



(19)대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. C10G 67/04 (2006.01)	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2007년01월02일 10-0663678 2006년12월26일
---	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-2001-7015231	(65) 공개번호	10-2002-0010676
(22) 출원일자	2001년11월27일	(43) 공개일자	2002년02월04일
심사청구일자	2005년04월12일		
번역문 제출일자	2001년11월27일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP2000/004983	(87) 국제공개번호	WO 2000/73402
국제출원일자	2000년05월26일	국제공개일자	2000년12월07일

(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 캐나다, 스위스, 중국, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬란드, 일본, 케냐, 키르키즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터어키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 미국, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 짐바브웨,

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 짐바브웨,

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르키즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘,

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 사이프러스, 독일, 덴마크, 스페인, 핀란드, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴,

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 기니 비사우, 토고,

(30) 우선권주장 99401286.2 1999년05월28일 유럽특허청(EPO)(EP)

(73) 특허권자 쉘 인터내셔널 리서치 마차피즈 비.브이.  
네덜란드 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 빌란트틀란 30

(72) 발명자 뒤프레에릭  
프랑스에프-76530그랑꾸론느루뜨드까엥

파파즈장-뿔  
프랑스에프-76650쁘띠꾸론느뤼베셀쉐르48

가렝롤랑알베르샤틀르  
프랑스에프-76530그랑꾸론느루뜨드까엥

부로빠뜨릭  
프랑스에프-76530그랑꾸론느루뜨드까엥

(74) 대리인                      특허법인코리아나

심사관 : 이현송

전체 청구항 수 : 총 6 항

## (54) 윤활 기유의 제조 방법

### (57) 요약

본 발명은 용매 추출을 사용하여 윤활유 범위에서 비등하는 석유 분획으로부터 방향족 화합물을 일부 제거하고, 이어서 용매 추출 생성물을 탈납시킴으로써, 수득된 윤활 기유로부터 출발하여 윤활 기유를 제조하는 방법으로서, 하기 단계 (a), (b), (c) 및 (d) 가 수행되는 방법에 관한 것이다:

- (a) 윤활 기유 (base oil) 를 제 1 수소화처리 단계에서, 적합한 슬피드화된 수소화처리 촉매와 접촉시키는 단계;
- (b) 단계 (a) 의 유출물을 기체 분획과 액체 분획으로 분리시키는 단계;
- (c) 단계 (b) 의 액체 분획을 제 2 수소화처리 단계에서 수소의 존재하, 무정형 내화 산화물 담체상에 지지된 귀금속 성분을 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계;
- (d) 윤활 기유를 회수하는 단계.

### 특허청구의 범위

#### 청구항 1.

용매 추출 생성물을 생성하는 용매 추출을 사용하여, 윤활유 범위에서 비등하는 석유 분획으로부터의 방향족 화합물을 일부를 우선 제거하고, 이어서 상기 용매 추출 생성물을 용매 탈납 (dewaxing) 시킴으로써 수득되는, 90 중량% 미만의 포화 물질 함량 및 300ppmw 내지 2 중량% 의 황 함량을 갖는 윤활 기유 (lubricating base oil) 생성물로부터 출발하여, 90 중량% 초과와 포화 물질 함량, 0.03 중량% 미만의 황 함량 및 80 내지 120 의 점도 지수를 갖는 윤활 기유를 제조하는 방법으로서,

하기 단계 (a), (b), (c) 및 (d) 가 수행되는 방법:

- (a) 250 내지 350℃ 의 온도 및 20 내지 100 bar의 압력에서, 윤활 기유 생성물을 제 1 수소화처리 단계에서 수소의 존재하, 적합한 슬피드화된 수소화처리 촉매와 접촉시키는 단계;
- (b) 단계 (a) 의 유출물을 기체 분획과 액체 분획으로 분리시키는 단계 (여기에서 액체 분획은 50 내지 1000 ppmw 의 황 함량 및 50 ppmw 미만의 질소 함량을 가짐);
- (c) 단계 (b) 의 액체 분획을, 제 2 수소화처리 단계에서 수소의 존재하, 백금 및 팔라듐 및 무정형 실리카/알루미나 지지체를 포함하며 상기 백금 및 팔라듐의 총량이 0.2 내지 5 중량% 인 촉매와 접촉시키는 단계로서, 본 단계에서 압력이 20 내지 100 bar인 단계;
- (d) 상세된 상기 성질을 갖는 윤활 기유를 회수하는 단계.

