

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> B01J 29/70	(11) 공개번호 특 1999-0072702
	(43) 공개일자 1999년09월27일
(21) 출원번호 10-1999-0005345	
(22) 출원일자 1999년02월 18일	
(30) 우선권주장 (71) 출원인	9802102 1998년02월20일 프랑스(FR) 앵스띠뛰 프랑세 뒤 빼뜨를 엘마레, 알프레드
(72) 발명자	프랑스 루이-말메종 92506 아브뉴 뒤 브와-쁘레오,4, 데빠르뜨망 브르베 베나찌에릭 프랑스사뚜78400뤼르발사블롱44 마샬-쥬르쥬나탈리 프랑스생즈니라발69230알레데까롤링기앙15 디엘파브리스 프랑스루이말메종92500볼바르마르셀푸르뚜7 카뜨텔랑술라빅 프랑스루이말메종92500뤼께노27
(74) 대리인	이상도, 김성택

심사청구 : 없음

(54) N U-88제올라이트와 V B 족원소를포함하는촉매및그촉매를탄화수소함유석유공급원료의수소첨가전환반응에사용하는방법

**요약**

본 발명은 1종 이상의 NU-88 제올라이트, 1종 이상의 VB족 금속, 바람직하게는 니오브, 1종 이상의 비정질 매트릭스 또는 저결정도 매트릭스, 임의로 VIB족 금속과 VIII족 금속으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 금속, 임의로 인, 붕소 및 규소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소, 그리고 임의로 1종 이상의 VIIA족 원소를 포함하는 수소 첨가 분해 반응 촉매에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 촉매를 탄화수소 함유 공급 원료를 수소 첨가 분해하는 데 사용하는 방법에 관한 것이다.

**대표도**

도 1

명세서

**도면의 간단한 설명**

도 1은 실시예 1에서 제조한 NU-88 제올라이트의 X선 회절도이다.  
도 2는 실시예 2에서 제조한 하소된 수소 형태의 NU-88 제올라이트의 X선 회절도이다.

**발명의 상세한 설명**

**발명의 목적**

**발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술**

본 발명은 탄화수소 함유 공급 원료의 수소 첨가 분해 반응에 사용되는 촉매에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 1종 이상의 NU-88 제올라이트, VB족 금속, 바람직하게는 니오브, 1종 이상의 비정질 또는 저결정도 산화물형 매트릭스, 임의로 주기율표 VIB족과 VIII족으로부터 선택된 1종 이상의 금속, 바람직하게는 몰리브덴 또는 텅스텐, 코발트, 니켈 또는 철을 포함한다. 상기 촉매 매트릭스는 임의로 인, 붕소 및 규소로 이루어진 군 중에서 선택된 원소 및 임의로 1종 이상의 VIIA족 원소(17족, 할로겐), 예를 들면 플루오르를 함유한다.

또한, 본 발명은 상기 촉매를 제조하는 방법 및 이 촉매를 탄화수소 함유 공급 원료, 예를 들면 석유 유분 또는 방향족 및/또는 올레핀계 및/또는 나프텐계 및/또는 파라핀계 화합물을 함유하는 석탄으로부터 유래한 유분(이 공급 원료는 경우에 따라 금속 및/또는 질소 및/또는 산소 및/또는 황을 함유함)의 수소

첨가 분해 반응에 사용하는 방법에 관한 것이다.

중질 석유 공급 원료의 수소 첨가 분해법은, 그 자체의 가치가 적은 과잉 중질 공급 원료로부터 가솔린, 제트 연료 및 경질 가스유와 같은 정제업자들에게 요구되는 경질 분류물을 생산함으로써 그러한 경질 분류물의 생산량을 수요에 부합하도록 하는 매우 중요한 정제 방법이다. 또한 특정한 수소 첨가 분해 방법은 석유에 대한 우수한 원료를 구성할 수 있는 고도로 정제된 잔사를 생성할 수 있다. 접촉 분해 반응에 비해서 접촉 수소 첨가 분해 반응이 갖는 장점은, 그것이 매우 우수한 품질의 중간 증류물, 제트 연료 및 가스유를 제공할 수 있다는 점이다. 생산된 가솔린의 옥탄가는 접촉 분해로부터 얻을 수 있는 옥탄가보다 더 낮다.

수소 첨가 분해 반응에 사용되는 모든 촉매는 산 작용과 수소 첨가 작용을 겸비한 2작용성 촉매이다. 산 작용은 표면 산성을 가진 표면적이 큰 지지체(통상 표면적  $150 \sim 180 \text{ m}^2/\text{g}$ ), 예를 들면 할로겐화 알루미늄(특히, 플루오르화 또는 염소화 알루미늄), 붕소 산화물과 알루미늄 산화물의 혼합물, 비정질 실리카-알루미늄 및 제올라이트에 의해 제공된다. 수소 첨가 작용은 1종 이상의 주기율표 VIII족 금속, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 또는 백금에 의해서, 또는 1종 이상의 주기율표 VI족 금속과 1종 이상의 VIII족 금속의 혼합물에 의해서 제공된다.

2가지 작용, 즉, 산 작용과 수소 첨가 작용 사이의 평형은 촉매의 활성과 선택성을 좌우하는 기본적인 파라미터이다. 산 작용이 약하고 수소 첨가 작용이 강할 경우에는, 저활성 촉매가 되며, 이 촉매는 고온( $390^\circ\text{C}$  이상) 및 낮은 공급 공간 속도(HSV, 1시간 및 촉매의 단위 부피당 처리하고자 하는 공급 원료의 부피로 계산되며, 통상  $2 \text{ h}^{-1}$  이하임)하에서 작용하지만, 중간 증류물에 대한 선택성이 매우 우수하다. 대조적으로, 산 작용이 강하고, 수소 첨가 작용이 약할 경우에는 활성 촉매를 제공하지만, 이 촉매의 중간 증류물에 대한 선택성은 열등하다. 따라서 적합한 촉매에 대한 연구는 각각의 작용을 적절히 선택하여 촉매의 활성과 선택성간의 평형을 조정하는 데 집중되고 있다.

수소 첨가 분해 반응의 중요한 요건 중 하나는, 다양한 수준에서 높은 유통성, 즉, 사용된 촉매 면에서의 유통성과 이에 따른 처리하고자 하는 공급 원료 면에서의 유통성, 그리고 제조된 생성물 면에서의 유통성을 나타내어야 한다는 점이다. 제어하기 용이한 한가지 파라미터는 촉매 지지체의 산성이다.

광범위한 통상의 접촉 수소 첨가 분해 반응 촉매는 약산 지지체, 예를 들면 비정질 실리카-알루미늄으로 이루어진다. 더욱 구체적으로, 이와 같은 시스템은 매우 품질이 우수한 중간 증류물을 생산하는 데, 그리고 그 산성이 매우 낮은 경우에는 석유 원료를 생산하는 데 사용된다.

약산 지지체는 비정질 실리카-알루미늄을 포함한다. 수소 첨가 분해 반응의 관련 기술 분야에서 시판되고 있는 많은 촉매는 VIII족 금속과 혼합되거나, VIB족 금속 황화물과 VIII족 금속 황화물의 혼합물(처리하고자 하는 공급 원료내의 이중 원자 중독량이 0.5 중량% 이상일 경우에 바람직함)과 혼합된 실리카-알루미늄을 주성분으로 한다. 이와 같은 시스템의 중간 증류물에 대한 선택성은 우수하며, 형성된 생성물은 양질의 생성물이다. 또한 이와 같은 촉매의 산성이 최저일 경우에 유통성 원료를 생산할 수도 있다. 그러나, 그러한 비정질 지지체를 주성분으로 하는 모든 촉매 시스템이 갖는 단점은 전술한 바와 같이 그 활성이 낮다는 점이다.

예를 들면, 구조형 FAU인 Y 제올라이트를 포함하는 촉매 또는 베타형 제올라이트 등을 포함하는 촉매의 활성은 비정질 실리카-알루미늄계 촉매의 활성보다 높지만, 경질 생성물에 대한 선택성이 더 높다.

또한, VB족 원소의 단순 황화물은 탄화수소 함유 공급 원료의 수소 첨가 정제용 촉매의 구성 성분인 것으로 개시되어 있는데, 그 예로서는 미국 특허 제5 294 333호에 개시된 니오브 트리설파이드를 들 수 있다. 또한, 미국 특허 제4 910 181호와 미국 특허 제5 275 994호에 개시된 바와 같이, 1종 이상의 VB족 원소와 VIB족 원소를 포함하는 단순 황화물류의 혼합물을 탄화수소 함유 공급 원료에 대한 촉매에 사용되는 성분으로서 시험한 바 있다.

### 발명이 이루고자하는 기술적 과제

본 출원인은 다수의 제올라이트와 결정질 미소 다공성 고체에 대해 예의 연구를 거듭한 결과, 의외로, 1종 이상의 NU-88 제올라이트, 통상 다공성인 1종 이상의 비정질 또는 저결정도 무기 매트릭스, 예컨대 알루미늄, 1종 이상의 주기율표 VB족 원소, 예를 들면 탄탈, 니오브 또는 바나듐, 바람직하게는 니오브, 임의로 1종 이상의 주기율표 VIB족 원소, 예를 들면 크롬, 몰리브덴 또는 텅스텐, 바람직하게는 몰리브덴 또는 텅스텐, 더욱 바람직하게는 몰리브덴, 임의로 VIII족 원소, 즉, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt로 이루어진 군 중에서 선택된 원소, 바람직하게는 철, 코발트 또는 니켈, 임의로 P, B 및 Si로 이루어진 군 중에서 선택된 원소, 그리고 임의로 VIIA족 원소, 바람직하게는 플루오르를 포함하는 것을 특징으로 하는, 탄화수소 함유 공급 원료의 수소 첨가 분해 반응용 촉매가 종래 기술의 공지의 촉매의 활성보다 높은 활성, 즉, 전환도를 제공할 수 있다는 사실을 발견하여 본 발명을 완성하기에 이르렀다.

본 발명의 촉매는 VIB족 원소를 주성분으로 하는 종래 기술의 촉매 제제에 비해 수소 첨가 분해 반응 활성이 더 높다. 특정한 이론으로 정립하고자 하는 의도는 아니지만, 이와 같은 본 발명의 촉매의 특히 높은 활성은 VB족 원소 황화물의 특정 성질에 기인한 것으로 생각된다. 이와 같은 산성 황화물의 존재는, VIB족 원소 황화물, 구체적으로 수소 첨가 작용을 제공하기 위해 통상 사용되는 황화몰리브덴 또는 황화텅스텐을 포함하는 촉매에 비해서, 분해 특성을 개선시킬 뿐만 아니라, 수소 첨가 반응, 수소 첨가 탈황 반응 및 수소 첨가 탈질 반응 특성을 개선시킨다.

### 발명의 구성 및 작용

본 발명의 촉매는 일반적으로 다음과 같은 성분들을 포함한다(기재된 양은 촉매의 총 중량을 기준으로 한 중량%임).

