



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년03월30일

(11) 등록번호 10-1607475

(24) 등록일자 2016년03월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 65/02 (2006.01) B01J 29/74 (2006.01)  
C01B 39/04 (2006.01) C10G 45/64 (2006.01)  
C10M 101/02 (2006.01) C10M 177/00 (2006.01)  
C10N 70/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7028644

(22) 출원일자(국제) 2013년03월29일

심사청구일자 2014년10월13일

(85) 번역문제출일자 2014년10월13일

(65) 공개번호 10-2014-0145594

(43) 공개일자 2014년12월23일

(86) 국제출원번호 PCT/JP2013/059590

(87) 국제공개번호 WO 2013/147184

국제공개일자 2013년10월03일

(30) 우선권주장

JP-P-2012-082542 2012년03월30일 일본(JP)

(56) 선행기술조사문헌

JP2004534712 A

US20010027935 A1

(73) 특허권자

제이엑스 닷코넷세키에너지주식회사

일본 도쿄도 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고

(72) 발명자

하야사카 가즈아키

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닷코넷세키에너지주식회사 내

나가야스 요시유키

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닷코넷세키에너지주식회사 내

이와마 마리에

일본 도쿄도 1008162 치요다쿠 오테마치 2초메 6반 3고 제이엑스 닷코넷세키에너지주식회사 내

(74) 대리인

장훈

전체 청구항 수 : 총 3 항

심사관 : 김길수

(54) 발명의 명칭 **윤활유 기유의 제조 방법**

**(57) 요약**

본 발명의 윤활유 기유의 제조 방법은, 수소의 존재하에, 탄소수 21 이상의 탄화수소를 포함하는 원료유를, 제1 촉매 및 제2 촉매에 이 순서로 접촉시키는 공정을 갖고, 제1 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트, 및 바인더를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 함유하고, 상기 제올라이트는, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 압모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트에 유래하는 것이고, 촉매에 포함되는 카본량이 0.4 내지 3.5질량%이고, 제2 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 갖고, 상기 백금 및/또는 팔라듐의 총 담지량이 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05 내지 0.4질량부인 촉매이고, 제1 촉매의 용적 V1과 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10인 것을 특징으로 한다.

**명세서**

**청구범위**

**청구항 1**

수소의 존재하에, 탄소수 21 이상의 탄화수소를 포함하는 원료유를, 제1 촉매 및 제2 촉매에, 상기 제1 촉매 및 상기 제2 촉매의 순서로 접촉시키는 공정을 갖고,

상기 제1 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트, 및 바인더를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및 팔라듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종을 함유하는 수소화 이성화 촉매이고, 상기 제올라이트는, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 암모늄 이온 및 프로톤으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트에 유래하는 것이고, 촉매에 포함되는 카본량이 0.4 내지 3.5질량%이고,

상기 제2 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및 팔라듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종을 갖고, 상기 백금 및 상기 팔라듐의 총 담지량이 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05 내지 0.4질량부인 촉매이고, 상기 제1 촉매의 용적 V1과 상기 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10인 것을 특징으로 하는, 윤활유 기유(基油)의 제조 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제1 촉매가, 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.02 내지 0.12cc/g이고, 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.01 내지 0.12cc/g인 것을 특징으로 하는, 윤활유 기유의 제조 방법.

**청구항 3**

수소의 존재하에, 탄소수 21 이상의 탄화수소를 포함하는 원료유를, 제1 촉매 및 제2 촉매에, 상기 제1 촉매 및 상기 제2 촉매의 순서로 접촉시키는 공정을 갖고,

상기 제1 촉매가, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 암모늄 이온 및 프로톤으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트와, 바인더가 포함되는 혼합물을, N<sub>2</sub> 분위기하에, 250 내지 350℃의 온도로 가열하여 담체 전구체를 수득하는 제1 공정과, 상기 담체 전구체에 백금염 및 팔라듐염으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종을 포함시킨 촉매 전구체를, 분자상 산소를 포함하는 분위기하에, 350 내지 400℃의 온도로 소성하여, 제올라이트를 포함하는 담체에 백금 및 팔라듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종이 담지된 수소화 이성화 촉매를 수득하는 제2 공정을 구비하는 수소화 이성화 촉매의 제조 방법에 의해 수득되는 수소화 이성화 촉매이고,

상기 제2 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및 팔라듐으로 이루어진 균으로부터 선택된 적어도 1종을 갖고, 상기 백금 및 상기 팔라듐의 총 담지량이 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05 내지 0.4질량부인 촉매이고,

상기 제1 촉매의 용적 V1과 상기 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10인 것을 특징으로 하는, 윤활유 기유의 제조 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 윤활유 기유(基油)의 제조 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 석유 제품 중에서, 예를 들어 윤활유 등은 저온에서의 유동성이 중요시되는 제품이다. 그 때문에, 이들 제품에 사용되는 기유는, 저온 유동성의 저하의 원인이 되는 노멀 파라핀이나, 약간의 분기(分岐)를 갖는 이소파라핀 등의 왁스 성분이 충분히 제거되어 있거나 또는 왁스 성분 이외의 것으로 전환되어 있는 것이 바람직하다. 근

년, 피셔·트롭시 합성법에 의해 수득되는 탄화수소류(이하, 「FT 합성유」라고 약칭함)가, 유황 화합물 등의 환경 부하 물질을 포함하지 않는 점에서, 윤활유 제조시의 원료유로서 주목을 모으고 있는데, 이 탄화수소유는 왁스 성분으로 구성된다.

[0003] 탄화수소유 중의 왁스 성분을 비(非)왁스 성분으로 전환하는 탈납 기술로서는, 예를 들어, 탄화수소유를, 수소의 존재하에, 수소화-탈수소화능 및 이성화능을 갖는 소위 이원 기능 촉매에 접촉시키고, 탄화수소 중의 노멀 파라핀을 이소파라핀으로 이성화하는 접촉 탈납이 알려져 있다(예를 들어, 특허문헌 1을 참조).

**선행기술문헌**

**특허문헌**

[0004] (특허문헌 0001) 일본 공표특허공보 특표2006-502297호

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0005] 접촉 탈납하는 원료유가 중질(重質)이 되면, 생성유의 유동점이 소정 값을 만족한 경우라도 담점(曇点)이 목표 값을 만족하지 않는 경우가 있다. 이러한 현상은, 예를 들어 브라이트 스톱 등의 중질 윤활유 기유의 제조에 있어서 문제가 된다. 원인 물질로서, 미량의 조장쇄 부분을 분자 내에 갖는 탄화수소가 사료되고 있다. 원인 물질을 제거하는 방법으로서 용제 탈납, 원심 분리, 흡착 분리 등의 수단이 있는데, 어느 것도 효율적인 방법이라 말할 수 없으며 비용면에서 실용적이지 않다.

[0006] 본 발명은, 유동점 및 담점이 충분히 낮은 중질 윤활유 기유를 효율적으로 수득하는 것이 가능한 윤활유 기유의 제조 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

**과제의 해결 수단**

[0007] 본 발명의 하나의 측면은, 수소의 존재하에, 탄소수 21 이상의 탄화수소를 포함하는 원료유를, 제1 촉매 및 제2 촉매에 이 순서로 접촉시키는 공정을 갖고, 제1 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트, 및 바인더를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 함유하는 수소화 이성화 촉매이고, 상기 제올라이트는, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트에 유래하는 것이고, 촉매에 포함되는 카본량이 0.4 내지 3.5질량%이고, 제2 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 갖고, 상기 백금 및/또는 팔라듐의 총 담지량이 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05 내지 0.4질량부인 촉매이고, 제1 촉매의 용적 V1과 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10인 것을 특징으로 하는, 윤활유 기유의 제조 방법을 제공한다.

[0008] 본 명세서에서, 수소화 이성화 촉매의 카본량은, 산소 기류 중 연소-적외선 흡수법에 의해 분석함으로써 산출된다. 구체적으로는, 탄소·유황 분석 장치(예를 들어, 가부시키가이샤 호리바 세사쿠쇼 제조 EMIA-920V)를 사용하여, 산소 기류 중에서 촉매를 연소하여, 적외선 흡수법으로 탄소량의 정량이 행해진다.

[0009] 본 발명의 윤활유 기유의 제조 방법에 의하면, 유동점 및 담점이 충분히 낮은 중질 윤활유 기유를 효율적으로 수득할 수 있다.

