

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2014-508203

(P2014-508203A)

(43) 公表日 平成26年4月3日(2014.4.3)

(51) Int.Cl.	F I	テーマコード (参考)
C 1 O G 45/08 (2006.01)	C 1 O G 45/08	4 H 1 2 9
C 1 O G 25/00 (2006.01)	C 1 O G 25/00	

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2013-553356 (P2013-553356)	(71) 出願人	507268341 エスケー イノベーション カンパニー リミテッド 大韓民国 110-110 ソウル ゾン ロード ソリンードン 99
(86) (22) 出願日	平成24年2月8日 (2012.2.8)	(71) 出願人	513174210 エスケー エナジー株式会社 SK ENERGY CO., LTD. 大韓民国、110-110 ソウル、ゾ ンロード、ゾンロ、26 (ソリンードン、エ スケー ビル)
(85) 翻訳文提出日	平成25年7月26日 (2013.7.26)	(74) 代理人	110000084 特許業務法人アルガ特許事務所
(86) 国際出願番号	PCT/KR2012/000923	(74) 代理人	100077562 弁理士 高野 登志雄
(87) 国際公開番号	W02012/108686		
(87) 国際公開日	平成24年8月16日 (2012.8.16)		
(31) 優先権主張番号	10-2011-0011454		
(32) 優先日	平成23年2月9日 (2011.2.9)		
(33) 優先権主張国	韓国 (KR)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 触媒を用いて水素化処理反応によって硫黄および水銀含有炭化水素原料からこれらを同時に除去する方法

(57) 【要約】

【課題】 炭化水素原料から硫黄および水銀を同時に除去する方法を提供すること。

【解決手段】 本発明は、硫黄および水銀を含む炭化水素原料を、担体に金属を担持した触媒の存在下で水素化処理することにより、硫黄は硫化水素に変換させ、水銀は前記触媒の金属活性点または担体に硫化水銀の形で吸着させて、前記炭化水素原料から硫黄および水銀を同時に除去する方法を提供する。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

硫黄および水銀を含む炭化水素原料を、担体に金属を担持した触媒の存在下で水素化処理することにより、硫黄は硫化水素に変換させ、水銀は前記触媒の金属活性点または担体に硫化水銀の形で吸着させて、炭化水素原料から硫黄および水銀を同時に除去する方法。

【請求項 2】

前記炭化水素原料は、原油、天然ガス、天然ガス凝縮油またはこれから生産されるガス、軽質ナフサ(light naphtha)、重質ナフサ(heavy naphtha)、ケロシン(kerosene)、L G O(light gas oil)、H G O(heavy gas oil)および常圧残渣油(atmospheric residue)よりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

10

【請求項 3】

前記炭化水素原料は 60 ~ 180 の沸点を有する重質ナフサであることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

前記金属は、コバルト、モリブデン、ニッケル、タングステン、コバルト - モリブデン、ニッケル - モリブデン、ニッケル - タングステン、およびコバルト - タングステンよりなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

前記担体は、アルミナ、活性炭、シリカ、シリカ - アルミナ、ジルコニアおよびチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

20

【請求項 6】

前記水素化処理反応は 200 ~ 400 で行われることを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

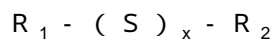
前記方法は、前記炭化水素原料に硫黄化合物を追加する段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 8】

前記硫黄化合物は下記化学式で表される化合物であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

30

[化学式]



(式中、 x は 1 ~ 7 の整数であり、 R_1 および R_2 は水素、アルキル、アルケニル、アルキニルおよびアリールよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である。)

【請求項 9】

前記硫黄化合物は、硫化水素、ジメチルスルフィド(DMS)、ジメチルジスルフィド(DMDS)、ジエチルスルフィド(DES)、ジエチルジスルフィド(DEDS)およびサワーガス(sour gas)よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 10】

