



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2024년09월23일
(11) 등록번호 10-2708276
(24) 등록일자 2024년09월13일

- | | |
|--|--|
| <p>(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 <i>B01J 29/08</i> (2006.01) <i>B01J 29/10</i> (2006.01)
 <i>B01J 29/16</i> (2006.01) <i>B01J 35/00</i> (2024.01)
 <i>B01J 35/60</i> (2024.01) <i>C01B 39/24</i> (2006.01)
 <i>C10G 47/20</i> (2006.01)</p> <p>(52) CPC특허분류
 <i>B01J 29/08</i> (2013.01)
 <i>B01J 29/106</i> (2013.01)</p> <p>(21) 출원번호 10-2022-7042371(분할)
 (22) 출원일자(국제) 2015년07월28일
 심사청구일자 2022년12월06일
 (85) 번역문제출일자 2022년12월01일
 (65) 공개번호 10-2022-0165834
 (43) 공개일자 2022년12월15일
 (62) 원출원 특허 10-2017-7013942
 원출원일자(국제) 2015년07월28일
 심사청구일자 2020년02월26일
 (86) 국제출원번호 PCT/US2015/042355
 (87) 국제공개번호 WO 2016/069071
 국제공개일자 2016년05월06일
 (30) 우선권주장
 14/529,794 2014년10월31일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 US20110000824 A1
 US20120275993 A1</p> | <p>(73) 특허권자
 셰브론 유.에스.에이.인크.
 미합중국 94583 캘리포니아주 샌래몬 불링거 캐년 로드 6001</p> <p>(72) 발명자
 짱, 이화
 미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 불링거 캐년 로드 6001
 메센, 데오도루스 루도비쿠스 마이클
 미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 불링거 캐년 로드 6001
 라친, 하워드 스티븐
 미국 캘리포니아주 94583 샌래몬 불링거 캐년 로드 6001</p> <p>(74) 대리인
 특허법인충정</p> |
|--|--|

전체 청구항 수 : 총 9 항

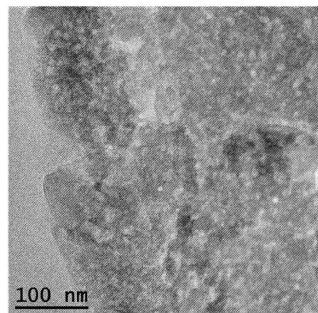
심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 **향상된 산점분포를 가지는 고도로 안정화된 Y 제올라이트를 포함하는 중간 유분 수소화 분해 촉매**

(57) 요약

종래의 SY 제올라이트와 비교하여 향상된 산점분포를 가지는 안정화된 Y 제올라이트 (SY)를 포함하는 개선된 수소화 분해 촉매가 본 명세서에 기재된다. SY 제올라이트는 또한 높은 나노세공 체적 (HNPV)을 가지는 것을 특징으로 한다.

대표도



(52) CPC특허분류

B01J 29/166 (2013.01)

B01J 35/30 (2024.01)

B01J 35/633 (2024.01)

B01J 35/647 (2024.01)

B01J 35/66 (2024.01)

C01B 39/24 (2013.01)

C10G 47/20 (2013.01)

B01J 2219/12 (2013.01)

B01J 2229/20 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

다음을 포함하는 수소화 분해 촉매(hydrocracking catalyst):

지지체;

무정형 실리카 알루미나 물질;

0.11의 산점분포 지수 인자를 가지는 안정화된 Y 제올라이트; 및

주기율표의 6족 및 8족 내지 10족으로부터의 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 안정화된 Y 제올라이트는 세공의 크기가 20 nm 내지 50 nm 범위에서 0.15 내지 0.6 cc/g 범위의 나노세공 체적을 가지는 높은 나노세공 체적(high nanopore volume) 안정화된 Y 제올라이트인 수소화 분해 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 나노세공의 20 내지 30%는 세공의 크기가 8 nm 내지 20 nm 범위인 수소화 분해 촉매.

청구항 4

제2항에 있어서, 상기 나노세공의 40 내지 60%는 세공의 크기가 20 nm 내지 50 nm 범위인 수소화 분해 촉매.

청구항 5

탄화수소 공급 원료의 수소화 분해 공정으로서, 수소화 분해 조건 하에 상기 공급 원료와 수소화 분해 촉매를 접촉시켜 수소화 분해된 유출물을 생산하는 단계를 포함하고;

수소화 분해 촉매는

지지체;

무정형 실리카 알루미나 물질;

0.11의 산점분포 지수 인자를 가지는 안정화된 Y 제올라이트; 및

주기율표의 6족 및 8족 내지 10족으로부터의 원소로 구성된 군으로부터 선택되는 적어도 하나의 금속을 포함하는, 공정.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 안정화된 Y 제올라이트는 세공의 크기가 20 nm 내지 50 nm 범위에서 0.15 내지 0.6 cc/g 범위의 나노세공 체적을 가지는 높은 나노세공 체적 안정화된 Y 제올라이트인 공정.

청구항 7

제6항에 있어서, 상기 나노세공의 20 내지 30%는 세공의 크기가 8 nm 내지 20 nm 범위인 공정.

청구항 8

제6항에 있어서, 나노세공의 40 내지 60%는 세공의 크기가 20 nm 내지 50 nm 범위인 공정.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 수소화 분해된 유출물의 표준 비점은 380 내지 700°F 범위의 중질 중간 유분 생산물인

공정.

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 종래의 SY 제올라이트와 비교하여 향상된 산점분포를 가지는 안정화된 Y 제올라이트(stabilized Y zeolite) (SY)를 포함하는 개선된 수소화 분해 촉매가 본 명세서에 기재된다. SY 제올라이트는 또한 높은 나노세공 체적 (high nanopore volume) (HNPV)을 가지는 것을 특징으로 한다.

[0002] HNPV SY 제올라이트 성분을 사용하여 수소화 분해 촉매 완제품(finished hydrocracking catalyst)은 종래의 SY-기반의 수소화 분해 촉매와 비교하여 기체-생성(gas-make)이 적고 (예컨대, 유용성이 적은 C₁-C₄ 기체의 제조), 더 높은 수소 효율, 더 높은 중질의 중간 유분(middle distillate) 생산물 수율 (380 - 700) 및 품질을 나타낸다.

배경 기술

[0003] 촉매적 수소화처리(Catalytic hydroprocessing)는 바람직하지 않은 불순물의 제거 및/또는 공급 원료 (feedstock)의 개선된 생산물로서의 변환의 목적을 위해, 높은 온도 및 압력에서 탄소질 공급 원료가 수소 및 촉매와 접촉하게 되는 석유 정제 공정을 지칭한다.

[0004] 수소화 분해(hydrocracking)는 등유(kerosene), 및 경유(diesel)와 같이 250-700 (121-371 °C) 범위에서 비등 (boiling)하는 중간 유분 생산물 제조에 사용되는 중요한 정제 공정이다. 수소화 분해 공급 원료는 상당량의 유기 황(organic sulfur) 및 질소(nitrogen)를 포함한다. 황 및 질소는 연료 사양을 충족시키기 위해 반드시 제거 되어야 한다.

[0005] 수소첨가분해장치(hydrocracker)는 생산물에 대한 환경 규제가 증가하기 전에도, 항상 환경 친화적 생산물을 제조하였다. 다른 공정은 낮은 질(low value)의, 높은 방향족(highly aromatic), 높은 황(high sulfur), 및 높은 질소 공급 원료(high nitrogen feedstocks)를 사용하여, 다음의 바람직한 유황 비함유의(sweet) 생산물의 전체 슬레이트를 생산하지 못한다: LPG, 고품질의 경유 연료(high quality diesel fuel), 수소-풍부(hydrogen-rich) FCC 원료, 에틸렌 분해 시설 원료(ethylene cracker feed), 및/또는 프리미엄 윤활유 유닛 공급 원료(premium lube unit feedstocks). 현대의 수소화 분해는 1960년대 초반에 상업화되었다. 이러한 초기 유닛은 (상압 원유 타워로부터의) 경질의 공급 원료를 고가치, 고수요의 휘발유 생산물로 변환시켰다. 또한, 수소첨가분해장치의 높은 체적 증가 (20%를 초과)는 정유 공장의 생산량을 상당히 증가시켰다. 이러한 강점으로 인해, 수소첨가분해 장치 생산 능력은 수 년간 꾸준히 증가하였다.