[0010] 상기의 효과가 얻어지는 이유를 본 발명자들은 이하와 같이 추측한다. 즉, 제1 촉매 및 제2 촉매에 함유되는 제올라이트가 10원환 일차원상 세공 구조를 가짐으로써, 담점을 악화시키는 원인 물질이라 생각되는 조장쇄 파라핀 구조를 분자 내에 갖는 탄화수소를 선택적으로 세공 내에 흡착할 수 있고, 상기 특정의 카본량을 갖는 제1 촉매에 의해 수소화 이성화가 효율적으로 행해지고, 또한, 수소화 이성화도 잔존하는 조장쇄 파라핀 구조를 분자 내에 갖는 탄화수소에 대해서는 상기 특정의 활성 금속을 상기 특정의 비율로 갖는 제2 촉매에 의해 분해됨으로써, 윤활유 기유의 수율은 충분히 유지되면서 유동점 및 담점의 쌍방의 개선이 가능해졌다고 생각할 수 있다.

[0011] 상기 제1 촉매가, 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.02 내지 0.12cc/g이고, 촉매에 함유되는 제올

라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.01 내지 0.12cc/g인 것이 바람직하다.

[0012] 본 명세서에서, 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적은 질소 흡착 측정이라고 불리는 방법으로 산출된다. 즉, 촉매에 대해, 액체 질소 온도(-196℃)로 측정된 질소의 물리 흡착 탈리 등온선을 해석, 구체적으로는, 액체 질소 온도(-196℃)로 측정된 질소의 흡착 등온선을 t-plot법으로 해석함으로써, 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 산출된다. 또한, 촉매에 함유된 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적에 대해서도, 상기의 질소 흡착 측정에 의해 산출된다.

[0013] 본 명세서에서 마이크로 세공이란, 국제 순정·응용 화학 연합 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)에서 정의되어 있는 「직경이 2nm 이하의 세공」을 가리킨다.

[0014] 또한 본 발명의 다른 일 측면은, 수소의 존재하에, 탄소수 21 이상의 탄화수소를 포함하는 원료유를, 제1 촉매 및 제2 촉매에 이 순서로 접촉시키는 공정을 갖고, 제1 촉매가, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트와, 바인더가 포함되는 혼합물을, N<sub>2</sub> 분위기하에, 250 내지 350℃의 온도로 가열하여 담체 전구체를 수득하는 제1 공정과, 담체 전구체에 백금염 및/또는 팔라듐염을 포함시킨 촉매 전구체를, 분자상 산소를 포함하는 분위기하에, 350 내지 400℃의 온도로 소성하여, 제올라이트를 포함하는 담체에 백금 및/또는 팔라듐이 담지된 수소화 이성화 촉매를 수득하는 제2 공정을 구비하는 수소화 이성화 촉매의 제조 방법에 의해 수득되는 수소화 이성화 촉매이고, 제2 촉매가, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 갖고, 백금 및/또는 팔라듐의 총 담지량이 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05 내지 0.4질량부인 촉매이고, 제1 촉매의 용적 V1과 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10인 것을 특징으로 하는, 윤활유 기유의 제조 방법을 제공한다.

**발명의 효과**

[0015] 본 발명에 의하면, 유동점 및 담점이 충분히 낮은 중질 윤활유 기유를 효율적으로 수득할 수 있는, 윤활유 기유의 제조 방법을 제공할 수 있다.

**도면의 간단한 설명**

[0016] 도 1은 본 발명에 따른 윤활유 기유의 제조 방법을 실시하는 윤활유 기유 제조 장치의 일례를 도시한 흐름도이다.

도 2는 본 발명에 따른 윤활유 기유의 제조 방법을 실시하는 윤활유 기유 제조 장치의 다른 예를 도시한 흐름도이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

[0017] 이하, 첨부 도면을 참조하면서, 본 발명의 적합한 실시형태에 대해 상세하게 설명한다. 또한, 도면의 설명에 있어서, 동일하거나 상당하는 요소에는 동일한 부호를 붙여, 중복되는 설명은 생략한다.

[0018] 도 1은, 본 발명에 따른 윤활유 기유의 제조 방법을 실시하는 윤활유 기유 제조 장치의 일례를 도시한 흐름도이다. 도 1에 도시된 윤활유 기유 제조 장치(100)는, 파라핀계 탄화수소를 포함하는 원료로부터, 윤활유 기유로서 유용한 성분을 함유하는 탄화수소유를 제조하는 장치이다.

[0019] 도 1에 도시된 탄화수소유 제조 장치(100)는, 파라핀계 탄화수소를 포함하는 원료(원료유)를 수소화 처리하는 반응탑(10)과, 반응탑(10)으로부터 수득되는 생성유를 원하는 유분(留分)으로 분류하기 위한 제1 증류탑(15) 및 제2 증류탑(20)을 구비하고 있다. 그리고, 반응탑(10)의 탑정부에는 원료유를 반응탑(10)에 공급하기 위한 공급 라인 L1이 접속되어 있고, 추가로 이 라인 L1에는 수소가 도입되는 라인 L2이 접속되어 있다. 이들 라인을 통해 반응탑(10)에 원료유 및 수소가 공급된다. 또한, 반응탑(10)의 저부와 증류탑(20)이 이송 라인 L3에서 접속되어 있고, 반응탑(10)으로부터 수득되는 생성유는 이 라인 L3을 통해 제1 증류탑(15)에 보내진다. 제1 증류탑(15)에는, 제1 증류탑(15)에서 분류된 나프타 유분, 등정유 유분 및 윤활유 유분을 추출하기 위한 라인 L4, L5 및 L6이 접속되어 있다. 라인 L6은 제2 증류탑(20)에 접속되고, 윤활유 유분을 제2 증류탑(20)에 공급할 수 있다. 제2 증류탑(20)에는, 제2 증류탑(20)에서 분류된 각종 윤활유 기유를 추출하기 위한 라인 L8, L9 및 L10이 접속되어 있다.

[0020] 본 실시형태에서는, 반응탑(10)이, 제1 촉매를 포함하여 이루어진 제1 촉매층(12), 및, 제2 촉매를 포함하여 이

루어진 높은 제2 촉매층(14)을, 탐정부층으로부터 이 순서로 갖고 있다.