前記炭化水素原料に追加される硫黄化合物の含量は 1 kg の炭化水素原料当たり硫黄原子を基準として約 1 mg ~ 1000 mg であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

40

【請求項 11】

前記炭化水素原料に追加される硫黄化合物の含量は 1 kg の炭化水素原料当たり硫黄原子を基準として約 1 mg ~ 3000 mg であることを特徴とする、請求項 7 に記載の方法。

【請求項 12】

前記方法は、前記触媒を含む同一反応器の後端に吸着物質を含む段階をさらに含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

50

【請求項 13】

前記吸着物質は、アルミナ、活性炭、シリカ、シリカ - アルミナ、ジルコニアおよびチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であることを特徴とする、請求項 12 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、触媒を用いて水素化処理反応によって硫黄および水銀含有炭化水素原料から硫黄および水銀を同時に除去する方法に関する。

【背景技術】**【0002】**

原油、天然ガス、天然ガス凝縮油(condensate)及びこれから蒸留生産されるガス、軽質ナフサ(light naphtha)、重質ナフサ(heavy naphtha)、ケロシン(kerosene)、LGO(light gas oil)、HGO(heavy gas oil)、常圧残渣油(atmospheric residue)などの炭化水素(hydrocarbon)原料には、前記原料の原産地および種類によって多様な含量の硫黄、水銀、硫黄化合物、および/または水銀化合物が含まれている。

前記炭化水素内に含まれた硫黄は、大気に流出する場合、大気汚染および酸性雨などの被害を与えるおそれがある。大多数の石油化学工程上において、硫黄は、クラッキング触媒およびリフォーミング触媒を被毒させるから、前記工程前に除去されるべきである。特に、貴金属触媒が使用されるリフォーミング触媒の場合、硫黄に非常に敏感であるため、リフォーミング工程のフィード(feed)に含有された硫黄の含量は一般に 1 ppm 未満に制限される。このような理由により、炭化水素内のそれらを除去するために、一般に高温および高圧の水素雰囲気および触媒の存在下で水素と反応させて硫黄水素に転換した後、後続の分離器(separator)で硫化水素を炭化水素と分離させる。

【0003】

前記炭化水素内に含まれた水銀は、少量でも流出した場合、環境および安全問題を引き起こすおそれがある。また、石油化学工程における水銀が触媒と接触する場合、被毒物質として作用して触媒不活性化を誘発するなど石油化学工程に致命的な害を与えるおそれがある。特に、貴金属触媒が使用されるリフォーミング触媒の場合、水銀に非常に敏感であるため、リフォーミング工程のフィードに含有された水銀含量は一般に 1 ppb 未満に制限される。このような理由により、炭化水素原料に含まれた水銀を除去する多様な方法が考案された。

【0004】

従来では、水素の存在下で触媒と水銀が含まれた供給原料を比較的高温で反応させる第 1 段階と、捕獲剤を用いて比較的低温で水銀を捕獲する第 2 段階からなる工程によって水銀を除去する方法を使用した。ところが、この方法は、水銀を除去するために第 2 段階の追加工程を設けなければならないので、追加工程の設置費および運転費を必要とするという問題点がある。

【発明の概要】**【発明が解決しようとする課題】****【0005】**

そこで、本発明者は、硫黄および水銀の含まれた炭化水素原料に対して、既存の硫黄除去工程で触媒の金属活性点または担体に水銀を硫化水銀の形で吸着させて一段階で硫黄および水銀を同時に除去することにより、さらに水銀除去工程を設けることなく、簡単かつ低廉に、炭化水素原料に含まれた硫黄および水銀を除去することができることを見出し、これに基づいて本発明を完成した。