[0006] 휘발유(gasoline) 및 경유(diesel)에 대한 증가된 환경 규제에 따라 수소화 분해는 가장 필수적인 공정이 되어, 전세계적으로 생산 능력을 더욱 증가시켰다. 가장 최근의 기본적인 수소첨가분해장치는 점점 더 난해한 공급 원료, 예컨대 FCC 경질 순환 오일(FCC light-cycle oil), 중질 진공 가스 오일(heavy vacuum gas oils), 및 중질 코커 가스 오일(heavy coker gas oils)로부터 중간 유분의 제조를 최대화하도록 설계되었다. 선행하는 공정과 마찬가지로, 대부분의 현대 수소첨가분해장치는 점점 더 까다로운 공급 원료를 사용하는 경우에도 대량의 초-저유황 경유 (ultra-low sulfur diesel, ULSD)을 포함하는 고가치의, 환경 친화적 유분 생산물을 생산한다. 초기 세대의 수소첨가분해장치는 하루에 10,000 배럴 범위인 반면 오늘날 다수의 새로운 유닛은 하루에 100,000 배럴을 초과한다.

[0007] 중간 유분에 대한 수요가 증가하고, 높은 황 연료 오일에 대한 시장이 감소하며, 점점 더 엄격해지는 환경 규제로 인해, 정유 공장, 특히 넬슨 복잡성 지수(Nelson Complexity Index) 변환 생산 능력이 낮은 정유 공장은, 엄청난 이윤 압박을 받고, 심지어 다수는 폐쇄하게 되었다. 이러한 최근 추세로 인해, 유분-지향적(distillate-oriented) 변환 기술에 대한 근본적인 프로젝트가 진행되었다. 극소수의 정유 공장이 FCC 기술에 중점을 둔 이들이 변환 전략을 가지고 있다면, 다수의 FCC 유닛은 낮은 수준의 유분 모두로 조업하거나 때때로 프로필렌(propylene) 제조 장치로 전환된다. 수소화 분해는 기회 원유(opportunity crude)를 처리하는데 유연성을 제공하면서, 정유 공장의 이윤을 증가시키는 프리미엄 등급의 청정 연료를 생산한다. 이에 따라, 지난 10여년 동안에만, 전세계적으로 90 고점층 초과 수소화 분해 유닛이 허가되었다. 다수의 새로운 정유 공장 및 정유 공장 확장은 400,000 BPSD 이상의 조업 능력을 목표로 하고 있으며, 대부분의 경우에 65,000 내지 70,000 BPSD의 종래의 단일-트레인(single-train) 생산 능력을 초과하여 평균 수소첨가분해장치 생산 능력을 증가시킨다.

[0008] 일반적으로, 종래의 수소화 분해 촉매 압출물(catalyst extrudates)은 다음으로 구성된다: (1) 결정형 알루미늄 실리케이트(crystallized aluminosilicate) 및/또는 무정형 실리카 알루미나(amorphous silica alumina)일 수 있는, 적어도 하나의 산성 성분(one acidic component); (2) 알루미나(alumina), 티타니아(titania), 실리카(silica), 등과 같은 결합 물질(binding material); 및 (3) 주기율표 6 및 8 - 10 족으로부터 선택되는 하나 이상의 금속, 특히 니켈(nickel), 코발트(cobalt), 몰리브데넘(molybdenum) 및 텅스텐(tungsten.).

[0009] 수소화 분해 공정에서 두 가지 부류의 광범위한 반응이 발생한다. 제1 부류의 반응은 수소화처리(hydrotreating)를 포함하며, 여기서 공급 원료로부터 질소, 황, 산소, 및 금속과 같은 불순물이 제거된다. 제2 부류의 반응은 수소화 분해를 포함하며, 여기서 존재하에 수소의 존재하에 탄소-탄소 결합(carbon-carbon bonds)이 절단되거나(cleaved) 수소화 분해되어 낮은 비점(lower boiling point)의 생산물을 산출한다.

[0010] 수소화 분해 촉매는 두 가지 작용(bi-functional)을 한다: 수소첨가(hydrogenation)/수소이탈 반응(dehydrogenation)은 금속 성분에 의해 촉진되고, 분해 반응(cracking reaction)은 고체 산 성분에 의해 촉진된다. 두 반응 모두 고압 수소의 존재를 필요로 한다.

[0011] 수소화 분해 동안, 공급 원료와 촉매가 접촉함에 의해 탄소 양이온(carbocations)이 형성된다. 탄소 양이온은 이성질체화(isomerization) 및 수소이탈 반응(dehydrogenation)을 거쳐 올레핀(olefin)을 형성하거나, 베타 위치에서 분해하여 올레핀 및 새로운 탄소 양이온을 형성한다. 이러한 중간 생성물은 수소첨가 반응을 거쳐, 하기 표에 기재된 낮은 비점의 중간 유분 생산물을 형성한다.

중간 유분 생산물	북미 시장에서의 일반적인 구분점, °F (°C)
경질 납사	C ₅ - 180 (C ₅ - 82)
중질 납사	180 - 300 (82 - 149)
제트	300 - 380 (149 - 193)
등유	380 - 530 (193 - 277)
경유	530 - 700 (277 - 371)

[0012]

[0013] 종래의 SY 제올라이트가 수소화 분해 공정에 사용되는 경우, 제트 비등 범위(jet boiling range)에서 물질의 바람직하지 않은 이차적인 수소화 분해로부터 수익성이 적은 납사(naphtha) 생산물이 형성된다. 따라서, 현재 중질의 중간 유분 생산물(heavy middle distillate products) (380 - 700°F), 특히 경유 생산물의 제조에 대한 고도의 선택성(selectivity)을 나타내는 수소화 분해 촉매에 대한 요구가 존재한다.