- [0021] 수소화 처리에 제공되는 파라핀계 탄화수소로서는, 이의 탄소수에 대해서는 특별히 제한은 없지만, 예를 들어 탄소수 21 내지 100의 탄화수소를 포함하는 것을 들 수 있다. 본 실시형태에서는, 탄소수가 30 이상의 탄화수소를 포함하는 원료유, 바람직하게는 탄소수 40 이상의 탄화수소유를 50질량% 이상 포함하는 원료유가 수소화 처리에 제공된다.
- [0022] 상기의 원료유는, FT 합성유, 감압 경유, 감압 경유 수소화 분해탑 저유(低油), 감압 잔유 용제 탈아스팔트유를 분류하여 수득되는 유분을 사용할 수 있다.
- [0023] 본 실시형태의 제1 촉매로서, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트와, 바인더가 포함되는 혼합물을, N<sub>2</sub> 분위기하에, 250 내지 350℃의 온도로 가열하여 담체 전구체를 수득하는 제1 공정과, 담체 전구체에 백금염 및/또는 팔라듐염을 포함시킨 촉매 전구체를, 분자상 산소를 포함하는 분위기하에, 350 내지 400℃의 온도로 소성하여, 제올라이트를 포함하는 담체에 백금 및/또는 팔라듐이 담지된 수소화 이성화 촉매를 수득하는 제2 공정을 구비하는 수소화 이성화 촉매의 제조 방법에 의해 수득되는 수소화 이성화 촉매를 사용할 수 있다.
- [0024] 본 실시형태에서 사용되는 유기 템플릿 함유 제올라이트는, 노멀 파라핀의 수소화 이성화 반응에서의 높은 이성화 활성과 억제된 분해 활성을 고수준으로 양립하는 관점에서, 10원환으로 이루어진 일차원상 세공 구조를 갖는다. 이러한 제올라이트로서는, AEL, EUO, FER, HEU, MEL, MFI, NES, TON, MTT, WEI, \*MRE 및 SSZ-32 등을 들 수 있다. 또한, 상기의 각 알파벳 3문자는, 분류된 몰레큘러 시브형 제올라이트의 각 구조에 대해, 국제 제올라이트 협회 구조 위원회(The Structure Commission of The International Zeolite Association)가 부여한 골격 구조 코드를 의미한다. 또한, 동일한 토폴로지를 갖는 제올라이트는 포괄적으로 동일한 코드로 호칭된다.
- [0025] 상기 유기 템플릿 함유 제올라이트로서는, 상기의 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트 중에서도, 고이성화 활성 및 저분해 활성의 점에서, TON, MTT 구조를 갖는 제올라이트, \*MRE 구조를 갖는 제올라이트인 ZSM-48 제올라이트, 및 SSZ-32 제올라이트가 바람직하다. TON 구조를 갖는 제올라이트로서는, ZSM-22 제올라이트가 보다 바람직하고, 또한, MTT 구조를 갖는 제올라이트로서는, ZSM-23 제올라이트가 보다 바람직하다.
- [0026] 유기 템플릿 함유 제올라이트는, 실리카원, 알루미늄원 및 상기 소정의 세공구조를 구축하기 위해 첨가하는 유기 템플릿으로부터, 공지의 방법에 의해 수열(水熱) 합성된다.
- [0027] 유기 템플릿은 아미노기, 암모늄기 등을 갖는 유기 화합물이며, 합성하는 제올라이트의 구조에 따라 선택되는 것이지만, 아민 유도체인 것이 바람직하다. 구체적으로는, 알킬아민, 알킬디아민, 알킬트리아민, 알킬테트라민, 피롤리딘, 피페라진, 아미노피페라진, 알킬헵타민, 알킬헥사민 및 이들의 유도체로 이루어진 그룹으로부터 선택되는 적어도 1종인 것이 보다 바람직하다. 상기 알킬의 탄소수는 4 내지 10을 들 수 있고, 바람직하게는 6 내지 8이다. 또한, 대표적인 알킬디아민으로서, 1,6-헥산디아민, 1,8-디아미노옥탄 등을 예시할 수 있다.
- [0028] 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를 구성하는 규소와 알루미늄 원소의 몰비 ([Si]/[Al])(이하, 「Si/Al 비」라고 한다)는 10 내지 400인 것이 바람직하고, 20 내지 350인 것이 보다 바람직하다. Si/Al 비가 10 미만의 경우에는, 노멀 파라핀의 전환에 대한 활성은 높아지지만, 이소파라핀으로의 이성화 선택성이 저하되고, 또한 반응 온도의 상승에 따른 분해 반응의 증가가 급격해지는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 한편, Si/Al 비가 400을 초과하는 경우에는, 노멀 파라핀의 전환에 필요한 촉매 활성이 얻어지기 어려워져 바람직하지 않다.
- [0029] 합성되고, 바람직하게는 세정, 건조된 상기 유기 템플릿 함유 제올라이트는, 대(對)양이온으로서 통상 알칼리 금속 양이온을 갖고, 또한 유기 템플릿이 세공 구조 내에 포함된다. 본 발명에 따른 수소화 이성화 촉매를 제조할 때에 사용하는 유기 템플릿을 포함하는 제올라이트는, 이와 같은, 합성된 상태의 것, 즉, 제올라이트 내에 포함되는 유기 템플릿을 제거하기 위한 소성 처리가 되어 있지 않은 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 유기 템플릿 함유 제올라이트는, 다음에, 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액 중에서 이온 교환된다. 이온 교환 처리에 의해, 유기 템플릿 함유 제올라이트 중에 포함되는 대양이온은 암모늄 이온 및/또는 프로톤으로 교환된다. 또한, 이와 동시에, 유기 템플릿 함유 제올라이트 중에 포함되는 유기 템플릿의 일부가 제거된다.

- [0031] 상기 이온 교환 처리에 사용하는 용액은, 물을 적어도 50용량% 함유하는 용매를 사용한 용액인 것이 바람직하고, 수용액인 것이 보다 바람직하다. 또한, 암모늄 이온을 용액 중에 공급하는 화합물로서는, 염화암모늄, 황산암모늄, 질산암모늄, 인산암모늄, 아세트산암모늄 등의 무기 및 유기 각종 암모늄염을 들 수 있다. 한편, 프로톤을 용액 중에 공급하는 화합물로서는, 통상, 염산, 황산, 질산 등의 광산(鑛酸)이 이용된다. 유기 템플릿 함유 제올라이트를 암모늄 이온의 존재하에 이온 교환함으로써 취득되는 이온 교환 제올라이트(여기서는, 암모늄형 제올라이트)는, 이후의 소성 시에 암모니아를 방출하고, 대양이온이 프로톤이 되어 브렌스테드산점이 된다. 이온 교환에 사용하는 양이온 종류로서는 암모늄 이온이 바람직하다. 용액 중에 포함되는 암모늄 이온 및/또는 프로톤의 함유량은, 사용하는 유기 템플릿 함유 제올라이트에 포함되는 대양이온 및 유기 템플릿의 합계량에 대해 10 내지 1000당량이 되도록 설정되는 것이 바람직하다.
- [0032] 상기 이온 교환 처리는, 분말상(粉末狀)의 유기 템플릿 함유 제올라이트 담체에 대해 실시해도 좋고, 또한 이온 교환 처리에 앞서, 유기 템플릿 함유 제올라이트에 바인더인 무기 산화물을 배합하고, 성형하여, 취득되는 성형체에 대해 실시해도 좋다. 단, 상기의 성형체를 소성하지 않고 이온 교환 처리에 제공하면, 당해 성형체가 붕괴, 분화(粉化)하는 문제가 생기기 쉬워지므로, 분말상의 유기 템플릿 함유 제올라이트를 이온 교환 처리에 제공하는 것이 바람직하다.
- [0033] 이온 교환 처리는, 정법, 즉, 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액, 바람직하게는 수용액에 유기 템플릿을 포함하는 제올라이트를 침지하고, 이를 교반 또는 유동하는 방법에 의해 실시하는 것이 바람직하다. 또한, 상기의 교반 또는 유동은, 이온 교환의 효율을 높이기 위해 가열하여 실시하는 것이 바람직하다. 본 발명에 있어서는, 상기 수용액을 가열하고, 비등, 환류하여 이온 교환하는 방법이 특히 바람직하다.
- [0034] 또한, 이온 교환의 효율을 높이는 점에서, 용액에 의해 제올라이트를 이온 교환하는 사이에, 용액을 1회 또는 2회 이상 새로운 것으로 교환하는 것이 바람직하고, 용액을 1회 또는 2회 새로운 것으로 교환하는 것이 보다 바람직하다. 용액을 1회 교환하는 경우, 예를 들어, 유기 템플릿 함유 제올라이트를 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액에 침지하여, 이를 1 내지 6시간 가열 환류하고, 이어서, 용액을 새로운 것으로 교환한 후, 추가로 6 내지 12시간 가열 환류함으로써, 이온 교환 효율을 높이는 것이 가능해진다.
- [0035] 이온 교환 처리에 의해, 제올라이트 중의 알칼리 금속 등의 대양이온의 거의 전부를 암모늄 이온 및/또는 프로톤으로 교환하는 것이 가능하다. 한편, 제올라이트 내에 포함되는 유기 템플릿에 대해서는, 상기의 이온 교환 처리에 의해 이의 일부가 제거되지만, 동일한 처리를 반복하여 실시해도, 이의 전부를 제거하는 것은 일반적으로 곤란하여, 이의 일부가 제올라이트 내부에 잔류한다.
- [0036] 본 실시형태에서는, 이온 교환 제올라이트와 바인더가 포함되는 혼합물을 질소 분위기하에 250 내지 350℃의 온도로 가열하여 담체 전구체를 취득한다.
- [0037] 이온 교환 제올라이트와 바인더가 포함되는 혼합물은, 상기의 방법으로 취득된 이온 교환 제올라이트에, 바인더인 무기 산화물을 배합하고, 취득되는 조성물을 성형한 것이 바람직하다. 무기 산화물을 이온 교환 제올라이트에 배합하는 목적은, 성형체의 소성에 의해 취득되는 담체(특히, 입자상의 담체)의 기계적 강도를, 실용에 견딜 수 있을 정도로 향상시키는 것에 있지만, 본 발명자는, 무기 산화물종의 선택이 수소화 이성화 촉매의 이성화 선택성에 영향을 주는 것을 발견하였다. 이러한 관점에서, 상기 무기 산화물로서, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 보리아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 산화아연 및 산화인 및 이들의 2종 이상의 조합으로 이루어진 복합 산화물로부터 선택되는 적어도 1종의 무기 산화물이 사용된다. 그 중에서도, 수소화 이성화 촉매의 이성화 선택성이 더욱 향상된다는 관점에서, 실리카, 알루미늄이 바람직하고, 알루미늄이 보다 바람직하다. 또한, 상기 「이들의 2종 이상의 조합으로 이루어진 복합 산화물」은, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 보리아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 산화아연, 및 산화인 중 적어도 2종의 성분으로 이루어진 복합 산화물이지만, 복합 산화물을 기준으로 하여 50질량% 이상의 알루미늄 성분을 함유하는 알루미늄을 주성분으로 하는 복합 산화물이 바람직하고, 그 중에서도 알루미늄-실리카가 보다 바람직하다.
- [0038] 상기 조성물에서의 이온 교환 제올라이트와 무기 산화물의 배합 비율은, 이온 교환 제올라이트의 질량:무기 산화물의 질량의 비로서, 바람직하게는 10:90 내지 90:10, 보다 바람직하게는 30:70 내지 85:15이다. 이 비가 10:90보다 작은 경우에는, 수소화 이성화 촉매의 활성이 충분해지지 않는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 한편, 상기 비가 90:10을 초과하는 경우에는, 조성물을 성형 및 소성하여 취득되는 담체의 기계적 강도가 충분해지지 않는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.
- [0039] 이온 교환 제올라이트에 상기의 무기 산화물을 배합하는 방법은 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어 양자의 분

