

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
B01J 23/656

(11) 공개번호 특2000-0029529
(43) 공개일자 2000년05월25일

(21) 출원번호	10-1999-7000585	(87) 국제공개번호	WO 1998/04345
(22) 출원일자	1999년01월25일	(87) 국제공개일자	1998년02월05일
번역문제출일자	1999년01월25일		
(86) 국제출원번호	PCT/EP1997/04013		
(86) 국제출원출원일자	1997년07월22일		
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 레소토 말라위 수단 스와질랜드 우간다 가나 케냐 짐바브웨		
	EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기즈 카자흐 스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄		
	EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 독일 덴마크 스페인 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모나코 네덜란드 포르투 갈 스웨덴 핀란드		
	OA OAPI특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카 메룬 가봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고		
	국내특허 : 알바니아 아르메니아 오스트리아 유고슬라비아 오스트레일리 아 아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질 벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아 스페인 핀란드 영국 그루지야 헝가리 이스라엘 아이슬란드 일본 케 냐 키르기즈 북한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이 베리아 레소토 리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 슬로베니아 슬로 바키아 타지키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이 나 우간다 우즈베키스탄 베트남 폴란드 포르투갈 루마니아 러시아 수단 스웨덴 싱가포르 짐바브웨 시에라리온 가나		
(30) 우선권주장	96401693.5 1996년07월29일 EP0(EP)		
(71) 출원인	셀 인터내셔널 리서치 마차피즈 비.브이. 지스트라텐 알베르투스 빌헬머 스 요안느		
(72) 발명자	네덜란드 엔엘-2596 에이치알 더 헤이그 카렐 반 빌란트틀란 30 바르기		
	프랑스에프-76530그랑꾸론느루뜨드갱		
	그랑발레마뚜따우		
	프랑스에프-76530그랑꾸론느루뜨드갱		
	르비그르실비끌로드		
	프랑스에프-76530그랑꾸론느루뜨드갱		
(74) 대리인	이윤민, 김윤배		

심사청구 : 없음

(54) 촉매, 그 용도 및 제조 방법

요약

산성 담체 상에 지지되는, 백금, 팔라듐 및 이리듐 중 하나 이상으로부터 선택된 귀금속 0.1 내지 15 중량%, 및 망간 및/또는 레늄 2 내지 40 중량% (상기 중량 백분율은 담체 총 중량 기준의 금속량을 가리킨다)를 포함하는 촉매. 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물이 수소 존재 하에 고온 및 고압에서 촉매와 접촉되는 방법에서 이 촉매의 용도. 촉매적 활성 금속을 담체 내로 혼입 후 건조 및 소성시키는 것을 포함하는, 상기 촉매 제조 방법.

명세서

본 발명은 촉매 조성물에 관한 것이고, 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소유(油)가 이러한 촉매 조성물 존재 하에 수소와 접촉되는 수소화전환 (hydroconversion) 방법에서 그의 용도에 관한 것이다.

수소화처리 촉매는 당해 기술에서 공지되어 있다. 종래 수소화처리 촉매는 내화성 산화물 지지체 상에 지지된 하나 이상의 VIII 족 금속 성분 및/또는 하나 이상의 VIB 족 금속 성분을 포함한다. VIII 족 금속 성분은, 니켈 (Ni) 및/또는 코발트 (Co) 와 같은 비귀금속 기재, 또는 백금 (Pt) 및/또는 팔라듐

(Pd) 과 같은 귀금속 기재일 수 있다. 유용한 VIB 족 금속 성분은 몰리브덴 (Mo) 및 텅스텐 (W) 기재의 것을 포함한다. 가장 일반적으로 적용되는 내화성 산화물 지지체 물질은 실리카, 알루미늄 및 실리카-알루미늄과 같은 무기 산화물 및 개질 제올라이트 Y 와 같은 알루미늄실리케이트이다. 종래의 수소화처리 촉매의 구체에는 NiMo/알루미늄, CoMo/알루미늄, NiW/실리카-알루미늄, Pt/실리카-알루미늄, PtPd/실리카-알루미늄, Pt/개질 제올라이트 Y 및 PtPd/개질 제올라이트 Y 이다.