- NU-88 제올라이트 0.1% 내지 99.8%, 바람직하게는 0.1% 내지 90%, 더욱 바람직하게는 0.1% 내지 80%, 특히 바람직하게는 0.1% 내지 70%,
  - VB족으로부터 선택된 1종 이상의 금속 0.1% 내지 60%, 바람직하게는 0.1% 내지 50%, 더욱 바람직하게는 0.1% 내지 40%,
  - 비정질 또는 저결정도 산화물형 다공성 무기 매트릭스 0.1% 내지 99%, 바람직하게는 1% 내지 99%.
- 상기 촉매는 경우에 따라 다음과 같은 성분들을 더 포함하는 것을 특징으로 한다.
- VIII족 원소와 VIB족 원소로부터 선택된 1종 이상의 금속 0% 내지 60%, 바람직하게는 0.1% 내지 50%, 더욱 바람직하게는 0.1% 내지 40%,
  - 제올라이트 골격내에 임의로 함유되는 규소를 제외한, 규소, 붕소 및 인으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 조촉매 원소 0% 내지 20%, 바람직하게는 0.1% 내지 15%, 더욱 바람직하게는 0.1% 내지 10%.

또한, 상기 촉매는 임의로 1종 이상의 VIIA족 원소, 바람직하게는 플루오르 0% 내지 20%, 바람직하게는 0.1% 내지 15%, 더욱 바람직하게는 0.1% 내지 10%를 더 포함할 수도 있다.

조촉매 원소인 규소가 존재할 경우, 이것은 비정질 형태로 존재하고 주로 매트릭스상에 존재한다.

본 발명의 촉매의 VB족, VIB족 및 VIII족 금속은 완전히 또는 부분적으로 금속 및/또는 산화물 및/또는 황화물의 형태로 존재할 수 있다.

본 발명의 촉매는 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 제조할 수 있다.

본 발명의 촉매를 제조하는 바람직한 방법은 하기 단계 a)~e)를 포함한다.

- a) 1종 이상의 매트릭스, 1종 이상의 NU-88 제올라이트, 임의로 VIB족 원소와 VIII족 원소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소, 임의로 인, 붕소 및 규소로부터 선택된 1종 이상의 원소 및 임의로 1종 이상의 VIIA족 원소를 포함하고, 바람직하게는 그 전체가 성형된 것인, 전구 물질 고체를 건조시키고 평량하는 단계,
- b) 상기 단계 a)에서 얻은 건조된 고체를 150°C 이상의 온도에서 하소시키는 단계,
- c) 상기 단계 b)에 기재된 고체 전구 물질을 VB족 원소, 바람직하게는 니오브를 함유하는 용액으로 함침시키는 단계,
- d) 습윤된 고체를 10°C 내지 120°C 범위의 온도에서 습윤 대기하에 방치하는 단계 및
- e) 상기 단계 d)에서 얻은 습윤된 고체를 60°C 내지 150°C 범위의 온도에서 건조시키는 단계.

상기 단계 a)의 전구 물질은 당업자에게 알려진 통상의 방법을 사용하여 제조할 수 있다. 다른 바람직한 제조 방법에 있어서, 전구 물질은 1종 이상의 매트릭스와 1종 이상의 NU-88 제올라이트를 혼합한 후에, 성형하고, 건조시킨 후 하소시킴으로써 제조한다. 이어서, 단계 a) 내지 e) 중 어느 하나의 단계에서, 전구 물질 또는 촉매를 성형하기 전이나 후에, 그리고 하소시키기 전이나 후에, 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 경우에 따라 VIB족 원소, VIII족 원소 및 인, 붕소 및 규소로 이루어진 군 중에서 선택된 원소와 VIIA족 원소를 도입한다.

성형 단계는 압출법, 펄릿 성형법이나 유적(oil drop)법 또는 회전반 과립화법에 의해, 또는 당업자에게 잘 알려진 기타 임의의 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 제조 단계들 중 어느 하나를 수행한 후에 1회 이상의 하소 단계를 수행할 수 있으며, 이러한 하소 단계는 통상 150°C 이상의 온도, 바람직하게는 300°C 이상의 온도에서 수행한다. 따라서, 단계 a) 후에 및/또는 단계 e) 후에 및/또는 임의로 VIB족 원소, VIII족 원소, 인, 붕소 및 규소로부터 선택된 원소 및 VIIA족 원소(들)를 도입한 후에, 경우에 따라서 얻은 생성물을 공기중에서, 통상 150°C 이상, 바람직하게는 250°C 이상, 일반적으로는 약 350°C 내지 1000°C의 온도에서 하소시킨다.

수소 첨가 원소는 제조 방법의 임의의 단계에서, 바람직하게는 혼합하는 동안에, 더욱 바람직하게는 성형 단계 이후에 도입할 수 있다. 성형 단계를 수행한 후에는 하소 단계를 수행하며, 수소 첨가 원소는 하소 단계 이전이나 이후에 도입할 수도 있다. 일반적으로 제조 방법은 250°C 내지 600°C의 온도에서 하소시키는 단계로 완결된다. 또 다른 바람직한 방법은 습윤된 알루미나 겔중에서 1종 이상의 NU-88 제올라이트 분말을 수침된 동안 혼합한 후에, 얻은 페이스트를 다이에 통과시켜 직경이 0.4 mm 내지 4 mm 범위인 압출물을 성형하는 것으로 이루어진다. 이어서 제올라이트, 즉, 1종 이상의 NU-88 제올라이트를 매트릭스로서 선택된 1종 이상의 산화물의 겔과 혼합할 때 수소 첨가 작용기를 부분적으로만(예를 들면 VIB족 금속 산화물과 VIII족 금속 산화물의 혼합물의 경우) 또는 완전히 도입할 수 있다. 또한, 1종 이상의 매트릭스에 분산된 1종 이상의 NU-88 제올라이트로 구성된 하소된 지지체상에서, 선택된 금속이 VIII족 금속인 경우 이 금속의 전구 물질 염을 함유하는 용액을 사용하여 1회 이상 이온 교환 작업을 수행함으로써, 수소 첨가 작용기를 도입할 수도 있다. 뿐만 아니라, 수소 첨가 원소는, VIB족 금속(구체적으로 몰리브덴 또는 텅스텐) 산화물 전구 물질이 이미 지지체와의 혼합 단계에서 도입된 경우에는, VIII족 금속(구체적으로 코발트 또는 니켈) 산화물 전구 물질의 용액을 사용하여 성형되고 하소된 지지체를 함침시키는 1회 이상의 단계에 의해 도입할 수도 있다. 마지막으로, 수소 첨가 원소는, VI족 금속 산화물 및/또는 VIII족 금속 산화물의 전구 물질을 함유하는 용액을 사용하여, 1종 이상의 NU-88 제올라이트와 1종 이상의 매트릭스로 구성된 하소된 지지체를 1회 이상의 단계로 함침시킴으로써 도입할 수 있으며, 1종 이상의 VIII족 금속 산화물의 전구 물질은 VIB족 금속 산화물의 전구 물질을 도입한 후에, 또는 이와 동시에 도입하는 것이 바람직하다.

지지체는 수용액을 사용하여 함침시키는 것이 바람직하다. 지지체는 당업자에게 잘 알려진 '건조' 함침

법을 사용하여 함침시키는 것이 바람직하다. 함침 단계는 최종 촉매의 모든 구성 성분 원소를 함유하는 용액을 사용하여 단일의 단계로 수행할 수 있다.

붕소 및/또는 규소 및/또는 인과 임의로 VIIA족으로부터 선택된 원소, 바람직하게는 플루오르는 제조 방법의 임의의 단계에서 당업자에게 알려진 임의의 기법을 사용하여 촉매상에 도입시킬 수 있다.

본 발명의 바람직한 제1 방법은, 선택된 조촉매 원소, 예를 들면 붕소와 규소의 혼합물을 하소되거나 하소되지 않은 전구 물질(바람직하게는 하소된 전구 물질)상에 부착시키는 것으로 이루어진다. 이러한 목적을 위해서, 알칼리 매체중에서 과산화수소의 존재하에 1종 이상의 붕소 염, 예를 들면 암모늄 바이보레이트 또는 암모늄 펜타보레이트의 수용액을 제조하고, 건조 함침 단계를 수행하여 상기 전구 물질의 소공 부피를, 예를 들면 보론을 함유하는 용액으로 충전시킨다. 또한 규소를 부착시킬 경우에는, 예를 들면 실리코늄 규소 화합물을 사용할 수 있다.

또한 붕소와 규소는, 예컨대 붕소 염과 실리코늄 규소 화합물을 함유하는 용액을 사용하여 동시에 부착시킬 수도 있다. 따라서, 전구 물질이 알루미늄과 NU-88상에 지지된 니켈-몰리브덴형 촉매인 경우에, 예를 들면 이 전구 물질을 암모늄 바이보레이트 또는 롱푸랑에서 시판하는 Rhodorsil E1P 실리코늄의 수용액으로 함침시키고, 예를 들면 80°C에서 건조시킨 후에, 플루오르화암모늄 용액으로 함침시키고, 이어서 예를 들면 80°C에서 건조시키고, 그 후에 바람직하게는 공기중 횡단층에서, 예를 들면 500°C하에 4 시간 동안 하소시킨다. 이어서 VB족 원소를 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 부착시킨다.

규소, 붕소 및 인으로 이루어진 군 중에서 선택된 조촉매 원소와 VIIA족 할라이드 이온들로부터 선택된 원소는 과량의 용액을 사용하여 1회 이상의 함침 작업에 의해 하소된 전구 물질상에 도입시킬 수 있다.

따라서, 예를 들면 이 전구 물질을 암모늄 바이보레이트 또는 롱푸랑에서 시판하는 Rhodorsil E1P 실리코늄의 수용액으로 함침시키고, 예를 들면 80°C에서 건조시킨 후에, 플루오르화암모늄 용액으로 함침시키고, 예를 들면 80°C에서 건조시킨 후에, 바람직하게는 공기중 횡단층에서, 예를 들면 500°C하에 4 시간 동안 하소시킨다. 이어서 VB족 원소를 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 부착시킨다.

이외의 다른 함침 순서를 사용하여 본 발명의 촉매를 얻을 수도 있다.

일례로서, 전구 물질을 조촉매 원소(P, B, Si)를 함유하는 용액으로 함침시키고, 건조시킨 후에, 하소시키고, 이어서 얻은 고체를 또 다른 조촉매 원소를 함유하는 용액으로 함침시키고, 건조시킨 후에, 하소시킬 수 있다. 또한 전구 물질을 2종의 조촉매 원소를 함유하는 용액으로 함침시키고, 건조시키고, 하소시킨 후에, 얻은 고체를 또 다른 조촉매 원소를 함유하는 용액으로 함침시키고, 건조시킨 후에, 최종적으로 하소 단계를 실시할 수도 있다. 이어서 VB족 원소를 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 부착시킨다.

본 발명의 촉매는 경우에 따라서, VIII족 원소, 예를 들면 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 또는 백금을 포함할 수 있다. 바람직한 VIII족 금속은 철, 코발트, 니켈 및 루테튬으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속이다. 다음과 같은 금속 혼합물, 즉, 니켈-니오브-몰리브덴, 코발트-니오브-몰리브덴, 철-니오브-몰리브덴, 니켈-니오브-텅스텐, 코발트-니오브-텅스텐, 철-니오브-텅스텐을 사용하는 것이 유리하다. 바람직한 혼합물은 니켈-니오브-몰리브덴, 코발트-니오브-몰리브덴 혼합물이다. 또한 4종의 금속으로 이루어진 혼합물, 예를 들면 니켈-코발트-니오브-몰리브덴 혼합물을 사용할 수도 있다. 귀금속을 함유하는 혼합물, 예를 들면 루테튬-니오브-몰리브덴 또는 루테튬-니켈-니오브-몰리브덴을 사용할 수도 있다.