말에 적당량의 물 등의 액체를 첨가하여 점조(粘稠)한 유체로 하고, 이를 니더 등에 의해 혼련하는 등의 통상 실시되는 방법을 채용할 수 있다.

[0040] 상기 이온 교환 제올라이트와 상기 무기 산화물을 포함하는 조성물 또는 이를 포함하는 점조한 유체는, 압출 성형 등의 방법에 의해 성형되고, 바람직하게는 건조되어서 입자상의 성형체가 된다. 성형체의 형상으로는 특별히 한정되지 않지만, 예를 들어, 원통상, 펠렛상, 구상(球狀), 세일·내일형의 단면을 갖는 이형통상(異形筒狀) 등을 들 수 있다. 성형체의 크기는 특별히 한정되지 않지만, 취급의 용이성, 반응기로의 충전 밀도 등의 관점에서, 예를 들어 장축이 1 내지 30mm, 단축이 1 내지 20mm 정도인 것이 바람직하다.

[0041] 본 실시형태에서는, 상기한 바와 같이 하여 수득된 성형된 성형체를, N<sub>2</sub> 분위기하에, 250 내지 350℃의 온도로 가열하여 담체 전구체로 하는 것이 바람직하다. 가열 시간은 0.5 내지 10시간이 바람직하고, 1 내지 5시간이 보다 바람직하다.

[0042] 본 실시형태에서, 상기 가열 온도가 250℃보다 낮은 경우에는, 유기 템플릿이 다량으로 잔류하고, 잔류한 템플릿에 의해 제올라이트 세공이 폐색한다. 이성화 활성점은 세공 포어 마우스 부근에 존재한다고 여겨지고 있고, 상기의 경우, 세공 폐색에 의해 반응 기질이 세공 내로 확산할 수 없게 되고, 활성점이 피복되어서 이성화 반응이 진행되기 어려워져, 노멀 파라핀의 전환율(轉化率)이 충분히 얻기 어려워지는 경향이 있다. 한편, 가열 온도가 350℃를 초과하는 경우에는, 수득되는 수소화 이성화 촉매의 이성화 선택성이 충분히 향상되지 않는다.

[0043] 성형체를 가열하여 담체 전구체로 할 때의 하한 온도는 280℃ 이상이 바람직하다. 또한, 상한 온도는 330℃ 이하가 바람직하다.

[0044] 본 실시형태에서는, 상기 성형체에 포함되는 유기 템플릿의 일부가 잔류하도록 상기 혼합물을 가열하는 것이 바람직하다. 구체적으로는, 후술하는 금속 담지 후의 소성을 거쳐 수득되는 수소화 이성화 촉매에 포함되는 카본량이 0.4 내지 3.5질량%, 바람직하게는 0.4 내지 3.0질량%, 보다 바람직하게는 0.4 내지 2.5질량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.5질량%이 되도록 가열 조건을 설정하는 것이 바람직하다. 또한, 후술하는 금속 담지 후의 소성을 거쳐 수득되는 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.02 내지 0.12cc/g이고, 당해 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.01 내지 0.12cc/g이 되도록 가열 조건을 설정하는 것이 바람직하다.

[0045] 다음에, 상기 담체 전구체에 백금염 및/또는 팔라듐염을 포함시킨 촉매 전구체를, 분자상 산소를 포함하는 분위기하에, 350 내지 400℃, 바람직하게는 380 내지 400℃, 보다 바람직하게는 400℃의 온도로 소성하여, 제올라이트를 포함하는 담체에 백금 및/또는 팔라듐이 담지된 수소화 이성화 촉매를 수득한다. 또한, 「분자상 산소를 포함하는 분위기하」는, 산소 가스를 포함하는 기체, 그 중에서도 바람직하게는 공기와 접촉하는 것을 의미한다. 소성의 시간은 0.5 내지 10시간인 것이 바람직하고, 1 내지 5시간인 것이 보다 바람직하다.

[0046] 백금염으로서, 예를 들어, 염화백금산, 테트라암민디니트로백금, 디니트로아민백금, 테트라암민디클로로백금 등을 들 수 있다. 염화물염은 반응시에 염산이 발생하여 장치부식의 우려가 있기 때문에, 염화물염 이외에서 백금이 고분산하는 백금염인 테트라암민디니트로백금이 바람직하다.

[0047] 팔라듐염으로서, 예를 들어, 염화팔라듐, 테트라암민팔라듐 질산염, 디아미노팔라듐 질산염 등을 들 수 있다. 염화물염은 반응시에 염산이 발생해서 장치부식의 우려가 있기 때문에, 염화물염 이외에서 팔라듐이 고분산하는 팔라듐염인 테트라암민팔라듐 질산염이 바람직하다.

[0048] 본 실시형태에 따른 제올라이트를 포함하는 담체에서의 활성 금속의 담지량은, 담체의 질량을 기준으로 하여, 0.001 내지 20질량%가 바람직하고, 0.01 내지 5질량%가 보다 바람직하다. 담지량이 0.001질량% 미만의 경우에는, 소정의 수소화/탈수소 기능을 부여하는 것이 곤란해진다. 한편, 담지량이 20질량%를 초과하는 경우에는, 당해 활성 금속 위에서의 탄화수소의 분해에 의한 경질화(輕質化)가 진행하기 쉬워져, 목적으로 하는 유분의 수율이 저하되는 경향이 있고, 또한 촉매 비용의 상승을 초래하는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

[0049] 또한, 본 실시형태에 따른 수소화 이성화 촉매가 함유할 화합물 및/또는 합질소 화합물을 많이 포함하는 탄화수소유의 수소화 이성화에 사용되는 경우, 촉매 활성의 지속성의 관점에서, 활성 금속으로서, 니켈-코발트, 니켈-몰리브덴, 코발트-몰리브덴, 니켈-몰리브덴-코발트, 니켈-텅스텐-코발트 등의 조합을 포함하는 것이 바람직하다. 이들의 금속의 담지량은, 담체의 질량을 기준으로 하여, 0.001 내지 50질량%가 바람직하고, 0.01 내지 30질량%가 보다 바람직하다.

[0050] 본 실시형태에서는, 상기 담체 전구체에 잔류시킨 유기 템플릿이 잔류하도록 상기 촉매 전구체를 소성하는 것이

바람직하다. 구체적으로는, 수득되는 수소화 이성화 촉매에 포함되는 카본량이 0.4 내지 3.5질량%, 바람직하게는 0.4 내지 3.0질량%, 보다 바람직하게는 0.4 내지 2.5질량%, 더욱 바람직하게는 0.4 내지 1.5질량%가 되도록 가열 조건을 설정하는 것이 바람직하다. 또한, 수득되는 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.02 내지 0.12cc/g이고, 당해 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.01 내지 0.12cc/g이 되도록 가열 조건을 설정하는 것이 바람직하다.

[0051] 수소화 이성화 촉매의 카본량은, 산소 기류 중 연소-적외선 흡수법으로 분석함으로써 산출된다. 구체적으로는, 탄소·유황 분석 장치(예를 들어, 가부시킴이샤 호리바 세사쿠쇼 제조 EMIA-920V)를 사용하고, 산소 기류 중에서 촉매를 연소하고, 적외선 흡수법으로 탄소량의 정량이 행해진다.