수소화처리 촉매는, 탄화수소유 공급물이 수소와 접촉하여 그의 방향족 화합물, 황 화합물 및/또는 질소 화합물 함량을 감소시키는 방법에 통상 사용된다. 통상, 방향족 화합물 함량 감소가 주목적인 수소화처리 방법은 수소화(hydrogenation) 방법으로 언급되며, 주로 황 및/또는 질소 함량 감소에 초점을 둔 방법은 각각 수소화탈황 및 수소화탈질소로 언급된다. 현 환경기준은 유류 생성물의 방향족 함량 그리고 황 및 질소 함량 양자(兩者)가 매우 낮아야 함을 요구하고, 방향족 화합물, 황 및 질소에 대한 기준이 장래 더욱 엄격해 질 것이 예상된다. 따라서, 탄화수소유 유분(溜分)의 정제에서, 철저한 수소화, 철저한 수소화탈황 및 철저한 수소화탈질소 능력이 점점 더 중요해 질 것이다.

모노(mono)방향족 화합물의 효과적 수소화는 통상 종래 수소화처리 촉매로는 달성하기 힘들다. 반면, 전용(專用)의 방향족 화합물 수소화 촉매는 통상 상대적으로 낮은 황 및/또는 질소 허용 능력을 가지므로, 상당한 양의 황- 및/또는 질소-함유 화합물 존재 하에 빈약한 수소화 활성을 나타낸다. 이런 이유로, 방향족 화합물 및 황- 및 질소-함유 화합물의 양을 감소시키기 위한 종래 방법은, 수소화탈황 및/또는 수소화탈질소의 제 1 단계 및, 통상 형성된 암모니아 및 황화수소 제거 후, 아직 남아있는 방향족 화합물을 수소화하기 위한 제 2 단계를 갖는 2-단계 방법이다.

본 발명은 우수한 방향족 화합물 수소화 활성을 나타내면서, 동시에 우수한 수소화탈황 및/또는 수소화탈질소 활성을 갖는 수소화처리 촉매를 제공하는 것을 목표로 한다. 따라서 이것은, 촉매 조성물이 상당한 양의 황- 및 질소-함유 화합물 존재 하에 방향족 화합물의 수소화를 효과적으로 촉진할 수 있어야 함을 의미한다. 또한, 본 발명은 모노방향족 화합물에 대해 우수한 수소화 활성을 나타내는 수소화처리 촉매를 제공하는 것을 목표로 한다. 수소화처리 방법에서 이러한 촉매의 사용은 (모노)방향족 화합물, 황 및 질소에 대한 장래 저-함량 기준을 충족시킬 가능성을 증대시켜 줄 것으로 이해된다.

따라서, 본 발명의 제 1 요지는, 산성 담체에 지지되는, 백금, 팔라듐 및 이리듐 중 하나 이상으로부터 선택된 귀금속 0.1 내지 15 중량%, 및 망간 및/또는 레늄 2 내지 40 중량% 를 포함하는 촉매 조성물에 관한 것이다 (상기 중량 백분율은 담체 총 중량 기준의 금속량을 나타낸다).

망간 및 레늄은 모두 원소주기율표 VIIB 족에 속한다. VIIB 족 제 3 금속인 테크네튬은 담업자가 지지하듯 그 불안정성 때문에 유용하지 않다. 한 편, 촉매적 활성 금속, 즉 백금 및/또는 팔라듐 및/또는 이리듐, 및 다른 한 편, 망간 및/또는 레늄은 원소 형태로, 산화물로서, 황화물로서 또는 이들 형태 중 둘 이상의 혼합물로서 존재할 수 있다. 이하 상세히 논의되는 바, 본 촉매 제조에 사용되는 적당한 제조법은 공기 중 소성하는 최종 단계를 포함하며, 이는 촉매적 활성 금속을 적어도 부분적으로 그 산화물로 전환시킨다. 통상 이러한 최종 소성 단계는 실질적으로 모든 촉매적 활성 금속을 그 산화물로 전환시킨다. 이 후 촉매가 황-함유 공급물과 접촉되면, 이들 산화물 일부 또는 전부가 황화되어 상응하는 황화물로 전환된다 ("그 자리" 황화). 이 상황에서 매우 양호한 촉매성능이 관찰되며, 따라서 촉매적 활성 금속 전부 또는 일부를 촉매 내 황화물로서 존재하도록 하는 것이 본 발명이 바람직한 구현으로 간주된다. 따라서, 촉매는 또한 공급물과 접촉되기 전 개별적 예비황화 처리될 수 있다. 금속 산화물의 황화도는 온도 및 수소, 황화수소, 물 및/또는 산소의 분압과 같은 관련 매개변수에 의해 조절 가능하다. 금속 산화물은 상응하는 황화물로 완전히 전환 가능하나, 적당하게는 촉매적 활성 금속의 산화물 및 황화물 사이에 평형 상태가 형성되어, 촉매적 활성 금속이 산화물 및 황화물로 모두 존재한다.