### 청구항 2.

제 1 항에 있어서, 단계 (a) 에서의 수소화처리 촉매가 하나 이상의 VIB 족 금속 성분, 및 철, 니켈 및 코발트로 이루어진 군 으로부터 선택되는 금속, 및 내화 산화물 지지체를 포함하는 것인 방법.

### 청구항 3.

제 2 항에 있어서, 단계 (a) 의 촉매가, 산화물로서 1 내지 5 중량% 의 니켈 함량 및 산화물로서 10 내지 30 중량% 의 몰리 브덴 함량을 갖는 알루미늄 상의 니켈/몰리브덴 촉매인 방법.

### 청구항 4.

삭제

### 청구항 5.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 에서 사용되는 팔라듐과 백금이 합금으로서 존재하는 것인 방법.

### 청구항 6.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 단계 (c) 에서 온도가 150 내지 350℃ 인 방법.

### 청구항 7.

삭제

### 청구항 8.

삭제

### 청구항 9.

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 윤활 기유 생성물은 API 그룹 I 기유이고, 단계 (d) 에서 수득된 생성물은 API 그룹 II 기유인 방법.

### 명세서

#### 기술분야

본 발명은 90 중량% 초과 의 포화 물질 함량, 0.03 중량% 미만의 황 함량 및 80 내지 120 의 점도 지수를 갖는 윤활 기유 (lubricating base oil) 의 제조 방법에 관한 것이다. 상기 기유는 문헌 [API 공개 1509: Engine Oil Licensing and Certification System, "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oil and Diesel Engine Oils"] 에 정의된 바와 같이, 때때로 API 그룹 II 기유로서 언급되기도 한다. 현대의 자동차 엔진은 더욱 격 심한 조건하에서 작동한다는 사실에 기인하여, 상기 생성물에 대한 수요가 증가하고 있으며, 상기와 같은 명세를 갖는 기 유를 기재로 제형된 윤활유가 요구된다. 또한, API 그룹 II 의 기유는 산업 윤활제용으로 유용한데, 이는 그들의 개선된 역 제 산화 안정성 때문이다.

#### 배경기술

유탄 기유는 통상적으로 진공 증류물 또는 탈아스팔트 진공 잔류물로부터 출발하여 제조된다. 상기 증류물은 잔류물이 수득되는 대기압 조건에서, 원유 공급원료(feedstock)를 1차 증류시킴으로써 수득되며, 이어서 상기 잔류물을 감압에서 증류시켜 진공 증류물 및 진공 잔류물을 수득한다. 방향성이 적은 용매 추출 생성물을 생성하는 용매 추출법을 사용하여, 방향족 물질을 진공 증류물로부터 제거하였다. 그 다음 단계에서, 용매 추출 생성물로부터 왁스를 제거하고, 유탄 기유 생성물을 수득하였다. 전형적으로 왁스는 용매 탈납(dewaxing)에 의해 제거된다. API 그룹 II 기유 생성물은, 상기와 같은 방법으로 대부분의 원유 원으로부터 용이하게 수득되지 못한다는 것이 밝혀졌다. API 그룹 I 및 II 기유에 대한 전형적 경로의 개관(概觀)이 예를 들어, 문헌 [Oil & Gas Journal, 1997년 9월 1일, pp. 63-70]에 기술된다.

US-A-5855767은 백금 또는 팔라듐 중 하나 및 제올라이트 Y를 함유하는 촉매를 사용하여, 전체 황 및 질소 화합물 약 5ppm을 함유하는 공급물을 수소화함으로써, 90 중량% 초과와 포화 물질 함량 및 약 100의 IV를 갖는 기유 생성물을 제조하는 방법을 기술한다. 상기 공급물은 유탄유 범위에서 비등하는 석유 분획의 용매추출, 이어서 용매 탈납 및 조합된 수소화탈황화(hydrodesulphurisation:HDS)와 수소화탈질소화(hydrodenitrogenation:HDN) 단계로써 수득될 수 있다.