원소들을 상응하는 전구 물질의 염을 사용하여 여러 차례의 함침 단계로 주입하는 경우에, 예를 들면 중간체 촉매의 하소 단계를, 바람직하게는 250°C 내지 600°C 범위의 온도에서 수행하여야 한다.

몰리브덴 함침 단계는 인산을 암모늄 파라몰리브데이트 용액에 첨가함으로써 촉진시킬 수 있으며, 이러한 방법은 인의 도입을 가능하게 할 뿐만 아니라 촉매 활성을 증진시킨다. 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 기타 인 화합물을 사용할 수도 있다.

니오브 함침 단계는 옥살산과 임의로 암모늄 옥살레이트를 니오브 옥살레이트 용액에 첨가함으로써 촉진시킬 수 있다. 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 용해도를 향상시키고 니오브 함침을 촉진시키기 위해 다른 화합물을 사용할 수도 있다.

당업자에게 알려진 대부분의 가황 방법에 있어서는, 산화물 형태로 된 1종 이상의 VB족 원소를 함유하는 고체(촉매)를 가황시키기가 곤란한 것으로 입증된 바 있다. 알루미늄형 매트릭스상에 지지된 1종 이상의 VB족 원소를 함유하는 촉매는, 일단 VB족 원소와 알루미늄을 200°C 이상의 온도에서 환원시킨 다음에는, 가황시키기가 곤란한 것으로 알려져 있다.

가황 단계는 제조 방법의 임의의 단계에서 당업자에게 알려진 임의의 방법을 사용하여 수행할 수 있다. 본 발명의 바람직한 방법은, 수소와 황화수소 혼합물로 이루어진 스트림중에서 또는 질소와 황화수소 혼합물로 이루어진 스트림중에서 또는 순수한 황화수소 스트림중에서, 150°C 내지 800°C 범위의 온도, 바람직하게는 250°C 내지 600°C 범위의 온도하에, 일반적으로는 횡단층 반응 영역내에서 하소되지 않은 촉매를 가열하는 것으로 이루어진다. 따라서, VB족 금속이 니오브이고, VIB족 금속이 몰리브덴인 바람직한 경우에 있어서는, 지지체, 예컨대 알루미늄과 NU-88의 혼합물을 암모늄 헵타몰리브데이트의 용액을 사용하여 함침시키고, 80°C에서 건조시킨 후에, 니오브 옥살레이트를 사용하여 함침시키고, 80°C에서 건조시킨 후에, 예컨대 바람직하게는 횡단층에서 500°C하에 10 시간 동안 H<sub>2</sub>S를 사용하여 가황시킨다.

본 발명에 사용된 NU-88 제올라이트는 하기 i)의 화학 조성과 ii)의 X선 회절도를 가짐을 특징으로 한다.

i) 무수물 상태에서 산화물의 몰비로서 계산하였을 때,

화학식  $100 X_2O_3, m Y_2O_3, pR_2/nO$

로 표시되는 화학 조성을 갖는다. 여기서, m은 10 이하의 수이고, p는 20 이하의 수이며, R은 원자가가 n인 1종 이상의 양이온을 나타내고, X는 규소 및/또는 게르마늄, 바람직하게는 규소를 나타내며, Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 몰리브덴, 비소, 안티몬, 크롬 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택된 것인데, Y는 알루미늄인 것이 바람직하다.

ii) 하기 표 1에 기재된 결과를 포함하는, 합성한 상태 그대로일 때의 X선 회절도를 갖는다.

[표 1]

NU-88 제올라이트에 대한 X선 회절도 (합성한 상태 그대로의 NU-88 제올라이트)

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	$I/I_{\max}$
$12.1 \pm 0.35$	s 또는 vs(1)
$11.0 \pm 0.30$	s(1)
$9.88 \pm 0.25$	m(1)
$6.17 \pm 0.15$	w
$3.97 \pm 0.09$	vs(2)
$3.90 \pm 0.08$	vs(2)
$3.80 \pm 0.08$	w(2)
$3.66 \pm 0.07$	vW
$3.52 \pm 0.07$	vW
$3.27 \pm 0.07$	vW
$3.09 \pm 0.06$	w
$2.91 \pm 0.06$	w
$2.68 \pm 0.06$	vW
$2.49 \pm 0.05$	vW
$2.20 \pm 0.05$	vW
$2.059 \pm 0.05$	w
$1.729 \pm 0.04$	vW

(1) 이 피이크는 분해되지 않으며, 피이크 집단의 일부를 형성함.

(2) 이 피이크는 분해되지 않으며, 동일한 피이크 집단의 일부를 형성함.

또한, 본 발명은 후술하는 바와 같이 하소 및/또는 이온 교환시킴으로써 제조한 수소 형태의 NU-88, 즉, H-NU-88에 관한 것이다. H-NU-88 제올라이트는 하기 표 2에 기재된 결과를 포함하는 X선 회절도를 갖는다.

[표 2]

NU-88 제올라이트에 대한 X선 회절도(수소 형태의 NU-88 제올라이트)

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	$I/I_{\max}$
12.1±0.35	vs(1)
11.0±0.30	s 또는 vs(1)
9.92±0.25	w 또는 m(1)
8.83±0.20	vw
6.17±0.15	s 또는 vs(2)
3.99±0.10	vs(2)
3.91±0.08	w 또는 m(2)
3.79±0.08	vw
3.67±0.07	vw
3.52±0.07	w
3.09±0.06	w
2.90±0.06	w
2.48±0.05	w
2.065±0.05	w
1.885±0.04	vw
1.733±0.04	vw

(1) 이 피이크는 분해되지 않으며, 피이크 집단의 일부를 형성함.

(2) 이 피이크는 분해되지 않으며, 동일한 피이크 집단의 일부를 형성함.

상기 회절도는 회절계를 사용하여 구리  $K_{\alpha}$  선, 즉, Cu K 알파선을 사용하는 통상적인 분말법에 의해 얻은 것이다. 각도  $2\theta$ 로 표시한 회절 피이크의 위치로부터, 시료의 특징적인 평면간 간격  $d_{hkl}$ 을 브래그(Bragg) 방정식을 이용하여 계산할 수 있다. 강도는 X선 회절도상에서 가장 강한 피이크를 나타내는 선에 대한 값을 100으로 취하여 상대적인 강도를 기준으로 계산한 것으로서, 매우 약함(vw)은 강도 10 이하를 나타내고, 약함(w)은 20 이하를 의미하며, 중간(m)은 20 내지 40 범위의 강도를 의미하고, 강함(s)은 40 내지 60 범위의 강도를 의미하며, 매우 강함(vs)은 60 이상을 의미한다.

간격 d와 상대 강도 데이터를 구하는 원천이 되는 X선 회절도는 강도가 더 높은 다른 피이크상에 쇼울더(shoulder)를 형성하는 다수의 피이크를 갖는 반사가 많다는 것이 특징이다. 이러한 쇼울더의 일부 또는 전부는 분해될 수 없다. 이것은 결정도가 낮은 시료인 경우에 또는 유효한 X선 증폭을 일으키는 데 충분한 작은 결정을 갖는 시료인 경우에 해당될 수 있다. 또한, 회절도를 얻는 데 사용한 장치 또는 작동 조건이 당해 경우와 다른 것일 경우에도 해당될 수 있다.

NU-88 제올라이트는 그것의 X선 회절도에 의해 특성 규명되는 신규한 기본 구조 또는 형태학적 특징을 갖는 것으로 생각된다. NU-88 제올라이트는 '합성한 상태 그대로'일 때, 실질적으로 상기 표 1에 기재된 바와 같은 X선 회절 특성을 가지며, 이러한 점에서 종래 기술의 제올라이트와는 구별된다. 또한 본 발명은 NU-88 제올라이트와 동일한 구조형을 가진 모든 제올라이트에 관한 것이다.

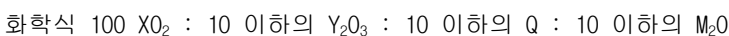
표 1과 표 2 및 도 1과 도 2의 X선 회절도는 제올라이트 구조로서는 비교적 특이한 것이다. 따라서, 이러한 데이터는 NU-88 제올라이트가 불완전한 구조를 가짐을 시사한다.

앞에 기재한 화학 조성에 있어서, m은 일반적으로 0.1 내지 10 범위, 바람직하게는 0.2 내지 9, 더욱 바람직하게는 0.6 내지 8이며, NU-88 제올라이트는 m이 0.6 내지 8인 경우에 매우 순수한 형태로서 통상적으로 가장 용이하게 입수된다.

이러한 정의에는 '합성한 상태 그대로의' NU-88 제올라이트 뿐만 아니라 탈수 및/또는 하소 및/또는 이온 교환에 의해 얻어지는 형태도 포함된다. '합성한 상태 그대로의'라는 용어는, 합성한 후에 세척하고, 건조 또는 탈수시키거나 건조 또는 탈수시키지 않고 얻은 생성물을 가리킨다. '합성한 상태 그대로'일 때, NU-88 제올라이트는 금속 양이온 M을 함유할 수 있으며, M은 알칼리, 구체적으로 나트륨 및/또는 암모늄이며, 또한 후술하는 바와 같은 유기 질소 함유 양이온 또는 이의 분해 생성물, 또는 이의 전구 물질을 함유할 수도 있다. 이러한 유기 질소 함유 양이온을 본 명세서에서는 Q로 나타내었으며, Q에는 유기 질소 함유 양이온의 분해 생성물과 전구 물질도 포함된다.

그러므로, '합성한 상태 그대로의' NU-88 제올라이트(하소되지 않음)는 하기 i)의 화학 조성과 ii)의 X선 회절도를 가짐을 특징으로 한다.

i) 무수 상태에서 산화물의 몰비로 계산하였을 때,



로 표시되는 화학 조성을 갖는다.

여기서, X는 규소 및/또는 게르마늄을 나타내고,

Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 몰리브덴, 비소, 안티몬, 크롬 및 망간으로 이

루어진 군 중에서 선택된 것이며,

M은 1종 이상의 알칼리 금속 양이온(주기율표의 IA족) 및/또는 암모늄이고,

Q는 1종 이상의 유기 질소 함유 양이온 또는 유기 질소 함유 양이온의 전구 물질 또는 유기 질소 함유 양이온의 분해 생성물이다.

ii) 합성한 상태 그대로일 때, 상기 표 1에 기재된 결과를 포함하는 X선 회절도를 갖는다.

'합성한 상태 그대로의' NU-88 제올라이트 및 하소 및/또는 이온 교환시킴으로써 형성된 활성화된 형태의 NU-88 제올라이트는 물을 함유할 수 있기 때문에, 앞에 기재한 NU-88 제올라이트에 대한 조성은 무수물 상태를 기준으로 한 것이다. '합성한 상태 그대로의' NU-88 제올라이트를 비롯하여 이와 같은 제올라이트 형태들의 H<sub>2</sub>O 몰비는 이들이 제조된 조건과, 이들이 합성되거나 활성화된 이후에 저장된 조건에 따라서 달라진다. 이러한 제올라이트 형태들에 함유되어 있는 물의 몰량은 대개 XO<sub>2</sub>의 0~100% 범위이다.