하기 더욱 상세히 상술되는 바, 본 발명에 따른 촉매는 적당하게는 각종 수소화전환 방법에서 사용될 수 있다. 경유(gas oil), 열적 및/또는 촉매적으로 분해된 증류물 (예컨대 경순환유(light cycle oil) 및 분해순환유(cracked cycle oil)) 및 이들 중 둘 이상의 혼합물의 수소화처리에 특히 본 촉매가 유용함이 밝혀졌다. 이들 유류는 통상 상대적으로 많은 양의 방향족 화합물, 황-함유 화합물 및 질소-함유 화합물을 함유한다. 이러한 화합물의 양은 통상 환경 규제 측면에서 감소되어야 한다. 방향족 화합물 감소는 또한, 자동차 경유의 경우 세탄가, 제트 연료의 경우 발연점 그리고 윤활유 유분의 경우 색상 및 안정성과 같은 특정 기술적 품질 조건에 도달하는 데 바람직할 수 있다. 본 발명에 따른 촉매를 경유, 열적 및/또는 촉매적으로 분해된 증류물 및 이들 중 둘 이상의 혼합물의 수소화처리에 사용할 때, 예컨대 자동차 경유 조건을 충족하기 위해 요구되는 감소는 단일 단계로 달성될 수 있다. 본 발명의 촉매가, 심지어 상당한 양의 황- 및 질소-함유 화합물 존재 하에도, 최종 생성물 내 모노-방향족 화합물량 감소에 특히 유효하다.

본 발명에 따른 촉매는 촉매적 활성 물질로서 백금 및/또는 팔라듐 및/또는 이리듐 0.1 내지 15 중량% 및 망간 및/또는 레늄 2 내지 40 중량% 를 포함한다. 더 적은 양의 촉매적 활성 물질이 적용되면, 촉매 활성이 너무 낮아져서 상업적으로 가치가 없다. 반면, 촉매적 활성 물질의 양이 지시된 상한 보다 크면, 촉매적 활성의 추가적 증가가 가외(加外) 금속량 비용을 보장하지 않는다. 이것은 특히 백금 및 팔라듐에 적용된다. 귀금속, 즉 백금 및/또는 팔라듐 및/또는 이리듐 3 내지 10 중량% 및 망간 및/또는 레늄 2 내지, 바람직하게는 5 내지 30 중량% 를 포함하는 촉매로 양호한 결과를 수득할 수 있다.

귀금속 성분에 있어, 오직 팔라듐만 사용하는 것이 바람직하며, 망간 및 레늄 중에서는, 레늄이 바람직한 금속이다. 따라서, 매우 바람직한 촉매는 촉매적 활성 금속으로서 팔라듐 및 레늄을 포함하는 촉매이다.

촉매적 활성 물질을 지지하기 위해 사용되는 담체는 산성 담체이다. 산성 담체는 당업에 공지되어 있다. 본 발명을 위한 적당한 담체의 예로는, 알루미늄실리케이트 또는 실리코알루미늄포스페이트 제올라이트, 비정질(非晶質) 실리카-알루미늄, 알루미늄, 플루오르화 알루미늄, 필로실리케이트(phyllsilicate) 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함하는 산성 담체를 들 수 있다. 사용되는 산성 담체의 유형은 대부분 촉매의 적용 용도에 달려있다. 그러나 대부분의 용도에 있어서, 담체가 제