【課題を解決するための手段】**【0006】**

本発明の一具体例によれば、硫黄および水銀を含む炭化水素原料を、担体に金属を担持した触媒の存在下で水素化処理することにより、硫黄は硫化水素に変換させ、水銀は前記

10

20

30

40

50

触媒の金属活性点または担体に硫化水銀の形で吸着させて、炭化水素原料から硫黄および水銀を同時に除去する方法を提供する。

本発明の例示的な具体例によれば、前記炭化水素原料は、原油、天然ガス、天然ガス凝縮油またはこれから生産されるガス、軽質ナフサ(light naphtha)、重質ナフサ(heavy naphtha)、ケロシン(kerosene)、L G O(light gas oil)、H G O(heavy gas oil)および常圧残渣油(atmospheric residue)よりなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

本発明の例示的な具体例によれば、前記炭化水素原料は60～180の沸点を有する重質ナフサであってもよい。

【0007】

本発明の例示的な具体例によれば、前記金属は、コバルト、モリブデン、ニッケル、タングステン、コバルト-モリブデン、ニッケル-モリブデン、ニッケル-タングステン、およびコバルト-タングステンよりなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。

本発明の例示的な具体例によれば、前記担体は、アルミナ、活性炭、シリカ、シリカ-アルミナ、ジルコニアおよびチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種であってもよい。

本発明の例示的な具体例によれば、前記水素化処理反応は200～400で行われてもよい。

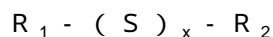
本発明の例示的な具体例によれば、前記方法は前記炭化水素原料に硫黄化合物をさらに加えてもよい。

【0008】

本発明の例示的な具体例によれば、前記硫黄化合物は、下記化学式で表される化合物であり、式中、 x は1～7の整数であり、 R_1 および R_2 は水素、アルキル、アルケニル、アルキニルおよびアリールよりなる群から選ばれた少なくとも1種であってもよい。

【0009】

[化学式]



【0010】

本発明の例示的な具体例によれば、前記硫黄化合物は、硫化水素、ジメチルスルフィド(DMS)、ジメチルジスルフィド(DMDS)、ジエチルスルフィド(DES)、ジエチルジスルフィド(DEDS)およびサワーガス(sour gas)よりなる群から選ばれた少なくとも1種であってもよい。

本発明の例示的な具体例によれば、前記方法は、前記炭化水素原料に、1kgの炭化水素原料当たり硫黄原子を基準として約1mg～1000mgの硫黄化合物をさらに加えてもよい。

本発明の例示的な具体例によれば、前記方法は、前記炭化水素原料に、1kgの炭化水素原料当たり硫黄原子を基準として約1mg～3000mgの硫黄化合物をさらに加えてもよい。

【0011】

本発明の例示的な具体例によれば、前記触媒を含む同一反応器の後端に吸着物質をさらに含んでもよい。

本発明の例示的な具体例によれば、前記吸着物質は、アルミナ、活性炭、シリカ、シリカ-アルミナ、ジルコニアおよびチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含んでもよい。

【発明の効果】

【0012】

本発明によれば、硫黄および水銀の含まれた炭化水素原料に対して、既存の硫黄化合物除去工程で水銀化合物を同時に除去することにより、さらに水銀除去工程を設けることなく、簡単かつ低廉に、炭化水素原料に含まれた水銀を除去することができるという利点がある。

10

20

30

40

50

また、本発明によれば、硫黄化合物の含量が数 ppm と比較的低い炭化水素原料の場合、硫黄化合物を炭化水素原料にさらに加え、或いは硫黄化合物を含むサーガスを循環させて炭化水素原料に加えることにより、炭化水素原料内の硫黄化合物の含量を高めて水銀をさらに効率よく除去することができるという利点を提供することができる。

