



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2014년09월17일

(11) 등록번호 10-1441129

(24) 등록일자 2014년09월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 45/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0114979

(22) 출원일자 2007년11월12일

심사청구일자 2012년11월09일

(65) 공개번호 10-2008-0044768

(43) 공개일자 2008년05월21일

(30) 우선권주장

06/10.111 2006년11월16일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문현

KR1020020005488 A

US20050252831 A1

KR1020030080089 A

KR1020030080085 A

전체 청구항 수 : 총 13 항

(73) 특허권자

아이에프피 에너지스 누벨

프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4

(72) 발명자

나폴라오, 알렉상드르

프랑스 69003 리옹 뤼 모리스 플랑뎅 11

뻬까르, 플로랑

프랑스 69360 꼬뮈네이 뤼 뒤 크라씨에 10

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

김성기, 김진희

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 옥탄가 손실이 적은 크래킹 가솔린의 심도 탈황 방법

(57) 요약

본 발명은 황 함유 탄화수소 유분을 처리하는 방법으로서, 하기 단계:

(a) 상기 탄화수소 유분을 수소화탈황하여 탈황 유출물을 얻는 단계로서, 수소와 혼합된 상기 탄화수소 유분을 하나 이상의 수소화탈황 촉매 상에 통과시키는 것으로 구성되는 단계,

(b) 과잉 유입된 수소 및 단계 (a)에서 형성된 H₂S로부터 부분 탈황 탄화수소 유분을 분리하는 단계,

(c) 황 함유 화합물을 수집하는 단계로서, 단계 (b)에서 발생하는 부분 탈황 탄화수소 유분을, VIII, IB, II B 및 IVA 족 원소로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 흡착제와 접촉시키는 것으로 구성되며, 상기 흡착제는 40°C 이상의 온도에서 수소 부재 하에 환원된 형태로 사용되고, 상기 흡착제 중 환원된 형태의 금속 함유량은 25 중량% 초과인 것인 단계

를 포함하는 방법에 관한 것이다.

(72) 발명자

드뷔셰, 깅뗑

프랑스 92500 루이 말메종 바. 7 뤼 쥬느비에브 꾸
뛰리에 30

뿌시, 아늬

프랑스 78290 크루아씨-쉬르-쎈느 알레 데 드무와
젤 1

특허청구의 범위

청구항 1

황 함유 탄화수소 유분을 처리하는 방법으로서,

(a) 상기 탄화수소 유분을 수소화탈황하여 탈황 유출물을 얻는 단계로서, 수소와 혼합된 상기 탄화수소 유분을 하나 이상의 수소화탈황 촉매 상에 통과시키는 것으로 구성되는 단계,

(b) 과잉 유입된 수소 및 단계 (a)에서 형성된 H₂S로부터 부분 탈황 탄화수소 유분을 분리하는 단계,

(c) 황 함유 화합물을 수집하는 단계로서, 단계 (b)에서 발생하는 부분 탈황 탄화수소 유분을 니켈을 포함하는 흡착제와 접촉시키는 것으로 구성되며, 상기 흡착제는 40℃ 내지 300℃의 온도에서 수소 부재 하에 환원된 형태로 사용되고, 상기 흡착제 중 환원된 형태의 니켈 함유량은 40 중량% 초과인 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 탄화수소 유분이 올레핀계 화합물을 함유하는 가솔린인 것인 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서, 흡착제는 금속 산화물계의 지지체 또는 금속 산화물계의 결합제를 포함하고, 상기 금속 산화물은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나 및 제올라이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 것인 방법.

청구항 4

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화탈황 단계 (a)는 수소화탈황을 수행하기 위한 하나 이상의 촉매를 함유하는 하나 이상의 직렬 수소화탈황 반응기 내에서, 처리하고자 하는 가솔린을 수소와 접촉시키는 것으로 구성되는 것인 방법.

청구항 5

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화탈황 단계에서 반응기 또는 반응기들 내의 작동 압력은 0.5 MPa 내지 5 MPa이고, 반응기 또는 반응기들 내의 온도는 200℃ 내지 400℃인 것인 방법.

청구항 6

제4항에 있어서, 수소화탈황 단계 (a)를 몇 개의 직렬 반응기에서 수행하는 경우, 수소화탈황 단계의 각 반응기의 평균 작동 온도는 선행 반응기의 작동 온도보다 5℃ 이상 높은 것인 방법.

청구항 7

제4항에 있어서, 수소화탈황 단계에서 사용되는 촉매 또는 촉매들은 알루미나, 탄화규소, 실리카, 실리카-알루미나, 산화티탄, 산화마그네슘(마지막 2개의 산화물은 단독으로 사용하거나 알루미나 또는 실리카-알루미나와 혼합하여 사용함)으로 구성된 군으로부터 선택된 비결정질 및 다공성 광물 지지체를 포함하고, 상기 지지체의 비표면적은 200 m²/g 미만이며, 황화 전 촉매의 다공도는 촉매의 평균 공극 직경이 20 nm 초과가 되도록 하는 다공도이고, 상기 촉매는 상기 지지체 상에 하나 이상의 VIB 층 금속, 또는 하나 이상의 VIII 층 금속, 또는 VIB 층 금속 및 VIII 층 금속 둘 다를 함유하며, VIB 층 금속의 표면 밀도는 지지체 1 m²당 상기 금속의 산화물 2 x 10⁻⁴ g 내지 4.0 x 10⁻³ g인 것인 방법.

청구항 8

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (b)에서 반응 혼합물은 탄화수소를 응축하기 위해 80℃ 이하의 온도로 냉각시키고, 기상 및 액상은 분리 플라스크 내에서 분리하며, 용해된 H₂S의 분획 및 탈황 가솔린을 함유하는 액체 분획을 스트리핑 영역으로 이송하고, 수소로 구성되고 H₂S의 대부분을 함유하는 기체 분획을 정제 영역으로 이송하는

것인 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 스트리핑은, 미량의 잔류 H₂S를 포함하여 응축될 수 없는 경질 화합물이 탑정에서 회수되도록 하는 종류 칼럼에서 가솔린을 가열하여 수행하는 것인 방법.