올라이트를 포함하는 것이 바람직하다. 적당한 제올라이트의 예는 실리코알루미노포스페이트, 예컨대 SAPO-11, SAPO-31 및 SAPO-41, 및 페리에라이트, ZSM-5, ZSM-23, SSZ-32, 모르데나이트, 베타 제올라이트 및 파우자사이트(faujasite)형 제올라이트 같은 알루미늄실리케이트 제올라이트, 예컨대 파우자사이트 및 합성 제올라이트 Y 이다. 실리코알루미노포스페이트의 사용은, 예를 들면, 수소화전환 단계를 포함하는 윤활 기유(基油) 제조 방법에 본 촉매를 사용할 때 고려할 수 있다. 그러나, 통상은 알루미늄실리케이트 제올라이트의 사용이 바람직하다. 특히 바람직한 알루미늄실리케이트 제올라이트는 제올라이트 Y 이며, 이는 통상 개질 형태, 즉 탈알루미늄화 형태로 사용된다. 특히 본 발명에 따른 촉매를 방향족 화합물 및 황- 및 질소-함유 화합물 함량 감소용 수소화처리 촉매로서 사용할 때, 개질 제올라이트 Y 를 포함하는 산성 담체의 사용이 매우 바람직하다. 특히 유용한 개질 제올라이트 Y 는 단위 셀 크기 24.60 Å 미만, 바람직하게는 24.20 내지 24.45 Å, 더욱 바람직하게는 24.20 내지 24.35 Å 이고, SiO₂/Al₂O₃ 몰비가 5 또는 10 내지 150, 예컨대 5, 10 또는 15 내지 110, 또는 5, 10, 15 또는 30 내지 90 인 것이다. 이러한 담체는 당업에 공지되어 있으며, 예컨대 EP-A-0,247,678; EP-A-0,303,332 및 EP-A-0,512,652 에 기재된 것이다. 알칼리금속 - 통상 나트륨 - 함량이 증가된 개질 제올라이트 Y, 예컨대 EP-A-0,519,573 기재의 것이 또한 적당하게 적용될 수 있다.

상기 기술한 임의의 담체 물질 외에, 담체는 또한 결합제 물질을 포함할 수 있다. 촉매 담체에 결합제를 사용하는 것은 당업에 공지되어 있으며, 적당한 결합제는 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 보리아, 지르코니아 및 티타니아와 같은 무기산화물 및 점토를 포함한다. 이들 중, 실리카 및/또는 알루미나를 사용하는 것이 본 발명의 목적에 바람직하다. 존재한다면, 담체의 결합제 함량은 담체 총 중량 기준으로 5 내지 95 중량% 로 변할 수 있다. 바람직한 구현에서는, 담체가 결합제 10 내지 60 중량% 를 포함한다. 10 내지 40 중량% 의 결합제 함량이 특히 유리한 것으로 나타난다.

본 발명에 따른 촉매는, 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물이 수소 존재 하에 고온 및 고압에서 촉매와 접촉되는 각종 수소화전환 방법에 사용 가능하다. 이러한 방법의 구체에는 수소화분해(hydrocracking), 윤활유 제조(수소화분해/수소화이성체화(hydroisomerization)) 및 수소화처리이다.

따라서, 본 발명은 또한 방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물이 수소 존재 하에 고온 및 고압에서 촉매와 접촉되는 방법에서 상기 기재한 촉매의 용도에 관한 것이다. 본 촉매는 방향족 화합물 수소화에서 뿐만 아니라, 황 및/또는 질소 화합물 제거에서도 활성이므로, 방향족 화합물 외 황 및/또는 질소 함유 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물이 특히 적당하다.

본 발명에 따른 촉매는, 그 우수한 수소화처리 성능으로 인해, 2 단계 수소화분해 방법에서 제 1 단계 촉매로서 특히 유용하다. 이 후, 제 2 단계 촉매는 전용 수소화분해 촉매이다.

공급물로부터 황 및/또는 질소 함유 오염물 제거; 및/또는 방향족 화합물의 수소화; 및/또는 선형 및 근소한 분지형 탄화수소를 한층 더 분지형의 탄화수소로 수소화이성체화; 및/또는 왁스질 분자(통상 긴 사슬 파라핀계 분자 또는 이런 유형의 말단을 함유하는 분자)를 더 작은 분자로 수소화분해하기 위해 하나 이상의 수소화전환 단계가 윤활 기유 제조 방법에 포함될 수 있다. 이러한 윤활 기유 제조 방법의 적용에서, 본 발명에 따른 촉매는 바람직하게는 결합제로서 비정질 실리카-알루미나, 플루오르화 알루미나 또는 실리카 및/또는 알루미나를 갖는 제올라이트를 포함하는 담체를 포함한다. 수소화처리 반응이 주로 일어나는 것을 목적으로 한다면, 개질 제올라이트 Y 를 포함하는 담체를 사용하는 것이 바람직하다. 왁스질 분자의 분해 및/또는 수소화이성체화가 주 목적이려면, 플루오르화 알루미나, 비정질 실리카-알루미나 또는, 페리에라이트, ZSM-5, ZSM-23, SSZ-32 및 SAPO-11 과 같은 제올라이트를 포함하는 담체가 바람직하다. 윤활 기유 제조 방법에서 수소화전환 단계는 통상, 온도 200 내지 450°C 및 압력 200 bar 이하에서 수소 존재 하에 윤활유 공급물을 적당한 촉매와 접촉시키는 것을 포함한다. 본 발명에 따른 촉매가 사용될 수 있는 윤활 기유 제조 방법의 예는 GB-A-1,546,504 및 EP-A-0,178,710 에 개시되어 있다.