발명의 내용

- [0014] 본 명세서에 높은 나노세공 체적 HNPV SY 제올라이트 성분을 포함하여 개선된 수소화 분해 촉매 완제품이 기재된다. HNPV SY 제올라이트는 또한 종래의 SY 제올라이트와 비교하여 향상된 산점분포(acid site distribution)를 가지는 것을 특징으로 한다.
- [0015] 본 명세서에 기재된 촉매에 사용되는 HNPV SY 제올라이트 성분은 종래의 SY 제올라이트와 비교하여 20 - 50 nm 범위의 더 큰 세공을 가지는 것을 특징으로 한다. HNPV SY는 또한 0.02 내지 0.12의 향상된 산점분포 지수 인자(acid site distribution index factor)를 가진다.
- [0016] SY 제올라이트가 20 - 50 nm 범위의 더 큰 나노세공 체적 및 하기 본 명세서에 기재된 향상된 산점분포를 가지므로써, 수소화 분해 촉매 완제품은 380 내지 700 °F (193 내지 371 °C)의 비등 범위에서 보다 중질의 중간 유분 생산물, 특히 경유 비등 범위에서 중간 유분의 제조에 대한 더 높은 선택성을 나타내는 것으로 밝혀졌다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 실시예 1에서 제조된 종래의 수소화 분해 촉매의 제조에 사용된 종래의 USY의 투과 전자 현미경 (TEM) 이미지이다.
 도 2는 실시예에서 제조된 특유의 수소화 분해 촉매의 제조에 사용된 HNPV USY의 TEM 이미지이다.
 도 3은 N2 흡착에 의해 측정된, 실시예 1에서 제조된 수소화 분해 촉매 제조에 사용된 종래의 USY 및 HNPV USY의 세공 크기 분포이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] **서론**
- [0019] "주기율표(Periodic Table)"는 2007년 6월 22일자 IUPAC 원소 주기율표의 버전을 지칭하며, 주기율표 족에 대한 번호 부여 방식은 Chemical and Engineering News, 63(5), 27 (1985)에 기재된 바와 같다.
- [0020] "수소화처리(Hydroprocessing)" 또는 "수소화변환(hydroconversion)"은 바람직하지 않은 불순물의 제거 및/또는 공급 원료의 바람직한 생산물로서의 변환의 목적을 위해, 높은 온도 및 압력에서 탄소질 공급 원료(carbonaceous feedstock)가 수소 및 촉매와 접촉하게 되는 공정을 지칭한다. 이러한 공정은, 메테인화(methanation), 수성 가스 이동 반응(water gas shift reactions), 수소첨가(hydrogenation), 수소화처리(hydrotreating), 수소첨가탈황(hydrodesulphurization), 수소첨가탈질소(hydrodenitrogenation), 수소첨가탈금속(hydrodemetallation), 수소첨가탈방향족화(hydrodearomatization), 수소첨가이성질체화(hydroisomerization), 수소첨가탈납(hydrodewaxing) 및 선택적 수소화 분해를 포함하는 수소화 분해를 포함하지만, 이에 제한되지 않는다. 수소화처리의 유형 및 반응 조건에 의존하여, 수소화처리의 생산물은 개선된 물리적 성질, 예컨대 개선된 점도, 점도 지수, 포화물 함량, 저온 성질, 휘발성 및 탈분극을 나타낼 수 있다.
- [0021] "수소화 분해(Hydrocracking)"는 수소첨가 및 수소이탈 반응이 탄화수소의 분해(cracking)/분절(fragmentation)을 수반하는, 예컨대, 보다 중질의 탄화수소를 보다 경질의 탄화수소로 변환시키거나, 방향족(aromatics) 및/또는 사이클로파라핀 (나프탈렌)(cycloparaffins (naphthenes))을 비-사이클릭 분지형 파라핀(non-cyclic branched paraffins)으로 전환시키는 공정을 지칭한다.
- [0022] "컬럼(Column)"은 공급 원료를 상이한 구분점을 가지는 하나 이상의 분획으로 분리하기 위한 증류 컬럼 또는 컬럼을 지칭한다.
- [0023] "구분점(cut point)"은 사전 결정된 정도의 분리에 도달했을 때의 진비등점 (true boiling point, "TBP") 곡선(즉, 고도로 환류된 타워에서 제거된 공급물의 % 대 제거에 달성하기 위해 도달한 온도의 배치 공정 곡선) 상의 온도를 지칭한다.
- [0024] "진비등점(True Boiling Point)" (TBP)은 ASTM D2887-13에 의해 결정된 공급물의 비등점을 지칭한다.
- [0025] "잔사 분획(bottoms fraction)"은 비-기화된(non-vaporized) (즉, 잔류물(residuum)) 분획으로서, 공급 원료로부터 분별에 의해 분리된, 보다 중질의 분획을 의미한다.
- [0026] "수소화 분해된 중질 분획(Hydrocracked heavy fraction)"은 수소화 분해를 거친 이후의 중질 분획을 의미한다.

[0027] "탄화수소(Hydrocarbonaceous)"는 수소 및 탄소 원자를 포함하지만, 산소, 황 또는 질소와 같은 헤테로원자를 포함할 수 있는 화합물 또는 물질을 의미한다.

[0028] "중간 유분(Middle distillates)"은 다음의 생산물을 포함한다.

중간 유분 생산물	북미 시장에서의 일반적인 구분점, °F (°C)
경질 납사	C ₅ - 180 (C ₅ - 82)
중질 납사	180 - 300 (82 - 149)
제트	300 - 380 (149 - 193)
등유	380 - 530 (193 - 277)
경유	530 - 700 (277 - 371)

[0029]

[0030] "LHSV"는 시간당 액체 공간 속도(liquid hourly space velocity)를 의미한다.

[0031] "SCF/BBL" (또는 scf/bbl, 또는 scfb 또는 SCFB)는 탄화수소 공급의 배럴당 기체 (N₂, H₂, 등)의 표준 입방 피트(standard cubic foot)의 단위를 지칭한다.

[0032] "나노세공(Nanopore)"은 2 nm 이상 50 nm이하의 직경을 가지는 세공을 의미한다.

[0033] "안정화된 Y 제올라이트(Stabilized Y zeolite)" 및 "SY"는 출발 (합성된 상태의) Na-Y 전구체 보다 더 높은 프레임워크 실리콘 함량(silicon content)을 가지는 임의의 Y 제올라이트이다. 예시적인 SY 제올라이트는 초-안정화된(ultra-stabilized) Y (USY) 제올라이트, 매우 초-안정화된 Y (VUSY) 제올라이트, 등을 포함한다.

[0034] 허용되는 한, 본 출원에 언급된 모든 간행물, 특허 및 특허 출원은 이러한 개시가 본 발명과 본 발명과 모순되지 않는 범위 내에서 본 명세서에 그 전체가 참조 문헌으로서 포함된다.

[0035] 달리 명시되지 않는 한, 개별적인 성분 또는 성분의 혼합물로부터 선택될 수 있는 원소, 물질 또는 다른 성분의 속(genus)의 나열은, 나열된 성분 및 이의 혼합물의 가능한 하위-속(sub-generic) 조합 전체를 포함하는 것으로 의도된다. 또한, "포함하다" 및 이의 이형은 비제한적이며, 따라서 목록 내 항목의 언급은 본 발명의 물질, 조성물 및 방법에 또한 유용할 수 있는 다른 유사한 항목을 배제하는 것이 아니다.

[0036] 본 명세서에 언급된 모든 수치 범위는 달리 언급되지 않는 한 범위에 대해 기재된 하한값 및 상한값을 포함한다.

[0037] 본 명세서에 기재된 재료에 대한 성질은 다음과 같이 결정된다:

[0038] (a) Brønsted 산: 아이소프로필아민- 승온 탈착 (IPam TPD)에 의해 측정되며, 이는 T.J. Gricus Kofke, R.K. Gorte, W.E. Farneth, J. Catal. 114, 34-45, 1988; T.J. Gricus Kifke, R.J. Gorte, G.T. Kokotailo, J. Catal. 115, 265-272, 1989; J.G. Tittensor, R.J. Gorte and D.M. Chapman, J. Catal. 138, 714-720, 1992 에 발표된 기술을 각색함.

[0039] (b) SiO₂/Al₂O₃ 비율(SAR): ICP 원소 분석에 의해 측정. 무한 (8) SAR는 제올라이트 내 알루미늄이 존재하지 않는 경우, 즉, 실리카 대 알루미늄의 물비가 무한대임을 나타낸다. 이러한 경우, 분자체는 본질적으로 모두 실리카로 구성된다.

[0040] (c) 표면적(Surface area): 이의 비등 온도에서의 N₂ 흡착에 의해 측정. BET 표면적은 P/P₀ = 0.050, 0.088, 0.125, 0.163, 및 0.200에서의 5-점 방법에 의해 계산된다. 샘플은 물 또는 유기물과 같은 임의의 흡착된 휘발물을 제거하기 위해 먼저 400 에서 유동성의, 건식 N₂의 존재하에 6 시간 동안 전처리된다.