청구항 10

제2항에 있어서, 단계 (c) 전에, 단계 (b)에서 발생하는 부분 탈황 가솔린을 또다른 황 함유 가솔린과 혼합하는 것인 방법.

청구항 11

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (c) 전에 탄화수소 유분을 2개의 유분, 즉 경질 유분 및 중질 유분으로 증류시키고, 중질 유분만을 수소화탈황 단계 (a)에 의해 처리하며, H₂S 분리 단계 (b) 전 또는 후에 경질 유분과 중질 유분을 재혼합하고, 수집 단계 (c)에서 경질 유분과 중질 유분을 함께 처리하는 것인 방법.

청구항 12

제1항 또는 제2항에 있어서, 단계 (a) 전에 탄화수소 유분을, 메르캅탄류의 경질 포화 황 함유 화합물을 중질의 황 함유 화합물로 전환시키는 것으로 구성되는 제1 단계에서 처리하는 것인 방법.

청구항 13

제12항에 있어서, 제조된 탄화수소 유분을 3개의 유분, 즉 경질 유분, 중간 유분 및 중질 유분으로 증류시키고, 중간 유분 및 중질 유분 각각은 수소화탈황 단계[단계 (a)], 그 후 분리 단계[단계 (b)]에서 개별적으로 처리하며, 황 함유 화합물의 수집 단계[단계 (c)]는 단계 (b)의 유출물 또는 이의 혼합물에 대해 수행하는 것인 방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 높은 옥탄가를 유지하고 수소 소비를 최소화하면서 일반적으로 탄화수소, 더욱 특히는 가솔린, 바람직하게는 크래킹 가솔린 중의 황 함유량을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002]

차량 연료에 대한 사양은 상기 연료, 특히 가솔린 중 황 함유량의 상당한 감소를 제시한다. 상기 감소는 차량의 배기 가스 중, 특히 황 및 질소 산화물 함유량을 제한하려는 의도이다. 유럽 법률은 2005년 이후 황 50 ppm이었고 2009년에는 황 10 ppm으로 감소되게 되는 가솔린 연료 사양을 명시하였다. 이러한 사양에 부합하는 데 있어서, 가솔린 황 함유량을 감소시키기 위해 가솔린을 처리하는 것이 필요하다.

[0003]

가솔린 베이스 중 황의 주된 공급원은 소위, 크래킹 가솔린, 주로 미정제 오일의 상압 증류 또는 진공 증류의 잔류물을 축매 크래킹하는 공정에서 발생하는 가솔린 분획이다. 평균적으로 가솔린 베이스의 40%를 차지하는, 축매 크래킹에서 발생하는 가솔린 분획은, 실질적으로 가솔린 중 황의 90% 이상을 차지한다. 따라서, 저황 가솔린의 생산은 축매 크래킹 가솔린의 탈황 단계를 필요로 한다. 가솔린 중 황이 농후한 또다른 공급원으로는, 코거 및 비스브레이커 가솔린을 또한 언급할 수 있고, 또는 보다 적은 정도로는, 상압 증류로부터 발생하는 가솔린 또는 스텁 크래킹 가솔린이 있다.

[0004]

가솔린의 황 함유량은 저황 미정제 오일을 정제소에 공급하여 감소시킬 수 있으나, 미정제 오일의 희소성 증가는 정제 업자들이 고황 미정제물을 구매하도록 유도한다. 저황 연료를 생산하는 가능한 대안 경로 중에, 매우 널리 채택되어 온 경로는, 특히 고황 가솔린 베이스를 수소 존재 하에 수소화탈황 방법에 의해 처리하는 단계로 구성된다. 통상의 방법으로는 모노올레핀의 많은 부분을 수소화시켜 가솔린을 비선택적인 방식으로 탈황시키는데, 이는 옥탄가의 상당한 손실 및 수소의 높은 소비를 유발시킨다. Prime G+(등록 상표) 방법과 같은 최근 방법으로 올레핀이 농후한 크래킹 가솔린을 탈황시키는 동시에, 여전히 모노올레핀의 수소화를 제한하여 발생하는

옥탄가 손실 및 높은 수소 소비를 제한한다. 이러한 방법은, 예를 들어 특허 출원 EP-A-1077247 및 EP-A-1174485에 기술되어 있다. 그럼에도, 크래킹 가솔린을 매우 고도로 탈황시켜야 하는 경우에는, 한편으로는 크래킹 가솔린 내에 존재하는 일부 올레핀을 수소화시키고, 다른 한편으로는 H₂S와 재결합시켜 메르캅탄을 형성시킨다.

[0005] 모노올레핀을 함유하는 크래킹 가솔린의 수소화탈황은 황을 황화수소(H₂S)로 환원시키는 반응을 촉진시키기 위해, 수소와 혼합된 처리될 충전물을 금속 설파이드류 촉매 상에 통과시키는 단계로 구성된다. 이어서, 반응 혼합물을 냉각시켜 가솔린을 응축시킨다. 과잉 수소 및 H₂S를 함유하는 기상은 분리되며, 탈황 가솔린은 회수된다.

[0006] 탈황 가솔린 중에 존재하는 잔류 황 함유 화합물은 일반적으로 2종의 개별 군으로 분리될 수 있다: 한편으로는 충전물 중에 존재하는 비수소화 황 함유 화합물, 및 재결합 반응이라 불리우는 제2 반응에 의해 반응기 내에 형성되는 황 함유 화합물. 후자의 황 함유 화합물 군 중에는, 화합물의 대부분이, 반응기 내에서 형성되는 H₂S를 충전물 중에 존재하는 모노올레핀에 첨가하여 발생하는 메르캅탄이다. 화학식 R-SH의 메르캅탄(여기서, R은 알킬기임)은 또한 재결합성 메르캅탄이라 일컬어지며, 일반적으로 탈황 가솔린 중 잔류 황의 20 중량% 내지 80 중량%를 차지한다.