하소된 형태의 NU-88 제올라이트는 질소 함유 유기 화합물들을 전혀 포함하지 않거나, 또는 '합성한 상태 그대로의' 형태보다는 소량으로 포함하는데, 통상 공기의 존재하에서 유기 물질들을 연소시키는 것으로 이루어진 열 처리를 하여 대부분의 유기물을 제거하기 때문이며, 따라서 기타 이온으로서 수소 이온(H<sup>+</sup>)이 형성된다.

따라서, 수소 형태의 NU-88 제올라이트는 하기 i)의 화학 조성과 ii)의 X선 회절도를 가짐을 특징으로 한다.

i) 무수 상태에서 산화물의 몰비로 계산하였을 때,

화학식 100 XO<sub>2</sub> : 10 이하의 Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : 10 이하의 M<sub>2</sub>O

로 표시되는 화학 조성을 갖는다.

여기서, X는 규소 및/또는 게르마늄을 나타내고,

Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 몰리브덴, 비소, 안티몬, 크롬 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택된 것이며,

M은 1종 이상의 알칼리 금속 양이온(주기율표의 IA족) 및/또는 암모늄 및/또는 수소이다.

ii) 상기 표 2에 기재된 결과를 포함하는, 수소 형태일 때의 X선 회절도를 갖는다.

이온 교환에 의해서 얻을 수 있는 NU-88 제올라이트 형태 중에서 암모늄(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 형태가 가장 중요한데, 그 까닭은 하소시킴으로써 수소 형태로 쉽게 전환시킬 수 있기 때문이다. 이온 교환에 의해 도입된 금속을 함유하는 형태 및 수소 형태를 이하에 설명한다. 경우에 따라서는, 본 발명의 제올라이트를 산의 작용하에 처리하여 수소 형태를 생성시킬 수 있을 뿐만 아니라 알루미늄과 같은 골격 원소를 완전히 또는 부분적으로 제거할 수 있다. 이것은 제올라이트를 합성한 이후에 제올라이트 물질의 조성을 변경시키는 수단이 될 수 있다.

이하, 하소 및 이온 교환에 의해 제조된 수소 형태(산 형태)의 NU-88 제올라이트, 즉, H-NU-88에 대해 설명하고자 한다.

적어도 부분적으로 H<sup>+</sup> 형태(앞에 기재된 바와 같음) 또는 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 형태 또는 금속 형태로 존재하고, 여기서 금속은 IA족, IB족, IIA족, IIB족, IIIA족, IIIB족(희토류 포함), VIII족, Sn, Pb 및 Si로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 NU-88 제올라이트, 바람직하게는 적어도 부분적으로 H<sup>+</sup> 형태로 존재하거나 적어도 부분적으로 금속 형태로 존재하는 NU-88 제올라이트를 사용할 수 있다. 이러한 유형의 제올라이트는 일반적으로 상기 표 1에 기재된 결과를 포함하는 X선 회절도를 갖는다.

NU-88 제올라이트는 적어도 부분적으로 산 형태(바람직하게는 완전히 H 형태로) 존재하거나, 부분적으로 금속 양이온, 예를 들면 알칼리 토금속 양이온과 교환된 형태로 존재하는 것이 바람직하다.

본 발명의 조성물의 일부를 형성하는 NU-88 제올라이트는 합성시에 얻은 규소 및 알루미늄 성분과 함께 사용된다.

지지체가 1종 이상의 매트릭스를 포함하는 경우에, 다공성 무기 매트릭스. 통상 비정질 또는 저결정도 매트릭스는 일반적으로 비정질 또는 저결정도 형태로 존재하는 1종 이상의 내화성 산화물로 구성된다. 상기 매트릭스는 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나 또는 전술한 산화물 중 2종 이상으로 된 혼합물로 이루어진 군 중에서 선택되는 것이 바람직하다. 또한 알루미늄네이트를 사용할 수 있다. 당업자에게 알려진 임의의 형태의 알루미나를 함유하는 매트릭스, 바람직하게는 감마 알루미나를 함유하는 매트릭스를 사용하는 것이 바람직하다.

본 발명에 사용할 수 있는 VB족 원소의 공급원은 당업자에게 잘 알려져 있다. 니오브의 공급원의 예로서는 니오브 펜타옥사이드 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 같은 산화물, 니오브산 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·H<sub>2</sub>O, 니오브 수산화물 및 폴리옥소니오베이트, 화학식 Nb(OR)<sub>3</sub>(식 중, R<sup>1</sup>은 알킬 라디칼임)으로 표시되는 니오브 알콕사이드, 니오브 옥살레이트 NbO(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub> 및 암모늄 니오베이트를 들 수 있다. 니오브 옥살레이트 또는 암모늄 니오베이트를 사용하는 것이 바람직하다.

황 공급원은 황 원소, 이황화탄소, 황화수소, 황 함유 탄화수소, 예컨대 디메틸 설파이드, 디메틸 디설파이드, 머캅탄, 티오펜 화합물, 티올, 폴리설파이드, 예컨대 디-t-노닐폴리설파이드 또는 ATOCHEM에서

시판하는 TPS-37, 황이 농후한 석유 유분, 예컨대 전술한 황 함유 화합물과 함께 사용되거나 단독으로 사용되는 가솔린, 케로신, 가스유일 수 있다. 황 공급원으로서는 이황화탄소와 황화수소가 바람직하다.

바람직한 인 공급원은 오르토인산  $H_3PO_4$ 이지만, 이것의 염과 에스테르, 예를 들면 암모늄 포스페이트도 적합하다. 예를 들면, 인은 인산과 질소 함유 염기성 유기 화합물, 예를 들면 암모니아, 1급 아민, 2급 아민, 시클릭 아민, 피리딘족 화합물, 퀴놀린 및 피롤족 화합물과의 혼합물 형태로 도입할 수 있다.

광범위한 규소 공급원을 사용할 수 있다. 그 예로서는 에틸 오르토실리케이트  $Si(OEt)_4$ , 실록산, 폴리실록산, 실리콘, 실리콘 에멀전, 할로겐화 실리케이트, 예를 들면 암모늄 플루오로실리케이트  $(NH_4)_2SiF_6$  또는 나트륨 플루오로실리케이트  $Na_2SiF_6$ 를 들 수 있다. 실리코몰리브덴산과 이의 염 및 실리코텡스텐산과 이의 염도 유리하게 사용할 수 있다. 규소는, 예를 들면 물과 알코올 혼합물 중의 용액 형태로 에틸 실리케이트를 함침시킴으로써 첨가할 수 있다. 또한 규소는, 예를 들면 수중에 현탁된 실리콘형 규소 혼합물을 사용하여 함침시키는 방법에 의해 첨가할 수도 있다.

붕소 공급원은 붕산, 바람직하게는 오르토붕산  $H_3BO_3$ , 암모늄 바이보레이트 또는 암모늄 펜타보레이트, 산화붕소 또는 붕산 에스테르일 수 있다. 붕소는, 예를 들면 붕산, 과산화수소 및 질소 함유 염기성 유기 화합물, 예컨대 암모니아, 1급 아민, 2급 아민, 시클릭 아민, 피리딘족 화합물, 퀴놀린 및 피롤족 화합물로 이루어진 혼합물의 형태로 도입할 수 있다. 예컨대 붕소는 물과 알코올 혼합물중의 붕산 용액을 사용하여 도입할 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 VIIA족 원소의 공급원은 당업자에게 잘 알려져 있다. 예를 들면 플루오르화 음이온은 플루오르화수소산 또는 이의 염의 형태로 도입할 수 있다. 이와 같은 염은 알칼리 금속, 암모늄 또는 유기 화합물에 의해 형성된다. 후자의 경우에, 염은 유기 화합물과 플루오르화수소산을 반응시킴으로써 반응 혼합물로서 형성되는 것이 유리하다. 또한 수중에서 플루오르화 음이온을 방출할 수 있는 가수 분해 가능한 화합물, 예를 들면 암모늄 플루오로실리케이트  $(NH_4)_2SiF_6$ , 사플루오르화규소  $SiF_4$  또는 나트륨 플루오로실리케이트  $Na_2SiF_6$ 를 사용할 수도 있다. 예컨대, 플루오르는 플루오르화수소 수용액 또는 암모늄 플루오라이드를 함침시킴으로써 도입할 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 VIB족 원소의 공급원은 당업자에게 잘 알려져 있다. 몰리브덴과 텅스텐의 공급원의 예로서는 산화물과 수산화물, 몰리브덴산과 텅스텐산 및 이들의 염, 구체적으로 암모늄 몰리브데이트, 암모늄 헵타몰리브데이트, 암모늄 텅스테이트, 포스포몰리브덴산, 포스포텅스텐산 및 이들의 염, 실리코몰리브덴산, 실리코텅스텐산 및 이들의 염을 들 수 있다. 산화물과 암모늄 염을 사용하는 것이 바람직하며, 그 예로서는 암모늄 몰리브데이트, 암모늄 헵타몰리브데이트 및 암모늄 텅스테이트를 들 수 있다.

본 발명에 사용할 수 있는 VIIIB족 원소의 공급원은 당업자에게 잘 알려진 것이다. 비귀금속 공급원의 예로는 질산염, 황산염, 인산염, 할라이드, 예를 들면 클로라이드, 브로마이드 및 플루오라이드, 그리고 카르복실레이트, 예컨대 아세테이트와 카르보네이트를 들 수 있다. 귀금속 공급원의 예로서는 할라이드, 예컨대 클로라이드, 질산염, 클로로백금(IV)산과 같은 산 및 암모니아 함유 루테늄 옥시클로라이드와 같은 옥시클로라이드를 들 수 있다.

본 발명에서 제조한 촉매는 다양한 형태와 치수로 된 입자로 성형된다. 촉매는 일반적으로 원통형 또는 폴리로브(polylobe) 형태의 압출물, 예를 들면 직선형 또는 트위스트형의 바이로브(bilobe), 트리로브(trilobe) 또는 폴리로브 형태의 압출물로 사용되지만, 촉매는 압착 분말, 정제, 고리, 비이드 또는 휠(wheel) 형태로 제조하여 사용할 수도 있다. 비표면적은 BET법(Brunauer, Emmett, Teller, J. Am. Chem. Soc., 제60권, 309~316 (1938))을 사용하여 질소 흡착에 의해 측정하는데, 그 비표면적은  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  내지  $600 \text{ m}^2/\text{g}$  범위이며, 수는 다공도계를 사용하여 측정된 소공 부피는  $0.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  내지  $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$  범위이고, 소공 크기 분포는 1정, 2정 또는 다정 분포일 수 있다.

본 발명에서 제조한 촉매는, 석유 유분과 같은 탄화수소 공급 원료를 수소 첨가 분해하는 데 사용된다. 이러한 방법에 사용되는 공급 원료는, 가솔린, 케로신, 가스유, 진공 가스유, 대기 잔사, 진공 잔사, 대기 증류물, 진공 증류물, 중질 연료, 석유, 왁스 및 파라핀, 폐유, 탈아스팔트 처리된 잔사 또는 미정제 물질, 열 전환 방법이나 접촉 전환 방법으로부터 유래한 공급 원료 및 이들의 혼합물이다. 이들은 황, 산소 및 질소, 그리고 경우에 따라서는 금속과 같은 이종 원자를 함유한다.

