



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년10월16일

(11) 등록번호 10-1908733

(24) 등록일자 2018년10월10일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
B01J 29/064 (2006.01) B01J 6/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2012-0002169

(22) 출원일자 2012년01월06일

심사청구일자 2016년12월28일

(65) 공개번호 10-2012-0080550

(43) 공개일자 2012년07월17일

(30) 우선권주장

11/00043 2011년01월07일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2000265176 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

아이에프피 에너지스 누벨

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

(72) 발명자

프랑시스 제레미

프랑스 69008 리옹 튀 생 로맹 0045

시몽 로랑

프랑스 69100 빌뢰르반 레 자르댕 미라보 튀 루이  
구 0034

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 13 항

심사관 : 강태현

(54) 발명의 명칭 2 개의 별도 수소화 관능기를 함유하는 제올라이트 촉매를 이용한 수소화분해 방법

### (57) 요약

본 발명은, 단독 또는 혼합 사용되는 주기율표의 VIB 족 및 비희귀 VIII 족의 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수소화-탈수소화 원소, 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스 및 하나 이상의 탈알루미늄화된 USY 제올라이트 (전체적인 규소-대-알루미늄 원자비가 2.5 내지 10 이고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 10% 초과이고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가 0.07 ml.g<sup>-1</sup> 초과이고, 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  이 24.28 Å 초과임) 를 포함하는 촉매를 이용하는 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법에 관한 것이며, 이때 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 인 양의 니켈 원소가 상기 USY 제올라이트 상에 침착되고 이때 상기 촉매는 숄파이드 형태이다.

(72) 발명자

**길롱 엠마뉴엘**

프랑스 69390 부레 뤼 샤를 드 골 0048

**바뜨 니콜라**

프랑스 69360 생 생포리앵 도중 드 라 풀롱비에르  
아브뉴 씨 0059

**코르마 아베리노**

스페인 46022 발렌시아 다니엘 발라시아르트 6 피  
티에이 46

**피송 크리스토프**

프랑스 69008 리옹 아브뉴 데 프레레 뤼미에르  
0148 비

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

하기 단계를 포함하는, 단독 또는 혼합 사용되는 주기율표의 VIB 족 및 비희귀 VIII 족의 원소를 포함하는 균으로부터 선택되는 하나 이상의 수소화-탈수소화 원소, 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스 및 하나 이상의 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 포함하는 지지체를 포함하는 촉매의 제조 방법으로서,

a) 전체적인 규소-대-알루미늄 원자비가 2.5 내지 10 이고 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 20% 초과이고 탈알루미늄화된 제올라이트의 중량 분획은 4-mm 탐침을 사용하는 Bruker Avance 400 MHz 분광계 상에서 고체-상태  $^{27}\text{Al}$  의 NMR-MAS 의 분석으로부터 결정되고 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가  $0.07 \text{ ml.g}^{-1}$  초과이고 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피가  $0.20 \text{ ml.g}^{-1}$  초과이고 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  가  $24.28 \text{ \AA}$  초과인 탈알루미늄화된 제올라이트의 제조 단계;

b) 제올라이트의 총 질량에 대해 0.8 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소를 상기 탈알루미늄화된 제올라이트 상에 침착시키는 단계;

(단, 단계 b) 동안 얻어진 촉매는 니켈로만 구성된 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트 상에 침착된 수소화 활성 상을 가진다)

c) 다공성 무기 매트릭스와 혼합하고 형상화하여 지지체를 수득하는 단계;

d) 하기 방법 중 하나 이상에 의해 매트릭스 상에 하나 이상의 수소화-탈수소화 원소를 도입하는 단계:

- 형상화 동안 상기 원소의 하나 이상의 화합물을 부가하여 상기 원소의 일부 이상을 도입하는 것,
- 상기 원소의 하나 이상의 화합물로 지지체를 함침시키는 것;

e) 수득되는 최종 생성물을 건조시키고 하소시키는 단계를 포함하고,

여기서, 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 염기성 수용액과 혼합하는 것으로 이루어지는 염기성 처리 단계 a) 를 포함한 탈규산작용 단계로 처리되고, 상기 염기성 수용액은 알칼리 염기 및 강한 비-알칼리 염기로부터 선택되는 염기성 화합물의 용액이고, 상기 단계 a) 는 5 분 내지 5 시간의 기간 동안 40 내지  $100^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되고, 하나 이상의 열 처리 단계 c) 는 200 내지  $700^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행되는, 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서, 니켈 원소가 건조 함침 기술, 또는 양이온 교환 기술에 의해 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트 상에 침착되거나, 또는 상기 니켈 원소가 제올라이트의 합성 동안 도입되는 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서, 단계 b) 이후 건조 및/또는 하소, 또는 사전에 건조 없이 하소를 수행하는 제조 방법.

#### 청구항 4

제 3 항에 있어서, 건조를 60 내지  $250^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행하고 하소를 250 내지  $800^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행하는 (30 분 내지 6 시간 동안) 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서, 제올라이트의 총 질량에 대해 1.2 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소를 상기 탈알루미늄화된 제올라이트 상에 침착시키는 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서, VIB 족 금속 함량이 원소의 옥시드 백분율로 상기 촉매의 총 질량에 대해 5 내지 40 중량% 이고, VIII 족 비희귀 금속의 함량이 원소의 옥시드 백분율로 상기 촉매의 총 질량에 대해 0.5 내지 10 중량% (탈알루미늄화된 USY 제올라이트 상에 침착된 니켈 원소의 함량은 VIII 족 비희귀 금속의 상기 함량에 포함되지 않음) 인 제조 방법.

#### 청구항 7

슬파이드 형태인 제 1 항 내지 제 6 항 중 어느 한 항에 따른 제조 방법에 따라 제조된 촉매를 이용하는 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서, 상기 공정이 200℃ 초과인 온도에서, 1 MPa 초과인 압력 하에서, 0.1 내지 20 h<sup>-1</sup> 의 공간 속도에서 발생하고, 도입되는 수소의 양이 수소 ℓ/탄화수소 ℓ 부피 비가 80 내지 5000 ℓ/ℓ 이 되게 하는 양인 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서, 탄화수소 공급물이 비등점이 340℃ 초과인 화합물을 20 부피% 이상 함유하는 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 10

제 7 항에 있어서, 단일 수소화분해 단계로 구성되는 1 단계 공정으로 시행되는 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 수소화분해 단계는 그 상류에 수소화정제 단계를 포함하고, 촉매는 상기 수소화분해 단계에서 이용되며, 2 개의 단계 사이에 중간 분리가 시행되지 않는 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 12

제 7 항에 있어서, 제 1 및 제 2 의 수소화분해 단계로 구성된 2 단계 공정으로 시행되는 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 13

제 12 항에 있어서, 촉매가 제 2 수소화분해 단계에서 이용되고, 전환되지 않은 분획의 전환 생성물을 분리하는 중간 분리가 2 개의 단계 사이에서 시행되는 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법.

#### 청구항 14

삭제

### 발명의 설명

### 기술 분야

[0001]

본 발명 특정 조직 특성을 갖는 하나 이상의 탈알루미늄화된 Y 제올라이트 (USY) 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스를 포함하는 제올라이트 촉매를 이용하는, 수소화전환 공정, 특히 수소화분해 및/또는 수소화처리 공정에 관한 것이며, 상기 촉매는 2 개의 별도 수소화 활성 상을 포함한다. 특정 조직 특성을 갖는 상기 탈알루미늄화된 Y 제올라이트 (USY) 는 이의 다공성 네트워크에서, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈에 의해 구성되는 제 1 수소화 활성 상을 포함한다. 게다가, 상기 촉매는 또한 지지체를 구성하는 다공성 무기 매트릭스 내에 함유되거나 지지체 상에 침착되는 제 2 수소화 활성 상을 갖는다. 제 2 수소화 활성 상은, 단독 또는 혼합되어 사용되는 주기율표의 VIB 족 및 비희귀 VIII 족의 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소를 하나 이상 포함한다.