[0007] 재결합성 메르캅탄 함유량은 촉매 수소화탈황에 의해 감소될 수 있지만, 이는 가솔린 중에 존재하는 모노올레핀의 많은 부분을 수소화시키는 단계를 포함하고, 이로써 가솔린의 현저한 옥탄가 감소뿐만 아니라 수소의 추가 소비를 의미한다. 또한, 황 함유량이 적을수록 수소화탈황 단계 중의 모노올레핀 수소화와 연관된 옥탄의 손실은 커지게 된다는 것이 알려져 있으며, 즉, 충전물 중에 존재하는 황 함유 화합물을 고도로 제거하는 것이 발견되어 있다.

[0008] 따라서, 이러한 이유에서 옥탄가를 유지하기 위해, 존재하는 모노올레핀의 수소화 없이, 초기에 크래킹 가솔린 중에 존재하고 전환되지 않는 황 함유 화합물 및 재결합성 메르캅탄이 동시에 제거되도록 하는 적절히 선택된 흡착 기법에 의해 상기의 부분 수소화탈황 가솔린을 처리하는 것이 바람직하다.

[0009] 다양한 해결책이, 흡착 유형의 방법을 이용하거나 수소화탈황 또는 흡착 단계를 조합하여 크래킹 가솔린을 탈황시키는 것에 대한 문헌에 기술되어 있다.

[0010] 예를 들어, 특히 출원 US20030188992에는 제1 수소화탈황 단계에서 가솔린을 처리한 후, 이로부터 종결 단계에서 메르캅탄류 화합물을 제거함으로써 올레핀계 가솔린을 탈황시키는 방법이 기술되어 있다. 상기 종결 단계는 주로 용매로 세척하여 메르캅탄을 추출하는 단계로 이루어진다.

[0011] 특히 US5866749에는 37°C 이하의 온도에서 수행되고, 주기율 표의 IB, II B 및 III A 족으로부터 선택되는 환원 금속 상에 처리될 혼합물을 통과시켜 올레핀계 유분 내에 함유되어 있는 원소 황 및 메르캅탄을 수집하는 해결책이 제시된다.

[0012] 특히 US6579444는 코발트뿐만 아니라 VI 족 금속을 함유하는 고체를 사용하는 것을 기초로 가솔린 중에 존재하는 황 또는 부분 탈황 가솔린 중에 존재하는 잔류 황을 수집할 의도의 방법을 나타낸다.

[0013] 특히 출원 US2003/0226786은 흡착에 의한 가솔린의 탈황 방법뿐만 아니라, 흡착제를 재생하는 방법을 나타낸다. 고려되는 흡착제는 임의의 수소처리 촉매, 더욱 구체적으로는 VIII 족 금속을 단독으로 함유하거나, VI 족 금속과 혼합되고 VIII 족 금속을 2% 내지 20% 함유하는 고체이다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

[0014] 본 발명은 종래 기술의 문제점을 해결하는 것을 과제로 한다.

과제 해결수단

[0015] 본 발명은 황 함유 탄화수소 유분을 처리하는 방법으로서, 하기 단계:

[0016] (a) 상기 탄화수소 유분을 수소화탈황하여 탈황 유출물을 얻는 단계로서, 수소와 혼합된 상기 탄화수소 유분을 하나 이상의 수소화탈황 촉매 상에 통과시키는 것으로 구성되는 단계,

- [0017] (b) 과잉 유입된 수소 및 단계 (a)에서 형성된 H₂S로부터 부분 탈황 탄화수소 유분을 분리하는 단계,
- [0018] (c) 황 함유 화합물을 수집하는 단계로서, 단계 (b)에서 발생하는 부분 탈황 탄화수소 유분을, VIII, IB, IIB 및 IVA 족 원소(CAS 분류에 따른 VIII, IB, IIB 및 IVA 족은 각각 문헌[the CRC Handbook of Chemistry and Physics, published by CRC Press, editor in chief D. R. Lide, 81st edition, 2000-2001]에 따른 새로운 IUPAC 분류에서, VIII족에 대해서는 8 족 내지 10 족의 금속, IB족에 대해서는 11족의 금속, IIB족에 대해서는 12 족의 금속, 및 IVA족에 대해서는 14족의 금속에 해당함)로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 흡착제와 접촉시키는 것으로 구성되며, 상기 흡착제는 40°C 이상의 온도에서 수소 부재 하에 환원된 형태로 사용되고, 상기 흡착제 중 환원된 형태의 금속 함유량은 25 중량% 초과인 것인 단계
- [0019] 를 포함하는 방법에 관한 것이다.

효과

- [0020] 수소화탈황 단계의 하류에서의 수집 단계로 인해, 수소화탈황의 작동 조건은 많이 덜 가혹하며(예를 들어, 작동 온도 및/또는 압력이 상당한 감소함), 이는 수소화탈황 단계의 촉매 수명뿐만 아니라 에너지 소비의 개선을 유도한다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- [0021] 제1 수소화탈황 단계에서 발생하는 다양한 잔류 황 함유 화합물을 흡착에 의해 수집하기 위해서, 원소 주기율 표의 VIII, IB, IIB 및 IVA 족에 속하는 금속 또는 조합된 금속들을 이의 특별 조건으로 사용할 수 있다는 것이 발견되었다. 상기 금속은 사용 전에 지지체 상에 침적되고 환원된다. 이어서, 이는 충분히 높은 온도, 적어도 40°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상, 더욱 바람직하게는 75°C 이상, 가장 바람직하게는 100°C 이상이 적용되는 조건 하에서 메르캅탄과 같은 화학 흡착 황 함유 화합물 및, 이와 동시에 티오펜과 같은 비전환된 화합물에 의해 포집될 수 있다. 흡착제가 황으로 포화되는 즉시, 새로운 환원 흡착제에 의해 교환될 수 있다. 따라서, 황 흡착 장치는 연속으로 작동하기 위해 하나 이상의 반응기를 포함하는 것이 일반적이다.

- [0022] 따라서, 본 발명은 탄화수소화 유분, 바람직하게는 가솔린을 고도로 탈황시키는 방법을 제시하고, 올레핀을 함유하는 크래킹 가솔린을 처리하는 데 특히 적합하다. 본 발명은 연속으로 적어도 촉매 수소화탈황 후에, 적어도 처리될 가솔린의 옥탄 손실을 제한하기 위해 재생성 메르캅탄 및 비전환된 황 함유 화합물을 동시에 수집하도록 의도된 흡착에 의해 탈황하는 단계로 구성된다.