WO-A-5855767에 따른 방법의 단점은, 고 수준의 황 및/또는 질소 화합물을 함유하는, 유탄유 범위에서 비등하는 석유 분획으로부터 출발하는 경우, WO-A-5855767에 기술된 바와 같이 황 및 질소의 함량을 5 ppm 수준으로 감소시키기 위해, 조합된 HDS/HDN 단계에 격심한 조건이 적용되어야 한다는 것이다.

WO-A-9802502는 360°C 및 100 bar에서, 알루미늄 상의 니켈-몰리브덴 촉매를 사용하여 유탄유 범위에서 비등하는 석유 분획에, HDS/HDN 단계를 수행하고, 수소화처리된 생성물을 촉매적으로 탈납하고, 232°C 및 77 bar에서 실리카-알루미늄 상의 백금-팔라듐 촉매를 사용하여 탈납된 생성물을 수소화개질(hydrofinishing)시켜, API 그룹 II 기유를 제조하는 방법을 기술한다. 수소화개질 단계에서, 다수의 방향족 화합물을 포화시킨다. 제 1 수소화처리 단계 전에, 공급원료를 용매 추출시킬 수도 있으며, 상기에서 용매 추출 생성물의 점도 지수는 API 그룹 II 기유의 목적하는 점도 지수보다 약 5-20 낮다.

WO-A-9802502에 기술된 방법의 단점은, 제 1 수소화처리 단계에 비교적 격심한 반응 조건이 적용된다는 점이다. 또 다른 단점은 조작 온도가 매우 상이하기 때문에, 두 수소화처리 단계 사이에 부가적인 냉각이 요구된다는 점이다.

US-A-3673078은 파라핀계 미정제유의 진공 증류물의 푸르푸랄 라피네이트(furfural raffinate)의 용매 탈납으로써 수득된 공급원료가, 두 단계의 수소화처리 방법을 거치는 방법을 기술한다. 공급원료는 800ppm 미만의 황을 함유한다. 제 1 단계에서 사용되는 촉매는 술피드화된 NiCoMo 함유 촉매였다. 온도는 약 403°C 이고 압력은 약 102 bar 였다. 제 2 단계에서 촉매는 알루미늄상의 백금 촉매이고, 조작 조건은 제 1 단계의 조건과 동일하다.

US-A-3673078에 기술된 방법의 단점은 비교적 격심한 반응 조건이 제 1 수소화처리 단계에서 적용된다는 것이다.

### 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적은 온화한 수소화처리 조건하에서, 고 수준의 황 및/또는 질소 화합물을 함유하는, 유탄유 범위에서 비등하는 석유 분획으로부터 출발하여 API 그룹 II 기유를 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

상기 목적은 하기 방법으로 달성될 수 있다. 용매 추출 생성물을 생성하는 용매 추출을 사용하여, 유탄유 범위에서 비등하는 석유 분획으로부터의 방향족 화합물을 일부 제거하고 이어서 용매 추출 생성물을 탈납시킴으로써 수득된, 90 중량% 미만의 포화 물질 함량 및 300ppmw 내지 2 중량%의 황 함량을 갖는 유탄 기유 생성물로부터 출발하여, 90 중량% 초과와 포화 물질 함량, 0.03 중량% 미만의 황 함량 및 80 내지 120의 점도 지수를 갖는 유탄 기유를 제조하는 방법으로서, 여기에서 하기 단계 (a), (b), (c) 및 (d)가 수행되는 방법:

(a) 250 내지 350°C의 온도에서, 유탄 기유 생성물을 제 1 수소화처리 단계에서 수소의 존재하, 적합한 술피드화된 수소화처리 촉매와 접촉시키는 단계;

(b) 단계 (a)의 유출물을 기체 분획과 액체 분획(여기에서 액체 분획은 50 내지 1000 ppmw의 황 함량 및 50 ppmw 미만의 질소 함량을 가짐)으로 분리시키는 단계;

(c) 단계 (b) 의 액체 분획을, 제 2 수소화처리 단계에서 수소의 존재하, 무정형 내화 (refractory) 산화물 담체상에 지지된 귀금속 성분을 포함하는 촉매와 접촉시키는 단계;

(d) 상세된 성질을 갖는 윤활 기유를 회수하는 단계.