[0002]

특히, 본 발명은 단독으로 또는 혼합되어 사용되는, 주기율표의 VIB 족 및 비희귀 VIII 족의 원소를 포함하는

군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소를 하나 이상, 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스 및 하나 이상의 탈알루미늄화된 Y 제올라이트 (USY) 를 포함하는 지지체 (전체적인 규소-대-알루미늄 원자비를 2.5 내지 10 로 포함하고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 10% 초과이고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가  $0.07 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$  초과이고, 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  가  $24.28 \text{ \AA}$  초과임) 를 포함하는 촉매를 이용한, 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법에 관한 것이며, 이때 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소는 상기 USY 제올라이트 상에 침착되고 이때 상기 촉매는 슬파이드 형태로 존재한다.

[0003] 본 발명은 피셔 트롭스크 (Fischer-Tropsch) 공정으로부터 생성되는 공급물을 배제하고 예를 들어 방향족, 및/또는 올레핀족, 및/또는 나프텐족, 및/또는 파라핀족 화합물 및 임의로는 금속, 및/또는 질소, 및/또는 산소 및/또는 황을 함유하는 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리에 관한 것이다.

[0004] 따라서, 본 발명은 특정 조직 특성을 갖는 하나 이상의 탈알루미늄화된 Y 제올라이트 (USY) 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스를 포함하는 제올라이트 촉매를 이용하는 수소화전환 공정, 특히 수소화분해 및/또는 수소화처리 공정에 관한 것이며, 상기 촉매는 2 개의 별도의 수소화 활성 상을 포함한다.

[0005] 본 발명에 따른 수소화분해 공정의 목적은 본질적으로, 중간 증류물, 즉 150 내지  $250^{\circ}\text{C}$ 의 비등점을 갖는 케로센 컷, 및 250 내지  $380^{\circ}\text{C}$ 의 비등점을 갖는 경유 컷의 제조이다.

## 배경 기술

[0006] 중질유 컷의 수소화분해는, 과도한 저가 공급물로부터, 가솔린, 제트 연료 및 경유와 같은 경질 분획의 생산 (요구되는 구조로의 제조를 위해서 처리기가 요구됨) 을 가능케 하는 매우 중요한 정제 공정이다. 또한, 소정의 수소화분해 공정은 또한 오일을 위한 우수한 베이스를 제공할 수 있는 고순도의 잔류물을 제공한다. 촉매 분해화 비교시, 접촉 수소화분해의 이점은 매우 양호한 품질의 중간 증류물을 제공한다는 것이다. 이에 반해, 제조된 가솔린은 촉매 분해로부터 얻어진 것보다 훨씬 낮은 옥탄가를 갖는다.

[0007] 수소화분해는 3 개의 주요 요소, 즉 사용된 작업 조건, 사용된 촉매 유형 및 1 또는 2 단계로 탄화수소 공급물이 수소화분해될 수 있다는 사실로부터 이들의 융통성이 유도되는 공정이다.

[0008] 수소화분해 공정에 사용된 수소화분해 촉매는 모두, 수소화 관능기 및 산성 관능기를 조합한 2 관능기 형식이다. 산성 관능기는, 그의 표면적이 일반적으로  $150 \sim 800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  에서 변하며, 예컨대, 할로젠화 (특히, 염소를 포함하거나 불소를 포함하는) 알루미늄, 붕소 및 알루미늄 산화물의 조합, 보다 자주, 결합제, 일반적으로 알루미늄과 조합으로 무정형 실리카-알루미나 및 제올라이트와 같은 산 지지체에 의해 제공된다. 수소화 관능기는 원소의 주기율표의 VIB 족으로부터 하나 이상의 금속, 또는 지지체 상에 침착되는 VIII 족 금속 하나 이상 및 주기율표의 VIB 족으로부터 하나 이상의 금속의 조합 중 하나에 의해 제공된다.

[0009] 촉매의 이관능성, 즉 산 및 수소화 관능기 사이의 관계, 힘 및 거리는 촉매의 활성 및 선택성에 영향 미치는 당업자에게 공지된 핵심 파라미터다. 약산 관능기 및 강수소화기는, 상승된 온도 ( $390 \sim 400^{\circ}\text{C}$ ) 와 낮은 공급 공간 속도 (촉매의 단위 체적 당 및 시간당 처리되는 공급물의 체적으로 표현되는 HSV 는 일반적으로 2 이하임) 로 작용하지만 매우 양호한 중간 증류물 선택성을 갖는 저활성 촉매를 제공한다 (케로센 및 경유). 이에 반해, 강산 관능기 및 약수소화 관능기는 덜 양호한 중간-증류물 선택성을 나타내는 활성 촉매를 제공한다.

[0010] 종래의 수소화분해 촉매의 하나의 유형은 예컨대, 실리카-알루미나와 같은 약산성 (moderately acidic) 무정형 지지체에 기초한다. 이들 시스템은 양호한 품질의 중간 증류물과 선택적으로 기유를 제조하는데 사용된다. 이들 촉매는 예컨대, 1 단 공정에서 사용된다. 이들 무정형 지지체 기재 촉매의 단점은 이들의 활성이 낮다는 것이다.

[0011] 예컨대, FAU 구조 유형의 Y 제올라이트를 포함하는 촉매는 그들의 일부에 실리카 알루미나의 촉매 활성보다 우수한 촉매 활성을 나타내지만, 보다 약한 중간-증류물 선택성 (케로센 및 경유) 을 나타낸다. 이러한 차이점은, 2 가지 재료 상의 산 자리의 힘에서의 차이로 인한 것이다.

[0012] 종래 기술에는, 제올라이트 촉매의 중간-증류물 선택성을 개선시키는 것을 목적으로 하는 수많은 문헌이 보고되어 있다. 후자는 매우 다양할 수 있는 조성의 수소화 상을 갖는 화합물이며, 즉 이는 상이한 금속을 함유할 수 있고, 상기 수소화 상은 일반적으로 Y 제올라이트 및 결합제에 의해 구성되는 제올라이트 지지체 상에 침착된다. 이후, 그러한 촉매는 수소화분해 반응에서 활성이 되기 위해 침유된다.

[0013] 예를 들어, Y 제올라이트가 처리될 수 있는 상이한 처리에 관련된 문헌, 예컨대 US 특허 7 192 900 의 교시에 따른 Y 제올라이트의 산 공격 또는 스팀 처리에 의한 탈알루미늄화, 또는 US 특허 6 524 470 의 교시에 따른 촉진제의 첨가 관련 문헌 또는 US 특허 5 401 704 의 교시에 따른 Y 제올라이트의 소촉매의 사용이 언급될 수 있다.

[0014] 몇몇 문헌은 촉매 내의 금속성 상의 성질을 연구하는데 노력을 기울인 것이다. 수소화분해 촉매에 사용되는 금속의 양은 일반적으로 많고 종종 촉매의 총 질량에 대해 15 중량% 초과이다. 금속은 일반적으로 지지체의 결합제 (이는 바람직하게는 무정형) 상에 분산되고, 상기 지지체는 결합제 및 제올라이트에 의해 구성된다.

### 발명의 내용

[0015] 따라서, 본 출원인의 연구 작업은 매우 특정한 조직 특성을 갖는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 사용 및 상기 제올라이트 상에 침착되는 사실을 발견하기에 이르렀고, 매트릭스 상에 침착되는 수소화-탈수소화 상을 강화하는 니켈에 의해 구성되는 특정 수소화 상이, 개선된 중간-중류물 수율을 가능하게 하는 동시에, 상당한 활성을 유지하였다. 특정 조직 특성을 갖는 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트 상에 침착되는 수소화 관능기는 제올라이트의 총 질량에 대해 니켈 금속을 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양으로 상기 제올라이트 상에 침착되는 금속성 니켈 원소에 의해 보장된다.

[0016] 따라서, 본 발명의 목적은, 매우 특정한 조직 특성을 갖는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 사용하는 제올라이트 촉매를 이용하고 종래 기술의 촉매와 비교시 개선된 아이소전환 중간-중류물 수율이 개선되게 하는 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리 공정을 제공하는 것이며, 상기 촉매는 2 개의 별도의 수소화 상을 포함하고, 이 중 하나는 제올라이트 상에 침착된다.