[0041] (d) 나노세공(Nanopore) 및 마이크로세공 체적(micropore volume): 이의 비등 온도에서의 N₂ 흡착에 의해 측정. 마이크로세공 체적은 P/P₀ = 0.050, 0.088, 0.125, 0.163, 및 0.200에서의 t-플롯 방법에 의해 계산된다. 샘플은 물 또는 유기물과 같은 임의의 흡착된 휘발물을 제거하기 위해 먼저 400 에서 유동성의, 건식 N₂의 존재하에 6 시간 동안 전처리된다.

[0042] (e) 나노세공 직경(Nanopore diameter): 이의 비등 온도에서의 N₂ 흡착에 의해 측정. 메조세공 세공 직경은 BJH

방법에 의해 N₂ 등온선(isotherms)으로부터 계산되며, 상기 방법은 E.P. Barrett, L.G. Joyner 및 P.P. Halenda에 의해, "다공성 물질의 세공 용적 및 면적 분포의 결정 I. 질소 등온선으로부터의 계산. (The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms.) J. Am. Chem. Soc. 73, 373-380, 1951."에 기재되어 있다. 샘플은 물 또는 유기물과 같은 임의의 흡착된 휘발물을 제거하기 위해 먼저 400 에서 유동성의, 건식 N₂의 존재하에 6 시간 동안 전처리된다.

[0043] (f) 전체 나노세공 체적(Total nanopore volume): 이의 비등 온도에서 P/P₀ = 0.990 에서의 N₂ 흡착에 의해 측정. 샘플은 물 또는 유기물과 같은 임의의 흡착된 휘발물을 제거하기 위해 먼저 400 에서 유동성의, 건식 N₂의 존재하에 6 시간 동안 전처리된다.

[0044] (g) 단위 셀 크기(Unit cell size): X-선 분말 회절에 의해 측정.

[0045] (h) API 비중(API gravity): ASTM D4052-11에 측정된, 물에 대한 석유 공급 원료/생산물의 비중.

[0046] (i) 산점밀도(Acid site density): 물질의 Brønsted 산점분포를 정량화 하기 위한 아이소프로필아민 (IPAm)의 승온 탈착 (TPD)으로서, Maesen 및 Hertzberg에 의해, Journal of Catalysis 182, 270-273 (1999)에 기재되어 있다.

[0047] (j) 산점분포(Acid site distribution) 및 지수 인자(index factor): 산점 분포는 H-D 교환 FTIR에 의해 측정되며, 이는 E.J.M Hensen, D. G. Poduval, D.A.J Michel Ligthart, J.A. Rob van Veen, M. S. Rigutto에 의해, J.Phys. Chem. C.114, 8363-8374 2010에 발표된 기술을 각색한 것이다. FTIR 측정 전, 샘플을 진공 1×10^{-5} Torr 하에 400-450 에서 1 시간 동안 가열한 다음, 평형을 이루기 위해 80 에서 샘플에 C₆D₆를 투여하였다. C₆D₆ 이전 및 이후, OH 및 OD 스트레칭 영역에 대한 스펙트럼을 수집하였다. Brønsted 산점 밀도는 제1 고주파수 OD (HF)로서 피크 2676 cm⁻¹, 제2 고주파수 OD (HF')로서 2653 cm⁻¹, 제1 저주파수 OD (LF)로서 2632 cm⁻¹ 및 제2 저주파수 OD (LF')로서 2620 cm⁻¹의 적분 영역을 사용하여 결정하였다. 산점분포 지수 (ASDI) 인자는 다음의 식에 의해 결정되었다: ASDI = (HF' + LF')/(HF+LF); 이는 제올라이트 샘플 내 과활성점(hyperactive site) 함량을 반영한다.

[0048] **수소화 분해 촉매 조성물(Hydrocracking Catalyst Composition)**

[0049] 공급 원료 수소화 분해를 수행하기 위해 사용되는 HNPV SY-기반의 수소화 분해 촉매는 HNPV SY 제올라이트, 지지체 성분, 무정형 실리카 알루미늄 (ASA) 물질, 하나 이상의 금속, 및 선택적으로 하나 이상의 촉진제를 포함한다. HNPV SY 촉매 완제품의 조성물은, 수소화 분해 촉매 완제품의 벌크 건조 중량을 기준으로, 하기 표 1에 기재되어 있다.

표 1

전체 지지체 함량	10 - 45 중량%
전체 HNPV SY 함량	0.1 - 75 중량%
전체 ASA	10 - 45 중량%
전체 금속 산화물 함량	15 - 55 중량%
전체 촉진제 함량	0 - 10 중량%

[0050]

[0051] 본 명세서에 기재된 HNPV SY-기반의 수소화 분해 촉매 완제품의 제조에 사용되는 HNPV SY는 0.15 내지 0.6 cc/g의 NPV (20 nm - 50 nm), 및 0.02 및 0.12의 산점분포 지수(acid site distribution index)(ASDI) 인자를 가진다. 하나의 하위 구체예에서, HNPV SY는 0.06 내지 0.12의 ASDI를 가진다. 또 다른 하위 구체예에서, HNPV SY는 0.08 내지 0.11의 ASDI를 가진다.

[0052] 특유의 향상된 세공 크기 분포를 가지는 HNPV SY는 증기, 산/염기 침출(acid/base leaching) 및 화학적 처리를 통한 탈알루미늄(dealumination) 또는 탈실리콘 공정(desilication via steaming)을 비롯한, 제올라이트 다공

성(zeolite porosity)을 도입하기 위한 종래의 방법에 의해 제조될 수 있다.

[0053] 당업자가 이해하는 바와 같이, Y 제올라이트를 본 명세서에 기재된 HNPV SY로 변환하기 위한 제조 공정은, 사용되는 특정 Y 제올라이트의 성질 (예컨대, 입자 크기(particle size), 결정 크기(crystal size), 알칼리 함량(alkali content), 실리카-대-알루미나 비율(silica-to-alumina ratio)) (즉, 제올라이트의 공급 제조업체)에 따라, 및 제조업체가 일반적으로 조업 및 생산 능력에 대한 유의한 제도적 지식을 개발한, 제조업체의 설비에 설치된 제조 기기에 따라, 및 제조 공정의 어떤 단계에서 (예컨대, 제조된 그대로 또는 암모늄 교환 이후) HNPV 이 도입 되는지에 따라 달라질 것이다. 본 명세서에 기재된 특유의 세공 크기 분포를 이해함으로써, 제조업체는 안정화된 Y 제올라이트를 본 명세서에 기재된 특유의 HNPV를 가지는 SY로 변환시키기 위해 이들의 기기의 작동을 변화시킬 수 있다.

[0054] 통상적으로, 제조된 상태의 Y 제올라이트 및 SY (안정한 Y 제올라이트 (SY)를 제조하기 위해 탈알루미늄(dealumination)을 거친 Y 제올라이트)은, 일반적으로 125 내지 900 온도에서, 5 분의 짧은 기간 내지 72 시간의 긴 기간 동안 1 내지 6 pH의 수용액을 사용하는 수열처리를 통해, 이의 HNPV 대응물로 변환될 수 있다. 이러한 처리는 일반적으로 산 (HF, S₂SO₄, HNO₃, AcOH), EDTA 또는 (NH₄)₂SiF₆와 같은 중을 함유하는 수용액을 사용하는 증기-후(post-steaming) 화학적 처리를 포함한다. 제조업체는 또한 다공성 형성을 제어하기 위해 계면 활성제(surfactants) 및 pH 조절제(pH controlling agents) (예컨대, NaOH)를 사용한다. 세공 형성 방법은 공개 문헌, 예를 들어, Olson의 US2012/0275993에 기재된 방법에 기재되어 있다.