본 발명에 따른 촉매는 수소화처리 방법에서의 용도에 특히 적당한 것으로 나타난다. 적당한 수소화처리 조작 조건은 온도 200 내지 450°C, 바람직하게는 210 내지 350 또는 400°C, 그리고 총압(總壓) 10 내지 200 bar, 바람직하게는 25 내지 100 bar 이다. 적당한 수소화처리 방법의 예가 유럽특허출원공보 제 0,553,920 호 및 제 0,611,816 호에 기재되어 있다. 이러한 수소화처리 방법에 적당한 공급물은 촉매적으로 분해된 가솔린, 경유, 경질(輕質) 경유, 열적 및/또는 촉매적으로 분해된 증류물(예컨대 경순환유 및 분해순환유) 및 이들 중 둘 이상의 혼합물이다. 이들 공급물 중 다수는 통상 비점 150 내지 450°C 의 탄화수소 70 중량% 이상을 포함한다. 이러한 수소화처리 촉매에 사용될 때, 담체가 상기 지시량 결합제를 포함하는 것이 바람직하다. 수소화처리의 경우 담체 내 바람직한 산성 물질은 알루미늄실리케이트 제올라이트, 가장 바람직하게는 개질 제올라이트 Y 이다. 본 촉매는 우수한 수소화처리 활성을 나타내며, 심지어 상당한 양의 황- 및 질소-함유 화합물 존재 하에서도, 모노-방향족 화합물 수소화에 있어 특히 효과적인 것으로 나타난다. 또한, 본 촉매는 디(di)-방향족 및 고급 방향족(트리(tri)+ 방향족) 화합물의 수소화에도 매우 효과적이다.

본 발명은 또한, 촉매적 활성 금속을, 적당하게는 합금 또는 이온교환 기술을 사용하여 내화성 산화물 담체 내로 혼입한 후, 건조 및 소성 그리고 임의로 예비황화시키는 것을 포함하는, 상기 기재된 촉매 제조 방법에 관한 것이다. 특히 양호한 촉매 활성을 갖는 촉매를 수득하기 위해서, 이 방법은 하기의 단계에 의해 수행될 수 있다:

(a) 백금, 팔라듐 및 이리듐의 화합물로부터 선택된 귀금속 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액, 및 망간 및/또는 레늄 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액으로 담체를 함침시키며, 이 때 임의로 중간 건조 및/또는 소성시키고;

(b) 이렇게 함침된 담체를 온도 250 내지 650°C 에서 건조 및 소성시키는 것.

담체의 바람직한 함침법은, 특정 용적의 함침액으로 담체를 처리하는 것을 포함하는 소위 기공 용적 함침(pore volume impregnation)이며, 이 때 상기 함침액 용적은 실질적으로 담체의 기공 용적과 같다. 이런 방법으로, 함침액을 전부 사용하게 된다. 생성된 촉매가 특히 양호한 성능을 보이므로, 본 발명

을 위해 이 함침법이 특히 적당한 것으로 나타난다. 함침 단계 (a) 는 모든 금속 성분을 함유하는 하나의 함침액을 사용하여 수행하거나, 또는 2 개의 개별 함침 단계 (백금 및/또는 팔라듐 및/또는 이리듐으로 함침하는 한 단계 및 망간 및/또는 레늄으로 함침하는 한 단계)로, 가능하게는 중간 건조 및/또는 소성 단계와 함께 수행할 수 있다.