[0017] 보다 구체적으로는, 본 발명은 단독 또는 혼합으로 사용되는, 주기율표의 VIB 족 및 비희귀 VIII 족의 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수소화-탈수소화 원소, 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스 및 하나 이상의 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 포함하는 지지체 (전체적인 규소-대-알루미늄 원자비가 2.5 내지 10 이고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 10% 초과이고,  $0.07 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과의 질소 다공도에 의해 측정되는 메조기공 부피, 및  $24.28 \text{ \AA}$  초과의 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  을 가짐) 를 포함하는 촉매를 이용하는 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법에 관한 것이고, 이때 상기 결정이 슬파이드 형태이고, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3중량% 양인 니켈 원소가 상기 USY 제올라이트 상에 침착된다.

[0018] 본 발명의 이점은 탄화수소 컷의 수소화분해의 매우 높은 활성을 수득하고, 중간-중류물의 개선된 수율을 수득할 뿐만 아니라, 종래 기술에 공지된 촉매 식 보다 높은 중간-중류물 선택성을 수득하는데 있다.

[0019] 임의의 특정 이론에 얽매이지 않으면서, 본 발명에 따른 방법의 목적에 따라 수득되는 이러한 특정하게 높은 활성은, 매우 특정한 조직 특성, 특히 전체적인 규소-대-알루미늄 원자비가 2.5 내지 10 으로 포함되는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 사용, 및 매트릭스 상에 침착되는 수소화 관능기 및 상기 제올라이트 상에 침착되는 니켈에 의해 구성되는 수소화 관능기 (특히, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소) 의 조인트 존재, 이러한 둘 모두로 인한 것이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0020] 발명의 상세한 설명

[0021] 본 발명에 따르면, 탄화수소 공급물의 수소화분해 및/또는 수소화처리 방법은, 단독 또는 혼합으로 사용되는, 주기율표의 비희귀 VIII 족 및 VIB 족 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 수소화-탈수소화 원소, 및 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스 및 하나 이상의 탈알루미늄화된 Y 제올라이트 (USY) 를 포함하는 지지체 (전체적인 규소-대-알루미늄 원자비가 2.5 내지 10 으로 포함되고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 10% 초과이고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가  $0.07 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과이고, 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  가  $24.28 \text{ \AA}$  초과임) 를 포함하는 촉매를 이용하고, 이때 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소가 상기 USY 제올라이트 상에 침착되고 이때 상기 촉매는 슬파이드 형태로 존재한다.



- [0022] 문맥의 나머지에서, 메조기공 부피란 직경이 2 내지 50 nm 인 기공의 부피를 의미한다. 또한, 마이크로기공 부피란, 직경이 2 nm 미만인 기공의 부피를 의미한다. 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 사용되는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 마이크로기공 및 메조기공 부피는 질소 흡착/탈착에 의해 측정된다. 이러한 측정 방법은 하기에 설명될 것이다.
- [0023] 유사하게, 문맥의 나머지에 걸쳐, 본 발명에 따른 방법에 이용되는 촉매 지지체는 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스 및 상기 정의된 특정 조직 특성을 갖는 하나 이상의 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 포함하고, 바람직하게는 이로 구성되며, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소는 상기 USY 제올라이트 상에 침착된다.
- [0024] 바람직하게는, 상기 지지체는 하기를 포함하고, 바람직하게는 하기로 구성된다:
- [0025] - 상기 지지체의 총 질량에 대해 0.1 내지 80 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 70 중량%, 바람직한 방식으로는 0.1 내지 50 중량% 의 탈알루미늄화된 USY (이는 상기 정의된 특정 조직 특성을 갖고 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소가 상기 USY 제올라이트 상에 침착됨), 및
- [0026] - 촉매의 총 질량에 대해 20 내지 99.9%, 바람직하게는 30 내지 99.9 중량%, 바람직한 방식으로는 50 내지 99.9 중량% 의 하나 이상의 다공성 무기 매트릭스.
- [0027] 본 발명에 따른 공정에 이용되는 촉매 지지체에 사용되는 다공성 무기 매트릭스는 유리하게는 하나 이상의 내화물 옥시드에 의해 구성되고, 바람직하게는, 단독 또는 혼합 사용되는, 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 클레이, 티타늄 옥시드, 붕소 옥시드 및 지르코늄을 포함하는 군으로부터 선택된다. 바람직한 방식으로는, 다공성 무기 매트릭스는 단독 또는 혼합 사용되는, 알루미나 및 실리카-알루미나로부터 선택된다. 보다 바람직한 방식으로는, 다공성 무기 매트릭스는 알루미나이다. 알루미나는 유리하게는 당업자에게 공지된 이의 모든 형태로 존재할 수 있다. 매우 바람직한 방식으로는, 알루미나는 감마 알루미나이다.
- [0028] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 이용되는 촉매 지지체에 사용되는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는 전체적인 규소-대-알루미늄 원자비를 2.5 내지 10, 바람직하게는 3 내지 10, 바람직한 방식으로는 3 내지 8 로 가지며, 초기 네트워크-와 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 10% 초과, 바람직하게는 15% 초과, 바람직한 방식으로는 20% 초과이며, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 초기 메조기공 부피는  $0.07 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과, 바람직하게는  $0.10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과, 바람직한 방식으로는  $0.14 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과이고, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터  $a_0$  는  $24.28 \text{ \AA}$  초과, 바람직하게는  $24.29 \text{ \AA}$  초과, 바람직한 방식으로는  $24.30 \text{ \AA}$  초과이다.
- [0029] 바람직하게는, 본 발명에 따른 방법에 이용되는 촉매 지지체에 사용되는 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는 또한 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피를  $0.20 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과, 바람직하게는  $0.23 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과로 갖는다.
- [0030] 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 수득
- [0031] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 이용하기에 적합한 상기 정의된 특정 조직 특성을 갖는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는 유리하게는 FAU 구조 유형의 Y 제올라이트로부터 제조되고, 바람직하게는 합성 후 전체적인 Si/Al 원자비를 2.3 내지 2.8 로 갖고, 유리하게는 합성 후 NaY 형태로 존재한다. FAU 구조 유형의 상기 Y 제올라이트는 유리하게는 탈알루미늄화 단계로 처리되기 전에 하나 이상의 이온 교환 처리된다.
- [0032] FAU 구조 유형의 상기 Y 제올라이트의 탈알루미늄화 처리는 유리하게는 당업자에게 공지된 모든 방법에 의해 수행될 수 있다. 바람직한 방식으로는, 탈알루미늄화는 스팀 (또는 스팀링) 의 존재 하에 열 처리에 의해 및/또는 유리하게는 무기 또는 유기산의 수용액으로 처리함으로써 수행되는 하나 이상의 산 공격에 의해 수행된다.
- [0033] 바람직하게는 탈알루미늄화는, 열 처리 후의 하나 이상의 산 공격에 의해 또는 오직 하나 이상의 산 공격에 의해서 수행된다.
- [0034] 바람직하게는, 상기 Y 제올라이트가 처리되는 스팀의 존재 하의 열 처리는 200 내지  $900^\circ\text{C}$ , 바람직하게는 300 내지  $900^\circ\text{C}$ , 심지어는 보다 바람직한 방식으로는 400 내지  $750^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행된다. 상기 열 처리 기간은 유리하게는 0.5 h 이상, 바람직하게는 0.5 h 내지 24 h, 매우 바람직한 방식으로는 1 h 내지 12 h 이다. 열 처리 동안 스팀의 부피에 의한 백분율은 유리하게는 5 내지 100%, 바람직하게는 20 내지 100%, 바람직한 방식으로

로는 40% 내지 100% 이다. 임의 존재하는 스팀 이외에 부피 분획은 공기에 의해 형성된다. 스팀에 의해 형성되고 임의로는 공기에 의해 형성되는 기체의 유속은, 유리하게는 Y 제올라이트의  $0.2 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  내지  $10 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  로 포함된다.