【発明を実施するための形態】

【0013】

以下、本発明をさらに詳細に説明する。

本明細書に記載された硫黄は硫黄及び硫黄化合物を意味し、水銀は水銀および水銀化合物を含む意味で使用される。

【0014】

本発明の一具体例によれば、通常、一般的な硫黄除去工程で触媒内の金属は硫化した形態で存在するが、本発明では、前記硫化した触媒上で炭化水素原料内の硫黄は硫化水素に転換され、炭化水素原料内に含まれた水銀は金属水銀に転換される。このように転換された金属水銀および炭化水素内に含有された金属水銀は触媒内の硫化金属活性点または硫化水素と反応して HgS の形態に変換され、これは触媒の金属活性点または担体に吸着して除去できる。このような反応は、同一触媒層で連続的に起って既存の硫黄除去工程で水銀を同時に除去することができる。前記触媒に吸着する HgS は触媒の不活性化に影響を及ぼすこともあるが、炭化水素内の水銀含量は本発明の触媒内金属活性点の数に比べて非常に少ないので、大きな影響を及ぼさない。

【0015】

本発明の一具体例によれば、硫黄および水銀の含有された炭化水素原料は、原油、天然ガス、天然ガス凝縮油またはこれから生産されるガス (C1 ~ C4)、軽質ナフサ (C5 ~ C6、light naphtha)、重質ナフサ (C7 ~ C12、heavy naphtha)、ケロシン (C12 ~ C17、kerosene)、LGO (C17 ~ C26、light gas oil)、HGO (heavy gas oil) および常圧残渣油 (C26 +、atmospheric residue) よりなる群から選ばれる少なくとも1種であってもよい。より具体的には、約 60 ~ 180 の沸点を有する重質ナフサを使用することができる。

【0016】

本発明の一具体例によれば、本発明に使用される触媒は、担体に担持された金属として、コバルト (Co)、モリブデン (Mo)、ニッケル (Ni)、タングステン (W)、コバルト - モリブデン (Co - Mo)、ニッケル - モリブデン (Ni - Mo)、ニッケル - タングステン (Ni - W) およびコバルト - タングステン (Co - W) よりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことができ、Mo、Co、Niなどの金属の場合、多様な前駆体を使用することができる。例えば、Mo前駆体としてヘプタモリブデン酸アンモニウム四水和物 (Ammonium heptamolybdate tetrahydrate、以下「AHM」という)、Co前駆体として硝酸コバルト六水和物 (Cobalt nitrate hexahydrate、以下「CNH」という)、Ni前駆体として硝酸ニッケル六水和物 (Nickel nitrate hexahydrate、以下「NNH」という)を使用することができる。また、前記担体は、アルミナ、活性炭、シリカ、シリカ - アルミナ、ジルコニアおよびチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも1種を含むことができる。より具体的に、前記担体は硫化水銀の吸着に十分な表面積、十分な気孔体積および適正の平均孔径を有するものであってもよく、BET表面積は $30 \text{ m}^2 / \text{g}$ 以上でなければならず、より具体的に約 $100 \text{ m}^2 / \text{g} \sim 500 \text{ m}^2 / \text{g}$ である。前記担体は、気孔体積が約 $0.3 \text{ mL} / \text{g}$ 以上でなければならず、具体的に約 $0.4 \text{ mL} / \text{g} \sim 1.2 \text{ mL} / \text{g}$ であり、平均孔径は約 5 nm 以上でなければならない。また、前記金属の含量は触媒の総重量に対して約 1 ~ 80 重量%であり、具体的には約 5 ~ 60 重量%、より具体的には約 10 ~ 40 重量%である。

【0017】

本発明の一具体例によれば、前記触媒は、アルミナ担体に触媒の総重量に対して約 1 ~ 10 重量%のコバルトと約 5 ~ 30 重量%のモリブデンを担持させて製造することができる。

10

20

30

40

50

本発明の例示的な一具体例によれば、前記触媒は、アルミナ担体に触媒の総重量に対して約 1 ~ 10 重量%のニッケルと約 5 ~ 30 重量%のモリブデンを担持させて製造することができる。