본 발명에 따른 촉매 제조용 함침액에 사용 가능한 금속 성분은 당업에 공지되어 있다. 통상의 망간 화합물은, 황산망간, 질산망간 및 아세트산망간과 같은, 그의 수용성 염이다. 통상의 레늄 화합물은 과레늄산 (perrhenic acid), 과레늄산암모늄 및 과레늄산칼륨이다. 함침액에 사용하기 위한 통상의 팔라듐 화합물은 테트라클로로팔라듐산 (H_2PdCl_4), 질산팔라듐, 염화팔라듐(II) 및 그 아민 착체이다.

H_2PdCl_4 의 사용이 바람직하다. 함침액에 사용하기 위한 통상의 백금 화합물은 헥사클로로백금산 (H_2PtCl_6), 임의로는 염산 존재 하의 것, 백금 아민 수산화물 및 적당한 백금 아민 착체이다.

최종 단계에서 촉매를 공기 중 소성시켜, 금속을 그 산화물 형태로 만드는 것은 촉매 제조에서 통상적이다. 금속을 적어도 일부 그 황화물로 전환시키기 위해, 촉매는 최종 소성 단계 후 그리고 공급물과 접촉 전 예비황화될 수 있다. 적당한 예비황화법이 당업에 있어서, 예컨대 유럽특허출원공보 제 0,181,254; 0,329,499; 0,448,435 및 0,564,317 호 및 국제특허출원공보 제 WO 93/02793 및 WO 94/25157 호에 공지되어 있다. 따라서, 본 발명의 다른 구현에서, 촉매 제조 방법은 하기 단계를 더 포함한다:

(c) 건조 및 소성된 촉매를 예비황화 처리시키는 것.

상기 예비황화법 대신, 예비황화는 또한 그 자리 (in situ) 예비황화를 통해 일어날 수 있다. 이것은 적당한 조건 (고려하는 조작 중 적용된 조건보다 통상 덜 가혹한 조건) 하에 소성 촉매를 황-함유 탄화수소 공급물과 접촉시키는 것을 포함한다.

본 발명에 따른 촉매는 당업의 공지된 방법으로 재생될 수 있다. 사용된 촉매로부터 촉매적 활성 금속을 재생하는 통상적 방법은 반응기로부터 비활성화된 촉매를 제거하고, 촉매를 세척하여 탄화수소를 제거하고, 코크스를 연소시킨 후 귀금속(류) 및 망간 및/또는 레늄을 회수하는 것을 포함한다.

실시예 1

탈알루미늄화 제올라이트 Y (단위 셀 크기 24.25 Å 및 실리카/알루미나 몰비 80) 80 중량% 및 알루미나 결합제 20 중량% 를 함유하는 산성 담체를 사용한다. 이 담체 시료를 과레늄산 (HReO_4) 수용액으로 함침시켜 ReO_2 20 중량% (Re 17.1 중량% 에 해당; 상기 중량 백분율은 담체 총 중량 기준) 가 되게 한다. 이어 부분적으로 제조된 촉매를 400°C 에서 2 시간 건조 및 소성시킨 후, H_2PdCl_4 수용액으로 함침하여 PdO 함량 5 중량% (Pd 4.3 중량% 에 해당) 가 되게 한다. 마지막으로, 완성된 촉매를 공기 중 350°C 에서 2 시간 건조 및 소성시킨다. 본 촉매는 또한 PdRe/Y 로 기술된다.

실시예 2

탄화규소 입자 (SiC; 직경 0.21 mm) 80 cm³ 와 혼합된 상기 PdRe/Y 20 cm³ 로 이루어진 층을 반응기에 설치한다. 이렇게 수득된 PdRe/Y 층을 EP-A-0,181,254 기재의 방법에 따라 예비황화시킨다. 이 방법은 n-헵탄에 희석된 디-t-노닐 폴리설파이드로 함침 후, 대기압에서 질소 하에 150°C 에서 2 시간 건조하는 것을 포함한다. 이후 가스량 500 NI/kg 의 수소를 이용하여 반응기 총압을 50 bar 로 만듦으로써 촉매를 활성화한다. 주위 온도로부터 250°C 로 2 시간에 승온 후, 공급물을 도입하고 10°C/hr 의 속도로 250°C에서 310°C로 승온한다. 온도 310°C 를 100 시간 유지한다.