[0052] 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적은, 질소 흡착 측정이라고 불리는 방법으로 산출된다. 즉, 촉매에 대해, 액체 질소 온도(-196℃)로 측정된 질소의 물리 흡착 탈리 등온선을 해석, 구체적으로는, 액체 질소 온도(-196℃)로 측정된 질소의 흡착 등온선을 t-plot법에 의해 해석함으로써, 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 산출된다. 또한, 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적에 대해서도, 상기의 질소 흡착 측정에 의해 산출된다.

[0053] 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적  $V_z$ 는, 예를 들어, 바인더가 마이크로 세공 용적을 갖지 않는 경우, 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적의 값  $V_c$ 와, 촉매에서의 제올라이트의 함유 비율  $M_z$ (질량%)로부터 아래의 식에 따라 산출할 수 있다.

[0054] 
$$V_z = V_c/M_z \times 100$$

[0055] 본 발명에 따른 수소화 이성화 촉매는, 상기의 소성 처리에 이어서, 바람직하게는 수소화 이성화의 반응을 실시하는 반응기에 충전한 후에 환원 처리된 것이 바람직하다. 구체적으로는, 분자상 수소를 포함하는 분위기하에, 바람직하게는 수소 가스 유통하에, 바람직하게는 250 내지 500℃, 보다 바람직하게는 300 내지 400℃에서 0.5 내지 5시간 정도의 환원 처리가 실시된 것인 것이 바람직하다. 이러한 공정에 의해, 탄화수소소유의 탈납에 대한 높은 활성을 보다 확실하게 촉매에 부여할 수 있다.

[0056] 또한, 본 실시형태에서, 제1 촉매로서, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트, 및 바인더를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 함유하고, 상기 제올라이트는, 유기 템플릿을 함유하고 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 유기 템플릿 함유 제올라이트를, 암모늄 이온 및/또는 프로톤을 포함하는 용액 중에서 이온 교환하여 수득되는 이온 교환 제올라이트에 유래하는 것이며, 촉매에 포함되는 카본량이 0.4 내지 3.5질량%인 것이 바람직하다. 또한, 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.02 내지 0.12cc/g인 수소화 이성화 촉매로서, 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적이 0.01 내지 0.12cc/g인 수소화 이성화 촉매를 사용하는 것이 보다 바람직하다.

[0057] 또한, 상기 촉매에 포함되는 카본량은 0.4 내지 3.0질량%가 바람직하고, 0.4 내지 2.5질량%가 보다 바람직하고, 0.4 내지 1.5질량%가 더욱 바람직하다.

[0058] 상기의 수소화 이성화 촉매는, 상술한 방법에 의해 제조할 수 있다. 촉매에 포함되는 카본량, 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적 및 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적은, 이온 교환 제올라이트와 바인더가 포함되는 혼합물에서의 이온 교환 제올라이트의 배합량, 당해 혼합물의  $N_2$  분위기하에서의 가열 조건, 촉매 전구체의 분자상 산소를 포함하는 분위기하에서의 가열 조건을 적절히 조정함으로써 상기 범위 내로 할 수 있다.

[0059] 본 실시형태의 제2 촉매로서는, 10원환 일차원상 세공 구조를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체와, 당해 담체에 담지된 백금 및/또는 팔라듐을 갖고, 백금 및/또는 팔라듐의 총 담지량이 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05 내지 0.4질량부인 촉매가 사용된다.

[0060] 본 실시형태에서는, 반응 중에 생성하는 불안정 물질의 수소 첨가에 의한 안정화가 불충분해지고, 코크 생성 속도가 빨라짐으로써 촉매 실활(失活)이 빨라지는 것을 방지하는 목적에서, 백금 및/또는 팔라듐의 총 담지량은 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.05질량부 이상이고, 바람직하게는 0.08질량부 이상이다. 한편, 흐름 물질 제거 반응이 억제되는 것을 방지하는 목적에서, 백금 및/또는 팔라듐의 총 담지량은 금속 원자 환산으로 담체 100질량부에 대해 0.4질량부 이하이고, 바람직하게는 0.2질량부 이하이다.

[0061] 상기의 촉매를 구성하는 제올라이트는, 수열 합성된 후의 제올라이트를, 예를 들어, 분자상 산소를 포함하는 분

위기하에 550℃ 정도 이상의 온도에서 소성 함으로써 수득된다. 이 온도는, 유기 템플릿을 충분히 연소시키고 제거하기 위해 선택되는 것이다. 그리고, 이 소성 후, 이온 교환, 금속 성분의 담지, 소성에 의한 부활(賦活)을 수행함으로써, 제2 촉매를 수득할 수 있다.

[0062] 제2 촉매의 담체는 바인더를 함유할 수 있다. 바인더로서는 무기 산화물을 들 수 있고, 구체적으로는, 알루미늄, 실리카, 티타니아, 보리아, 지르코니아, 마그네시아, 세리아, 산화아연 및 산화인 및 이들의 2종 이상의 조합으로 이루어진 복합 산화물로부터 선택되는 적어도 1종의 무기 산화물을 사용할 수 있다. 그 중에서도, 파라핀 분해 활성 억제에 관점에서, 실리카, 알루미늄이 바람직하고, 알루미늄이 보다 바람직하다. 또한, 촉매의 압괴 강도를 보존하는 관점에서, 복합 산화물을 기준으로 하여 50질량% 이상의 알루미늄 성분을 함유하는 알루미늄을 주성분으로 하는 복합 산화물이 바람직하고, 그 중에서도 알루미늄-실리카가 보다 바람직하다.

[0063] 본 실시형태에 따른 제2 촉매의 담체에서의 제올라이트와 무기 산화물의 배합 비율은, 제올라이트의 질량:무기 산화물의 질량의 비로서, 바람직하게는 10:90 내지 90:10, 보다 바람직하게는 30:70 내지 85:15이다. 이 비가 10:90보다 작은 경우에는, 촉매 활성이 충분하지 않게 되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다. 한편, 상기 비가 90:10을 초과하는 경우에는, 담체의 기계적 강도가 충분하지 않게 되는 경향이 있으므로 바람직하지 않다.

[0064] 본 실시형태에서는, 제1 촉매층을 구성하는 제1 촉매의 용적 V1과 제2 촉매층을 구성하는 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10이다. 상기 비가 70/30보다 작으면, 즉, 제1 촉매의 용적 V1이 너무 적으면, 유회유 유동점을 충분히 낮게 할 수 없고, 한편, 상기 비가 90/10보다 크면, 즉, 제2 촉매의 용적 V2가 너무 적으면, 담점 악화 물질의 제거가 충분하지 않게 된다. 소정의 유동점과 담점을 양립하면서 유회유의 수율을 유지하는 관점에서, V1/V2는 2.6 내지 7.3이 바람직하고, 3.0 내지 5.7이 보다 바람직하다.

[0065] 또한 본 실시형태에서는, 예를 들어, 반응탑(10)이 갖는 제1 촉매층 및 제2 촉매층을 흐름 방향에 수직인 평면으로 절단했을 때의 단면적이 절단 위치에 의하지 않고 일정한 경우, 도 1에 도시된 제1 촉매층의 두께 D1과 제2 촉매층의 두께 D2의 비[D1/D2]를 70/30 내지 90/10의 범위 내로 할 수 있고, 2.6 내지 7.3의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 3.0 내지 5.7의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.

[0066] 반응탑(10)에서의 수소화 처리는 다음과 같은 반응 조건하에 실시할 수 있다. 수소 분압으로서는 1 내지 20MPa를 들 수 있지만, 3 내지 15MPa가 바람직하다. 원료유의 액공간 속도(LHSV)로서는 0.1 내지 5h<sup>-1</sup>을 들 수 있지만, 1 내지 3h<sup>-1</sup>이 바람직하다. 수소/유의 비로서는 100 내지 1500NL/L을 들 수 있고, 200 내지 1000NL/L이 바람직하다.

[0067] 또한, 수소화 처리에서의 반응 온도로서는 200 내지 400℃를 들 수 있지만, 250 내지 380℃가 바람직하고, 300 내지 350℃가 보다 바람직하다.

[0068] 본 실시형태에서는, 점도 지수 및 유동점이 우수한 유회유 기유를 얻는 관점에서, 하기 식 (I)로 정의되는 노멀 파라핀의 전화율이 100질량%가 되는 조건으로 원료유를 수소화 처리하는 것이 바람직하다.