本発明の例示的な一具体例によれば、本発明の触媒は、反応前に硫化処理によって活性化することができる。前記硫化処理は、触媒に硫黄化合物を含浸させた後、反応器内で水素処理しながら硫化させる方法、または反応器内で直接硫黄化合物或いは硫黄化合物の含まれた原料と反応させながら硫化させる方法によって行われるが、これに限定されない。

【0018】

本発明の一具体例によれば、本発明の水素化処理反応において、反応温度が約 200 ~ 400、より具体的には約 270 ~ 360 であってもよく、水素圧力が約 10 ~ 150 kg/cm²、さらに具体的には約 25 ~ 90 kg/cm²であってもよく、液空間速度が約 0.3 ~ 12 hr⁻¹であってもよく、触媒単位体積当たりの水素流量は約 5 ~ 500 vol/hr であってもよい。

10

【0019】

本発明の例示的な一具体例によれば、天然ガス凝縮油(condensate)などの一部の炭化水素原料の水銀化合物含量は数十 ppb と比較的高いが、硫黄化合物含量は数 ppm と比較的低いため、炭化水素原料内の硫黄化合物が転換されて生成される硫化水素では原料内の水銀を完璧に除去することができない場合が発生することがある。このような場合は、硫黄化合物を炭化水素原料にさらに加えるか、或いは硫黄化合物を含むサワーガス(sour gas)を循環させて炭化水素原料にさらに加えて炭化水素原料内の硫黄化合物の含量を高めることにより、水銀をさらに効率よく除去することができる。

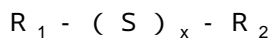
20

【0020】

本発明の一具体例によれば、前記硫黄化合物は下記化学式で表される化合物である。

【0021】

[化学式]



【0022】

式中、前記 x は 1 ~ 7 の整数であり、R₁および R₂は水素、アルキル、アルケニル、アルキニルおよびアリールよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種である。

【0023】

また、前記追加使用される硫黄化合物は、硫化水素、ジメチルスルフィド(DMS)、ジメチルジスルフィド(DMDS)、ジエチルスルフィド(DES)、ジエチルジスルフィド(EDS)およびサワーガス(sour gas)よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であってもよい。

30

【0024】

本発明の一具体例によれば、前記追加使用される硫黄化合物の含量は、硫黄および水銀の含まれた炭化水素原料 1 kg 当たり硫黄原子を基準に約 1 ~ 10000 mg、好ましくは約 1 ~ 3000 mg である。前記硫黄化合物をさらに添加して炭化水素原料から硫黄および水銀を一段階反応を介して同時に除去することができる。

【0025】

本発明の一具体例によれば、本発明では、硫黄および水銀がそれぞれ硫化水素と金属水銀に転換され、前記転換された金属水銀及び炭化水素内に含有された金属水銀が触媒内の硫化金属活性点または硫化水素と反応して HgS に転換され、最後に前記 HgS が触媒の活性点または担体に吸着する。ここで、吸着をより十分にするために、触媒を含む同一反応器の後端に吸着物質を充填して炭化水素原料から水銀をさらに吸着させることができる。前記吸着物質はアルミナ、活性炭、シリカ、シリカ-アルミナ、ジルコニアおよびチタニアよりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であってもよい。

40

【実施例】

【0026】

以下、本発明を下記製造例及び実施例を参照してより具体的に説明する。これらの実施

50

例は本発明を説明するためのもので、本発明の範疇を限定するものではない。

【0027】

製造例1：CoMo/Al₂O₃触媒の製造

1mmの直径、260m²/gの表面積、10nmの平均孔径および約0.83mL/gの全体気孔体積を有する結晶構造のAl₂O₃を担体として用いてモリブデンが約10重量%、Coが約3重量%の触媒を製造した。製造の際に、Mo前駆体としてAHMを使用し、Co前駆体としてCNHを使用した。