본 출원인은, 공급원료가 상기와 같이, 용매 추출 및 (용매) 탈납 방법으로 수득된 기유 생성물인 경우, API 그룹 II 기유가 2 단계 수소화처리 공정으로써 덜 격심한 조건하에서 제조 가능하다는 것을 발견하였다. 부가적인 장점은, 널리 입수가 가능한 공급원료, 즉 용매 추출 및 탈납으로써 수득된 기유를 사용하여 목적하는 생성물을 제조하는 것이 가능하다는 것이다. 상기 기유는 반드시 본 발명에 따른 방법이 수행되는 장소와 동일한 장소에서 제조될 필요는 없다. 이는 기유를 제조하기 위한 현존 수소화처리 시설이 용매 추출 및 탈납 시설과 동일한 장소에 존재하지 않을 경우 유리하다.

다른 장점은, 동일한 용량 (capacity) 의 API 그룹 II 기유에 대해, 본 발명에 따른 방법의 제 1 수소화처리 단계 (a) 의 용량이 WO-A-9802502 의 방법의 제 1 수소화처리 단계 보다 더 낮을 수 있다는 것이다. 이는 본 발명과는 반대로, 선행 기술 방법에서는 특정 체적의 왁스가 수소화처리 단계동안 존재하기 때문이다. 또 다른 장점은, 단계 (a) 및 단계 (c) 의 조작성 온도가 서로 유사하기 때문에, 다른 냉각이 거의 필요 없다는 점이다.

본 발명에 대해, 중량% 또는 ppmw 로 표현되는 황 및 질소 함량은, 참조되는 혼합물의 총량에 대한 원소 황 또는 질소의 양이다.

90 중량% 미만의 포화 물질 함량을 갖는 기유 공급원료는 윤활유 범위에서 비등하는 석유 분획의 용매 추출 및 탈납으로써 수득된다. 적합한 증류물 석유 분획은, 대기압 잔류물 (즉, 미정제 오일의 대기압 증류로써 대신 수득된 잔류 분획의 진공 증류로써 수득된 증류물 분획임) 에서 유래한, 진공 증류물 분획이다. 상기 진공 증류물 분획의 비등 범위는 대개 300 내지 620°C, 적합하게는 350 내지 580°C 이다. 하지만, 탈아스팔트 대기압 잔류물 및 탈아스팔트 진공 잔류물을 모두 포함하는, 탈아스팔트 잔류유 분획 또한 적용될 수 있다.

용매 추출은 기유를 제조할 때 널리 적용되는 기술이며, 예를 들어 문헌 ["Lubricating base oil and wax processing", 저자 Avilino Sequeira, Jr., 1994, Marcel Dekker Inc. New York, pp. 81-118] 에 기술된다. 용매 추출은, 예를 들어, N-메틸-2-피롤리돈, 푸르푸랄, 페놀 및 이산화황을 추출 용매로서 사용하여 적합하게 수행될 수 있다. 빈번히 사용되는 용매는 N-메틸-2-피롤리돈 및 푸르푸랄이다. 용매 추출에서, 방향족 화합물이 탄화수소 혼합물로부터 부분적으로 제거되고, 그로 인해 생성물의 점도 지수가 증가한다. 또한 용매 추출 방법에서 일정량의 황 및 질소가 제거된다.