- [0035] 열 처리는 처리되는 제올라이트의 전체적인 Si/Al 원자비를 변화시키지 않으면서, Y 제올라이트의 골격으로부터 알루미늄 원자를 추출하는 것을 가능하게 한다.
- [0036] 스팀의 존재 하의 열 처리는 유리하게는, 원하는 조직 특성을 갖는, 특히 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 상기 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 10 중량% 초과인, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 이용되기에 적합한 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 수득하기에 필요한 만큼 수 회 반복된다. 열 처리 횟수는 유리하게는 4 회 미만이다. 바람직하게는, 1회 열 처리가, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 알루미늄의 NMR 에 의해 측정되는 마지막에 수행된다.
- [0037] 상기 Y 제올라이트의 탈알루미늄화를 수행하기 위해, 탈알루미늄화된 Y 제올라이트의 전체적인 Si/Al 원자비를 본 발명에 따라 3 내지 10 으로 조정하기 위해, 산 공격의 각 단계의 작동 조건을 조심스럽게 선택하고 제어할 필요가 있다. 특히, 무기 또는 유기산의 수용액과의 처리가 수행되는 온도, 사용되는 산의 성질 및 농도, 산 용액의 양과 처리되는 제올라이트 중량의 비, 산 공격 처리 기간 및 수행되는 처리 횟수가 산 공격의 각 단계의 이행을 위한 현저한 파라미터이다.
- [0038] 산 공격의 상기 단계의 이행을 위해 선택되는 산은 유리하게는 무기산 또는 유기산이며, 바람직하게는, 상기 산은 질산  $\text{HNO}_3$ , 염산  $\text{HCl}$  및 황산  $\text{H}_2\text{SO}_4$  로부터 선택되는 무기 산이다. 매우 바람직한 방식으로는 상기 산은 질산이다. 유기산이 산 공격을 위해 사용되는 경우, 아세트산  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$  가 바람직하다.
- [0039] 바람직하게는, 무기산 또는 유기산 수용액으로 상기 Y 제올라이트를 산 공격 처리하는 것은  $30^\circ\text{C}$  내지  $120^\circ\text{C}$ , 바람직하게는  $50^\circ\text{C}$  내지  $120^\circ\text{C}$ , 바람직한 방식으로는 60 내지  $100^\circ\text{C}$  온도에서 수행된다. 수용액 중 산의 농도는 유리하게는,  $0.05$  내지  $20 \text{ mol.L}^{-1}$ , 바람직하게는  $0.1$  내지  $10 \text{ mol.L}^{-1}$ , 보다 바람직한 방식으로는  $0.5$  내지  $5 \text{ mol.L}^{-1}$  이다. 산 용액의 부피  $V \text{ (mL)}$  와 처리되는 Y 제올라이트 중량  $P \text{ (g)}$  의 비는 유리하게는 1 내지 50, 바람직하게는 2 내지 20 이다. 산 공격의 기간은 유리하게는 1 h 초과, 바람직하게는 2 h 내지 10 h, 바람직한 방식으로는 2 h 내지 8 h 이다. 상기 Y 제올라이트를 산 수용액으로 연속적인 산 공격 처리하는 횟수는 유리하게는 4 회 미만이다. 수 회의 연속적인 산 공격 처리가 수행되는 경우, 상이한 산 농도의 무기산 또는 유기산 수용액이 사용될 수 있다.
- [0040] 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 전체적인 Si/Al 원자비를 3 내지 10 의 값으로 조정하기 위해, 상기 비를 수행되는 각각의 산 공격 처리의 마지막에 X-선 형광법에 의해 측정하였다.
- [0041] 산 공격 처리(들)를 수행한 후, 수득되는 상기 제올라이트는 이후 유리하게는 증류수로 세척한 다음  $80$  내지  $140^\circ\text{C}$  의 온도에서 10 내지 48 시간 동안 건조시켰다.
- [0042] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 이용하기에 적합한 수득되는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는 임의로는 탈규산작용 단계로 처리된다. 상기 탈규산작용 단계에서, 상기 제올라이트의 골격에 함유되는 규소 원자의 몇몇이 추출되고, 구조에서 공간을 창출하고 메조기공도를 형성하고/하거나 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트에서 존재하는 네트워크-외 알루미늄 원자의 분획의 일부 이상이 재삽입되도록 한다. 따라서, 이는 신규 Bronsted 산 자리를 형성되게 한다. 이러한 제 2 현상은 소위 재알루미늄화로 지칭된다.
- [0043] 선택적 탈규산작용 단계는 후술되는 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 방법으로 이루어져 있다.
- [0044] 따라서, 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는 유리하게는 하기를 포함하는 특정 개질 공정에 의해 개질된다:
- [0045] a) 염기성 수용액과 상기 탈알루미늄화된 Y 제올라이트를 혼합하는 것으로 이루어지는 염기성 처리 단계 (상기 염기성 수용액은 알칼리 염기 및 강한 비-알칼리 염기로부터 선택되는 염기성 화합물의 용액이며, 상기 단계 a) 는  $40$  내지  $100^\circ\text{C}$  의 온도에서 5 분 내지 5 시간 동안 수행됨), 및 c) 하나 이상의 열 처리 단계 (이는  $200$  내지  $700^\circ\text{C}$  의 온도에서 수행됨).
- [0046] 염기성 처리의 단계 a) 는, 구조로부터 규소 원자를 제거하고, 네트워크-외 알루미늄 원자를 골격으로 삽입하는 것을 가능하게 한다.