본 발명에서 제조한 촉매는 수소 첨가 분해 반응, 구체적으로 진공 증류물 유형의 중질 탄화수소, 탈아스팔트 처리된 잔사 또는 수소 첨가 처리된 잔사 등의 수소 첨가 분해 반응에 유리하게 사용된다. 중질 유분은 비등점이  $350^\circ\text{C}$  이상, 바람직하게는  $350^\circ\text{C}$  내지  $580^\circ\text{C}$  범위인 화합물(즉, 탄소 원자 수가 15개 내지 20개인 화합물에 상응함) 80 부피% 이상으로 이루어지는 것이 바람직하다. 이들은 일반적으로 황 및 질소와 같은 이종 원자를 함유한다. 질소 함량은 통상 1 중량 ppm 내지 5000 중량 ppm이며, 황 함량은 0.01 중량% 내지 5 중량%이다.

온도, 압력, 수소 재순환 비율 및 시간당 공간 속도와 같은 수소 첨가 분해 반응 조건은 공급 원료의 특성과 목적 생성물의 품질 및 정제 업자가 이용할 수 있는 설비에 따라 광범위하게 달라질 수 있다. 온도는 통상  $200^\circ\text{C}$  이상, 대개  $250^\circ\text{C}$  내지  $480^\circ\text{C}$  범위이다. 압력은 0.1 MPa 이상, 대개 1 MPa 이상이다. 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 50 리터 이상이며, 대개 공급 원료 1 리터당 수소 80 리터 내지 5000 리터의 범위이다. 시간당 공간 속도는 통상 1 시간 및 촉매의 단위 부피에 대하여 공급 원료 0.1 부피 내지 20 부피의 범위이다.

본 발명의 촉매는 가황 처리하여 금속 화학종의 적어도 일부분을 황화물로 전환시킨 후에, 처리하고자 하는 공급 원료와 접촉시키는 것이 바람직하다. 이와 같은 가황에 의한 활성화 처리법은 당업자에게 잘 알려져 있으며, 종래 문헌에 기재된 방법을 사용하여 수행할 수 있다.

당업자에게 잘 알려진 통상의 가황 방법 중 하나는, 일반적으로 황단층 반응 영역내에서 황화수소의 존재하에 150°C 내지 800°C 범위, 바람직하게는 250°C 내지 600°C 범위의 온도까지 가열하는 것으로 구성된다.

본 발명의 촉매는 탄화수소 함유 공급 원료, 특히 진공 증류물 유형의 유분, 더욱 구체적으로는 황 함량이 0.1 중량% 이상이고 질소 함량이 10 ppm 이상인 유분을 수소 첨가 분해하는 데 유리하게 사용할 수 있다.

제1 실시 양태에 있어서, 즉, 온화한 수소 첨가 분해도 알려진 부분적인 수소 첨가 분해 반응에 있어서, 전환도는 55% 이하이다. 이 경우에, 본 발명의 촉매는 통상 230°C 이상의 온도, 바람직하게는 300°C 내지 480°C 범위의 온도, 대개는 350°C 내지 450°C 범위의 온도에서 사용한다. 압력은 통상 2 MPa 이상, 바람직하게는 3 MPa 이상 12 MPa 이하, 바람직하게는 10 MPa 이하이다. 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상, 통상 공급 원료 1 리터당 수소 200 리터 내지 3000 리터 범위이다. 시간당 공간 속도는 일반적으로  $0.1 \text{ h}^{-1}$  내지  $10 \text{ h}^{-1}$  범위이다. 이러한 조건하에서, 본 발명의 촉매의 전환 반응, 수소 첨가 탈황 반응 및 수소 첨가 탈질 반응에 대한 활성은 시판되는 촉매보다 훨씬 더 우수하다.

제2 실시 양태에 있어서, 본 발명의 촉매는, 유리하게는 중간 수소 압력 조건하에서, 사전에 수소 첨가 처리된 것인 황과 질소 함량이 높은 진공 증류물과 같은 유분의 부분적인 수소 첨가 분해 반응에 사용할 수 있다. 이와 같은 수소 첨가 분해 방식에 있어서, 전환도는 55% 이하이다. 이 경우에, 석유 유분은 2 단계로 전환되는데, 본 발명의 촉매는 제2 단계에 사용된다. 제1 단계의 촉매는 수소 첨가 처리 작용을 하는 촉매로서, 매트릭스, 바람직하게는 제올라이트를 함유하지 않는 것이 양호한 알루미늄계 매트릭스 및 수소 첨가 작용을 하는 1종 이상의 금속으로 이루어진 촉매이다. 상기 매트릭스는 비정질 또는 저결정도 산화물형 다공성 무기 매트릭스이다. 그러한 매트릭스의 예로서는 알루미늄, 실리카 및 실리카-알루미늄을 들 수 있으나, 이들에 국한되는 것은 아니다. 알루미늄이네이트를 사용할 수도 있다. 당업자에게 알려진 임의의 형태로 존재하는 알루미늄 함유 매트릭스를 사용하는 것이 바람직하며, 알루미늄, 예를 들면 감마 알루미늄을 사용하는 것이 더욱 바람직하다. 수소 첨가 처리 작용은 1종 이상의 VIII족 금속 또는 금속 화합물, 예를 들면 니켈 또는 코발트에 의해 제공된다. 1종 이상의 VIB족 금속 또는 금속 화합물(예를 들면 몰리브덴 또는 텅스텐)과 1종 이상의 VIII족 금속 또는 금속 화합물(예를 들면 코발트 또는 니켈)과의 혼합물을 사용할 수도 있다. VIB족 금속 산화물과 VIII족 금속 산화물의 총 농도는 5 중량% 내지 40 중량% 범위인 것이 바람직하고, 7 중량% 내지 30 중량% 범위인 것이 더욱 바람직하며, VIB족 금속(들)의 금속 산화물 대 VIII족 금속(들)의 금속 산화물로서 계산한 중량비는 1.25 내지 20 범위인 것이 바람직하고, 2 내지 10 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이러한 촉매는 인을 더 함유할 수 있다. 인 함량은 오산화인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 농도로 계산하였을 때, 최대 15 중량%인 것이 바람직하고, 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위인 것이 더욱 바람직하며, 0.15 중량% 내지 10 중량% 범위인 것이 매우 바람직하다. 또한, 이 촉매는  $B/P=1.05\sim 2$ (원자비)의 비율로 인을 더 함유할 수 있으며, B와 P 함량의 합계는 그 산화물로서 계산하였을 때 5 중량% 내지 15 중량% 범위인 것이 바람직하다.

제1 단계는 통상 350°C 내지 460°C, 바람직하게는 360°C 내지 450°C 범위의 온도에서 수행하며, 압력은 2 MPa 이상, 바람직하게는 3 MPa 이상이고, 시간당 공간 속도는  $0.1 \text{ h}^{-1}$  내지  $5 \text{ h}^{-1}$ , 바람직하게는  $0.2 \text{ h}^{-1}$  내지  $2 \text{ h}^{-1}$ 이며, 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상, 바람직하게는 공급 원료 1 리터당 수소 260 리터 내지 3000 리터 범위이다.

본 발명의 촉매를 사용하는 전환 단계(제2 수소 첨가 분해 단계)에서, 온도는 통상 230°C 이상, 대개는 300°C 내지 480°C 범위, 바람직하게는 330°C 내지 450°C 범위이다. 압력은 일반적으로 2 MPa 이상, 바람직하게는 3 MPa 이상이고, 12 MPa 이하, 바람직하게는 10 MPa 이하이다. 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상, 통상은 공급 원료 1 리터당 수소 200 리터 내지 3000 리터 범위이다. 시간당 공간 속도는 일반적으로  $0.15 \text{ h}^{-1}$  내지  $10 \text{ h}^{-1}$  범위이다. 이러한 조건하에서, 본 발명의 촉매의 전환 반응, 수소 첨가 탈황 반응 및 수소 첨가 탈질 반응에 대한 활성과 중간 증류물에 대한 선택성은 시판되는 촉매에 비해 훨씬 더 우수하다. 중간 압력 범위에서 촉매의 사용 수명도 개선된다.

또 다른 실시 양태에 있어서, 본 발명의 촉매는 5 MPa 이상의 높은 수소 압력 조건하의 수소 첨가 분해 반응에 사용할 수 있다. 처리되는 유분은, 예컨대 황 함량과 질소 함량이 높고 사전에 수소 첨가 처리된 것인 진공 증류물이다. 이러한 수소 첨가 분해 방식에서, 전환도는 55% 이상이다. 이 경우에, 석유 유분 전환 방법은 2 단계로 수행하는데, 본 발명의 촉매는 제2 단계에 사용된다.

제1 단계의 촉매는 수소 첨가 처리 작용을 하는 촉매로서, 매트릭스, 바람직하게는 제올라이트를 함유하지 않는 것이 양호한 알루미늄계 매트릭스 및 수소 첨가 작용을 하는 1종 이상의 금속으로 이루어진 촉매이다. 상기 매트릭스는 실리카, 실리카-알루미늄, 산화붕소, 마그네시아, 지르코니아, 산화티탄 또는 이들 산화물의 혼합물로 구성되거나, 이들을 포함할 수도 있다. 수소 첨가 작용과 탈수소 작용은 1종 이상의 VIII족 금속 또는 금속 화합물, 예를 들면 니켈 또는 코발트에 의해 제공된다. 1종 이상의 VIB족 금속 또는 금속 화합물(예를 들면 몰리브덴 또는 텅스텐)과 1종 이상의 VIII족 금속 또는 금속 화합물(예를 들면 코발트 또는 니켈)과의 혼합물을 사용할 수도 있다. VIB족 금속 산화물과 VIII족 금속 산화물의 총 농도는 5 중량% 내지 40 중량% 범위인 것이 바람직하고, 7 중량% 내지 30 중량% 범위인 것이 더욱 바람직하며, VIB족 금속(들)의 금속 산화물 대 VIII족 금속(들)의 금속 산화물로서 계산한 중량비는 1.25 내지 20 범위인 것이 바람직하고, 2 내지 10 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이러한 촉매는 인을 함유할 수도 있다. 인 함량은 오산화인  $\text{P}_2\text{O}_5$ 의 농도로 계산하였을 때, 최대 15 중량%이고, 0.1 중량% 내지 15 중량% 범위인 것이 바람직하며, 0.15 중량% 내지 10 중량% 범위인 것이 더욱 바람직하다. 또한, 이 촉매는  $B/P=1.02\sim 2$ (원자비)의 비율로 인을 더 함유할 수 있으며, B와 P 함량의 합계는 그 산화물로서 계산하였을 때 5 중량% 내지 15 중량% 범위인 것이 바람직하다.

제1 단계는 통상 350°C 내지 460°C, 바람직하게는 360°C 내지 450°C 범위의 온도에서 수행하며, 압력은

2 MPa 이상, 바람직하게는 3 MPa 이상이고, 시간당 공간 속도는  $0.1 \text{ h}^{-1}$  내지  $5 \text{ h}^{-1}$ , 바람직하게는  $0.2 \text{ h}^{-1}$  내지  $2 \text{ h}^{-1}$ 이며, 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상, 바람직하게는 공급 원료 1 리터당 수소 260 리터 내지 3000 리터 범위이다.