CoMo/Al₂O₃触媒は次の順序で製造された。

まず、AHMを蒸留水に溶かして製造した水溶液をAl₂O₃担体に含浸させ、150で2時間乾燥させた後、500で2時間連続的に焼成してMo/ZrO₂を製造した。

CNHを蒸留水に溶かした後、前記Mo/ZrO₂触媒を含浸させ、しかる後に、150で2時間乾燥させ、500で2時間連続的に焼成してCoMo/Al₂O₃触媒を製造した。

【0028】

上記の手続きによって製造した触媒2.6ccを円筒型反応器に充填した後、10%のH₂Sと90%のH₂からなる混合ガスを100cc/minの速度で流しながら400で5時間硫化処理を施した。

【0029】

製造例2：NiMo/Al₂O₃触媒の製造

1mmの直径、260m²/gの表面積、10nmの平均孔径および約0.83mL/gの全体気孔体積を有する結晶構造のAl₂O₃を担体として用いてモリブデンが約10重量%、Niが約3重量%の触媒を製造した。製造の際に、Mo前駆体としてAHMを使用し、Ni前駆体としてNNHを使用した。これ以外は製造例1と同様の方法で触媒を製造し、前処理を行った。

【0030】

実施例1～4：フィード内の硫黄含量及び反応温度による重質ナフサの水銀除去率

製造例1の方法で製造したCoMo/Al₂O₃触媒を反応圧力3.1bar、水素60cc/minの導入条件下で、フィードである重質ナフサを0.26cc/min(LHSV=5.1hr⁻¹)の速度でそれぞれ反応させた。本実施例で使用された重質ナフサは原油の中でも常圧蒸留塔で60～180の沸点を有する成分をいい、実施例1における重質ナフサ内の硫黄含量は3ppmであり、水銀含量は2.9ppbであった。但し、実施例2～4では、重質ナフサ内の硫黄含量はそれぞれの実施例で9ppm、188ppmおよび277ppmであり、実施例2～4における硫黄含量による重質ナフサの硫黄および水銀除去率を測定するためにジメチルジスルフィドをフィードと混合して調節した。反応温度による重質ナフサの硫黄転換率および水銀除去率を測定するために、反応温度を290、310および330に変化させながら実験を行った。3日毎に各温度による試料を採取し、得られた生成物(product)の硫黄転換率および水銀除去率は硫黄分析器および水銀分析器を介してそれぞれ確認した。その結果は表1に示す。

【0031】

10

20

30

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	
フィード内の硫黄含量		3	9	188	277	
フィード内の水銀含量		2.9	2.9	2.9	2.9	
反応温度	290℃	硫黄含量 (ppm)	1.18	1.11	0.93	3
		硫黄転換率 (%)	62.7	87.7	99.5	98.9
		水銀含量 (ppb)	0	0	0	0
		水銀除去率 (%)	100	100	100	100
	310℃	硫黄含量 (ppm)	0.67	1.70	0.95	2.18
		硫黄転換率 (%)	78.8	81.1	99.5	99.2
		水銀含量 (ppb)	0	1.2	0	0
		水銀除去率 (%)	100	58.6	100	100
	330℃	硫黄含量 (ppm)	1.32	1.71	1.16	1.5
		硫黄転換率 (%)	58.2	81.0	99.4	99.5
		水銀含量 (ppb)	1.1	1.7	0	0
		水銀除去率 (%)	62.1	41.4	100	100

10

【0032】

前記表 1 に示すように、実施例 1 に係る CoMo / Al₂O₃ 触媒上で硫黄除去率が温度によって約 58 ~ 79 % であった。フィード内に含まれた硫黄化合物が反応して生成される H₂S が生成物に溶解した状態で存在する可能性を考察するために、GC - SCD で生成物内の硫黄成分を分析した。その結果、生成物に含まれた硫黄成分の大部分が未転換硫黄成分ではなく H₂S として存在することが分かった。実際工程では水素化反応の後に分離器 (separator) を介して H₂S の完全分離が可能なので、表 1 の硫黄転換率よりは多量の硫黄化合物が H₂S に転換されたことが分かった。実施例 1 において、3 ppm の硫黄化合物を含むフィードの場合、290 および 310 ではフィード内に含まれた 2.9 ppb 含量の水銀が完全に除去されたが、330 では 62 % の水銀のみが除去されることが分かった。