[0069] 노멀 파라핀의 전화율(%) = [1 - (수소화 처리 후에 수득되는 생성유 100질량부에 포함되는 탄소수 21 이상의 노멀 파라핀의 총 질량부) / (수소화 처리 전의 원료유 100질량부에 포함되는 탄소수 21 이상의 노멀 파라핀의 총 질량부)] × 100 ... (I)

[0070] 본 명세서에서, 이성화는, 탄소수(분자량)이 변화하지 않고 분자 구조만 변화하는 반응을 말하고, 분해는, 탄소수(분자량)의 저하를 동반하는 반응을 말한다. 이성화 반응을 이용한 접촉 탈납 반응에 있어서는, 원료유의 탄화수소 및 이성화 생성물의 분해가 어느 정도 일어나도, 이의 생성물의 탄소수(분자량)가, 목적으로 하는 기유를 구성하는 것이 허용되는 소정의 범위 내에 들어가면 좋고, 분해 생성물이 기유의 구성 성분이 되어 있어도 좋다.

[0071] 도 1에 도시된 반응탑(10)에서는 피처리물을 다운 플로우로 공급하는데, 필요에 따라 제1 촉매층(12) 및 제2 촉매층(14)의 순서를 거꾸로 하여, 업 플로우로 공급할 수도 있다. 이 경우, 생성유는 반응탑(10)의 탑정부로부터 제1 증류탑(15)으로 이송된다.

[0072] 또한, 본 실시형태에서는, 2단계의 촉매층을 구비하는 반응탑(10) 대신에 3단 이상의 촉매층을 구비하는 반응탑을 사용하여 수소화 처리를 실시해도 좋다. 이 경우, 제1 촉매의 총 용적과 제2 촉매의 총 용적이 상기의 비를 만족하도록 각 촉매층이 충전되어 있으면 좋다.

[0073] 반응탑(10)에서 실시되는 수소화 처리에는, 수소화 분해 및 수소화 이성화의 양쪽이 포함된다. 또한, 수소화

분해와 수소화 이성화의 양쪽 반응이 복잡하게 서로 얽히면서 진행되는 경우도 포함된다. 또한, 분해는, 분자량의 저하를 동반하는 화학 반응을 의미하고, 이성화는, 분자량 및 분자를 구성하는 탄소수를 유지한 채, 탄소 골격이 다른 기타 화합물로의 전환을 의미한다.

- [0074] 제1 증류탑(15) 및 제2 증류탑(20)으로서는 공지의 증류탑을 사용할 수 있다.
- [0075] 제1 증류탑(15)에서는 증류에 의해, 반응탑(10)으로부터 수득되는 생성유가, 예를 들어, 경질 유분(나프타, 등경유 유분)과 운활유 유분으로 분류된다. 경질 유분(나프타, 등경유 유분)은 각각 제1 증류탑(15)에 접속된 라인 L4 및 L5로부터 회수할 수 있다. 운활유 유분은, 제1 증류탑(15)의 탑저에 접속된 라인 L6으로부터 제2 증류탑(20)에 공급되고, 제2 증류탑(20)에서 감압 증류된다. 또한, 본 실시형태에서는, 제1 증류탑 대신에 분리탑을 사용하여 생성유의 분리를 실시할 수 있다.
- [0076] 증류탑(20)에서는, 운활유 유분이, 예를 들어, 70PaLe(비점 330 내지 410℃의 유분), SAE-10(비점 410 내지 470℃의 유분), SAE-20(비점 470 내지 520℃의 유분), SAE-30(비점 520 내지 560℃의 유분), 브라이트 스톱(비점 560℃ 이상의 유분)과 같이 원하는 유분으로 분별된다. 이들 유분은, 예를 들어, 제2 증류탑(20)에 접속된 라인 L8 내지 L10으로부터 회수할 수 있다.
- [0077] 상기의 운활유 기유의 제조 장치(100)에 의하면, 담점이 충분히 개선된 중질 운활유 기유를 수득할 수 있다.
- [0078] 도 2는, 본 발명에 따른 운활유 기유의 제조 방법이 실시되는 탄화수소유 제조 장치의 다른 예를 도시한 흐름도이다. 도 2에 도시된 운활유 기유의 제조 장치(110)는, 운활유 기유의 제조 장치(100)에서의 반응탑(10) 대신에, 이송 라인 L8 을 개재하여 직렬로 접속된 2개의 반응탑(30 및 40)을 구비하는 것 이외에는 운활유 기유의 제조 장치(100)와 동일한 구성을 갖고 있다. 운활유 기유의 제조 장치(110)에서는, 반응탑(30)이 상술한 제1 촉매층과 같은 촉매층(16)을 구비하고, 반응탑(40)이 상술한 제2 촉매층과 같은 촉매층(18)을 구비하고 있고, 이들 2개의 반응탑(30 및 40)에 의해 원료유의 수소화 처리가 실시된다.
- [0079] 반응탑(30) 및 반응탑(40)에서의 수소화 처리는 다음과 같은 반응 조건하에 실시할 수 있다. 수소 분압으로서는 1 내지 20MPa를 들 수 있지만, 3 내지 15MPa가 바람직하다. 원료유의 액공간 속도(LHSV)로서는 0.1 내지 5h<sup>-1</sup>를 들 수 있지만, 0.5 내지 3h<sup>-1</sup>이 바람직하다. 수소/유의 비로서는 100 내지 1500NL/L을 들 수 있고, 200 내지 1000NL/L이 바람직하다.
- [0080] 본 실시형태에서는, 촉매층(16)을 구성하는 제1 촉매의 용적 V1과 촉매층(18)을 구성하는 제2 촉매의 용적 V2의 비 V1/V2가 70/30 내지 90/10이다. 제조 장치(100)의 경우와 동일한 이유로부터, V1/V2는 2.6 내지 7.3이 바람직하고, 3.0 내지 5.7이 보다 바람직하다.
- [0081] 또한, 본 실시형태에서는, 예를 들어, 반응탑(30)이 갖는 제1 촉매층 및 반응 탑(40)이 갖는 제2 촉매층을 흐름 방향에 수직인 평면으로 절단했을 때의 단면적이 절단 위치에 의하지 않고 일정한 경우, 도 2에 도시되는 제1 촉매층의 두께 D3와 제2 촉매층의 두께 D4의 비 [D3/D4]를 70/30 내지 90/10의 범위 내로 할 수 있고, 2.6 내지 7.3의 범위 내로 하는 것이 바람직하고, 3.0 내지 5.7의 범위 내로 하는 것이 보다 바람직하다.
- [0082] 본 실시형태에 따른 운활유 기유의 제조 방법에서는, 상기 수소화 처리를 거쳐 수득되는 생성유를, 예를 들어 수소화피니싱(hydrofinishing)에 의해, 추가로 처리할 수 있다. 수소화피니싱은 일반적으로, 수소 존재하에, 담지 금속 수소화 촉매(예를 들어, 백금 및/또는 팔라듐이 담지된 알루미나 등)에 피(被)피니싱물을 접촉시킴으로써 실시할 수 있다. 이러한 수소화피니싱을 실시함으로써, 생성유의 색상, 산화 안정성 등이 개량되어, 제품의 품질을 향상시킬 수 있다. 수소화피니싱은, 상기 제1 촉매 및 제2 촉매가 포함되는 라인과는 다른 반응 설비에서 실시해도 좋지만, 반응기 내에 형성된 본 발명에 따른 제2 촉매를 포함하여 이루어진 제2 촉매층의 하류 측에 수소화피니싱용의 촉매층을 형성하여 실시해도 좋다.
- [0083] **실시예**
- [0084] [촉매의 제조]
- [0085] (제조예 1)
- [0086] < ZSM-22 제올라이트의 제조 >
- [0087] Si/Al 비가 45인 결정성 알루미늄실리케이트로 이루어진 ZSM-22 제올라이트(이하, 「ZSM-22」라고 하는 경우가 있음)를 다음의 순서로 수열 합성에 의해 제조하였다.