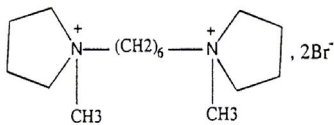
본 발명의 촉매를 사용하는 전환 단계(제2 수소 첨가 분해 단계)에서, 온도는 통상  $230^\circ\text{C}$  이상, 대개는  $300^\circ\text{C}$  내지  $480^\circ\text{C}$  범위, 바람직하게는  $300^\circ\text{C}$  내지  $440^\circ\text{C}$  범위이다. 압력은 일반적으로 5 MPa 이상, 바람직하게는 7 MPa 이상이다. 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상, 통상은 공급 원료 1 리터당 수소 200 리터 내지 3000 리터 범위이다. 시간당 공간 속도는 일반적으로  $0.15 \text{ h}^{-1}$  내지  $10 \text{ h}^{-1}$  범위이다.

이러한 조건하에서, 본 발명의 촉매의 전환 반응에 대한 활성은, 그 제올라이트 함량이 시판되는 촉매의 당해 함량보다 훨씬 더 낮음에도 불구하고, 시판되는 촉매에 비해 훨씬 더 우수하다.

이하, 실시예에 따라 본 발명을 더욱 상세히 설명하고자 하나, 후술하는 실시예가 본 발명의 보호 범위를 한정하는 것은 아니다.

실시예 1: NU-88 제올라이트를 함유하는 수소 첨가 분해 반응 촉매 지지체의 제조

헥산-1,6-비스(메틸피롤리디늄) 브로마이드(HexPyrr)로부터 NU-88 제올라이트를 합성하였다. 헥산-1,6-비스(메틸피롤리디늄) 브로마이드(HexPyrr)의 구조는 다음과 같다.



- 'CAB-0-SIL' (BDH Ltd) 48.07 g

- SoAl 235 용액(Laroche) (조성:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  22.10 중량%,  $\text{Na}_2\text{O}$  20.40 중량%,  $\text{H}_2\text{O}$  57.50 중량%) 12.303 g

- 수산화나트륨 펠릿 7.4 g

- HexPyrr(조성: HexPyrr 96.50 중량%,  $\text{H}_2\text{O}$  3.50 중량%) 57.2 g

- 물 709 g

을 사용하여, 물 조성이  $60 \text{ SiO}_2 : 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 10 \text{ Na}_2\text{O} : 10 \text{ HexPyrr} : 3000 \text{ H}_2\text{O}$ 인 반응 혼합물을 제조하였다.

이 혼합물은 다음과 같은 방법으로 제조하였다.

A- 물(약 200 g)중에 수산화나트륨과 나트륨 알루미늄에이트를 용해시킨 용액

B- 물(약 150 g)에 HexPyrr을 용해시킨 용액

C- 나머지 물에 CAB-0-SIL을 분산시킨 분산액

분산액 C에 용액 A를 붓고, 이어서 교반하면서 용액 B를 첨가하였다. 균질한 겔을 얻을 때까지 계속 교반하였다. 얻은 혼합물을 1 리터 용량의 스테인레스 스틸 오토클레이브에 옮겨 담았다. 혼합물을  $160^\circ\text{C}$ 의 온도로 가열하였다. 이 온도를 반응 전 기간 동안 유지하였다. 혼합물을 경사진 패들 교반기를 사용하여 교반시켰다.

반응 혼합물의 시료를 정기적으로 제거하여 pH를 모니터링으로써 반응의 진행을 추적하였다.  $160^\circ\text{C}$ 에서 13일이 경과한 후에, 반응 혼합물의 온도를 실온으로 급히 저하시키고 생성물을 배출시켰다. 이어서 그 물질을 여과하고, 얻은 고체 생성물을 탈미네랄수로 세척한 후에,  $110^\circ\text{C}$ 에서 수 시간 동안 건조시켰다.

생성물의 Si, Al 및 Na 분석을 원자 발광 분광 분석법을 사용하여 수행하였다. 측정된 물 조성은 다음과 같다.

$100 \text{ SiO}_2 : 4.82 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0.337 \text{ Na}_2\text{O}$

건조된 고체 생성물을 분말 X선 회절법으로 분석한 결과 NU-88 제올라이트인 것으로 밝혀졌다. 얻은 회절도는 표 1에 기재된 결과와 일치하였다. 회절도를 첨부된 도 1에 도시하였다[강도 I(임의 단위)를 종좌표에, 그리고  $2\theta$  (Cu K 알파)를 횡좌표에 나타냄].

본 실시예에서 얻은 생성물을 질소 중에서  $550^\circ\text{C}$ 하에 24 시간 동안 하소시키고, 이 단계 직후에 공기중에서  $450^\circ\text{C}$ 하에 24 시간 동안 제2 하소 단계를 수행하였다.

이어서, 하소된 고체 생성물 1 g당 용액 50 ml를 사용하여, 얻은 물질을 염화암모늄 1몰 수용액과 실온에서 2 시간 동안 접촉시켰다. 이어서 그 물질을 여과하고, 탈이온수로 세척한 후에,  $110^\circ\text{C}$ 에서 건조시켰다. 이러한 처리를 3회 반복하였다. 이어서 생성물을 공기중에서  $550^\circ\text{C}$ 하에 24 시간 동안 하소시켰다. 하소된 생성물을 X선 회절법에 의해 분석하였다. 얻은 회절도를 도 2에 나타내었다[ $2\theta$  (Cu K 알파)를 횡좌표에, 그리고 강도 I(임의 단위)를 종좌표에 나타냄]. 이 X선 회절도는 표 2에 기재된 결과와 일치하였다.

생성물의 Si, Al 및 Na에 대하여 원자 발광 분광 분석을 실시한 결과, 다음과 같은 물 조성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

100 SiO<sub>2</sub>:4.55 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.009 Na<sub>2</sub>O

위와 같이 제조한 NU-88 제올라이트를 함유하는 수소 첨가 분해 반응 촉매 지지체는 다음과 같은 방식으로 얻었다. NU-88 제올라이트 19.4 g을 콘데아 케미 게엠베하에서 상표명 SB3로 시판하는 초미세 관형 보에마이트 또는 알루미늄 나 겔로 이루어진 매트릭스 80.6 g과 혼합하였다. 이어서 이 분말을 질산 66%를 함유하는 수용액(건조 겔 1 그램당 산 7 중량%)과 혼합한 후에, 15분 동안 혼합하였다. 혼합한 후에, 얻은 페이스트를 직경이 1.4 mm인 원통형 오리피스를 구비한 다이에 통과시켰다. 이어서 압출물을 공기중에서 120℃하에 밤새 건조시키고, 공기중에서 550℃하에 하소시켰다.

실시에 2: NU-88 제올라이트를 함유하는 수소 첨가 분해 반응 촉매의 제조(본 발명에 의한 촉매)

실시에 1에서 제조한 NU-88 제올라이트를 함유하는 지지체의 압출물을 암모늄 헵타몰리브데이트와 질산 니켈을 함유하는 수용액으로 건조 함침시키고, 120℃에서 밤새 건조시킨 후에, 마지막으로 공기중에서 550℃하에 하소시켰다. 얻은 촉매 CZ10의 산화물 함량(중량)을 하기 표 3에 기재하였다.

상기 압출물을 암모늄 헵타몰리브데이트, 질산니켈 및 오르토인산의 수용액으로 함침시키고, 120℃에서 밤새 건조시킨후, 마지막으로 공기중에서 550℃하에 하소시켰다. 얻은 촉매 CZ10P의 산화물 함량(중량)을 하기 표 3에 기재하였다.

이어서 상기 CZ10P 촉매 시료를 암모늄 바이보레이트를 함유하는 수용액과 Rhodorsil EP1 실리콘 에멀전으로 함침시키고, 얻은 촉매를 CZ10PbSi로 하였다. CZ10 촉매의 최종 산화물 함량(중량)을 하기 표 3에 기재하였다.

[표 3]

촉매	CZ10	CZ10Nb	CZ10P	CZ10NbP	CZ10PbSi	CZ10NbPbSi
MoO <sub>3</sub> (중량%)	13.8	12.9	13.3	12.3	12.8	11.9
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (중량%)	0	6.4	0	6.6	0	6.6
NiO(중량%)	3.1	2.9	3.0	2.8	2.9	2.7
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (중량%)	0	0	4.65	4.3	4.5	4.2
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (중량%)	0	0	0	0	1.5	1.4
SiO <sub>2</sub> (중량%)	14.8	13.8	14.1	13.1	15.3	14.3
100%까지 채우는 성분 (주로 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 로 구성됨) (중량%)	68.3	63.8	64.95	60.7	63.0	58.8

촉매 CZ10PbSi 및 CZ10NbPbSi의 전자 마이크로프로브 분석 결과(표 3), 본 발명의 촉매에 규소가 첨가될 경우, 규소는 주로 매트릭스상에 비정질 실리카의 형태로 존재하는 것으로 나타났다.

실시에 3: NU-88 제올라이트와 니오브를 함유하는 수소 첨가 분해 반응 촉매의 제조(본 발명에 의한 촉매)

상기 실시예 3의 촉매를 니오브 옥살레이트 Nb(HC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>5</sub>, 옥살산 및 암모늄 옥살레이트를 함유하는 수용액을 사용하여 함침시켰다. 상기 니오브 함유 수용액은 옥살산 33 g, 암모늄 옥살레이트 37.2 g 및 니오브 옥살레이트 92.3 g을 용해시킨 물 1330 ml로부터 제조하였다. 촉매상에는 Nb 약 5 중량%가 부착되었다. 이 용액은 먼저 옥살산과 암모늄 옥살레이트의 혼합물을 용해시키고, 용액이 투명할 때 그 용액을 55℃로 가열한후 니오브 옥살레이트를 첨가함으로써 제조하였다. 이어서 물을 첨가하여 용액 1330 ml를 얻었다.

실시에 3의 촉매를 과량의 용액을 사용하는 방법에 의해 함침시켰다. 용액 1330 ml를 촉매 380 g과 접촉시켰다. 2 시간 경과후에, 압출물을 회수하였다. 이것을 건조 공기 기류중에서 120℃하에 밤새 건조시켰다. 얻은 촉매 CZ10Nb, CZ10NbP 및 CZ10NbPbSi의 최종 산화물 함량을 상기 표 3에 기재하였다.

실시에 4: 진공 가스유의 부분 전환 수소 첨가 분해 반응에 있어서의 촉매 비교

상기 실시예 1 내지 실시예 3에서 제조한 촉매를 다음과 같은 주요 특징을 가진 석유 공급 원료를 사용하는 중압 수소 첨가 분해 반응 조건하에 사용하였다.

밀도(20/4)	0.921
황(중량%)	2.46
질소(중량 ppm)	1130
모의 증류	
초기 증류 온도	365℃
10% 증류 온도	430℃
50% 증류 온도	472℃
90% 증류 온도	504℃

최종 증류 온도	539℃
유동점	+39℃

촉매 시험 유닛은 상승 유동 방식으로 된 2개의 고정층 반응기로 구성되었다. 본 실시예의 방법의 제1 수소 첨가 처리 단계에 사용된 촉매는 프로카탈리제에서 시판하는 HT548로서, 알루미늄상에 부착된 VI 족 원소와 VIII족 원소를 포함하는 것이다. 이 촉매를 제1 반응기에 도입하고, 제1 반응기에 공급 원료를 최초로 통과시켰다. 전술한 바와 같은 수소 첨가 분해 반응 촉매를 제2 반응기에 도입하고, 제2 반응기를 통해 공급 원료를 최종적으로 통과시켰다. 각 반응기에는 촉매 40 ml를 도입하였다. 2개의 반응기는 동일한 온도와 동일한 압력하에서 작동하였다. 시험 유닛의 작동 조건은 다음과 같다.