20

【0033】

実施例 2 ~ 4 の結果を参照すると、フィード内の硫黄含量が 3 ppm より高い 9 ppm 、 188 ppm 、 277 ppm の場合にも硫黄除去率に優れることが分かった。しかも、GC - SCD で生成物内の硫黄成分を分析した結果、生成物に含まれた硫黄成分の大部分が未転換硫黄成分またはジメチルジスルフィド (DMDS) ではなく H₂S として存在するという事実から、前記表 1 の硫黄転換率よりは多量の硫黄化合物が H₂S に転換されたことが分かった。

30

また、実施例 1 および 2 の 3 ppm および 9 ppm のように少ない量の硫黄化合物がフィード内に含まれた場合、310 または 330 の比較的高温では水銀除去率が減少することが分かった。これに対し、188 ppm または 277 ppm のようにフィード内の硫黄化合物の含量が比較的高い場合には、全ての温度範囲で水銀が完璧に除去されることが分かった。

40

【0034】

ブランクテスト (blank test)

水銀がフィードポンプ内のフィルターに吸着し或いは反応器の壁面に付着するなど前記触媒反応の他に除去される可能性を確認するために、ブランクテストを行った。ブランクテストは、反応器内に触媒が存在しない以外は実施例 1 と同様に反応を行った。実験結果、重質ナフサフィード内に含まれた 3 ppm の硫黄含量および 2.9 ppb の水銀含量は反応後にも変わりがなかった。このような結果から、触媒反応外的な要因によって硫黄および水銀が除去される可能性を排除することができた。



【0035】

以上、本発明の好適な実施例について説明の目的で開示したが、当業者であれば、添付

50

した請求の範囲に開示された本発明の精神と範囲から逸脱することなく、様々な変形、追加及び置換を加え得ることを理解するであろう。

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International application No. PCT/KR2012/000923
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C10G 45/08(2006.01)i, B01J 23/24(2006.01)i, B01J 23/755(2006.01)i, C10L 3/10(2006.01)i</i>		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C10G 45/08; C10G 45/04; B01D 53/64; C10G 29/00; B01J 8/00; B01D 53/04		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Korean utility models and applications for utility models Japanese utility models and applications for utility models		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used) cKOMPASS(KIPO internal) & Keywords: removing sulfur and mercury, hydrocarbon, hydrotreating, catalyst, metal supported, adsorb, hydrogen sulfide, mercury sulfide, alumina		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 10-0284222 B1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 02 May 2001 See the abstract; claims; page 2, line 22 - page 3, line 3.	1-13
A	KR 10-0251426 B1 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) 15 April 2000 See the abstract; claims; page 2, line 26 - page 3, line 9.	1-13
A	KR 10-2009-0051174 A (JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED COMPANY) 21 May 2009 See the abstract; claims; paragraphs [0014]-[0023].	1-13
A	KR 10-2002-0068391 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 27 August 2002 See the abstract; claims; page 2, line 47 - page 3, line 47.	1-13
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 26 SEPTEMBER 2012 (26.09.2012)		Date of mailing of the international search report 28 SEPTEMBER 2012 (28.09.2012)
Name and mailing address of the ISA/KR  Korean Intellectual Property Office 189 Cheongsu-ro, Seo-gu, Daejeon Metropolitan City, 302-701, Republic of Korea Facsimile No. 82-42-472-7140		Authorized officer SEO Sang Yong Telephone No. 82-42-481-5576 