충전물의 설명

- [0024] 처리되는 황을 함유하는 탄화수소 유분을 올레핀계 화합물을 함유하는 가솔린인 것이 바람직하다.

- [0025] 처리되는 탄화수소화 유분은 가솔린 유분, 더욱 특히 촉매 크래킹 방법에서 발생하는 가솔린 유분일 수 있다. 임의의 크래킹 방법에서 발생하는 임의의 가솔린을 충전물로서 사용할 수 있다. 상기 가솔린은 올레핀계 화합물을 함유하고, 여전히 이의 옥탄가를 유지하면서 상기 가솔린을 탈황시키는 것이 필요하다.

- [0026] 처리되는 탄화수소 유분은 일반적으로 비점이 350°C 이하, 바람직하게는 300°C 이하, 더욱 바람직하게는 250°C 이하이다.

촉매 수소화탈황 단계[단계 (a)]의 설명

- [0028] 수소화탈황 단계를 이용하여 처리되는 탄화수소 유분의 황 함유량을 감소시킨다. 이의 이용은 탈황되는 충전물이 황을 100 중량ppm 이상, 더욱 일반적으로는 50 중량ppm 이상 함유하는 경우에 특히 필요하다.

- [0029] 수소화탈황 단계는 수소화탈황을 수행하는 데 적합한 하나 이상의 촉매를 함유하는 하나 이상의 직렬 수소화탈황 반응기 내에서, 처리되는 가솔린을 수소와 접촉시키는 것으로 구성된다.

- [0030] 본 발명의 바람직한 실시양태에 따라, 단계 (a)를 이용하여 선택적인 방법, 즉, 수소화 정도를 80% 이하, 바람직하게는 70% 이하, 더욱 바람직하게는 60% 이하로 하여 수소화탈황을 수행하게 된다.

- [0031] 상기 단계의 작동 압력은 일반적으로 0.5 MPa 내지 5 MPa, 바람직하게는 1 MPa 내지 3 MPa이다. 온도는 일반적으로 200°C 내지 400°C, 바람직하게는 220°C 내지 380°C이다. 수소화탈황 단계 (a)를 몇 개의 직렬 반응기에서 수행하는 경우, 각 반응기의 평균 작동 온도는 일반적으로 선행 반응기의 작동 온도보다 5°C 이상, 바람직하게

는 10°C 이상, 가장 바람직하게는 15°C 이상 높다.

[0032] 각 반응기에서 사용되는 촉매의 양은 촉매 m^3 에 대한 표준 조건 하의 시간당 m^3 로 표현되는 처리될 가솔린의 유속의 비율(또한 공간 속도라 칭함)은 0.5 h^{-1} 내지 20 h^{-1} , 바람직하게는 1 h^{-1} 내지 15 h^{-1} 이다. 상기 제1 반응기는 2 h^{-1} 내지 8 h^{-1} 인 공간 속도에서 작동하게 되는 것이 가장 바람직하다.

[0033] 수소 유속은 표준 조건 하에 시간당 $\text{m}^3 (\text{Nm}^3/\text{h})$ 로 표현되는 수소 유속과 표준 조건 하에 시간당 m^3 로 표현되는 처리될 충전물 유속의 비율은 $50 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 내지 $1000 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$, 바람직하게는 $70 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 내지 $800 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ 이 되도록 하는 유속이다.

[0034] 상기 수소화탈황 단계 중에 탈성되는 탈황 비율은 일반적으로 50% 이상, 바람직하게는 70% 이상이다. 탈황 비율은 처리되는 충전물의 황 함유량에 따라 다르고, 이는 단계 (a)에서 발생하는 생성물이 황을 100 중량ppm 미만, 바람직하게는 50 중량ppm 미만 함유하도록 하는 비율이다.

[0035] 수소의 존재 하에 유기 황을 H_2S 로 개질시키는 반응을 촉진하기 위한 당업자에게 공지되어 있는 임의의 촉매는 본 발명의 범위 내에서 사용할 수 있다. 그러나, 본 발명의 특정 실시양태에 따라, 수소화탈황 반응에 대한 우수한 선택성을 보유하는 촉매를 사용하는 것이 바람직하다. 예로서, 알루미나, 탄화규소, 실리카, 산화티탄, 산화마그네슘(마지막 2개의 산화물은 단독으로 사용하거나 알루미나 또는 실리카-알루미나와 혼합하여 사용함)으로 구성된 군으로부터 선택된 비결정질 및 다공성 광물 지지체를 포함하는 촉매를 사용할 수 있다. 이는 실리카, 전이 알루미나군 및 실리카 알루미나로 구성된 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다. 가장 바람직하게는, 상기 지지체는 실질적으로 하나 이상의 전이 알루미나로 구성되며, 즉, 상기 지지체는 전이 알루미나를 51 중량% 이상, 바람직하게는 60 중량% 이상, 가장 바람직하게는 80 중량% 이상, 더욱이 90 중량% 이상 포함한다. 이는 전이 알루미나로만 임의로 구성될 수 있다. 지지체의 비표면적은 $200 \text{ m}^2/\text{g}$ 미만, 바람직하게는 $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 것이 일반적이다. 황화 전 촉매의 다공도는 촉매의 평균 공극 직경이 20 nm 초과, 바람직하게는 25 nm 또는 더욱이 30 nm 초과이고, 20 nm 내지 140 nm , 바람직하게는 20 nm 내지 100 nm , 가장 바람직하게는 25 nm 내지 80 nm 이 되도록 하는 다공도인 것이 일반적이다. 공극 직경은 표준 ASTM D4284-92에 따라 습윤각을 140° 로 하여 수은 압입법(mercury porosimetry)에 의해 측정된다.