- [0047] 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 상기 개질 공정은 하기 단계를 포함한다:
- [0048] a) 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 염기성 수용액과 혼합하는 것으로 이루어지는 염기성 처리 단계 (상기 염기성 수용액은 알칼리 염기 및 강한 비-알칼리 염기로부터 선택되는 염기성 화합물의 용액이며, 상기 단계 a) 는 40 내지 100℃ 의 온도에서 5 분 내지 5 h 기간 동안 수행됨).
- [0049] 알칼리 염기로부터 선택되는 염기성 화합물은, 바람직하게는, 알칼리 카르보네이트 및 알칼리 히드록시드, 알칼리 카르보네이트의 알칼리 양이온 및 알칼리 히드록시드의 알칼리 양이온 (유리하게는 주기율표의 IA 족 또는 IIA 족에 속함) 으로부터 선택되고, 강한 비-알칼리 염기는 바람직하게는 4차 암모늄 (단독 또는 혼합 사용됨) 으로부터 선택되고, 바람직한 방식으로는 강한 비-알칼리 염기는 테트라메틸암모늄 히드록시드이다.
- [0050] 알칼리 카르보네이트 및 알칼리 히드록시드의 상기 알칼리 양이온은 유리하게는 주기율표의 IA 족 또는 IIA 족에 속하고, 바람직하게는  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  및  $\text{Ca}^{2+}$  양이온으로부터 선택되고, 매우 바람직한 방식으로는, 상기 양이온은  $\text{Na}^+$  또는  $\text{K}^+$  양이온이다.
- [0051] 바람직하게는, 수용액은 나트륨 카르보네이트 또는 수산화 나트륨의 용액이고, 바람직한 방식으로는, 수용액은 수산화 나트륨의 용액이다.
- [0052] 상기 염기성 수용액의 농도는  $0.001 \text{ mol.L}^{-1}$  내지  $12 \text{ mol.L}^{-1}$ , 바람직한 방식으로는  $0.005 \text{ mol.L}^{-1}$  내지  $11 \text{ mol.L}^{-1}$ , 심지어 보다 바람직한 방식으로는  $0.01 \text{ mol.L}^{-1}$  내지  $9 \text{ mol.L}^{-1}$  이다.
- [0053] 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 방법의 염기성 처리 단계 a) 는 40 내지 100℃ (환류) 의 온도 조건 하에서 수행되고, 바람직한 방식으로는 40 내지 90℃ 에서 5 분 내지 5 h, 바람직한 방식으로는 15 분 내지 4 h, 심지어 보다 바람직한 방식으로는 15 분 내지 3 h 기간 동안 수행된다.
- [0054] 일단 상기 제올라이트의 염기성 처리가 완료되면, 상기 용액은 주위 온도로 신속하게 냉각된 다음 상기 제올라이트는 당업자에게 공지된 임의의 기술에 의해 액체로부터 분리된다. 분리는 여과 또는 원심분리에 의해, 바람직한 방식으로는 원심분리에 의해 수행될 수 있다. 수득되는 개질된 USY 제올라이트는 이후 20 내지 100℃ 의 온도, 바람직하게는 40 내지 80℃, 매우 바람직한 방식으로는 50℃ 온도에서 증류수로 세척되고, 80 내지 150℃, 바람직하게는 100 내지 130℃, 매우 바람직한 방식으로는 120℃ 에서 건조된다.
- [0055] 염기성 처리 단계 a) 가 알칼리 염기로부터 선택되는 화합물의 염기성 수용액과 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 혼합하는 것으로 이루어지는 경우, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 함유되는 제올라이트는 개질 공정의 단계 a) 의 마지막에 알칼리 이온을 양이온 위치에서 부분적 또는 전체적인 분획으로 함유한다.
- [0056] 염기성 처리 단계 a) 가 비-알칼리 염기로부터 선택되는 화합물의 염기성 수용액과 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 혼합하는 것으로 이루어지는 경우, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 함유되는 제올라이트는 개질 공정의 단계 a) 의 마지막에 4차 암모늄 이온을 양이온 위치에서 부분적 또는 전체적인 분획으로 함유한다.
- [0057] 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 공정의 염기성 처리 단계 a) 동안, 상기 제올라이트의 골격에 함유되는 규소 원자의 몇몇이 추출되고, 이 현상은 탈규산작용으로 지칭되며, 구조에서 공간을 창출하고 메조기공도를 형성하고/하거나 탈규산작용에 의해 추출되는 규소 원자 대신 상기 탈알루미늄화된 초기 Y 제올라이트에 존재하는 네트워크-외 알루미늄 원자의 일부 이상의 분획이 재삽입되게 하여, 새로운 Bronsted 산 자리가 형성되게 한다. 이러한 현상은 소위 재알루미늄화라 지칭된다.
- [0058] 염기성 처리 단계 a) 가 알칼리 염기로부터 선택되는, 바람직하게는 알칼리 카르보네이트 및 알칼리 히드록시드로부터 선택되는 염기성 화합물의 염기성 수용액과, 매우 바람직한 방식으로는 수산화 나트륨 ( $\text{NaOH}$ ) 용액과, 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 혼합하는 것으로 이루어지는 경우, 상기 초기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 공정은 유리하게는 주기율표의 IA 족 및 IIA 족에 속하는 상기 알칼리 양이온 하나 이상의 부분적 또는 전체적 교환의 단계 b) 를 포함한다 (이는 단계 a) 동안 도입되고 양이온 위치에서 존재하고  $\text{NH}_4^+$  양이온, 바람직하게는  $\text{Na}^+$  양이온과  $\text{NH}_4^+$  양이온에서 존재함).
- [0059]  $\text{NH}_4^+$  양이온과의 알칼리 양이온의 부분적 또는 전체적 교환은,  $\text{NH}_4^+$  양이온으로 상기 알칼리 양이온의 80 내지

100%, 바람직한 방식으로는 85 내지 99.5%, 보다 바람직한 방식으로는 88 내지 99% 의 교환을 의미한다. 알칼리 양이온의 양은 남아 있고, 바람직하게는, 개질된 제올라이트에서 잔류하는  $\text{Na}^+$  양이온의 양은 제올라이트에서 초기에 존재하는  $\text{NH}_4^+$  양이온의 양에 대해 단계 b) 의 마지막에 유리하게는 0 내지 20%, 바람직하게는 0.5 내지 15%, 바람직한 방식으로는 1 내지 12% 로 포함한다.

[0060] 바람직하게는, 이러한 단계에 대해, 수 회 의 이온 교환(들)은 제올라이트에서 존재하는 알칼리 양이온, 바람직하게는  $\text{Na}^+$  양이온을 적어도 부분적으로 제거하기 위해 암모늄 클로라이드, 술페이트, 니트레이트, 포스페이트, 또는 아세테이트 염으로부터 선택되는 하나 이상의 암모늄 염을 함유하는 용액으로 수행된다. 바람직하게는, 암모늄 염은 암모늄 니트레이트  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  이다.

[0061] 따라서, 단계 b) 의 마지막에 개질된 제올라이트에서 잔류하는 알칼리 양이온, 바람직하게는  $\text{Na}^+$  양이온의 함량은 바람직하게는 알칼리 양이온/알루미늄 몰비, 바람직하게는 Na/Al 몰비가, 0.2:1 내지 0:1, 바람직하게는 0.15:1 내지 0.005:1, 보다 바람직한 방식으로는 0.12:1 내지 0.01:1 이 되게 하는 것이다.

[0062] 양이온 교환 용액의  $\text{NH}_4^+$  농도, 양이온 교환 온도 및 양이온 교환 횟수를 조정함으로써 원하는 Na/Al 비를 수득한다. 용액 중  $\text{NH}_4^+$  농도는 유리하게는 0.01 내지 12 mol.L<sup>-1</sup>, 바람직하게는 1 내지 10 mol.L<sup>-1</sup> 이다. 교환 단계의 온도는 유리하게는 20 내지 100℃, 바람직하게는 60 내지 95℃, 바람직한 방식으로는 60 내지 90℃, 보다 바람직한 방식으로는 60 내지 85℃, 심지어 보다 바람직한 방식으로는 60 내지 80℃ 이다. 양이온 교환 횟수는 유리하게는 1 내지 10 회, 바람직하게는 1 내지 4 회로 다양하다.

[0063] 염기성 처리 단계 a) 가 강한 비-알칼리 염기로부터 선택되는 바람직하게는 4차 암모늄 (단독 또는 혼합 사용됨) 으로부터 선택되는 염기성 화합물의 수용액과 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 혼합하는 것으로부터 이루어지는 경우 (바람직한 방식으로는 강한 비-알칼리 염기는 테트라메틸암모늄 히드록시드임), 단계 a) 로부터 생성된 개질된 제올라이트는 4차 암모늄 이온의 부분적 또는 전체적 분해를 양이온 위치에서 함유한다.

[0064] 이 경우에서, 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 공정은 유리하게는 열 처리 단계 c) 로 바로 처리되는 단계 a) 에서 생성되는 개질된 제올라이트의 하나 이상의 중간의 부분적 또는 전체적 교환의 단계 b) 를 포함하지 않는다.

[0065] 본 발명에 따르면, 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 공정은 이어서 하나 이상의 열 처리 단계 c) 를 포함한다.

[0066] 염기성 처리 단계 a) 가 알칼리 염기로부터 선택되는, 바람직하게는 알칼리 카르보네이트 및 알칼리 히드록시드로부터 선택되는 화합물의 염기성 수용액과, 바람직한 방식으로는 수산화 나트륨 (NaOH) 의 용액과, 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 혼합하는 것으로 이루어지는 경우, 열 처리 단계 c) 는  $\text{NH}_4^+$  양이온이 단계 b) 동안 양성자로 교환되는 전환 및 건조 둘 모두를 허용한다.

[0067] 염기성 처리 단계 a) 가 강한 비-알칼리 염기로부터 선택되는 화합물의 염기성 수용액과, 바람직하게는 4차 암모늄 (단독 또는 혼합 사용됨) 으로부터 선택되는 화합물의 염기성 수용액과, 바람직한 방식으로는 강한 비-알칼리 염기는 테트라메틸암모늄 히드록시드와 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 혼합하는 것으로 이루어지는 경우, 열 처리 단계 c) 는 반대이온 위치에서 및 양성자 형성에서 4차 암모늄 양이온 분해 및 건조 둘 모두를 허용한다.

[0068] 모든 경우에서, 상기 열 처리 단계 c) 의 마지막에, 제올라이트의 양성자는 부분적으로 또는 완전하게 재생된다.

[0069] 본 발명에 따른 열 처리 단계 c) 는 200 내지 700℃, 보다 바람직하게는 300 내지 500℃ 에서 수행된다. 상기 열 처리 단계는 유리하게는 공기, 산소, 수소, 질소 또는 아르곤 하에서 또는 이들 기체 둘 이상의 혼합물 하에서 시행된다. 상기 처리 기간은 유리하게는 1 내지 5 시간이다.