활성화 절차가 완료된 후, 표 1 (BP 는 비점, IBP 및 FBP 는 각각 최초 및 최종 비점을 나타낸다)에 나타난 특성을 갖는 공급물을 PdRe/Y 층 상으로 통과시킨다. 공급물은 직류(straight run) 경유 75 중량% 및 경순환유 25 중량% 의 혼합물이다. 공정 조건은 PdRe/Y 층의 중량평균중온도 (WABT) 350°C, 총압 50 bar, 가스량 500 NI/kg 및 시간 당 중량 공간속도 (WHSV) 1.0 kg/l · h 를 포함한다.

[표 1]

공급물 특성

S (%wt)	1.37	BP 분포 (°C)	
N (ppmw)	228	IBP	150
방향족화합물 (mmol/100 g)		10 %wt	229
모노	77.3	50 %wt	287
디	55.3	90 %wt	357
폴리(poly)	20.4	FBP	424

황함량 및 질소함량 (모두 ppmw 단위), 공급물의 IBP (즉 150°C) 미만의 비점을 갖는 형성된 물질의 중량 % 로 표현되는 분해 수준 및 모노-, 디-, 및 폴리-방향족 화합물 함량 (mmol/생성물 100그램 단위) 을 측

정한다.

결과가 하기 표 II 에 나타난다.

[표 II]

생성물 특성

	생성물
S (ppmw)	519
N (ppmw)	7.2
분해 (%wt 150℃)	2
방향족화합물 (mmol/100 g)	
모노	66.0
디	6.3
폴리	3.0

표 II 로부터 공급물 성분의 저비점 물질로의 분해가 최소로 감소되며, PdRe/Y 촉매의 수소화탈황 활성 및 수소화탈질소 활성이 우수하고; 황- 및 질소-함량이 각각 96.2% 및 96.8% 감소했음을 볼 수 있다.

표 II 는 또한 방향족화합물 전환률이 매우 양호함을 나타낸다. 이에 대해, 폴리(트리+)방향족 화합물 및 디방향족 화합물의 전환률이 초기 모노방향족 화합물 함량을 증가시킨다는 것을 염두에 두어야 한다. 전환률 (%wt 단위)은 방향족 화합물이 연속적 반응 경로를 통해 수소화되는 것으로 가정하여 계산할 수 있으며, 즉 폴리방향족 화합물이 디방향족 화합물로, 디방향족 화합물이 모노방향족 화합물로 그리고 모노방향족 화합물이 나프텐계 화합물로 전환되는 것으로 가정한다. 다핵 구조 내 함유된 방향족 고리의 수소화는 일반적으로 다핵 구조 내 방향족 화합물 고리 수가 감소함에 따라 역학적으로 덜 유리해지므로 이것은 유효한 가정이다. 따라서 생성물에서 발견되는 모노방향족 화합물은 이하의 세 원천으로부터 나온다: (i) 공급물이 이미 존재하는 미전환 모노방향족 화합물, (ii) 공급물에 원래 존재하던 전환된 디방향족 화합물 및 (iii) 그 대신, 공급물에 존재하는 전환된 폴리방향족 화합물로부터 유래한 전환된 디방향족 화합물. 연속적 경로 메커니즘에 근거하여, 폴리방향족 화합물, 디방향족 화합물 및 모노방향족 화합물의 전환률 수준은 각각 85.3%, 91.3% 및 54.1% 이다.

실시예 3

개질 제올라이트 Y (단위 셀 크기 24.32 Å 및 실리카/알루미나 몰비 9.2) 65 중량% 및 실리카 35 중량%로 이루어진 산성 담체 상에, PdO 5 중량% (Pd 4.3 중량% 에 해당) 및 ReO₂ 5 중량% (Re 4.3 중량% 에 해당) 를 포함하는 PdRe/Y 촉매를 사용하는 것 외에는 실시예 2 의 절차를 반복한다.

공급물은 하기 표 III 에 나타난 특성을 갖는 경순환유 및 직류 경유의 혼합물이며, 사용되는 공정 조건은 공급물이 온도 360℃ 에서 촉매와 접촉하는 것 외에는 전과 완전히 동일하다.

[표 III]

공급물 특성

S (ppmw)	3900	BP 분포 (℃)	
N (ppmw)	320	IBP	196
방향족화합물 (mmol/100 g)		10 %wt	287
모노	54.4	50 %wt	358
디	24.8	90 %wt	403
트리	9.8		
폴리 (트리 +)	14.8	FBP	435

황함량 및 질소함량 (모두 ppmw 단위), 비점 150℃ 미만의 형성된 물질의 중량% 로 표현된 분해 수준 및 모노-, 디- 및 트리방향족 화합물의 백분전환률을 모두 측정한다.