[0036] 수소화탈황 촉매는 일반적으로 지지체 상에 하나 이상의 VIB 족 금속 및/또는 하나 이상의 VIII 족 금속을 함유한다(CAS 분류에 따른 VIB 및 VIII 족은 문헌[the CRC Handbook of Chemistry and Physics, published by CRC Press, editor in chief D.R. Lide, 81st Edition, 2000-2001]에 따른 새로운 IUPAC 분류에서, 각각 6 족 금속, 및 8 족 내지 10 족 금속에 해당함). VIB 족 금속은 일반적으로 몰리브덴 또는 텉스텐이고, VIII 족 금속은 일반적으로 니켈 또는 코발트이다. VIB 족 금속의 표면 밀도는 본 발명에 따라 지지체 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ 당 상기 금속의 산화물 $2 \times 10^{-4} \text{ g}$ 내지 $4.0 \times 10^{-4} \text{ g}$, 바람직하게는 $4 \times 10^{-4} \text{ g}$ 내지 $1.6 \times 10^{-3} \text{ g}$ 이 되는 것이 일반적이다.

[0037] 특히 출원 US20060000751A1에 기술된 바와 같은 촉매 또는 연속 촉매를 사용하게 되는 것이 가장 바람직하다. 이들은 지지체, 예를 들어 단독으로 또는 서로 혼합하여 사용되는 내화성 산화물, 예컨대 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나 또는 산화마그네슘으로부터 선택되는 지지체, VIII 족 금속, 바람직하게는 코발트 또는 니켈에 의해 촉진되거나 촉진되지 않는 VIB 족 금속, 바람직하게는 몰리브덴 또는 텉스텐을 포함하는 촉매이다. 상기 촉매는 평균 공극 직경이 22 nm 초파이다. 연속 촉매의 가능한 경우에, 상기 방법은 하나의 $n+1$ 단계의 촉매 활성도가 n 단계의 촉매 활성도의 1% 내지 90%가 되는 연속 수소화탈황 단계를 포함한다.

수소 및 H_2S 의 분리 단계(b)]

[0039] 상기 단계는 탄화수소 유분 중 과잉 수소뿐만 아니라 H_2S 를 분리하기 위해 수행된다.

[0040] 예를 들어, 단계 (b)는 하기와 같이 수행하는 것이 바람직하다. 수소화탈황 단계 (a) 후, 반응 혼합물을 탄화수소를 응축하기 위해 일반적으로 80°C 이하, 바람직하게는 60°C 이하의 온도로 냉각시킨다. 기상 및 액상은 분리 플라스크 내에서 분리한다. 용해된 H_2S 의 분획 및 탈황 가솔린을 함유하는 액체 분획을 스트리핑 영역으로 이송하고, 주로 수소로 구성되고 H_2S 의 대부분을 함유하는 기체 분획을 정제 영역으로 이송한다. 상기 스트리핑은 액체 분획 중 용해에 의해 동반되는 경질 화합물뿐만 아니라, 용해된 잔류 H_2S 를 탑정에서 추출하기 위해 증류 칼

럼 내 탄화수소 유분을 가열하여 수행할 수 있다. 칼럼 바닥부에서 회수되는 스트리핑된 가솔린의 온도는 120°C 내지 250°C인 것이 일반적이다.

[0041] 단계 (b)는 흡착 단계 (c) 전에 가솔린 중에 남아 있는 H₂S 형태의 황이 처리된 탄화수소 유분 중에 존재하는 총 황의 적어도 30%, 또는 더욱이 20%, 또는 더욱이 10%를 차지하도록 수행하는 것이 바람직하다.

흡착에 의한 탈황 단계[단계 (c)]

[0043] 촉매 수소화탈황[단계 (a)] 후, 및 수소와 같은 기체와 H₂S의 분리[단계 (b)] 후에 수득되는 가솔린은 흡착 단계[단계 (c)]로 이송된다. 상기 흡착 단계는 탈황되는 크래킹 가솔린 중에 이미 존재하는 티오펜 화합물과 같은 비전환 황 함유 화합물, 및 촉매 수소화탈황 단계 중에 생성되는 재결합성 메르캅탄 둘 모두에 대해 강한 친화도를 보유하는 흡착성 고체에 생성된 탄화수소를 위치시켜 수행한다.

[0044] 흡착제는 VIII, IB, II B 및 IVA 족 원소로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, 바람직하게는 VIII족에 대해서는 니켈 또는 철, IB족에 대해서는 구리, II B족에 대해서는 아연 및 IVA족에 대해서는 납으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하고, 상기 흡착제는 적어도 니켈을 함유하는 것이 가장 바람직하다. 흡착제는 환원된 형태로 사용한다.

[0045] 흡착제 중 환원 형태 금속의 함유량은, 바람직하게는 25 중량% 초과, 가장 바람직하게는 40 중량% 초과이다. 흡착제 중 환원 형태 금속의 함유량은 하기와 같이 계산한다:

$$\text{환원 금속 함유량} = [(\text{환원 형태 금속의 조성}) / (\text{흡착제 조성})] \times 100$$

[0047] 흡착제는 금속 산화물계의 지지체 또는 금속 산화물계의 결합제를 포함할 수 있고, 상기 금속 산화물은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나 및 제올라이트로 구성되는 군으로부터 선택된다. 바람직하게는 알루미나를 선택한다. 상기 알루미나의 BET 표면은 충전물과 고체의 접촉을 유도하기 위해 가능한 큰 것이 일반적이다. 지지체의 BET 표면은, 바람직하게는 100 m²/g 초과, 더욱 바람직하게는 125 m²/g 초과, 가장 바람직하게는 150 m²/g 초과이다.

[0048] 흡착에 의한 탈황은 지지체 상의 황 함유 분자의 화학 흡착을 포함하고, 상기 현상은 활성 에너지가 제공되는 것을 필요로 한다. 따라서, 작동 온도는 일반적으로 40°C 이상, 바람직하게는 50°C 이상, 더욱 바람직하게는 75°C 이상, 가장 바람직하게는 100°C 이상이다. 충전물은, 바람직하게는 충전물의 증기압보다 큰 충분한 압력을 필요로 하는 액체로 남아 있어야 한다.

[0049] 흡착제는 일반적으로 40°C 이상, 또는 40°C 내지 300°C, 바람직하게는 100°C 내지 250°C, 더욱 바람직하게는 130°C 내지 240°C, 더욱 바람직하게는 140°C 내지 240°C이 되는 온도에서 수소 부재 하에 사용한다.