또한, 탈납은 기유를 제조시, 널리 적용되는 기술이다. 가능한 탈납법은, 상기 언급된 문헌 ["Lubricating base oil and wax processing", 저자 Avilino Sequeira, Jr., 1994, Marcel Dekker Inc. New York, pp. 153-224] 에 기술된 용매 탈납 및 촉매적 탈납을 포함한다. 촉매적 탈납 기술의 예는 상기 WO-A-9802502 에 기술된다. 본 발명에 대해, 단계 (a) 에 공급되는 윤활 기유 출발 생성물을 수득하기 위해, 탈납 단계가 어떻게 수행되는지가 중요한 것은 아니다. 대부분의 탈납 방법은 고 수준의 황에 민감하기 때문에, 본 발명에서 사용되는 비교적 고 수준의 황을 함유하는 공급원료는 용매 탈납으로서 더 수득되기 쉽다.

용매 탈납은 공급원료를 용매로 식히고, 이로써 왁스 분자가 결정화함으로써 수행된다. 이어서 상기 왁스 결정을 여과로써 제거하고, 용매를 회수한다. 가능한 용매의 예는 메틸에틸케톤/톨루엔, 메틸이소부틸케톤, 메틸이소부틸케톤/메틸에틸케톤, 디클로로에틸렌/메틸렌클로라이드 및 프로판이다.

용매 및 (촉매 또는 용매) 추출로 수득된 대로 단계 (a) 에 공급되는 윤활 기유 출발 생성물은, 90 중량% 미만의 포화 물질을 함유하고, 300ppmw 내지 2 중량% 의 황 함량을 갖는다. 본 발명에 따른 방법은, 공급원료가 1000 ppmw 초과 정도의 비교적 다량의 황을 함유하는 경우, 선행 기술 방법과 비교하여 특히 양호하게 수행됨이 밝혀졌다. 질소 함량은 바람직하게 50 ppmw 미만이다. 포화 물질 함량은 바람직하게 70 중량%보다 높다. 포화 물질에 이어, 기유는 주로 방향족 및 극성 화합물이다. 극성 화합물의 예는 특수 황 및 질소 함유 화합물이다. 유동점 (pour point) 은 통상 0°C 미만이다. 본 발명에서 사용되는 특히 적합한 기유는, 상기 문헌 [API 공개 1509: Engine Oil Licensing and Certification System, "Appendix E-API Base Oil Interchangeability Guidelines for Passenger Car Motor Oil and Diesel Engine Oils"] 에 정의된 API 그룹 I 의 기유로서 분류되는 기유이다.

제 1 수소화처리 단계에서, 황 및 질소의 수준이 감소되므로, 상기 단계는 선행 기술에서 기술된 HDS/HDN 단계로 간주될 수 있다. 제 1 수소화처리 단계에서 사용되는 촉매는, 예를 들어, 상기 언급된 US-A-5855767 에 기술된 HDS 및 HDN 반

응을 촉매화할 수 있는 당해 기술자에게 공지된 임의의 촉매일 수 있다. 적합한 촉매는 하나 이상의 VIB 족 금속 성분, 및 내화 산화물 담체 상에 지지된 철, 니켈 또는 코발트로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 VIII 족 비-귀금속을 포함한다. VIB 족 금속의 적합한 예는 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W) 이다. VIII 족 비-귀금속의 적합한 예는 니켈 (Ni) 및 코발트 (Co) 이다. 적합한 촉매는, VIII 족 비-귀금속 성분으로서, 하나 이상의 니켈 (Ni) 및 코발트 (Co) 를 촉매의 총 중량에 대해 원소로서 산정시, 1 내지 25 중량%, 바람직하게는 2 내지 15 중량% 의 양으로, 그리고 하나 이상의 VIB 족 금속 성분으로서 촉매의 총 중량에 대해 원소로서 산정시, 5 내지 30 중량%, 바람직하게는 10 내지 25 중량% 의 양으로 포함하는 상기 촉매들을 포함한다. 상기 금속 성분들은 원소 형태, 산화물 형태 및/또는 술피드 형태로 존재할 수 있고, 내화 산화물 담체 상에 지지된다. 또한, 상기 촉매는 상기 언급된 금속 옆에 VIII 족의 귀금속을 포함할 수도 있다. 적합한 귀금속의 예는 팔라듐 및 백금이다.