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/000923

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
KR 10-0284222 B1	02.05.2001	EP 0611183 A1	17.08.1994
		EP 0611183 B1	22.07.1998
		JP 06-256773 A	13.09.1994
		JP 3486757 B2	13.01.2004
		US 05601701 A	11.02.1997
KR 10-0251426 B1	15.04.2000	EP 0570261 A1	18.11.1993
		EP 0570261 B1	03.09.1997
		JP 06-033074 A	08.02.1994
		JP 3467599 B2	17.11.2003
		US 05421994 A	06.06.1995
KR 10-2009-0051174 A	21.05.2009	AU 2007-285586 A1	21.02.2008
		AU 2007-285586 B2	09.06.2011
		CA 2657259 A1	21.02.2008
		CN 101500690 A	05.08.2009
		EP 2051795 A1	29.04.2009
		JP 2010-500920 A	14.01.2010
		US 2010-0230361 A1	16.09.2010
		US 2012-0199538 A1	09.08.2012
		US 8177983 B2	15.05.2012
		WO 2008-020250 A1	21.02.2008
KR 10-2002-0068391 A	27.08.2002	AU 2001-90330 A1	15.05.2002
		AU 2001-90330 B2	30.09.2004
		CN 1394230 A0	29.01.2003
		JP 2002-129172 A	09.05.2002
		JP 2002-212572 A	31.07.2002
		US 2002-0179452 A1	05.12.2002
		US 6806398 B2	19.10.2004
		WO 02-36717 A1	10.05.2002

フロントページの続き

(81) 指定国 AP(BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, T
J, TM), EP(AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, R
O, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA,
BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, H
U, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO
, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ,
VC, VN, ZA

(74) 代理人 100096736

弁理士 中嶋 俊夫

(74) 代理人 100117156

弁理士 村田 正樹

(74) 代理人 100111028

弁理士 山本 博人

(72) 発明者 キム・ド キュン

大韓民国、305-761、ダイジョン、ユション-グ、ジョンミン-ドン、エキスポ アパート
、304-206

(72) 発明者 キム・ド ワン

大韓民国、305-509、ダイジョン、ユション-グ、ガンピュン-ドン、ハンファ クックメ
グリー 3-チャ、1006-1104

(72) 発明者 リ・サン イル

大韓民国、305-509、ダイジョン、ユション-グ、ガンピュン-ドン、デドック テクノ
ロジー 2-ダンジ、ダイウ アパート、209-702

(72) 発明者 オ・ソン フン

大韓民国、135-836、ソウル、ガンナム-グ、ダイチ 1-ドン、シヨンギュン アパート
、3-1408

(72) 発明者 キム・ユ キュン

大韓民国、404-210、インチョン、ショ-グ、ウォンチャン-ドン、100、エスケーエナ
ジー株式会社 技術チーム

(72) 発明者 パン・ハン シュン

大韓民国、404-210、インチョン、ショ-グ、ウォンチャン-ドン、100、エスケーエナ
ジー株式会社 生産管理チーム

(72) 発明者 キム・ユ ヨン

大韓民国、404-210、インチョン、ショ-グ、ウォンチャン-ドン、100、エスケーエナ
ジー株式会社 技術チーム

(72) 発明者 ジョン・キュン ス

大韓民国、404-210、インチョン、ショ-グ、ウォンチャン-ドン、100、エスケーエナ
ジー株式会社 生産管理チーム

(72) 発明者 チョイ・ソン

大韓民国、305-500、ダイジョン、ユション-グ、ヨンサン-ドン、ホノスビル、109-
101

F ターム(参考) 4H129 AA02 CA01 CA02 CA04 CA05 CA06 CA07 CA08 DA07 DA16
DA18 KA07 KA09 KA18 KA19 KB03 KC03X KC03Y KC04X KC05X
KC07X KC07Y KC10X KC23X KD15X KD15Y KD16X KD22X KD22Y KD24X
KD24Y KD44X KD44Y NA03 NA05 NA37