[0050] 시간당 공간 속도(HSV)는 사용되는 흡착제 1 부피당 충전물의 유입 유속으로서 정의되며, 바람직하게는 0.1 h⁻¹ 내지 20 h⁻¹, 더욱 바람직하게는 0.5 h⁻¹ 내지 15 h⁻¹, 가장 바람직하게는 0.5 h⁻¹ 내지 10 h⁻¹이 된다.

[0051] 상기 고체를 사용하기 전에, 수집 조성물에 함유된 금속을 환원시키는 것이 필요하다. 다양한 해결책들을 고찰하여 상기 환원 단계를 수행할 수 있다. 금속은 열처리 후 환원제로서 작용하게 되는(특히 출원 FR2642670 참조) 산화된 유기 화합물, 예컨대 케톤, 알데히드, 알콜, 카르복실산에 침지시켜 환원시킬 수 있다. 상기 환원 방법은 또한 할로겐화 첨가제의 존재 하에 사용할 수 있다(특히 출원 FR2680703 참조). 금속은 또한 수소 플러스 하에 환원시켜 환원된 금속을 형성할 수 있다. 최종 환원 온도는 150°C 이상, 바람직하게는 250°C 이상, 더욱 바람직하게는 400°C 이상이게 된다. 목적으로는 미세결정 표면 상에 분산된 금속을 30% 이상, 또는 더욱이 40% 이상, 또는 더욱이 50% 이상 환원시키는 것이 가장 바람직하다.

[0052] 더욱이, 환원된 금속은 이의 산소에 대한 선택성으로 인해, 공기 중에서 취급될 시 가온되는 경향이 있는 것으로 알려져 있다. 따라서, 본 발명의 범위 내에 여전히 남아 있는 동안에는, 표면 보호 처리 단계를 거친 환원 조성물을 사용하는 것이 이로울 수 있다. 표면 보호 처리 단계란 가역성 처리에 의해 공기 중 산소와 고체의 반응성을 중화시키는 단계를 의미한다. 가장 널리 보급된 보호 처리 방법은 공기 중 금속의 부분적인 표면 산화를 수행하거나, 대안적으로 이산화탄소를 흡착시켜 금속을 표면처리하거나 보호층을 구성하는 파라핀 내 고체를 코팅하는 것으로 구성된다.

본 발명의 범위 내에 사용할 수 있는 방법

- [0054] 본 발명의 범위 내에 여전히 존재하는 경우, 다양한 방법을 사용하여 보다 적은 비용으로 탈황 가솔린을 제조할 수 있다. 최적의 방법 선택은 처리되고 제조될 가솔린의 특성뿐만 아니라, 각 정제소 고유의 제약에 따라 다르다.
- [0055] 비한정 실시예로서, 본 발명의 범위 내에 여전히 존재하는 경우에, 하기 방법을 고려할 수 있다.
- [0056] 제1 변형예에 따라, 수집 단계 (c)는 분리 단계 (b)와 바로 연속하여 수행할 수 있다. 특히, 분리 단계 (b)가 수집 단계 (c)의 작동 온도와 상용할 수 있는 작동 온도에서 수행하는 경우에, 단계 (b)에서 발생하는 유출물을 단계 (c)로 직접 이송하게 된다. 단계 (b)와 (c) 사이의 온도를 조절하는 열교환기를 사용하는 것을 또한 고려할 수 있다.
- [0057] 제2 변형예에 따라, 황 수집 단계 (c) 이전에, 단계 (b)에서 발생하는 가솔린을 황을 함유하는 또 다른 가솔린, 예를 들어 미정제 오일 중류 가솔린, 임의의 크래킹 공정에서 발생하는 가솔린, 예컨대 피롤리시스, 코크팩션 또는 하이드로크래커에서 발생하는 가솔린과 혼합하는 것을 또한 고려할 수 있다.
- [0058] 제3 변형예에 따라, 처리될 탄화수소 유분을 몇몇 유분들로 증류시키고, 각각의 분획을 개별적으로 처리하는 것이 이로울 수 있다. 예로서, 본 발명의 범위 내에 여전히 존재하는 경우에, 처리될 탄화수소 유분을 2개의 유분, 즉 경질 유분 및 중질 유분으로 증류시키고, 수소화탈황 단계 (a)에서 중질 유분만을 처리하며, H₂S 분리 단계 (b) 전 또는 후에 경질 유분과 중질 유분을 재혼합하고, 수집 단계 (c)에서 경질 유분과 중질 유분을 함께 처리하는 것이 가능하다. 상기 방법은, 결과적으로 옥탄 손실을 제한할 수 있는 올레핀이 농후하나 일반적으로 횡이 적은 경질 유분을 수소처리하지 않는 이점이 있다.
- [0059] 제4 변형예에 따라, 메르캅탄류의 경질 포화 황 함유 화합물을 보다 중질의 황 함유 화합물로 전환시키는 단계로 구성되는 제1 단계에서 황 함유 탄화수소 유분을 처리하는 것이 가능하다. 이러한 유형의 처리는 당업자에게 공지되어 있는 메르캅탄에서 디설파이드로의 산화 방법, 또는 특히 출원 EP-A-1077247에 기술되어 있는 바와 같은 온화한 조건 하의 수소 처리 방법에 의해 수행할 수 있다. 이와 같이 제조되는 탄화수소 유분은 적어도 2개의 유분, 바람직하게는 3개의 유분; 경질 유분, 중간 유분 및 중질 유분으로 증류할 수 있다. 3개의 유분의 경우, 중간 유분 및 중질 유분 각각은 수소화탈황 단계[단계 (a)] 후, 분리 단계[단계 (b)]에서 개별적으로 처리하고, 황 함유 화합물의 수집 단계[단계 (c)]를 단계 (b)의 유출물 또는 이의 혼합물에 대해 적용한다.
- [0060] 결론적으로, 본 발명은 황 함유 탄화수소 유분을 처리하는 방법으로서, 하기 단계:
- [0061] (a) 상기 탄화수소 유분을 수소화탈황하여 탈황 유출물을 얻는 단계로서, 수소와 혼합된 상기 탄화수소 유분을 하나 이상의 수소화탈황 촉매 상에 통과시키는 것으로 구성되는 단계,
- [0062] (b) 과잉 유입된 수소 및 단계 (a)에서 형성된 H₂S로부터 부분 탈황 탄화수소 유분을 분리하는 단계,
- [0063] (c) 황 함유 화합물을 수집하는 단계로서, 단계 (b)에서 발생하는 부분 탈황 탄화수소 유분을, VIII, IB, II B 및 IVA 족 원소로 구성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 원소를 포함하는 흡착제와 접촉시키는 것으로 구성되며, 상기 흡착제는 40°C 이상의 온도에서 수소 부재 하에, 바람직하게는 40°C 내지 300°C가 되는 온도에서 수소 부재 하에 환원된 형태로 사용되고, 상기 흡착제 중 환원된 형태의 금속 함유량은 25 중량% 초과, 바람직하게는 40 중량% 초과인 것인 단계
- [0064] 를 포함하는 방법에 관한 것이다.
- [0065] 바람직한 실시양태에 따라서, 탄화수소 유분은 올레핀계 화합물을 함유하는 가솔린이다.
- [0066] 흡착제는 VIII 족에 대해서는 니켈 또는 철, IB 족에 대해서는 구리, II B 족에 대해서는 아연 및 IVA 족에 대해서는 납으로 구성되는 군으로부터 선택되는 원소를 포함하는 것이 바람직하고, 상기 흡착제는 니켈을 함유하는 것이 가장 바람직하다.
- [0067] 흡착제는 금속 산화물계의 지지체 또는 금속 산화물계의 결합제를 포함하고, 상기 금속 산화물은 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나 및 제올라이트로 구성되는 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.
- [0068] 실시예
- [0069] 실시예 1(종래 기술에 따른)
- [0070] 수소화탈황 촉매 α를 비표면적이 130 m²/g이고, 공극 부피가 0.9 ml/g인 비드 형태의 전이 알루미나를 '과잉