[0055] ASDI 인자는 제올라이트의 과활성 점(hyperactive site) 농도의 지표이다. 제올라이트의 산점 분포는 일반적으로 특정 정제 생산물에 대한 촉매 활성 및 선택성을 결정한다. 이러한 산점의 농도가 증가함에 따라, 상업적 조업 동안, 공급 원료는 증가한 수소화 분해를 거쳐, 납사(naptha)와 같이 유용성이 적은 생산물을 제조하고 가스 제조 (C₁-C₄)가 증가한다. 따라서, 이러한 과활성 점의 농도 감소 (감소된 ASDI 인자)가 보다 중질의 중간 유분 생산물의 제조에 대한 더 큰 선택성을 야기하는 것으로 밝혀졌다.

[0056] HNPV SY를 사용하여 제조된 수소화 분해 촉매 완제품은 종래의 SY-기반의 촉매를 포함하는 종래의 수소화 분해 촉매와 비교하여 가스 생성이 적고, 더 높은 중질 중간 유분 생성물 수율 및 품질을 나타낸다.

[0057] 본 명세서에 기재된 수소화 분해 촉매에 유용한 HNPV SY 제올라이트는 하기 표 2에 기재된 성질을 가지는 것으로 한다.

표 2

	HNPV SY
메조세공 체적 (cc/g)	0.15 - 0.6
NPV - 8 nm - 20 nm (%)	20 - 30
NPV - 20 nm - 50 nm (%)	40 - 60
NPV - > 50 nm (%)	15 - 25

[0058]

[0059] 본 명세서에 기재된 각각의 구체예에 있어서, HNPV SY 수소화 분해 촉매 지지체는 알루미나(alumina), 실리카(silica), 지르코니아(zirconia), 티타늄 옥사이드(titanium oxide), 마그네슘 옥사이드(magnesium oxide), 토륨 옥사이드(thorium oxide), 베릴륨 옥사이드(beryllium oxide), 알루미나-실리카(alumina-silica), 알루미나-티타늄 옥사이드(alumina-titanium oxide), 알루미나-마그네슘 옥사이드(alumina-magnesium oxide), 실리카-마그네슘 옥사이드(silica-magnesium oxide), 실리카-지르코니아(silica-zirconia), 실리카-토륨 옥사이드(silica-thorium oxide), 실리카-베릴륨 옥사이드(silica-beryllium oxide), 실리카-티타늄 옥사이드(silica-titanium oxide), 티타늄 옥사이드-지르코니아(titanium oxide-zirconia), 실리카-알루미나-지르코니아(silica-alumina-zirconia), 실리카-알루미나-토륨 옥사이드(silica-alumina-thorium oxide), 실리카-알루미나-티타늄 옥사이드(silica-alumina-titanium oxide) 또는 실리카-알루미나-마그네슘 옥사이드(silica-alumina-magnesium oxide), 바람직하게 알루미나(alumina), 실리카-알루미나(silica-alumina), 및 이의 조합으로 구성된 균으로부터 선택된다.

[0060] 수소화 분해 촉매 완제품 내 지지체 물질(support material)의 양은 수소화 분해 촉매의 벌크 건조 중량을 기준

으로, 10 중량% 내지 45 중량%이다. 하나의 하위 구체예에서, 수소화 분해 촉매 완제품 내 분자체 물질은 15 중량% 내지 35 중량%이다.

- [0061] 수소화 분해 촉매 완제품 내 분자체 물질의 양은 수소화 분해 촉매의 벌크 건조 중량을 기준으로, 0.1 중량% 내지 75 중량%이다. 하나의 하위 구체예에서, 수소화 분해 촉매 완제품 내 분자체 물질은 5 중량% 내지 60 중량%이다.
- [0062] 하나의 구체예에서, HNPV SY 제올라이트는 하기 표 3에 기재된 성질을 가진다.

표 3

Brønsted 산도	0.2 - 1.2 mmol/g
ASDI	0.02 - 0.12
SAR	15 - 150
표면적	600 - 900 m ² /g
마이크로세공 체적	0.25 - 0.40 mL/g
단위 셀 크기	24.15 - 24.35 Å

- [0063]
- [0064] 또 다른 구체예에서, HNPV SY 제올라이트는 하기 표 4에 기재된 성질을 가진다.

표 4

SAR	10 - ∞
마이크로세공 체적	0.15 - 0.27 mL/g
BET 표면적	700 - 825 m ² /g
단위 셀 크기	24.15 - 24.45 Å

- [0065]
- [0066] 상기 본 명세서에 기재된 바와 같이, 본 명세서에 기재된 HNPV SY-기반의 수소화 분해 촉매 완제품은 하나 이상의 금속을 포함한다. 본 명세서에 기재된 각각의 구체예에 있어서, 사용되는 각각의 금속은 주기율표의 6족 및 8족 내지 10족의 원소, 및 이의 혼합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 하나의 하위 구체예에서, 각각의 금속은 니켈(nickel) (Ni), 코발트(cobalt) (Co), 철(iron) (Fe), 크롬(chromium) (Cr), 몰리브덴(molybdenum) (Mo), 텅스텐(tungsten) (W), 및 이의 혼합으로 구성된 군으로부터 선택된다. 또 다른 하위 구체예에서, 수소화 분해 촉매는 주기율표의 적어도 하나의 6족 금속 및 8족 내지 10족으로부터 선택된 적어도 하나의 금속을 포함한다. 예시적인 금속 조합은 Ni/Mo/W, Ni/Mo, Ni/W, Co/Mo, Co/W, Co/W/Mo 및 Ni/Co/W/Mo을 포함한다.
- [0067] 수소화 분해 촉매 완제품 내 금속 산화물 물질의 전체 양은 수소화 분해 촉매의 벌크 건조 중량을 기준으로, 15 중량% 내지 55 중량%이다. 하나의 하위 구체예에서, 수소화 분해 촉매는 수소화 분해 촉매의 벌크 건조 중량을 기준으로, 3 중량% 내지 5 중량%의 니켈 옥사이드 및 15 중량% 내지 35 중량% of 텅스텐 옥사이드를 포함한다.
- [0068] 본 명세서에 기재된 수소화 분해 촉매 완제품은 인(phosphorous) (P), 보론(boron) (B), 플루오린(fluorine) (F), 실리콘(silicon) (Si), 알루미늄(aluminum) (Al), 아연(zinc) (Zn), 망간(manganese) (Mn), 및 이의 혼합으로 구성된 군으로부터 선택되는 하나 이상의 촉진제를 포함할 수 있다. 수소화 분해 촉매 내 촉진제의 양은 수소화 분해 촉매의 벌크 건조 중량을 기준으로, 0 중량% 내지 10 중량%이다. 하나의 하위 구체예에서, 수소화 분해 촉매 내 촉진제의 양은 수소화 분해 촉매의 벌크 건조 중량을 기준으로, 1 중량% 내지 5 중량%이다.

