외하고는 실시예 1 을 반복하였다. -29℃ 의 유동점을 갖는 액체 유출액을 중질 경유 생성물, 및 그 특성이 표 3 에 열거되어 있는 3 가지 기유 등급으로 분리하였다.

표 3

[0080]

		중질 경유	스핀들유	경기계유	중기계유
증류 단계		400℃-	400℃- 440℃	440℃- 470℃	470℃+
공급원에 대한 %m (TBP GLC 로부터의)		41.10	19.87	12.47	23.96
유동점	℃	-39	-32	-25	-22
Vk 40	cSt	4.523	22.96	35.56	95.76
Vk 100	cSt	1.602	4.462	5.955	11.34
VI		nd	105	111	105

[0081] 실시예 3

[0082] 350℃ 의 반응기 온도에서 수행했다는 것을 제외하고는 실시예 1 을 반복하였다. -38℃ 의 유동점을 갖는 액체 유출액을 중질 경유 생성물, 및 그 특성이 표 4 에 열거되어 있는 3 가지 기유 등급으로 분리하였다.

표 4

[0083]

		중질 경유	스핀들유	경기계유	중기계유
증류 단계		400℃-	400℃- 440℃	440℃- 470℃	470℃+
공급원에 대한 %m (TBP GLC 로부터의)		23.96	18.82	11.74	22.80
유동점	℃	-51	-38	-35	-24
Vk 40	cSt	3.884	23.39	37.85	102.6
Vk 100	cSt	1.455	4.439	6.081	11.71
VI		nd	98	105	102
nd = 측정 불가					

[0084] 비교예 A

[0085] ZSM-5 를 기재로 한 촉매를 사용했다는 것을 제외하고는 실험 1 을 반복하였다. 이 실험의 결과는 도 1 에 제시하였다 (직선). 도 1 에는 또한, 표 2 에 제시된 바와 같은 결과도 제시되어 있다. X-축은 기유 등급의 중간 비등점 (mid boiling point) 을 나타낸다. 속 빈 삼각형은 실시예 1 의 결과이고, 속 빈 박스는 실시예 2 의 결과이고, 속 빈 다이아몬드는 실시예 3 의 결과이다. 이 도면은, 보다 낮은 점도 등급에

대해, ZSM-5 기재 촉매가 유동점 분배를 야기함을 나타낸다. 보다 균일한 프로파일은 본 발명에 따른 실시예 1 내지 3 에서 수득된다.

도면

도면1