'용액 없이' 암모늄 헵타몰리브레이트 및 코발트 니트레이트의 형태로 몰리브덴 및 코발트를 함유하는 수용액에 의해 침지시켜 수득하였다. 이어서, 상기 촉매를 건조시키고, 500°C의 공기에서 소성시켰다. 상기 샘플의 코발트 및 몰리브덴 함유량은 CoO가 3 중량%이고 MoO₃가 10 중량%이다.

[0071] 촉매 A 100 ml를 고정층 관형 수소화탈황 반응기에 투입하였다. 우선, 상기 촉매를 350°C, 3.4 MPa의 압력 하에 4 시간 동안 n-헵탄 중 디메틸디설파이드 형태의 황 2 중량%로 구성된 충전물과 접촉 처리하여 황화시켰다.

[0072] 처리되는 충전물은 초기 비등점이 50°C이고 최종 비등점이 225°C이며, MON이 80.6이고 RON 92.5인 촉매 크래킹 가솔린이다. 이의 황 함유량은 1650 중량ppm이고, 이의 브롬수(IBr)는 69 g/ 100 g이며, 이는 대략 올레핀 36 중량%에 해당한다.

[0073] 상기 충전물은 압력을 1.5 MPa로 하고, 처리되는 충전물에 대한 수소의 부피비(H₂/HC)를 300 1/1로 하며, VVH를 3 h⁻¹로 하여 촉매 a 상에서 처리하였다. 처리 후, 가솔린-수소 혼합물을 냉각시키고, H₂S에 농후한 수소를 액체 가솔린으로부터 분리시키며, 가솔린에 용해되어 있는 미량의 잔류 H₂S를 수집하기 위해 수소 플럭스를 주입하여 상기 가솔린이 스트리핑 처리를 거치게 하였다.

[0074] 표 1은 올레핀의 탈황 및 포화 비율에 대한 온도의 영향을 나타낸다.

표 1

수소화탈황 가솔린 평가 항목	A1	A2	A3	A4
온도, °C	290	300	310	320
메르캅탄, 중량ppm	31.2	24.7	18.1	10.2
총 황, 중량ppm	55.6	30.0	19.8	10.8
탈황 비율, %	96.5%	98.2%	98.8%	99.3%
올레핀의 수소화 비율, %	30.8%	38.2%	46.5%	55.6%
델타 MON	1.3	1.5	1.9	2.2
델타 RON	3.7	4.7	5.5	7.2

[0076] 이러한 유형의 가솔린으로 10 ppm의 황에 도달하는 데 필요한 작동 온도는 높다. 상기 조건에서, 99% 이상의 탈황 비율에 도달하는 것은 가능하나, 이후 올레핀의 포화 비율은 매우 높게 된다(55% 이상, 수소화탈황 가솔린 A4 참조).

실시예 2: 수집 조성물의 영향

[0077] 실시예 1에서 기술한 바와 같은 가솔린 A1을 사용하여 황의 상이한 수집 조성물의 성능을 비교하였다. 사용 전에, 상기 3개의 조성물 각각을 상기 조성물 50 ml를 함유하는 관형 반응기에서 수소 하에 환원시켰다. 3개의 수집 조성물을 평가하였다:

[0078] 참조번호 LD341 하에 악센스(Axens)사로부터 시판되는 조성물 β1은 알루미나계 지지체 및 20 중량% 이하의 니켈로 구성된다. 환원 후, 조성물 β1은 환원된 니켈을 21 중량% 이하 함유한다. 상기 조성물은 환원된 니켈을 25% 이하 함유하는 바와 같이 본 발명의 범위 내에 있지 않다.

[0079] 참조번호 AX746 하에 악센스사로부터 시판되는 조성물 β2는 알루미나계의 다공성 광물 지지체 상에서 니켈을 25 중량% 내지 30 중량% 함유한다. 환원 후, 조성물 β2는 환원된 니켈을 25 중량% 초과 함유한다.

[0080] 참조번호 LD746 하에 악센스사로부터 시판되는 조성물 β3는 실리카-알루미나계의 다공성 광물 지지체 상에서 니켈을 50 중량% 초과 함유한다. 환원 후, 조성물 β3는 환원된 니켈을 40 중량% 초과 함유한다.