제 1 수소화처리 단계에서 사용되는 촉매의 내화 산화물 지지체는, 임의의 무기 산화물, 알루미늄-실리케이트 또는 상기의 조합일 수 있고, 임의로는 불활성 결합제 물질과의 조합일 수 있다. 적합한 내화 산화물의 예는, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 보리아, 실리카-알루미나, 및 상기의 둘 이상의 혼합물과 같은 무기 산화물을 포함한다.

매우 공지된 촉진제인 인 (P) 또한, 제 1 수소화처리 단계에서 사용되는 촉매에 존재할 수 있다. 인 함량은 산화물로서 바람직하게 1 내지 10 중량% 이다.

더욱 바람직하게는 인 촉진제를 함유하는, 바람직한 촉매는 산화물로서 1-5 중량% 의 코발트 함량 및 산화물로서 10-25 중량% 의 몰리브덴 함량을 갖는 알루미나 상의 코발트/몰리브덴; 산화물로서 1-5 중량% 의 니켈 함량 및 산화물로서 10-30 중량% 의 몰리브덴 함량을 갖는 알루미나 상의 니켈/몰리브덴 (한 예는 Criterion Catalyst 사 (Houston, TX) 의 시판 촉매 C-424 임); 및 산화물로서 1-5 중량% 의 니켈 함량 및 산화물로서 10-30 중량% 의 텅스텐 함량을 갖는 알루미나 상의 니켈/텅스텐이다.

단계 (a) 에서 전환되는 기유 공급물은 황 함유 화합물을 함유할 것이므로, 제 1 수소화처리 단계에서 사용되는 촉매는 그의 황 내성을 증가시키기 위해, 조작 전에 적어도 부분적으로 술피드화된다. 촉매의 예비 술피드화는, 예를 들어 하기 공개 EP-A-181254, EP-A-329499, EP-A-448435, EP-A-564317, WO-A-9302793 및 WO-A-9425157 에 개시된 방법들과 같은, 당해 기술에서 공지된 방법으로 달성될 수 있다.

일반적으로, 예비 술피드화는, 수소 술피드, 원소 황, 적합한 폴리술피드, 실질량의 황 함유 화합물을 포함하는 탄화수소유 또는 둘 이상의 상기 술피드화제의 혼합물과 같은, 적합한 술피드화제와 비(非)술피드화된 촉매를 접촉시킴으로써 이루어질 수 있다. 특히 반응기내 술피드화에 대해, 실질량의 황 함유 화합물을 함유하는 탄화수소유가 술피드화제로서 적합하게 사용될 수 있다. 이어서 실온에서 150 내지 250°C 의 온도로 서서히 가온되는 온도에서, 상기 오일을 촉매와 접촉시킨다. 촉매를 상기 온도에서 10 내지 20 시간 유지시킨다. 이어서, 온도를 서서히 조작 온도로 가온한다. 특별한, 유용한 탄화수소유 예비 술피드화제는 기유 공급물 그 자체일 수 있고, 이는 상당량의 황 함유 화합물을 함유한다. 상기 경우에 있어서, 비술피드화된 촉매를, 예를 들어 조작 조건하에서 공급물과 접촉시킬 수 있으므로, 촉매를 술피드화시킬 수 있다. 전형적으로, 술피드화제로서 유용하기 위해, 기유 공급물은 0.5 중량% 이상의 황 함유 화합물을 함유해야 하고, 상기 중량 백분율은 공급원료 총량에 대한 원소 황의 양을 나타낸다.

제 1 수소화처리 단계는 비교적 온화한 조건에서 조작된다. 상기 온도는 250 내지 350°C 이다. 실제 온도는 대부분 공급물 내의 황 및/또는 질소의 함량, 및 목적하는 환원 정도에 의존할 것이다. 더욱 높은 온도는 S- 및 N- 내용물의 더욱 높은 환원을 초래한다. 압력은 10 내지 250 bar 의 범위일 수 있지만, 바람직하게는 20 내지 100 bar 이다. 중량 시간당 공간 속도 (the weight hourly space velocity: WHSV) 는 1 시간 당, 1 ℓ 의 촉매 당 0.1 내지 10kg 오일 (kg/ℓ.시간) 의 범위 일 수 있고, 적합하게는 0.2 내지 5 kg/ℓ.시간의 범위이다.