[0069] **수소화 분해 촉매 제조(Hydrocracking Catalyst Preparation)**

- [0070] 일반적으로, 본 명세서에 기재된 수소화 분해 촉매는 다음에 의해 제조된다:
- [0071] (a)HNPV SY, ASA 및 지지체를 혼합(mixing) 및 해교(peptizing)하여 압출물 기재(extrudate base)를 제조하는 단계;

- [0072] (b) 적어도 하나의 금속을 포함하는 금속 함침 용액(metal impregnation solution)을 사용하여 상기 기재를 함침시키는(impregnate) 단계; 및
- [0073] (c) 금속-담지된 압출물(post-treating the extrudates)을 건조(drying) 및 하소(calcination)시키는 단계를 포함하는 압출물의 후처리 단계.
- [0074] 함침 단계 이전에, 압출물 기재는 90 내지 150 (194 °F - 302)의 온도에서 1-12 시간 동안 건조시키고, 이에 뒤이어 350 내지 700 (662 °F - 1292)중 하나 이상의 온도에서 하소시킨다.
- [0075] 함침 용액은 탈이온수(deionized water)에 금속 전구체를 용해시킴으로써 제조된다. 상기 용액의 농도는 지지체의 세공 체적(pore volume) 및 금속 담지량(metal loading)에 의해 결정된다. 전형적인 함침 동안, 지지체는 0.1-10 시간 동안 함침 용액에 노출된다. 또 다른 0.1-10 시간 동안 함침시킨 후, 촉매는 0.1-10 시간 동안 38 - 149 °C (100 - 300) 범위의 하나 이상의 온도에서 건조된다 촉매는 0.1-10 시간 동안 충분한 공기의 흐름하에 316 - 649 °C (600 - 1200) 범위의 하나 이상의 온도에서 추가적으로 하소된다.
- [0076] 하나의 구체예에서, 함침 용액은 적어도 하나의 금속의 침착을 촉진하는 개질제(modifying agent)를 추가적으로 포함한다. 개질제, 뿐만 아니라 이러한 개질제를 사용하는 수소화 분해 촉매 제조 방법은 각각 2011년 1월 6일 및 2011년 6월 9일에 공개된 Zhan et al의 미국 특허출원 제20110000824호 및 제20110132807호에 개시되어 있다.
- [0077] **수소화 분해 개요**
- [0078] 본 명세서에 기재된 수소화 분해 촉매는 종래의 1-단계 또는 2-단계 수소화 분해 공정을 사용하는 중간 유분 제조에 일반적으로 적합하지 않은 불리한 공급 원료, 예컨대 비스브로큰(visbroken) 가스 오일, 중질 코커 가스 오일(heavy coker gas oils), 잔류 수소화 분해(residue hydrocracking) 또는 잔류 탈황(residue desulfurization)으로부터 유래된 가스 오일, 다른 열분해 오일(thermally cracked oils), 탈아스팔트 오일(de-asphalted oils), 피셔-트롭시(Fischer-Tropsch) 유래 공급 원료, FCC 유닛으로부터의 순환 오일(cycle oils), 중질 석탄-유래 유분(heavy coal-derived distillates), 석탄 가스화 부산물 타르(coal gasification byproduct tars), 및 중질 셰일-유래 오일(heavy shale-derived oils), 펄프/종이 밀(pulp/paper mills) 또는 또는 폐기물 바이오매스 열분해 유닛(waste biomass pyrolysis units)으로 부터의 유기 폐오일(organic waste oils)을 포함하는, 다양한 탄화수소 공급 원료를 수소화처리하기에 적절하다.
- [0079] 하기 표 5는 본 명세서에 기재된 촉매를 사용하는 중간 유분 제조에 적절한 공급 원료에 대한 전형적인 물리적 성질을 나열하며, 표 6은 전형적인 수소화 분해 공정 조건을 예시한다.

표 5

성질	공급 원료
비중, °API	13.5 - 22.0
N, ppm	0.5 - 2,000
S, 중량%	0 - 3
다환도 (polycyclic index, PCI)	1500 - 3000
증류 비점 범위 °F (°C)	700 - 1200 (371 - 649)

[0080]

표 6

수소화 분해 조건	
시간당 액체 공간 속도 (LHSV)	0.1 - 5 hr ⁻¹
H ₂ 부분 압력	800 - 3,500 psig
H ₂ 소비 속도	200 - 20,000 SCF/Bbl
H ₂ 재순환 속도	50 - 5,000 SCF/Bbl
조업 온도	200 - 500 °C (392 - 932 °F)
변환률 (%)	30 - 90

[0081]

[0082]

수소화처리 원료 도입 이전에, 촉매는 황화제(sulfiding agent)를 포함하는 석유 액체와, 100 kPa 내지 25,000 kPa의 H₂-함유 기체 압력하에서 1 시간 내지 7 일간 200 내지 800 (66 °C 내지 482 °C)의 온도에서 접촉함으로써 황성화된다. 적절한 황화제는 원소 황(elemental sulfur), 암모늄 설파이드(ammonium sulfide), 암모늄 폴리설파이드(ammonium polysulfide) ((NH₄)₂S)_x, 암모늄 싸이오설파이드(ammonium thiosulfate) ((NH₄)₂S₂O₃), 소듐 싸이오설파이드(sodium thiosulfate) (Na₂S₂O₃), 싸이오우레아(thiourea) CSN₂H₄, 탄소 다이설파이드(carbon disulfide), 다이메틸 다이설파이드(dimethyl disulfide) (DMS), 다이메틸 설파이드(dimethyl sulfide) (DMS), 다이부틸 폴리설파이드(dibutyl polysulfide) (DBPS), 머캅탄, 삼차부틸 폴리설파이드(mercaptanes, tertiarybutyl polysulfide) (PSTB), 삼차노닐 폴리설파이드(ternarynonyl polysulfide) (PSTN), 수성 암모늄 설파이드(aqueous ammonium sulfide)를 포함한다.

[0083]

상기 언급된 바와 같이, 신규의 HNPV SY 성분을 사용하는 수소화 분해 촉매 완제품은 종래의 SY를 포함하는 종래의 수소화 분해 촉매와 비교하여 개선된 수소 효율, 더 높은 중질 중간 유분 생성물 수율 및 품질을 나타낸다.

[0084]

공급 원료, 목표 생산물 슬레이트(target product slate) 및 사용 가능한 수소의 양에 따라, 본 명세서에 기재된 촉매는 단독으로, 또는 다른 종래의 수소화 분해 촉매와 조합으로 사용될 수 있다.

[0085]

하나의 구체예에서, 촉매는 재순환(1회-통과)의 유무와 관계 없이, 단일 단계 수소화 분해 유닛 내 하나 이상의 고정층(fixed beds)에 배치된다. 선택적으로, 단일-단계 수소화 분해 유닛은 병렬로 작동되는 다중 단일-단계 유닛(single-stage units)을 사용할 수 있다.

[0086]

또 다른 구체예에서, 촉매는 중간체 단계 분리 여부, 및 재순환의 여부와 상관 없이 하나 이상의 층 및 2-단계 내 수소화 분해 유닛 내 유닛에 배치된다. 2-단계 수소화 분해 유닛은 전체 변환 구성(configuration)을 사용하여 조업될 수 있다 (모든 수소화처리 및 수소화 분해는 재순환을 통해 수소화 분해 루프 내에서 달성됨을 의미한다). 이러한 구체예는, 제2 단계 수소화 분해 단계 이전, 또는 증류 잔사의 제1 및/또는 제2 단계로의 재순환 이전에, 생산물을 스트리핑(stripping)하기 위해, 수소화 분해 루프 내에서 하나 이상의 증류 유닛을 사용할 수 있다.

[0087]

2 단계 수소화 분해 유닛은 또한 부분 변환(partial conversion) 구성으로 조업될 수 있다 (하나 이상의 증류 유닛이 추가적인 수소화처리를 위해 통과되는 하나 이상의 스트림의 스트리핑을 위해 수소화 분해 루프 내에 위치됨을 의미한다). 이러한 방식으로 수소화 분해 유닛을 조업하면, 바람직하지 않은 공급물 성분, 예컨대 (수소화 분해 촉매를 불활성화시키는) 다핵 방향족(polynuclear aromatics), 질소(nitrogen) 및 황 종(sulfur species)들을 가공하기에 더욱 적합한 장비, 예컨대, FCC 유닛에 의해 가공하기 위해 이러한 성분을 수소화 분해 루프로부터 빠져나오도록 함으로써, 정유 공장이 매우 불리한 공급 원료를 수소화처리하도록 한다.