[0070] 산 공격에 의한 탈알루미늄화 처리는 골격으로부터 알루미늄 원자를 추출하는 것, 및 제올라이트 고체의 기공으로부터 알루미늄 원자를 추출하는 것을 가능하게 하며, 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 개질 공정의 염기성 처리는 상기 제올라이트의 골격에 함유되는 규소 원자의 몇몇이 추출되게 하며, 이 현상은 탈규산작용으로 지칭

된다. 탈규산작용은 구조에서 공간을 창출하고 상기 초기 탈알루미늄화된 Y 제올라이트에서 존재하는 네트워크-외 알루미늄 원자의 분획의 일부 이상의 재삽입을 허용하는 메조 기공도의 형성을 유도한다.

- [0071] 따라서, 수득되는 탈알루미늄화된 및 임의로 탈규산화된 USY 제올라이트의 전체적인 Si/Al 원자비는 2.5 내지 10 의 값으로 증가하고, 상기 제올라이트는 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에서 이용되기에 적합하다.
- [0072] 게다가, 상기 수득되는 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트는 또한 상기 정의된 다른 특정 조직 특성을 갖고, 즉 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획은 제올라이트에 존재하는 알루미늄 총 질량에 대해 10% 초과, 바람직하게는 15% 초과, 바람직한 방식으로는 20% 초과, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조 기공 부피는  $0.07 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과, 바람직하게는  $0.10 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과, 바람직한 방식으로는  $0.14 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  초과이고, 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  은  $24.28 \text{ \AA}$  초과, 바람직하게는  $24.29 \text{ \AA}$  초과, 바람직한 방식으로는  $24.30 \text{ \AA}$  초과이다.
- [0073] 본 발명에 따르면, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량%, 바람직하게는 0.8 내지 3 중량%, 바람직한 방식으로는 1.2 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소는 상기 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트 상에 침착되어 수득되고, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매 지지체에 이용되기에 적합하다.
- [0074] 수소화 활성 상은 상기 제올라이트 상에 침착되고 유리하게는 오직 니켈으로만 구성된다.
- [0075] 상기 제올라이트 상에 침착되는 수소화 활성 상이란, 상기 제올라이트의 전체 표면 상에, 즉 상기 제올라이트의 마이크로다공성, 메조다공성 및 외부 표면 상에 침착되는 활성 상을 의미한다.
- [0076] 니켈 원소는 유리하게는, 건조 함침 기술, 또는 양이온 교환 기술에 의해 상기 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트 상에 침착되거나, 상기 니켈 원소는 제올라이트의 합성 동안 도입된다.
- [0077] 건조 함침 기술은, 이의 형성화 전에, 소정의 농도에서 니켈의 전구체 하나 이상을 함유하는 금속성 용액으로 상기 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트의 기공 부피를 충전하는 것으로 이루어진다. 니켈의 전구체는 유리하게는 당업자에게 공지된 니켈의 전구체로부터 선택되고, 바람직하게는 상기 전구체는 니켈 니트레이트, 니켈 클로라이드, 니켈 아세테이트, 니켈 술페이트 및 니켈 히드록시드로부터 선택된다.
- [0078] 양이온 교환 기술은 제올라이트 상에  $\text{Ni}^{2+}$  양이온으로  $\text{H}^+$  양성자를 교환하는 것으로 이루어진다. 니켈의 경우에서, 니켈 니트레이트, 니켈 클로라이드, 니켈 아세테이트, 니켈 술페이트 또는 니켈 히드록시드가 통상 사용된다. 이러한 양이온 교환 기술은 유리하게는 매트릭스와 혼합 전에, 제올라이트 분말 상에 니켈 금속을 바로 침착하기 위해 사용된다.
- [0079] 대안적으로는, 상기 니켈 원소는 또한 프랑스 특허 FR 2 869 894 의 교시에 따른 제올라이트의 합성 동안 도입되는 것이 유리할 수 있다.
- [0080] 상기 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트 상에 침착되는 수소화 상의 존재의 입증은 유리하게는, 당업자에게 공지된 다양한 방법으로 수행될 수 있다 (예를 들어, 다공성 무기 매트릭스에서 제올라이트 결정 상에 존재하는 원소의 확인 및 정량화를 허용하는 검출기를 갖는 에너지 분산 X-선 분광계를 구비한 투과 전자 현미경 및 전자 마이크로탐침기).
- [0081] 수소화 상
- [0082] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 이용되는 촉매는 주기율표의 비희귀 VIII 족 및 VIB 족 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소 하나 이상 (단독 또는 혼합 사용됨) 및 상기 정의된 지지체를 포함한다.
- [0083] 바람직하게는, 주기율표의 VIB 족 원소는 텅스텐 및 몰리브덴 (단독 또는 혼합 사용됨) 을 포함하는 군으로부터 선택된다. 바람직한 구현예에 따르면, 주기율표의 VIB 족 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소는 몰리브덴이다.
- [0084] 다른 바람직한 구현예에 따르면, 주기율표의 VIB 족 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소는 텅스텐이다.
- [0085] 바람직하게는, 주기율표의 VIII 족 비희귀 원소는 코발트 및 니켈 (단독 또는 혼합 사용됨) 을 포함하는 군으로

부터 선택된다. 바람직한 구현예에 따르면, 비희귀 VIII 족 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소는 코발트이다.

- [0086] 또다른 바람직한 구현예에 따르면, 비희귀 VIII 족 원소를 포함하는 군으로부터 선택되는 수소화-탈수소화 원소는 니켈이다.
- [0087] 바람직하게는, 상기 촉매는 VIB 족의 하나 이상의 금속을 VIII 족의 하나 이상의 비희귀 금속과 조합으로 포함하며, VIII 족의 비희귀 원소는 단독 또는 혼합 사용되는 코발트 및 니켈을 포함하는 군으로부터 선택되고, VIB 족 원소는 단독 또는 혼합 사용되는 텅스텐 및 몰리브덴을 포함하는 군으로부터 선택된다.
- [0088] 유리하게는, 하기 금속 조합이 사용된다: 니켈-몰리브덴, 코발트-몰리브덴, 니켈-텅스텐, 코발트-텅스텐, 바람직한 조합은: 니켈-몰리브덴, 코발트-몰리브덴, 코발트-텅스텐, 니켈-텅스텐, 심지어 보다유리하게는 니켈-몰리브덴 및 니켈-텅스텐이다.
- [0089] 촉매가 VIB 족 금속 하나 이상을 VIII 족 비희귀 금속 하나 이상과 조합으로 포함하는 경우, VIB 족의 금속 함량은 유리하게는 상기 촉매의 총 질량에 대해 원소의 옥시드 백분율로, 5 내지 40 중량%, 바람직한 방식으로는 8 내지 35 중량%, 매우 바람직한 방식으로는 10 내지 35 중량% 이고, VIII 족의 비희귀 금속의 함량은 유리하게는 상기 촉매의 총 질량에 대해, 원소의 옥시드 백분율로, 0.5 내지 10 중량%, 바람직한 방식으로는 1 내지 8 중량%, 매우 바람직한 방식으로는 1.5 내지 6 중량% 이고, 탈알루미늄화된 USY 제올라이트 상에 침착된 니켈 원소의 함량은 VIII 족의 비희귀 금속의 상기 함량에 포함되지 않았다.
- [0090] 또한, 금속의 3 개의 조합, 예컨대 니켈-코발트-몰리브덴, 니켈-몰리브덴-텅스텐, 니켈-코발트-텅스텐을 사용하는 것도 가능하다.
- [0091] 또한, 상기 촉매는 유리하게는 하기를 함유한다:
- [0092] - 규소, 붕소 및 인으로 구성되는 군으로부터 선택되는 도핑 원소의 하나 이상의, 촉매의 총 질량에 대해 상기 원소의 옥시드 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 심지어 보다 바람직한 방식으로 0.1 내지 10 중량% (제올라이트 골격에서 함유되는 규소는 포함하지 않음), 및 임의로는
- [0093] - 하나 이상의 VB 족으로부터 선택되는 원소, 바람직하게는 니오븀의, 상기 원소 촉매의 총 질량에 대해 상기 원소의 옥시드 0 내지 60 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 50 중량%, 심지어 보다 바람직한 방식으로는 0.1 내지 40 중량%, 및 임의로는 또한
- [0094] - VIIA 족으로부터 선택되는 하나 이상의 원소, 바람직하게는 불소의, 촉매의 총 질량에 대해 상기 원소의 옥시드 0 내지 20 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 15 중량%, 심지어 보다 바람직한 방식으로는 0.1 내지 10 중량%.
- [0095] 바람직하게는, 상기 촉매는 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트의 함량을, 상기 촉매의 총 질량에 대해 0.1 내지 75 중량%, 바람직하게는 0.1 내지 66 중량% 바람직한 방식으로는 0.1 내지 47 중량% 로 (제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소는 상기 제올라이트 상에 침착됨) 포함한다.
- [0096] 촉매의 제조
- [0097] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매는 유리하게는 하기 단계를 포함하는 제조 방법에 따라 제조된다:
- [0098] a) 상기 정의된 방법에 따른 특정 조직 특성을 청구하는 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트의 제조 단계,
- [0099] b) 상기 정의된 방법 중 하나에 따른, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량%의 양으로 니켈 원소의 상기 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트 상에 침착 단계;
- [0100] c) 다공성 무기 매트릭스와 혼합 단계 및 지지체를 수득하기 위한 형성화 단계;
- [0101] d) 하기 방법 중 하나 이상에 의해 매트릭스 상에 하나 이상의 수소화-탈수소화 원소를 도입하는 단계:
- [0102] - 상기 원소의 일부 이상을 도입하기 위한 형성화 동안 상기 원소의 하나 이상의 화합물을 부가하는 것
- [0103] - 상기 원소의 하나 이상의 화합물로 지지체를 함침시키는 것;
- [0104] e) 수득되는 최종 생성물의 건조 및 하소 단계, 및 임의로는 단계 a) 또는 b) 의 마지막에 또는 함침 후 수득되는 생성물의 건조 및/또는 하소 단계.