제 1 수소화처리 단계 후, 바람직하게는 상승 압력하, 단계 (b) 에서, 유출물을 액체 분획 및 기체 분획으로 분리시킨다. 수득된 액체 분획의 황 함량은 50 내지 1000 ppmw 이고, 상기 분획에서의 질소 함량은 50 ppmw 미만이다. 기체 분획은, HDS 및 HDN 반응의 S- 및 N- 반응 생성물로서 수소 술피드 및 암모니아를 함유할 것이다. 또한, 기체 분획은 일부 가벼운 탄화수소 뿐만 아니라, 제 1 수소화처리 단계에서 반응되지 않은 임의 과잉의 수소를 추가로 함유할 것이다. 기체-액체 분리하는 고압 스트리퍼 (stripper) 와 같은 당해 기술에서 공지된 임의의 기체-액체 분리 방법으로 수행될 수 있다.

적합하게, 단계 (b) 에서 수득된 기체 분획으로부터 수소 술피드 및 암모니아를 제거시켜, 정화된 수소 함유 기체를 생성하고, 이는 바람직하게 제 1 수소화처리 단계로 재순환된다. 수소 술피드 및 암모니아를 제거하기에 적합한 방법의 예는, 예를 들어, 하나 이상의 알칸올아민 (예, 모노-에탄올아민, 디-에탄올아민, 메틸-디-에탄올아민 및 디-이소프로판올아민) 기체의 용매와 같은 적합한 흡수 용매와의 흡수 처리와 같은 당해 기술에서 공지된 방법이다.

제 2 수소화처리 단계 (c) 에서, 기체-액체 분리 단계 (b) 후에 수득된 액체 분획을, 수소, 및 무정형 내화 산화물 담체상에 지지된 귀금속 성분을 포함하는 촉매의 존재하에서 접촉시킨다. 단계 (c) 에서, 방향족 화합물의 일부를 수소화하여, 포화시킨다. 촉매는 바람직하게 무정형 내화 산화물 담체 상에 지지된 하나 이상의 VIII 족 귀금속 성분을 포함한다. 적합한 VIII 족 귀금속 성분은 백금 및 팔라듐이다. 촉매는 적합하게 백금, 팔라듐 또는 모두를 포함한다. VIII 족 귀금속 성분들의 총량은 0.1 내지 10 중량%, 바람직하게는 0.2 내지 5 중량%의 범위에서 존재하며, 상기 중량 백분율은 촉매 총량에 대한 금속 (원소로서 산정됨) 의 양을 나타낸다.

촉매가 무정형 내화 산화물을 담체 물질로서 포함하는 것이 특히 중요하다는 것이 밝혀졌다. 적합한 무정형 내화 산화물의 예는, 알루미나, 실리카, 티타니아, 지르코니아, 보리아, 실리카-알루미나, 불소화 알루미나, 불소화 실리카-알루미나 및 상기의 둘 이상의 상기의 혼합물과 같은 무기 산화물이다. 이들 중에서, 무정형 실리카-알루미나가 바람직하고, 이로써 5 내지 75 중량% 의 알루미나를 포함하는 실리카-알루미나가 특히 바람직한 것으로 밝혀졌다. 적합한 실리카-알루미나 담체의 예는 WO-A-9410263 에 개시된다. 적합한 촉매의 예는, 무정형 실리카-알루미나 담체 상에 백금 또는 팔라듐을 포함하는 촉매이다. 더욱 바람직하게는 촉매가 무정형 실리카-알루미나 담체상에 지지된 백금 또는 팔라듐을 포함한다. 가장 바람직한 촉매는 Criterion Catalyst 사 (Houston, TX) 의 시판 촉매 C-624 및 C-634 를 예로 들 수 있는, 무정형 실리카-알루미나 담체상에 바람직하게는 지지된 백금과 팔라듐의 합금을 포함한다. 상기 백금/팔라듐 촉매는, 본 발명의 경우와 같이 제 2 수소화처리 단계로의 공급물의 황 함량이 비교적 높은 경우에, 덜 불활성화되기 때문에 유리하다.