[0088]

하나의 구체예에서, 촉매는 적어도 하나의 중간 유분 및 중질 진공 가스 유동화된 촉매적 분해 공급 원료(heavy vacuum gas fluidized catalytic cracking feedstock) (HVGO FCC) 제조에 적합한 부분 변환, 2-단계 수소화 분해 구성의 제1 단계 및 선택적으로 제2 단계에서 다음에 따라 사용된다:

[0089]

(a) 탄화수소 공급 원료를 수소화 분해하여 제1 단계 수소화 분해된 유출물을 생산하는 단계;

- [0090] (b) 상압 증류(atmospheric distillation)에 의해 수소화 분해된 공급 원료를 증류하여 적어도 하나의 중간 유분 분획(middle distillate fraction) 및 상압 잔사 분획(atmospheric bottoms fraction)을 형성하는 단계;
- [0091] (c) 진공 증류에 의해 추가적으로 상압 잔사 분획을 증류하여 사이드-컷(side-cut) 진공 가스 오일 분획(vacuum gas oil fraction) 및 중질 진공 가스 오일(heavy vacuum gas oil) FCC 공급 원료를 형성하는 단계;
- [0092] (d) 사이드-컷 진공 가스 오일 분획을 수소화 분해하여 제2 단계 수소화 분해된 유출물을 형성하는 단계; 및
- [0093] (e) 제2 단계 수소화 분해된 유출물과 제1 단계 수소화 분해된 유출물을 조합하는 단계.
- [0094] 상기 예시된 정유 공장 구성은 종래의 2-단계 수소화 분해 방식에 비해 몇 가지 이점을 가진다. 먼저, 이러한 구성에서, 제1 단계의 촉매 및 조업 조건은 설정된 상업적 규격을 충족하는 FCC 생산물을 제조하기 위해 필수적인 최소의 공급 양을 가지는 HVGO FCC 스트림을 산출하도록 선택된다. 이는 제1 단계 수소화 분해 유닛이 유분 수율을 최대화하는데 필요한 정도로 조업되는 종래의 2-단계 수소화 분해 방식과 대조적으로, 유닛이 더욱 엄격한 조건에서 조업되는 것을 필요로 한다 (이는 보다 많은 수소를 필요로 하며, 촉매의 수명을 단축시킨다).
- [0095] 두 번째로, 제2 단계 수소첨가분해장치 유닛으로 보내진 사이드-컷 VGO는 종래의 제2 단계 수소첨가분해장치 공급보다 더욱 청정하며, 수소 첨가 분해하기 용이하다. 따라서, 보다 고품질의 중간 유분 생산물이 보다 적은 체적의 제2 단계 수소화 분해 촉매를 사용하여 달성될 수 있으며, 이는 결과적으로, 보다 소형의 수소첨가분해장치 반응기의 건설 및 보다 소량의 수소 소비를 가능하게 한다. 제2 단계 수소화 분해 유닛 구성은 건설 비용을 감소시키고, 촉매 충전 비용 및 운영 비용을 낮춘다.
- [0096] **생산물(Products)**
- [0097] 본 발명의 공정은 특히 약 380-700 (193 - 371 °C) 범위에서 비등하는 중간 유분 분획의 제조에 유용하다. 중간 유분 성분의 적어도 75 부피%, 바람직하게 적어도 85 부피%는 380 (193 °C)을 초과하는 표준 비점을 가진다. 중간 유분 성분의 적어도 약 75 부피%, 바람직하게 85 부피%는 700 (371 °C) 미만의 표준 비점을 가진다.
- [0098] 휘발유(Gasoline) 또는 납사(naphtha)가 또한 본 발명의 공정에서 생산될 수 있다. 휘발유 또는 납사는 일반적으로 380 (193 °C) 미만의 범위에서 비등하지만, C₅ 탄화수소의 비점 이상에서 비등하며, 종종 C₅ 내지 400 (204 °C) 비등 범위로 지칭된다. 임의의 특정 정유 공장에서 회수된 다양한 생산물 분획의 비등 범위는 원유 공급원의 특성(crude oil source), 현지 정유 공장 시장(local refinery markets) 및 제품 가격(product price s)과 같은 인자에 따라 달라질 것이다.
- [0099] 다음의 실시예는 본 발명을 설명하기 위한 것이며, 본 발명을 제한하지 않는다.
- [0100] **실시예 1**
- [0101] 수소화 분해 촉매의 제조
- [0102] 다음의 절차에 의해 종래의 USY-기반의 수소화 분해 촉매를 제조하였다. 상기 본 명세서에 기재된 바와 같이 56.4 중량% USY, 21 중량% 무정형 실리코알루미네이트 분말(amorphous silicoaluminate powder) (Sasol의 Siral-30), 및 22.6 중량% 슈도-보에마이트 알루미나 분말(pseudo-boehmite alumina powder) (Sasol의 CATAPAL C1)를 잘 혼합하였다. 상기 혼합물에, 희석된 HNO₃ 산 수용액 (3 중량%)을 첨가하여 압출물 페이스트(extrudable paste)를 형성하였다. 페이스트를 1/16 의 비대칭 사엽형(quadrolobe)으로 압출하고, 1 시간 동안 248 (120 °C)에서 건조하였다. 건조 공기를 퍼징(purging)하면서 건조된 압출물을 1100 (593 °C)에서 1 시간 동안 하소하고, 실온으로 냉각시켰다.
- [0103] Ni 및 W의 함침은, 촉매 완제품의 벌크 건조 중량을 기준으로 3.8 중량% NiO 및 25.3 중량% WO₃의 목표 금속 담지량과 동일한 농도로 암모늄 메타텅스테이트 및 니켈 나이트레이트를 함유하는 용액을 사용하여 수행하였다. 그 다음, 압출물을 270 (132 °C)에서 1 시간 동안 건조하였다. 건조 공기를 퍼징하면서 건조된 압출물을 950 (510 °C)에서 1 시간 동안 하소하고, 실온으로 냉각시켰다.
- [0104] 실시예 1에 기재된 바와 같은 절차를 따르지만, 종래의 USY 대신에 56.4 중량%의 HNPV USY를 사용하여, HNPV USY-기반의 수소화 분해 촉매 완제품을 제조하였다.
- [0105] 종래 및 HNPV USY 재료의 물리적 성질, 및 H-D 교환(H-D exchange) 이후 이들의 산점 분포가 하기 표 7 및 표 8에 나열된다.

- [0106] 촉매 완제품으로 혼입하기 전, 종래의 USY 및 HNPV USY 제올라이트를 투과 전자 현미경 (TEM)로 분석하였다. 종래의 USY 및 HNPV USY에 대한 TEM 이미지가 각각 도 1 및 도 2에 나타난다.
- [0107] 또한, 종래의 USY 및 HNPV 제올라이트에 대한 세공 크기 분포가 측정되었다. 두 가지 제올라이트에 대한 세공 크기 분포의 플롯이 도 3에 나타난다.
- [0108] OD 산도는 80 에서 중수소화 벤젠으로 교환된 가교된 하이드록시 그룹(bridged hydroxyl groups)의 양에 의해 결정하였고, FT-IR에 의해 측정하였다.