- [0105] 바람직하게는, 상기 촉매의 제조 방법은 단계 a) 및 단계 b) 사이에, 단계 a) 마지막에 수득되는 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 탈규산작용의 단계를 포함하고, 탈규산작용 단계는 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트를 염기성 수용액과 혼합하는 것으로 이루어지는 염기성 처리, 이어서 상기 기술되는 바와 같은 열 처리로 이루어진다.
- [0106] 보다 구체적으로는, 본 발명의 촉매는 유리하게는 하기 4 개의 단계에 따라 제조된다:
- [0107] a) 상기 기술되는 방법에 따라 청구되는 특정 조직 특성을 갖는 탈알루미늄화된 및 임의로는 탈규산화된 USY 제올라이트의 제조 단계;
- [0108] b) 상기 기술되는 방법 중 하나에 따른, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량%의 양으로 니켈 원소의 상기 탈알루미늄화된, 임의로는탈규산화된, USY 제올라이트 상의 침착 단계;
- [0109] 상기 단계 b) 이후 임의로는 건조 및/또는 하소 또는 건조 없는 하소가 사전에 수행된다. 건조는 유리하게는 60 내지 250℃의 온도에서 수행되고, 250 내지 800℃의 온도에서 하소된다 (30 분 내지 6 시간 동안).
- [0110] 함침된 제올라이트는 유리하게는 분말, 으깬 분말 현탁액, 탈응집 처리된 현탁액 형태일 수 있다 (이에 한정되지 않음). 따라서, 함침된 제올라이트는 유리하게는 현탁액, 지지체 상의 최종 제올라이트 함량을 고려하여 조정된 농도로 산화 또는 산화되지 않은 현탁액 중에서 위치할 수 있다. 이러한 현탁액, 통상 슬러리로 지칭되는 것은 이후 유리하게는 매트릭스의 전구체와 혼합된다.
- [0111] c) 수득되는 상기 함침된 제올라이트의 혼합물의 형상화는 단계 b)의 마지막에 지지체를 수득하기 위한 다공성 무기 매트릭스와의 혼합물의 형성화 단계;
- [0112] 바람직한 형상화 방법 중 하나는 수습분 동안 바람직하게는 알루미늄의 습윤 겔 중에서 상기 제올라이트를 반죽한 다음, 이에 수득되는 페이스트를 다이로 통해 통과시켜 0.4 내지 5 mm 직경의 압출물을 형성하는 것으로 이루어진다.
- [0113] 바람직한 형상화 방법에 따르면, 상기 제올라이트는 다공성 무기 매트릭스의 합성 동안 도입될 수 있다. 예를 들어, 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 상기 제올라이트는 매트릭스 (예를 들어, 실리코-알루미나 매트릭스)의 합성 동안 첨가된다: 이 경우에서, 상기 제올라이트는 완전하게 가용성 실리카와의 화합물을 갖는 산 매질 중에서 알루미늄 화합물을 포함하는 혼합물에 첨가될 수 있다.
- [0114] 상기 제올라이트 상에 침착되지 않는 VIB 족 및/또는 VIII 족 원소의 도입은, 상기 원소의 몇몇 이상을 도입하기 위해 상기 원소의 하나 이상의 화합물을 첨가함으로써 이러한 형상화 단계 c)에서 발생할 수 있다. 이러한 도입은 유리하게는 인, 붕소 및 규소 및 임의로는 VIIA 및/또는 VB 족 원소로부터 선택되는 하나 이상의 촉진제 원소에 의해 수반될 수 있다. 이후, 형상화 고체는 임의로는 60 내지 250℃의 온도에서 건조되고 250 내지 800℃의 온도에서 하소된다 (30 분 내지 6 시간 동안).
- [0115] 지지체는 유리하게는 당업자에게 공지된 임의의 기술에 의해 형상화될 수 있다. 예를 들어 압출, 펠릿화, 오일 드롭 응집 방법, 턴테이블 파괴화 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 방법에 의해 상기 형상화가 수행될 수 있다.
- [0116] d) VIB 족 및/또는 VIII 족 원소, 임의로는 하나 이상의 촉진제 원소 (예컨대 인), 임의로는 하나 이상의 VIIA 족 원소 및 임의로는 하나 이상의 VB 족 원소의 도입, (하소 상의 함침에 의함), 또는 건조, 바람직하게는 하소 단계 (단계 b)에서 수득되는 지지체 (단계 b) 동안 그 전체가 도입되지 않을 때)).
- [0117] 단계 d)는 유리하게는 당업자에게 익히 공지된 방법에 의해 수행되고, 즉 VIB 족 및/또는 VIII 족 원소의 전구체, 임의로는 하나 이상의 촉진제 원소의 전구체 및 임의로는 VIIA 족 및/또는 VB 족 원소의 하나 이상의 전구체를 함유하는 용액으로 형상화되고 하소된 지지체의 함침 작업의 하나 이상에 의해 수행된다.
- [0118] 본 발명의 촉매가 VIII 족의 비희귀 금속을 함유하는 경우, VIII 족의 금속은 바람직하게는, 형상화 및 하소된 지지체의 함침 작업 하나 이상의 작동에 의해, VIB 족 그것 이후 또는 이와 동시에 도입된다.
- [0119] 단계 d) 이후는 임의로는 60 내지 250℃의 온도에서의 건조, 임의로는 250 내지 800℃의 온도에서의 하소이다.
- [0120] 몰리브덴 및 텅스텐의 원천은 유리하게는 옥시드 및 히드록시드, 몰리브덴산 및 텅스텐산 및 이의 염, 특히 암모늄 염, 예컨대 암모늄 몰리브데이트, 암모늄 헵타몰리브데이트, 암모늄 텅스테이트, 포스포몰리브덴산, 포스

포텅스텐산 및 이들의 염, 실리코몰리브덴산, 실리코텅스텐산 및 이의 염으로부터 선택된다. 바람직하게는, 암모늄 옥시드 및 염, 예컨대 암모늄 몰리브데이트, 암모늄 헵타몰리브데이트 및 암모늄 텅스테이트가 사용된다.