총 압력	5 MPa
수소 첨가 처리 촉매	40 cm <sup>3</sup>
수소 첨가 분해 반응 촉매	40 cm <sup>3</sup>
온도	400℃
수소 유속	20 l/h
공급 원료 유속	40 cm <sup>3</sup> /h

상기 2가지 촉매는 반응하기 전에 동일 계상에서 가황 처리하였다. 어떠한 동일계 가황 처리 방법 또는 외부계 가황 처리 방법이라도 사용할 수 있다. 가황 처리를 수행한 후에, 전술한 바와 같은 공급 원료를 전환시킬 수 있다.

촉매의 성능은 400℃에서 총 전환율(GC), 중간 증류물에 대한 총 선택성(GS) 및 수소 첨가 탈황 반응 전환율(HDS) 및 수소 첨가 탈질 반응 전환율(HDN)으로 나타내었다. 상기 촉매의 성능은 안정화 기간, 일반적으로 48 시간 이상의 기간이 경과한 후에 촉매에 대하여 측정하였다.

총 전환율 GC는 다음과 같이 계산하였다.

GC= 유출물 중 380℃<sup>-</sup>의 중량%(여기서, 380℃<sup>-</sup>는 380℃ 이하의 온도에서 증류된 분류물을 의미한다).

중간 증류물에 대한 총 선택성 GS는 다음과 같이 계산하였다.

GS= 100×유출물 중 (150℃~380℃) 분류물의 중량/유출물 중 380℃<sup>-</sup>의 중량.

수소 첨가 탈황 반응 전환율 HDS는 다음과 같이 계산하였다.

$$HDS = (S_{\text{초기}} - S_{\text{유출물}}) / S_{\text{초기}} \times 100 = (24600 - S_{\text{유출물}}) / 24600 \times 100.$$

수소 첨가 탈질 반응 전환율 HDN은 다음과 같이 계산하였다.

$$HDN = (N_{\text{초기}} - N_{\text{유출물}}) / N_{\text{초기}} \times 100 = (1130 - N_{\text{유출물}}) / 1130 \times 100.$$

하기 표 4는 촉매에 대한 400℃에서의 GC, 총 선택성 GS, 수소 첨가 탈황 반응 전환율 HDS 및 수소 첨가 탈질 반응 전환율 HDN을 기재한 것이다.

[표 4]

400℃에서 부분적인 수소 첨가 분해 반응에 대한 촉매의 활성

		GC(중량%)	GS(%)	HDS(%)	HDN(%)
CZ10	NiMo/NU-88	49.7	59.2	98.7	95.1
CZ10Nb	NiMoNb/NU-88	50.2	59.8	98.8	96.7
CZ10P	NiMoP/NU-88	49.7	60.3	99.3	96.2
CZ10NbP	NiMoNbP/NU-88	50.6	60.1	99.45	97.1
CZ10PbSi	NiMoPbSi/NU-88	50.9	59.4	99.5	98.4
CZ10NbPbSi	NiMoNbPbSi/NU-88	51.6	60.2	99.7	98.8

상기 표 4의 결과는, 알루미늄과 NU-88 제올라이트를 함유하는 지지체상에 지지된 NiMo, NiMoP, NiMoPbSi 촉매에 니오브를 첨가함으로써 어떠한 제올라이트에 대해서도 촉매의 성능을 향상시킬 수 있음을 보여준다. 본 발명의 NU-88 제올라이트를 함유하는 촉매의 활성은, 본 발명에 의하지 않은 촉매(CZ10, CZ10P 및 CZ10PbSi)에 비해서 더 높다. 즉, 400℃의 온도에서 동일한 반응에 대하여 전환율이 더욱 높다. 따라서, 니오브를 함유하는 본 발명의 촉매는 중간 수소 압력하에서 질소를 함유하는 진공 증류물 유형의 공급 원료를 부분 수소 첨가 분해하는 데 특히 유용하다.

실시예 5: 진공 가스유의 고전환도 수소 첨가 분해 반응에 대한 NU-88계 촉매의 비교

상기 실시예 1 내지 실시예 3에 기재된 바와 같이 제조한, NU-88 제올라이트와 니오브를 함유하는 촉매를, 고전환도(60~100%) 수소 첨가 분해 반응 조건하에 사용하였다. 석유 공급 원료는 다음과 같은 주요 특징을 갖는 수소 첨가 처리된 진공 증류물이었다.

밀도(20/4)	0.869
황(중량%)	502
질소(중량 ppm)	10
모의 증류	
초기 증류 온도	298℃
10% 증류 온도	369℃
50% 증류 온도	427℃
90% 증류 온도	481℃
최종 증류 온도	538℃

상기 공급 원료는, 프로카탈리제에서 시판하는 것으로서, 알루미늄상에 부착된 VIB족 원소와 VIII족 원소를 포함하는 HR360 촉매를 사용하여 진공 증류물을 수소 첨가 처리함으로써 얻은 것이다.

제2 수소 첨가 분해 반응 단계에 존재하는 H<sub>2</sub>S와 NH<sub>3</sub> 분압을 모의하기 위해 공급 원료에 아닐린 0.6 중량%와 디메틸디설파이드 2 중량%를 첨가하였다. 이와 같이 제조한 공급 원료를, 상승 유동 방식으로 된 하나의 고정층 반응기를 포함하는 수소 첨가 분해 반응 시험 유닛에 도입하였으며, 이 반응기에는 촉매 80 ml를 도입하였다. 상기 촉매는 n-헥산/DMDS+아닐린 혼합물을 사용하여 320℃에서 가황 처리하였다. 어떠한 동일계 가황 처리 방법 또는 외부계 가황 처리 방법이라도 사용할 수 있다. 가황 처리를 수행한 후에, 전술한 바와 같은 공급 원료를 전환시킬 수 있다. 시험 유닛의 작동 조건은 다음과 같다.

총 압력	9 MPa
촉매	80 cm <sup>3</sup>
온도	360~420℃
수소 유속	80 l/h
공급 원료 유속	80 cm <sup>3</sup> /h

촉매의 성능은 총 전환율 70%를 얻은 온도 및 150~380℃ 중간 증류물에 대한 총 선택성(GS)으로 나타내었다. 상기 촉매의 성능은 안정화 기간, 일반적으로 48 시간 이상의 기간이 경과한 후에 촉매에 대하여 측정하였다.

총 전환율 GC는 다음과 같이 계산하였다.

GC= 유출물 중 380℃<sup>-</sup>의 중량%.

중간 증류물에 대한 총 선택성 GS는 다음과 같이 계산하였다.

GS= 100×유출물 중 (150℃~380℃) 분류물의 중량/유출물 중 380℃<sup>-</sup>의 중량.

(27~150) 가솔린 수율(이하, Gyl라 함)은 유출물 중 비등점이 27℃ 내지 150℃ 범위의 화합물의 중량%와 동일하였다. 제트 연료 수율(케로신, 150~250)(이하, Kyl라 함)은 유출물 중 비등점이 150℃ 내지 250℃ 범위의 화합물의 중량%와 동일하였다. (250~380) 가스유 수율은 유출물 중 비등점이 250℃ 내지 380℃ 범위의 화합물의 중량%와 동일하였다.

반응 온도를 고정시켜, GC가 70 중량%가 되도록 하였다. 하기 표 5는 표 3에 기재된 촉매에 대한 반응 온도와 총 선택성을 나타낸 것이다.

표 5는, NU-88 제올라이트와 니오브를 함유하는 본 발명의 촉매를 사용함으로써, 니오브를 함유하지 않는 본 발명에 의하지 않은 촉매에 비해서 더 높은 전환율(즉, 총 전환율 70 중량%에 대한 전환 온도가 더 낮음)을 얻을 수 있음을 보여준다. 또한, NU-88 제올라이트와 니오브를 함유하는 본 발명의 모든 촉매에 대하여 가솔린 수율과 케로신 수율은 니오브를 함유하지 않는 종래 기술 촉매를 사용할 경우에 얻을 수 있는 수율에 비하여 향상되었다.

[표 5]

고전환도(70%) 수소 첨가 분해 반응에 대한 촉매의 활성

		T(℃)	가솔린 수율 (중량%)	케로신 수 율 (중량%)
CZ10	NiMo/NU-88	373	37.4	12.0
CZ10Nb	NiMoNb/NU-88	371	38.2	11.4
CZ10P	NiMoP/NU-88	373	37.4	12.9
CZ10NbP	NiMoNbP/NU-88	371	38.4	12.2
CZ10PbSi	NiMoPbSi/NU-88	370	36.6	12.9
CZ10NbPbSi	NiMoNbPbSi/NU-88	368	37.9	12.4

**발명의 효과**

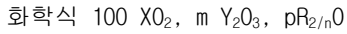
본 발명은 탄화수소 함유 공급 원료의 수소 첨가 분해 반응에 사용되는 촉매를 제공한다. 본 발명의 촉매에 의하면, 수소 첨가 분해 반응에 있어서, 우수한 전환율과 중간 증류물에 대한 선택성을 얻을 수 있다.

**(57) 청구의 범위**

**청구항 1**

1종 이상의 매트릭스와 탄탈, 바나듐 또는 니오브를 비롯한 1종 이상의 주기율표 VB족 원소 및 하기 i)의 화학 조성과 ii)의 X선 회절도를 갖는 1종 이상의 NU-88 제올라이트를 포함하는 것이 특징인 촉매:

i) 무수물 상태에서 산화물의 몰비로서 계산하였을 때,



로 표시되는 화학 조성[여기서, m은 10 이하의 수이고, p는 20 이하의 수이며, R은 원자가가 n인 1종 이상의 양이온을 나타내고, X는 규소 및/또는 게르마늄을 나타내며, Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 몰리브덴, 비소, 안티몬, 크롬 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택됨],

ii) 하기 표 1에 기재된 결과를 포함하는, 합성한 상태 그대로일 때의 X선 회절도

표 1

NU-88 제올라이트에 대한 X선 회절도(합성한 상태 그대로의 NU-88 제올라이트)

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	$I/I_{\max}$
$12.1 \pm 0.35$	s 또는 vs(1)
$11.0 \pm 0.30$	s(1)
$9.88 \pm 0.25$	m(1)
$6.17 \pm 0.15$	w
$3.97 \pm 0.09$	vs(2)
$3.90 \pm 0.08$	vs(2)
$3.80 \pm 0.08$	w(2)
$3.66 \pm 0.07$	vW
$3.52 \pm 0.07$	vW
$3.27 \pm 0.07$	vW
$3.09 \pm 0.06$	w
$2.91 \pm 0.06$	w
$2.68 \pm 0.06$	vW
$2.49 \pm 0.05$	vW
$2.20 \pm 0.05$	vW
$2.059 \pm 0.05$	w
$1.729 \pm 0.04$	vW

(1) 이 피이크는 분해되지 않으며, 피이크 집단의 일부를 형성함.