단계 (c) 에서 사용되는 촉매는 바람직하게 제올라이트 물질을 함유하지 않으며, 더욱 바람직하게는 제올라이트-Y 를 함유하지 않는데, 이는 상기 촉매 성분들이 목적하지 않는 열분해 반응을 야기시킬 수 있기 때문이다.

단계 (c) 에서의 조작 조건은, 적합하게 제 1 수소화처리 영역의 조건과 유사하다. 적합하게, 온도는 350°C 를 초과하지 않을 것이며, 바람직하게는 150 내지 350°C, 더욱 바람직하게는 180 내지 320°C 의 범위이다. 조작 압력은 10 내지 250 bar 의 범위일 수 있고, 바람직하게는 20 내지 100 bar 의 범위이다. WHSV 는 1 시간 당, 1ℓ의 촉매 당 0.1 내지 10kg 의 오일 kg/ℓ.시간의 범위일 수 있고, 적합하게는 0.5 내지 (6 kg/ℓ.시간) 의 범위이다.

본 발명은 하기의 비-제한적인 실시예로 예증될 것이다.

**실시예**

**실시예 1**

진공 증류물 상에 푸르푸랄로 추출, 이어서 메틸에틸케톤/톨루엔을 사용하는 탈납 단계를 수행하여 수득된, 표 1 에 열거된 성질을 갖는 기유를, 제 1 수소화처리 단계 (a) 에서 수소 및 시판 촉매 알루미나 상의 NiMo (Criterion Catalyst 사 (Houston, TX) 의 C-424) 와 접촉시켰다. 조작 조건은 50 bar 의 수소 분압, 1 kg/ℓ/시간 의 WHSV, 1000 Nℓ/kg 의 재순환 기체 속도 및 320°C 의 온도였다.

이어서, 상기 과정에 의해 수득된 유출물을 고압 분리기에서 액체 및 기체 분획으로 분리시켰다 (단계 (b)). 액체 분획의 황 함량은 360ppmw 이고, 질소 함량은 4.5ppmw 였다.

이어서, 액체 분획을 제 2 수소화처리 단계 (c) 에서, 새로 공급된 수소의 존재 하에서, 시판 무정형 실리카-알루미나 담체 상의 PtPd (Criterion Catalyst 사 (Houston, TX) 의 C-624) 에 대해 처리하였다. 수소 분압 및 재순환 기체 속도는 단계 (a) 에 적용된 것과 동일하였다. 온도는 280°C 였다.

단계 (c) 의 유출물을 최종 생성물로서 회수하였다. 최종 생성물의 성질이 표 1 에 기술된다.

**[표 1]**

	기유 공급원료 (*)	API 그룹 II 기유
포화 물질 (중량%) (ASTM D 2007)	70.8	90.1
극성 물질 (중량%) (ASTM D 2007)	1.4	0.2
방향족 물질 (중량%) (ASTM D 2007)	27.8	9.7

황 (mg/kg)	8200	203
질소 (mg/kg)	29	2.5
점도 지수	103	105
100℃ 에서의 점도 (cSt)	5.18	4.95
40℃ 에서의 점도 (cSt)	29.8	27.3
유동점 (℃)	-17	-13

(\*) 용매 추출 및 용매 탈납으로 수득된 바와 같다

실시예 2

단계 (c) 의 온도가 290℃ 인 것을 제외하고, 실시예 1 을 반복하였다. 최종 생성물의 포화 물질 함량은 91.1 중량% 이고, 방향족 물질 함량은 8.9 중량% 였다.

실시예 3

단계 (c) 의 온도가 300℃ 인 것을 제외하고, 실시예 1 을 반복하였다. 최종 생성물의 포화 물질 함량은 93.7 중량% 이고, 방향족 물질 함량은 6.1 중량% 였다.