[0081] 각각의 조성물에 대해서, 관형 반응기 내 50 ml 샘플을 수소 부재 하에 160°C로 가열하였다(중간 질소 스위프(sweep)를 수행하여 환원 중에 사용된 수소를 풀러싱함). 메르캅탄 형태의 황 32.1 중량ppm을 포함하여, 황 55.6 중량ppm을 함유하는 가솔린 A1을 2 MPa의 압력 하에 150 ml/h의 유속으로 반응기 내에 주입하였다.

[0082] 24 시간 후에 400 시간 작동한 후, 레시피 샘플을 회수하고 분석하였다.

표 2

수집 조성물	작동 시간	황 함유량	메르캅탄 함유량	황 수집율
β 1(비교예)	24 시간	22.6	2.0	0.60
	400 시간	52.3	30.3	0.06
β 2(본 발명의 예)	24 시간	18.7	0.7	0.68
	400 시간	27.7	6.2	0.51
β 3(본 발명의 예)	24 시간	12.3	0.0	0.79
	400 시간	19.9	1.9	0.66

[0085] 평가된 3개의 조성물은 황의 60% 초과가 24 시간 마지막까지 유지되었고; 하지만, 본 발명에 따른 β 2 및 β 3만이 황의 50% 초과가 400 시간의 작동 후에 수집되었다.

실시예 3: 수집 온도의 영향

[0087] 실시예 1에서 발생하는 메르캅탄 32.1 중량ppm을 포함하여, 황 55.6 중량ppm을 함유하는 가솔린 A1을 2 MPa의 압력에서 150 ml/h의 유속으로, 조성물 β 3 50 ml가 충전된 관형 반응기 내에 주입하였다. 온도는 35°C, 100°C, 이후 160°C로 설정하였다. 메르캅탄 24.7 중량ppm을 포함하여, 황 30 중량ppm을 함유하는 가솔린 A2로부터 출발하여 동일한 실험을 수행하였다. 각각의 온도에서, 생성물 샘플을 수취하고 분석하였다. 표 3은 이러한 방법으로 측정된 황 및 메르캅탄 함유량을 나타낸다.

표 3

35°C에서 수집	A11	A21
메르캅탄, 중량ppm	30.4	24.8
총 황, 중량ppm	54.1	29.9
100°C에서 수집	A12	A22
메르캅탄, 중량ppm	17.6	14.2
총 황, 중량ppm	45.4	20.2
160°C에서 수집	A13	A23
메르캅탄, 중량ppm	2.9	2.3
총 황, 중량ppm	18.1	7.3

[0089] 가솔린 A11, A12 및 A13은 조성물 β 3 상에서 가솔린 A1을 처리하여 발생한다.

[0090] 가솔린 A21, A22 및 A23은 조성물 β 3 상에서 수소화황화 가솔린 A2를 처리하여 발생한다.

[0091] 상기 실시예에 있어서, 35°C에서 수집 조성물을 사용하는 것은 100°C 및 160°C에 비해서 수집되는 황의 양이 크지 않다는 것이 명백하다. 한편, 100°C, 더욱 좋게는 160°C에서 수집 조성물을 조작함으로써, 35°C에서 수집 조성물을 조작할 경우에 생성되는 가솔린에 비해 낮은 황 함유량을 보유하는 가솔린을 생성하는 것이 가능하다. 온도가 160°C인 경우에서, 상기 조성물은 거의 모든 메르캅탄, 및 다른 황 함유 화합물의 큰 분획을 수집한다.

실시예 1과 3의 비교

[0093] 가솔린 A13 및 A23을 실시예 1의 가솔린 A3 및 A4와 비교하기 위해 자세히 분석하였다. 표 4에 이러한 분석 결과를 요약하였다.

표 4

	실시예 1에서 발생하는 가솔린		실시예 3에서 발생하는 가솔린	
가솔린 평가 항목	A3	A4	A13	A23
메르캅탄, 중량ppm	18.1	10.2	2.9	2.3
총 황, 중량ppm	19.8	10.8	18.1	7.3

가솔린 A와 비교한 탈황 비율, %	98.8%	99.3%	98.9%	99.6%
가솔린 A와 비교한 올레핀 포화 비율, %	46.5%	55.6%	30.8%	38.2%
델타 RON	1.9	2.2	1.3	1.5
델타 MON	5.5	7.2	3.7	4.7

[0095] 가솔린 A3 및 A13은 유사한 황 총함유량을 보유한다. 한편, 가솔린 A13은 보다 많이 적은 메르캅탄 분획을 함유하고, 이로써 명백히 낮은 부식 특성을 제공한다. 더욱이, 가솔린 A13에 대한 옥탄 손실(RON 또는 MON)은 가솔린 A3에 대한 옥탄 손실보다 많이 적다. 따라서, 보다 우수한 옥탄가를 보유하는 가솔린 A13은 보다 우수한 품질을 보유한다.

[0096] 유사하게는, 가솔린 A4 및 A23은 유사한 황 총함유량을 보유한다. 한편, 가솔린 A23은 보다 적은 메르캅탄 분획을 함유하고, 이로써 매우 낮은 부식 특성을 보유한다. 더욱이, 가솔린 A23에 대한 옥탄 손실은 가솔린 A4에 대한 옥탄 손실보다 많이 적다. 따라서, 더욱이 보다 우수한 옥탄가를 보유하는 가솔린 A23은 보다 우수한 품질을 보유한다.

[0097] 상기 실시예는 수소화탈황 단계, 및 본 발명에 따른 흡착제 상에서 황 함유 화합물을 수집하고, 본 발명에 따른 조건을 조작하는 보충 단계를 포함하는 연속 단계를 이용하여 가솔린의 품질을 수소화탈황 공정 단독으로 처리하는 것에 비해 상당히 개선시키게 되는 방법을 나타낸다. 그러나 수집 단계의 이용으로 인해 수소화탈황 단계의 작동 온도는 상당히 감소하고, 이로써 수소화탈황 단계의 촉매 수명 및 에너지 소비를 개선하게 된다.