(2) 이 피이크는 분해되지 않으며, 동일한 피이크 집단의 일부를 형성함.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 상기 제올라이트에 대한 m 값이 0.1 내지 10 범위인 촉매.

**청구항 3**

1종 이상의 매트릭스와 탄탈, 바나듐 또는 니오브를 비롯한 1종 이상의 주기율표 VB족 원소 및 하기 i)의 화학 조성과 ii)의 X선 회절도를 갖는 1종 이상의 NU-88 제올라이트를 포함하는 것이 특징인 촉매:

i) 무수 상태에서 산화물의 몰비로 계산하였을 때,

화학식  $100 X_2O_3$ , 10 이하의  $Y_2O_3$ , 10 이하의  $M_2O$

로 표시되는 화학 조성[여기서, X는 규소 및/또는 게르마늄을 나타내고, Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 몰리브덴, 비소, 안티몬, 크롬 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택된 것이며, M은 1종 이상의 알칼리 금속 양이온(주기율표의 IA족) 및/또는 암모늄 및/또는 수소임],

ii) 하기 표 2에 기재된 결과를 포함하는, 수소 형태일 때의 X선 회절도

표 2

NU-88 제올라이트에 대한 X선 회절도(수소 형태의 NU-88 제올라이트)

$d_{hkl} (10^{-10} \text{ m})$	$I/I_{\max}$
$12.1 \pm 0.35$	vs(1)
$11.0 \pm 0.30$	s 또는 vs(1)
$9.92 \pm 0.25$	w 또는 m(1)
$8.83 \pm 0.20$	vw
$6.17 \pm 0.15$	s 또는 vs(2)
$3.99 \pm 0.10$	vs(2)
$3.91 \pm 0.08$	w 또는 m(2)
$3.79 \pm 0.08$	vw
$3.67 \pm 0.07$	vw
$3.52 \pm 0.07$	w
$3.09 \pm 0.06$	w
$2.90 \pm 0.06$	w
$2.48 \pm 0.05$	w
$2.065 \pm 0.05$	w
$1.885 \pm 0.04$	vw
$1.733 \pm 0.04$	vw

(1) 이 피이크는 분해되지 않으며, 피이크 집단의 일부를 형성함.

(2) 이 피이크는 분해되지 않으며, 동일한 피이크 집단의 일부를 형성함.

**청구항 4**

제1항에 있어서, 상기 제올라이트가 무수 상태에서 산화물의 몰비로 계산하였을 때, 다음과 같은 화학 조성을 갖는 것인 촉매:

$100 X_2O_3$ , 10 이하의  $Y_2O_3$ , 10 이하의 Q, 10 이하의  $M_2O$

[여기서, X는 규소 및/또는 게르마늄을 나타내고,

Y는 알루미늄, 철, 갈륨, 붕소, 티탄, 바나듐, 지르코늄, 몰리브덴, 비소, 안티몬, 크롬 및 망간으로 이루어진 군 중에서 선택된 것이며,

M은 1종 이상의 알칼리 금속 양이온(주기율표의 IA족) 및/또는 암모늄이고,

Q는 1종 이상의 질소 함유 유기 양이온 또는 질소 함유 유기 양이온의 전구 물질 또는 질소 함유 유기 양이온의 분해 생성물임].

**청구항 5**

제3항에 있어서, X가 규소이고, Y가 알루미늄인 촉매.

**청구항 6**

제1항 또는 제4항에 있어서, 상기 제올라이트가 부분적으로  $H^+$  형태,  $NH_4^+$  형태 또는 금속 형태로 존재하며, 상기 금속은 IA족, IB족, IIA족, IIIB족, IIIV족, IIIB족(희토류 포함), VII족, Sn, Pb 및 Si로 이루어진 군 중에서 선택된 것인 촉매.

**청구항 7**

제3항에 있어서, 붕소, 규소 및 인으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 조촉매 원소를 더 함유하는 촉매.

**청구항 8**

제3항에 있어서, 상기 VB족 원소가 니오브인 촉매.

**청구항 9**

제3항에 있어서, 1종 이상의 VIB족 원소를 더 포함하는 촉매.

**청구항 10**

제3항 또는 제9항에 있어서, VIII족으로부터 선택된 1종 이상의 조촉매 원소를 더 포함하는 촉매.

**청구항 11**

제3항에 있어서, VIIA족으로부터 선택된 1종 이상의 원소를 더 포함하는 촉매.

**청구항 12**

제3항에 있어서, 촉매의 총 중량을 기준으로 하여,

- NU-88 제올라이트 0.1% 내지 99.8%,
- VB족으로부터 선택된 1종 이상의 금속 0.1% 내지 60%,
- 비정질 또는 저결정도 산화물형 다공성 무기 매트릭스 0.1% 내지 99%,
- VIII족 원소와 VIB족 원소로부터 선택된 1종 이상의 금속 0% 내지 60%,
- 제올라이트 골격내에 함유된 규소를 제외한, 규소, 붕소 및 인으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 조촉매 원소 0% 내지 20%,
- 1종 이상의 VIIA족 원소 0% 내지 20%

를 포함하는 촉매.

**청구항 13**

a) 1종 이상의 매트릭스, 1종 이상의 NU-88 제올라이트, 임의로 VIB족 원소와 VIII족 원소로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 원소, 임의로 인, 붕소 및 규소로부터 선택된 1종 이상의 원소 및 임의로 1종 이상의 VIIA족 원소를 포함하고, 바람직하게는 그 전체가 성형된 것인, 전구 물질 고체를 건조시키고 평량하는 단계,

b) 상기 단계 a)에서 얻은 건조된 고체를 150℃ 이상의 온도에서 하소시키는 단계,

c) 상기 단계 b)에 기재된 고체 전구 물질을 VB족 원소를 함유하는 용액으로 함침시키는 단계,

d) 습윤된 고체를 10℃ 내지 120℃ 범위의 온도에서 습윤 대기하에 방치하는 단계 및

e) 상기 단계 d)에서 얻은 습윤된 고체를 60℃ 내지 150℃ 범위의 온도에서 건조시키는 단계

를 포함하여, 제3항 또는 제12항에 기재된 촉매를 제조하는 방법.

**청구항 14**

제13항에 있어서, 상기 단계 a) 내지 e) 중 어느 하나의 단계에서, 상기 혼합물을 성형하기 전이나 후에, 그리고 상기 혼합물을 하소시키기 전이나 후에, 1종 이상의 매트릭스와 1종 이상의 NU-88 제올라이트의 혼합물내로 VIII족 원소와 VIB족 원소로부터 선택된 1종 이상의 금속을 도입시키는 방법.

**청구항 15**

제13항에 있어서, 상기 촉매를 규소, 붕소 및 인으로 이루어진 군 중에서 선택된 1종 이상의 조촉매 원소를 함유하는 1종 이상의 용액으로 함침시키는 방법.

**청구항 16**

제13항에 있어서, 상기 촉매를 VIIA족 원소로부터 선택된 1종 이상의 원소를 함유하는 1종 이상의 용액으로 함침시키는 방법.

**청구항 17**

제13항에 있어서, 상기 촉매를 150℃ 내지 800℃ 범위의 온도하에, 수소와 황화수소의 혼합물, 질소와 황화수소의 혼합물 또는 순수한 황화수소의 스트림중에서 가황 처리하는 방법.

**청구항 18**

제1항 내지 제12항 중 어느 하나의 항에 기재된 촉매 또는 제13항 내지 제17항 중 어느 하나의 항에 기재된 방법에 의해 제조된 촉매를 사용하여 탄화수소 함유 공급 원료를 수소 첨가 분해하는 방법.

**청구항 19**

제18항에 있어서, 상기 공급 원료가 비등점이 350℃ 이상인 화합물 80 부피% 이상으로 구성된 것인 방법.

**청구항 20**

제18항 또는 제19항에 있어서, 수소 첨가 분해 반응의 온도가 200℃ 이상이고, 압력이 0.1 MPa 이상이며, 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 50 리터 이상이고, 시간당 공간 속도는 1 시간 및 촉매의 단위 부피당 공급 원료 0.1 부피 내지 20 부피의 범위인 방법.

**청구항 21**

제18항 또는 제19항에 있어서, 전환도가 55% 이하인 온화한 수소 첨가 분해 반응인 경우에, 온도가 230℃ 이상이고, 압력이 2 MPa 이상 12 MPa 이하이며, 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상이고, 시간당 공간 속도는 1 시간 및 촉매의 단위 부피당 공급 원료 0.15 부피 내지 10 부피의 범위인 방법.

**청구항 22**

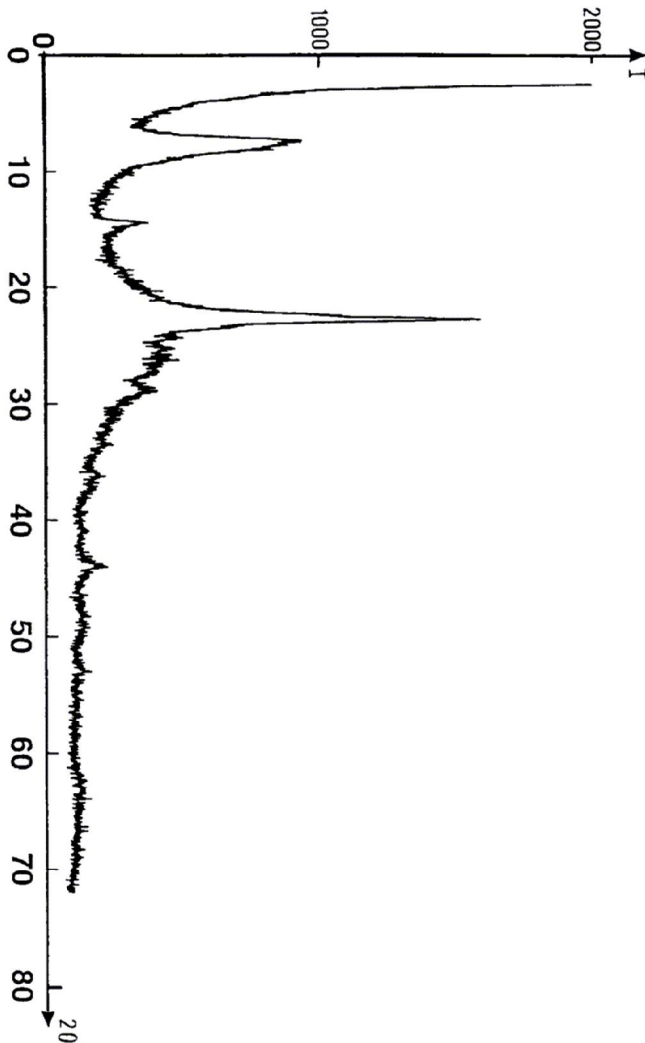
제18항 또는 제19항에 있어서, 전환도가 55% 이상인 수소 첨가 분해 반응인 경우에, 온도가 230℃ 이상이고, 압력이 5 MPa 이상이며, 수소의 양은 공급 원료 1 리터당 수소 100 리터 이상이고, 시간당 공간 속도는 1 시간 및 촉매의 단위 부피당 공급 원료 0.15 부피 내지 10 부피의 범위인 방법.

**청구항 23**

제18항 또는 제19항에 있어서, 수소 첨가 분해 반응 단계를 수행하기 전에, 수소 첨가 처리 단계를 수행하는 방법.

**도면**

도면1



도면2