결과가 표 IV 에 나타난다.

[표 IV]

생성물 특성

	생성물
S (ppmw)	380
N (ppmw)	39.0
분해도 (%wt 150℃ ⁻)	0.9
방향족화합물 전환률 (%)	
모노	50.2
디	81.3
트리	73.1

실시에 4

공정 온도를 380℃ 로 증가시켜 온화한 수소화분해 방식 (실시에 3 의 수소화처리 방식과 대조적) 으로 방법을 수행하는 것 외에는, 실시에 3 의 절차를 반복한다. 기타 모든 공정 조건은 동일하다.

황함량 및 질소함량 (모두 ppmw 단위), 비점 150℃ 미만의 형성된 물질의 중량% 로 표현되는 분해 수준, 모노-, 디- 및 트리방향족 화합물의 백분전환률 및 유동점을 모두 측정한다.

결과가 표 V 에 나타난다.

[표 V]

생성물 특성

	생성물
S (ppmw)	24
N (ppmw)	< 1
분해도 (%wt 150℃ ⁻)	18.9
방향족화합물 전환률 (%)	
모노	44.0
디	85.1
트리	85.1
* 유동점 (℃)	-3
* 공급물의 유동점은 15℃.	

(57) 청구의 범위

청구항 1

산성 담체 상에 지지되는, 백금, 팔라듐 및 이리듐 중 하나 이상으로부터 선택된 귀금속 0.1 내지 15 중량%, 및 망간 및/또는 레늄 2 내지 40 중량% 를 포함하는 촉매 (상기 중량 백분율은 담체의 총 중량 기준의 금속량을 나타낸다).

청구항 2

제 1 항에 있어서, 귀금속 3 내지 10 중량% 및 망간 및/또는 레늄 2 내지 30 중량% 를 포함하는 촉매.

청구항 3

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서, 팔라듐 및 레늄을 포함하는 촉매.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항에 있어서, 산성 담체가 알루미늄실리케이트 제올라이트, 실리코알루미노포스페이트, 비정질 실리카-알루미나, 알루미나, 플루오르화 알루미나, 필로실리케이트 또는 이들 중 둘 이상의 혼합물을 포함하는 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서, 산성 담체가 알루미늄실리케이트 제올라이트를 포함하는 촉매.

청구항 6

제 5 항에 있어서, 알루미늄실리케이트 제올라이트가, 크기 24.60 Å 미만, 바람직하게는 24.20 내지 24.45 Å 의 단위 셀, 및 5 내지 150, 바람직하게는 5 내지 110 범위의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비를 갖는 것을 개질 제올라이트 Y 인 촉매.

청구항 7

제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 있어서, 산성 담체가 또한 결합제, 바람직하게는 실리카 및/또는 알루미늄을 5 내지 95 중량% 포함하는 촉매.

청구항 8

방향족 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물이 수소 존재 하에 고온 및 고압에서 촉매와 접촉되는 방법에서, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 용도.

청구항 9

제 8 항에 있어서, 탄화수소 공급물이 또한 황 및/또는 질소 함유 화합물을 포함하는 용도.

청구항 10

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 방법이 수소화처리 방법인 용도.

청구항 11

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 방법이 윤활 기유 제조 방법인 용도.

청구항 12

제 8 항 또는 제 9 항에 있어서, 상기 방법이 수소화분해 방법인 용도.

청구항 13

촉매적 활성 금속을 담체 내에 혼입 후 건조 및 소성시키는 것을 포함하는, 제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 따른 촉매의 제조 방법.

청구항 14

제 13 항에 있어서, 하기 단계를 포함하는 방법:

(a) 백금, 팔라듐 및 이리듐의 화합물로부터 선택된 귀금속 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액, 및 망간 및/또는 레늄 화합물을 함유하는 하나 이상의 용액으로 담체를 함침시키고, 임의로 중간에 건조 및/또는 소성시키며;

(b) 이렇게 함침된 담체를 온도 250 내지 650°C 에서 건조 및 소성시킨 후, 임의로

(c) 단계 (b) 에서 수득된 소성 촉매를 예비황화시킨다.