- [0088] 우선, 하기의 4종류의 수용액을 조제하였다.
- [0089] 용액 A: 1.94g의 수산화칼륨을 6.75mL의 이온 교환수에 용해한 것.
- [0090] 용액 B: 1.33g의 황산알루미늄 18수염(水鹽)을 5mL의 이온 교환수에 용해한 것.
- [0091] 용액 C: 4.18g의 1,6-헥사디아민(유기 템플릿)을 32.5mL의 이온 교환수로 희석한 것.
- [0092] 용액 D: 18g의 콜로이드성 실리카(Grace Davison사 제조 Ludox AS-40)를 31mL의 이온 교환수로 희석한 것.
- [0093] 다음에, 용액 A를 용액 B에 첨가하고, 알루미늄 성분이 완전하게 용해될 때까지 교반하였다.
- [0094] 이 혼합 용액에 용액 C를 첨가한 후, 실온에서 격렬하게 교반하면서, 용액 A, B, C의 혼합물을 용액 D에 주입하였다. 또한, 여기에 결정화를 촉진하는 「종결정」으로서, 별도 합성되고, 합성 후에 아무런 특별한 처리가 이루어지지 않은 ZSM-22의 분말을 0.25g 첨가하여, 겔상물을 수득하였다.
- [0095] 상기의 조작으로 수득한 겔상물을, 내용적 120mL의 스테인리스강제 오토 클레이브 반응기에 옮기고, 150℃의 오픈 속에서 60시간, 약 60rpm의 회전 속도로 오토 클레이브 반응기를 텀블링 장치 위에서 회전시켜, 수열 합성 반응을 실시하였다. 반응 종료 후, 반응기를 냉각 후 개방하고, 60℃의 건조기 중에서 하룻밤 건조하여, Si/Al 비가 45인 ZSM-22을 수득하였다.
- [0096] < 유기 템플릿을 함유하는 ZSM-22의 이온 교환 >
- [0097] 상기에서 수득된 ZSM-22에 대해, 이하의 조작에 의해, 암모늄 이온을 포함하는 수용액으로 이온 교환 처리를 실시하였다.
- [0098] 상기에서 수득된 ZSM-22를 플라스크 중에 취하여, ZSM-22 제올라이트 1g당100mL의 0.5N-염화암모늄 수용액을 첨가하여, 6시간 가열 환류하였다. 이를 실온까지 냉각한 후, 상청액을 제거하고, 결정성 알루미늄실리케이트를 이온 교환수로 세정하였다. 여기에, 상기와 동량의 0.5N-염화암모늄 수용액을 다시 추가하여, 12시간 가열 환류하였다.
- [0099] 그 후에, 고품분을 여과에 의해 채취하고, 이온 교환수로 세정하고, 60℃의 건조기 속에서 하룻밤 건조하여, 이온 교환된 NH<sub>4</sub>형 ZSM-22를 수득하였다. 이 ZSM-22는, 유기 템플릿을 포함한 상태에서 이온 교환된 것이다.
- [0100] < 바인더 배합, 성형, 소성 >
- [0101] 상기에서 수득한 NH<sub>4</sub>형 ZSM-22와, 바인더인 알루미늄나를 질량비 7:3으로 혼합하고, 여기에 소량의 이온 교환수를 첨가하여 혼련하였다. 수득된 점조한 유체를 압출 성형기에 충전, 성형하여, 직경 약 1.6mm, 길이 약 10mm의 원통상의 성형체를 수득하였다. 이 성형체를 N<sub>2</sub> 분위기하에 300℃에서 3시간 가열하여, 담체 전구체를 수득하였다.
- [0102] < 백금 담지, 소성 >
- [0103] 테트라암민디니트로백금[Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>를, 담체 전구체의 미리 측정된 흡수량에 상당하는 이온 교환수에 용해시켜 함침 용액을 수득하였다. 이 용액을, 상기의 담체 전구체에 초기 습윤법에 의해 함침하고, ZSM-22 제올라이트의 질량에 대해, 0.3질량%의 백금량이 되도록 담지를 실시하였다. 다음에, 수득된 함침물(촉매 전구체)을 60℃의 건조기 중에서 하룻밤 건조한 후, 공기 유통하에, 400℃에서 3시간 소성하여, 카본량이 0.56질량%인 수소화 이성화 촉매 E-1을 수득하였다. 또한, 카본량은 호리바 세사쿠쇼 제조 EMIA-920V를 사용하여, 산소 기류 중 연소-적외선 흡수법으로 측정하였다.
- [0104] 또한, 수득된 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적을 이하의 방법으로 산출하였다. 우선, 수소화 이성화 촉매에 흡착한 수분을 제거하기 위해, 150℃, 5시간의 진공 배기하는 전처리를 실시하였다. 이 전처리 후의 수소화 이성화 촉매에 대해, 니혼베루 가부시카기샤 제조 BELSORP-max를 사용하여 액체 질소 온도(-196℃)로 질소 흡착 측정을 실시하였다. 그리고, 측정된 질소의 흡착 등온선을 t-plot법으로 해석하여, 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적(cc/g)을 산출하였다.
- [0105] 또한, 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적 V<sub>2</sub>를 하기 식에 따라 산출하였다. 또한, 바인더로서 사용한 알루미늄나에 대해 상기와 같이 질소 흡착 측정을 실시한 바, 알루미늄나가 마이크로 세공을 갖지 않는 것이 확인되었다.

- [0106]  $V_z = V_c/M_z \times 100$
- [0107] 상기 식에서,  $V_c$ 는 수소화 이성화 촉매의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적을 나타내고,  $M_z$ 는 촉매에 함유되는 제올라이트의 함유 비율(질량%)을 나타낸다.
- [0108] 수소화 이성화 촉매 E-1의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적은 0.055cc/g 이고, 촉매에 함유되는 제올라이트의 단위 질량당의 마이크로 세공 용적은 0.079cc/g이었다.
- [0109] (제조예 2)
- [0110] 우선, 제조예 1과 같이 하여, Si/Al 비가 45인 ZSM-22을 수득하였다. ZSM-22를 석영관로에 충전하고, 질소 기류하에, 가열하여 5℃/분의 속도로 400℃까지 승온 하고, 그대로 6시간 유지하였다. 그 후, 유통하는 기체를 산소 가스로 바꾸고, 5℃/분의 속도로 550℃까지 추가로 승온하고, 그대로 550℃에서 하룻밤 유지하였다.
- [0111] 소성한 ZSM-22를 실온까지 냉각한 후, 이를 플라스크에 옮기고, 0.5M 염화암모늄 수용액을 추가하여 하룻밤 가열 환류하고, 이온 교환을 실시하였다. 이온 교환 종료 후, 여과에 의해 고형분을 채취하고, 이온 교환수에 의해 세정하고, 60℃의 건조기 중에서 하룻밤 건조하여, NH<sub>4</sub>형 ZSM-22를 수득하였다.
- [0112] 상기에서 수득한 NH<sub>4</sub>형 ZSM-22와, 바인더인 알루미늄을 질량비 7:3으로 혼합하고, 여기에 소량의 이온 교환수를 첨가하여 혼련하였다. 수득된 점조한 유체를 압출 성형기에 충전, 성형하여, 직경 약 1.6mm, 길이 약 10mm의 원통상의 성형체를 수득하였다. 이 성형체를, N<sub>2</sub> 분위기하에, 300℃에서 3시간 가열하여, 담체 전구체를 수득하였다.
- [0113] 상기에서 수득된 담체 전구체에 대해, 이하의 방법에 의해 백금 및 팔라듐의 담지를 실시하였다.
- [0114] 우선, 테트라암모늄니트로백금(II) 및 테트라암모늄니트로팔라듐을 최소한의 양의 이온 교환수에 용해하였다. 이 용액을, 상기의 담체 전구체에 초기 습윤법에 의해 함침하고, ZSM-22의 질량에 대해 0.1질량%의 백금량 및 0.3질량%의 팔라듐량이 되도록 담지를 실시하였다. 다음에, 이들을, 60℃의 건조기 중에서 하룻밤 건조한 후, 공기 유통하에, 400℃에서 3시간 소성하고, 타정 성형에 의해 원반 상으로 성형하고, 더욱 거칠게 분쇄하고, 체 가름에 의해 최대 입자 직경 125 내지 250 $\mu$ m의 부정형의 입상체로 하였다. 이렇게 해서 촉매 E-2를 수득하였다.
- [0115] (제조예 3)
- [0116] 백금 및 팔라듐의 담지량을 각각 0.1질량% 및 0.1질량%로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 촉매 E-3을 수득하였다.
- [0117] (제조예 4)
- [0118] 백금 및 팔라듐의 담지량을 각각 0.1질량% 및 0.2질량%로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 촉매 E-4를 수득하였다.
- [0119] (제조예 5)
- [0120] 백금 및 팔라듐의 담지량을 각각 0.01질량% 및 0.01질량%로 한 것 이외에는 제조예 2와 동일하게 하여, 촉매 E-5를 수득하였다.
- [0121] [원료유]
- [0122] 이하의 원료유를 준비하였다.
- [0123] R-1: FT 합성유의 감압 증류 탐저유(비점 560℃ 이상, 탄소수 21 이상의 탄화수소의 함유 비율: 100질량%)
- [0124] R-2: 중동 원유의 감압 증류 탐저유를 프로판 탈납 공정으로 아스팔트를 제거한 탈아스팔트유(비점 550℃ 이상, 탄소수 21 이상의 탄화수소의 함유 비율: 100질량%)
- [0125] R-3: 상기 R-1과 상기 R-2를 용량비 R-1/R-2 = 50/50으로 혼합한 혼합유.
- [0126] [윤활유 기유의 제조]
- [0127] (실시예 1)