표 7

USY	종래의 USY	HNPV USY
메조세공 체적 (cc/g)	0.11	0.18
NPV - 8 nm - 20 nm (cc/g)	49.5	25.7
NPV - 20 nm - 50 nm (cc/g)	20.8	53.2
NPV - > 50 nm (cc/g)	18.1	21.1
단위 셀 크기 (Å)	24.28	24.29
실리카/알루미나 비율	30	30-

[0109]

표 8

	종래의 USY	HNPV USY
H-D 교환 이후 FTIR에 의해 측정된 Brønsted 산점 (mmol/g)		
HF(OD)	0.184	0.153
HF'(OD)	0.027	0.017
LF(OD)	0.096	0.0507
LF'(OD)	0.008	0.006
전체	0.316	0.227
ASDI	0.13	0.11

[0110]

[0111] **실시예 2**

[0112] **수소화 분해 성능**

- [0113] 종래의 USY-기반 및 HNPV USY-기반의 촉매를 사용하여 전형적인 중동 VGO를 처리하였다. 공급물 성질이 표 11에 나열된다. 2300 psig 전체 압력 및 1.0 - 2.2 LHSV 하에 파일럿 플랜트 유닛(pilot plant unit)에서 운영을 조업하였다. 공급물은 수소화처리 촉매로 채워진 촉매층을 통과한 다음, 수소화 분해 영역으로 유입되었다. 공급물을 도입하기 전, DMDS (기상 황화) 또는 DMDS이 섞인 경유 공급물 (액상 황화)로 촉매를 활성화하였다.
- [0114] 공급물 품질 및 시험 결과가 하기 표 9 및 표 10에 명시된다. 표 10에서 알 수 있듯이, HNPV USY-기반의 촉매는 유분 생성물에 대한 개선된 활성 및 선택성을 나타냈다. 경유 수율은 2.6 % 증가하였고 가스 및 납사에 대한 수율은 감소하였다.
- [0115] 또한, HNPV USY-기반의 촉매는 종래의 USY 촉매와 비교하여 바람직하지 않은 기체 및 경질 최종물(light ends) (C₄- 및 C₅ - 180)을 더 적게 생산하였다. 또한, HNPV USY-기반의 촉매에 대한 바람직한 중간 유분 (380 - 700) 수율은 종래의 USY 촉매보다 높았다.

표 9

공급 원료	
성질	
비중, °API	21
N, ppm	1140
S, 중량%	2.3
다환도 (polycyclic index, PCI)	2333
증류 온도 (중량%), °F (°C)	
5	708 (376)
10	742 (394)
30	810 (432)
50	861 (461)
70	913 (489)
90	981 (527)
95	1008 (542)
전체 생산물	1069 (576)

[0116]

표 10

측매	종래의 USY- 기반의 측매	HNPV USY- 기반의 측매
CAT, °F (60% conv.)	기저	-5
산출물 - 구분점에 의해		
C ₄ -, 중량%	3.2	1.7
C ₅ - 180 °F, lv%	7.2	6.8
180 - 380 °F, lv%	30.3	28.1
중간 유분 380 - 700 °F, lv%	34.2	36.8

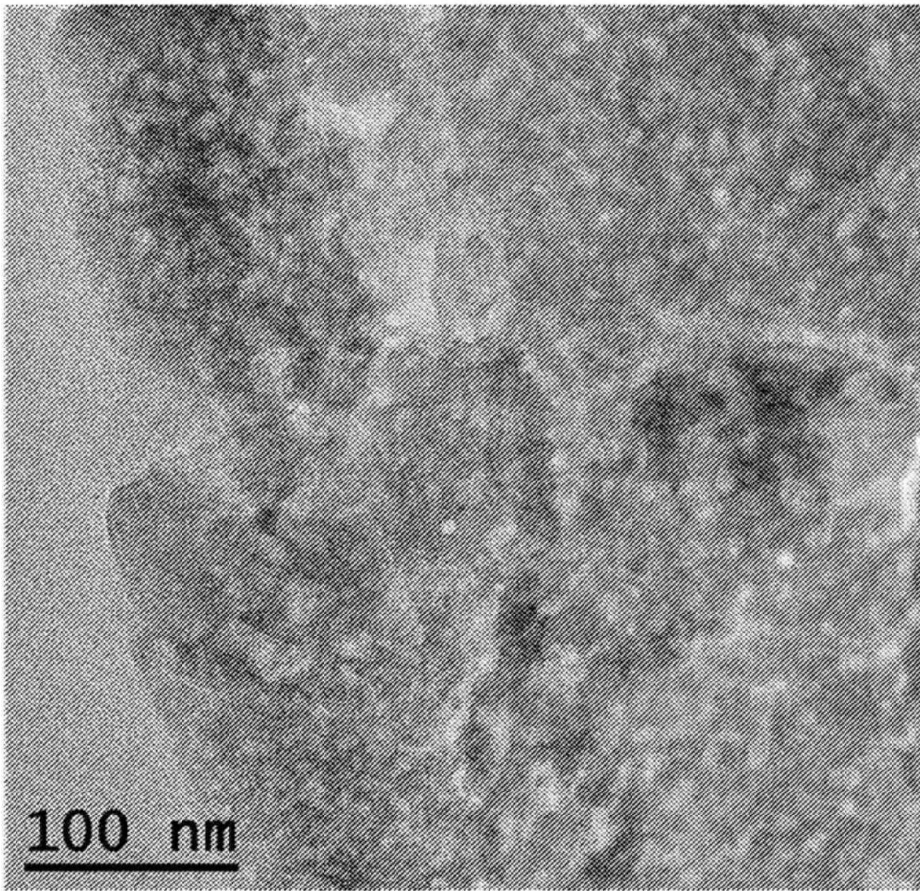
[0117]

[0118]

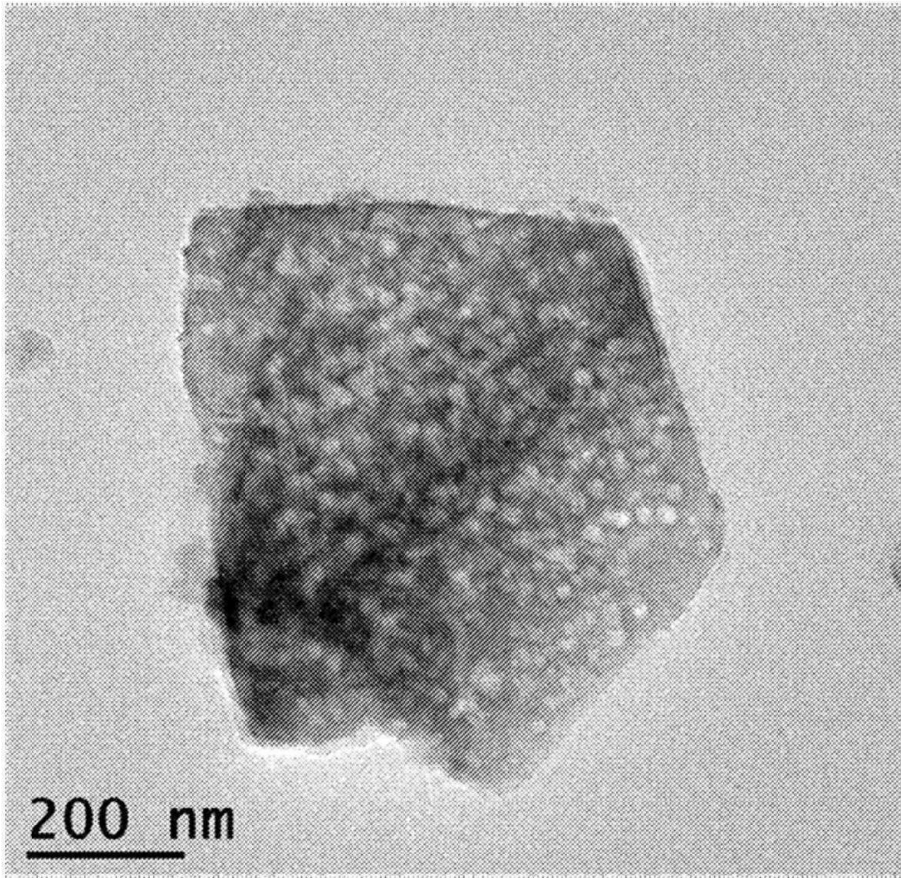
본 발명은 특정 구체예를 참조하여 상세하게 설명되었지만, 본 발명의 범위 및 사상을 벗어나지 않고 다양한 변경 및 수정이 이루어질 수 있음은 당업자에게 명백할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