- [0128] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 80ml, 하류측(하층)에 촉매 E-2를 20ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0129] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-1을 LHSV:  $1.0h^{-1}$ 로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 5MPa, 반응 온도 331°C에서 수소화 처리하였다.
- [0130] 생성유를 증류하여 비점 550°C 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 159, 유동점은 -15°C, 담점은 -10°C이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 80질량%이었다.
- [0131] 또한, 점도 지수, 유동점 및 담점은 각각 JIS K2283에서 규정하는 점도 지수 산출 방법, JIS K2269에서 규정하는 유동점 시험 방법, JIS K2269에서 규정하는 담점 시험 방법에 따라 측정하였다.
- [0132] (실시예 2)
- [0133] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 90ml, 하류측(하층)에 촉매 E-3을 10ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0134] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-1을 LHSV:  $1.0h^{-1}$ 로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 5MPa, 반응 온도 321°C에서 수소화 처리하였다.
- [0135] 생성유를 증류하여 비점 550°C 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 159, 유동점은 -15°C, 담점은 -4°C이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 78질량%이었다.
- [0136] (실시예 3)
- [0137] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 70ml, 하류측(하층)에 촉매 E-4를 30ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0138] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-1을 LHSV:  $1.0h^{-1}$ 로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 5MPa, 반응 온도 318°C에서 수소화 처리하였다.
- [0139] 생성유를 증류하여 비점 550°C 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 158, 유동점은 -15°C, 담점은 -13°C이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 74질량%이었다.
- [0140] (실시예 4)
- [0141] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 80ml, 하류측(하층)에 촉매 E-2를 20ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0142] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-2를 LHSV:  $1.0h^{-1}$ 로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 10MPa, 반응 온도 341°C에서 수소화 처리하였다.
- [0143] 생성유를 증류하여 비점 550°C 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 110, 유동점은 -12.5°C, 담점은 -10°C이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 79질량%이었다.
- [0144] (실시예 5)
- [0145] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 80ml, 하류측(하층)에 촉매 E-2를 20ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0146] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-3을 LHSV:  $1.5h^{-1}$ 로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 10MPa, 반응 온도 345°C에서 수소화 처리하였다.
- [0147] 생성유를 증류하여 비점 550°C 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 131, 유동점은 -15°C, 담점은 -81°C이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 82질량%이었다.
- [0148] (비교예 1)
- [0149] 고정상 반응기에 촉매 E-1만을 100ml 충전하여, 반응기 내에 1층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0150] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-1을 LHSV:  $1.0h^{-1}$ 로 공급하고, 수소 기류하에,

수소 압력 5MPa, 반응 온도 330℃에서 수소화 처리하였다.

- [0151] 생성유를 증류하여 비점 550℃ 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 159, 유동점은 -15℃, 담점은 15℃이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 68질량%이었다.
- [0152] (비교예 2)
- [0153] 고정상 반응기에 촉매 E-1만을 100ml 충전하여, 반응기 내에 1층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0154] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-2를 LHSV: 1.0h<sup>-1</sup>로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 5MPa, 반응 온도 331℃에서 수소화 처리하였다.
- [0155] 생성유를 증류하여 비점 550℃ 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 108, 유동점은 -12.5℃, 담점은 6℃이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 62질량%이었다.
- [0156] (비교예 3)
- [0157] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 95ml, 하류측(하층)에 촉매 E-2를 5ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0158] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-1을 LHSV: 1.0h<sup>-1</sup>로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 5MPa, 반응 온도 318℃에서 수소화 처리하였다.
- [0159] 생성유를 증류하여 비점 550℃ 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 159, 유동점은 -15℃, 담점은 10℃이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 76질량%이었다.
- [0160] (비교예 4)
- [0161] 고정상 반응기의 상류측(상층)에 촉매 E-1을 80ml, 하류측(하층)에 촉매 E-5를 20ml 각각 충전하여, 반응기 내에 2층 구성의 촉매층을 형성하였다.
- [0162] 다음에, 반응기의 탑정(촉매층의 상층측)으로부터, 원료유로서 R-1을 LHSV: 1.0h<sup>-1</sup>로 공급하고, 수소 기류하에, 수소 압력 10MPa, 반응 온도 345℃에서 수소화 처리하였다.
- [0163] 생성유를 증류하여 비점 550℃ 이상의 유분을 수득하였다. 이 유분의 점도지수는 157, 유동점은 -15℃, 담점은 14℃이었다. 또한, 이 유분의 원료유에 대한 수율은 81질량%이었다.

표 1

원료유	제 1 촉매의 종류	제 2 촉매			제 1 촉매의 용적 / 제 2 촉매의 용적	생성유 *의 점도 지수	생성유 *의 유동점, °C	생성유 *의 생상유 *의 담점, °C
		종류	Pt 담지량 (점량 %)	Pd 담지량 (점량 %)				
실시예 1	R-1	E-2	0.1	0.3	80/20	159	-15.0	-10
실시예 2	R-1	E-3	0.1	0.1	90/10	159	-15.0	-4
실시예 3	R-1	E-4	0.1	0.2	70/30	158	-15.0	-13
실시예 4	R-2	E-2	0.1	0.3	80/20	110	-12.5	-10
실시예 5	R-3	E-2	0.1	0.3	80/20	131	-15.0	-8
비교예 1	R-1	-	-	-	100/0	159	-15.0	15
비교예 2	R-2	-	-	-	100/0	108	-12.5	6
비교예 3	R-1	E-2	0.1	0.3	95/5	159	-15.0	10
비교예 4	R-1	E-5	0.01	0.01	80/20	157	-15.0	14

\* : 비점 50°C 이상의 유분.

[0164]

[0165]

표에 기재된 바와 같이, 본 발명에 따른 제1 촉매 및 제2 촉매를 소정의 비율로 적층한 촉매층에 원료유를 통과시켜 수소화 처리를 실시함으로써, 높은 점도 지수와 낮은 유동점을 갖는 동시에 담점이 충분히 낮은 윤활유 기유를 수득할 수 있다.

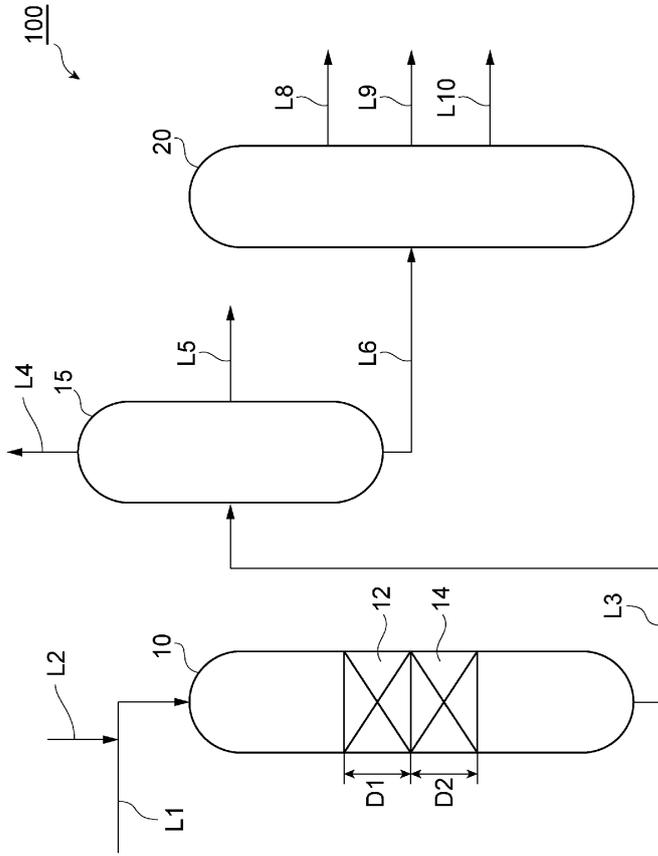
**부호의 설명**

[0166]

10, 30, 40: 반응탑, 12: 제1 촉매층, 14: 제2 촉매층, 15: 제1 증류탑, 16: 촉매층(제1 촉매층), 18: 촉매층(제2 촉매층), 20: 제2 증류탑, 100, 110: 윤활유 기유 제조 장치.

도면

도면1



도면2