[0121] VIII 족 비희귀 원소의 원천은 당업자에게 익히 공지되어 사용될 수 있다. 예를 들어, 비희귀 금속에 대해, 니트레이트, 술페이트, 히드록시드, 포스페이트, 할라이드, 예컨대 클로라이드, 브로마이드 및 플루오라이드, 카르복실레이트, 예컨대 아세테이트 및 카르보네이트가 사용될 것이다.

[0122] 인의 바람직한 원천은 오르쏘인산  $H_3PO_4$  이나, 이의 염 및 에스테르, 예컨대 암모늄 포스페이트가 또한 적합하다. 인은 예를 들어 인산 및 질소 예컨대 암모니아, 1차 및 제 2차 아민, 시클릭 아민을 함유하는 염 기성 유기 화합물 피리딘 및 퀴놀린 및 피롤 패밀리의 화합물의 혼합물 형태로 도입될 수 있다. 텅스토인산 또는 텅스토몰리브덴산이 사용될 수 있다.

[0123] 본 발명의 범주를 한정하지 않으면서, 인 함량은 지지체 예를 들어 텅스텐-인 또는 몰리브덴-텅스텐-인 상에서 및/또는 용액으로 혼합된 화합물을 형성하기 위해 조정된다. 이들 혼합된 화합물은 헤테로폴리음이온일 수 있다. 이들 화합물은 예를 들어 Anderson 헤테로폴리음이온일 수 있다.

[0124] 붕소의 원천은 붕산, 바람직하게는 오르쏘붕산  $H_3BO_3$ , 암모늄 비보레이트 또는 펜타보레이트, 붕소 옥시드, 보릭 에스테르일 수 있다. 붕소는 예를 들어 붕산, 수소 퍼옥시드 및 질소를 함유하는 염기성 유기 화합물, 예컨대 암모니아, 1차 및 2차 아민, 시클릭 아민, 피리딘 및 퀴놀린 패밀리의 화합물 및 피롤 패밀리의 화합물의 혼합물 형태로 도입될 수 있다. 붕소는 물/알콜 혼합물로 붕산 용액에 의해 도입될 수 있다.

[0125] 수많은 규소 원천이 사용될 수 있다. 따라서, 에틸 오르쏘실리케이트  $Si(OEt)_4$ , 실록산, 폴리실록산, 실리콘, 실리콘 에멀전, 할라이드 실리케이트, 예컨대 암모늄 플루오로실리케이트  $(NH_4)_2SiF_6$  또는 나트륨 플루오로실리케이트  $Na_2SiF_6$  을 사용하는 것이 가능하다. 유리하게는, 실리코몰리브덴산 및 이의 염, 실리코텅스텐산 및 이의 염이 또한 사용될 수 있다. 규소는 예를 들어 물/알콜 혼합물로 용액 중에 에틸 실리케이트의 함침에 의해 첨가될 수 있다. 규소는 예를 들어 실리콘 유형 또는 수 중 현탁액에 위치하는 규산의 규소 화합물의 함침에 의해 첨가될 수 있다.

[0126] 사용될 수 있는 VB 족 원소의 원천은 당업자에게 익히 공지되어 있다. 예를 들어, 니오븀의 원천 중에서, 옥시드, 예컨대 디니오븀 펜타옥시드  $Nb_2O_5$ , 니오븀산  $Nb_2O_5 \cdot H_2O$ , 니오븀 히드록시드 및 폴리옥소니오베이트, 식  $Nb(OR)_3$  의 니오븀 알콕시드 (식 중,  $R_1$  은 알킬 라디칼임), 니오븀 옥살레이트  $NbO(HC_2O_4)_5$ , 암모늄 니오베이트가 사용될 수 있다. 바람직하게는, 니오븀 옥살레이트 또는 암모늄 니오베이트가 사용된다.

[0127] 사용될 수 있는 VIIA 족 원소의 원천은 당업자에게 익히 공지되어 있다. 예를 들어, 플루오라이드 음이온은 불화수소산 또는 이의 염 형태로 도입될 수 있다. 이들 염은 알칼리 금속, 암모늄 또는 유기 화합물과 형성된다. 마지막 경우에서, 염은 유리하게는 유기 화합물 및 불화수소산 사이의 반응에 의해 반응 혼합물로 형성된다. 또한, 물 중에서 플루오라이드 음이온을 방출할 수 있는 가수분해할 수 있는 화합물, 예컨대 암모늄 플루오로실리케이트  $(NH_4)_2SiF_6$ , 규소 테트라플루오라이드  $SiF_4$  또는 나트륨 플루오로실리케이트  $Na_2SiF_6$  를 사용하는 것이 가능하다. 불소는 예를 들어 불화수소산 또는 암모늄 플루오라이드 수용액의 함침에 의해 도입될 수 있다.

[0128] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매는 유리하게는 구 또는 압출물 형태이다. 그러나, 0.4 내지 5 mm, 보다 특정하게는 0.7 내지 2.5 mm 직경의 압출물 형태로 존재하는 것이 유리하다. 이들은 실린더형 (속이 비어 있는 형태 또는 속이 비지 않은 형태일 수 있음), 꼬인 실린더형, 다중 로브 (2, 3, 4 또는 5 로브 예를 들어), 고리 형태이다. 바람직한 방식으로는 실린더 모양이 사용되나, 다른 모양이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 촉매는 임의로는 으갠 분말, 정제, 고리, 비드, 펠 형태로 제조되고 사용될 수 있다.

[0129] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 방법에 이용되는 촉매는 슬파이드 형태이다. 따라서, 상기 촉매의 VIB 족 금속 및/또는 비희귀 VIII 족 금속은 슬파이드 형태로 존재한다.

[0130] 본 발명에 따르면 공급물의 주입 전에, 본 발명에 따른 방법에 사용되는 촉매는 부분 이상의, 금속성 종을 처리될 공급물과 접촉 전에 슬파이드로 전환시키는 것을 가능하게 하는 침유 처리로 이전에 처리된다. 이러한 침유에 의한 활성화 처리는 당업자에게 익히 공지되어 있고 문헌에 이미 기재된 임의의 방법에 의해 수행될 수



있거나, 제자리(in-situ), (즉, 반응기 중에서) 또는 다른자리(ex-situ) 에서 수행될 수 있다.

[0131] 표준 침유 방법은, 수소 술폰화이드의 존재 하에 촉매를 일반적으로 유동층 반응 대역에서 150 내지 800℃, 바람직하게는 250 내지 600℃의 온도로 가열시키는 것으로 이루어진다 (순수한 또는 예를 들어 수소/수소 술폰화이드 혼합물의 흐름 하에서).

[0132] 특징화 기술

[0133] 본 발명에 따른 방법에 이용되는 촉매 지지체에 사용되는 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 전체적인 Si/Al 원자비는 X-선 형광법에 의해 측정된다. X-선 형광법은, 붕소으로부터 출발하는 주기율표의 모든 원소의 분석을 허용하는 총 원소 분석 기술이다. 수 ppm 부터 100% 까지 검정하는 것이 가능하다. 본 발명에서, 이러한 기술은 제올라이트에서 규소 및 알루미늄을 검정하는데 사용되고 (질량%), 따라서 Si/Al 원자비를 계산하는 것을 가능하게 한다.

[0134] 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트에서 존재하는 테트라배위결합되고 헥사배위결합된 알루미늄 원자의 중량 분획은 고체-상태  $^{27}\text{Al}$  핵 자기 공명법에 의해 측정된다. 알루미늄 NMR 은 사실 이러한 핵의 상이한 배위결합 상태를 정량화하고 위치화하기 위해 사용된다 (문헌["Analyse physico-chimiques des catalyseurs industriels", J. Lynch, Editions Technip (2001) chap. 13, pages 290 및 291]). 테트라배위결합된 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{IV}}$  는 +40 ppm 내지 +75 ppm 의 화학적 시프트에서 공명하고 헥사배위결합된 또는 네트워크-외 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{VI}}$  은 -15 ppm 내지 +15 ppm 의 화학적 시프트에서 공명한다. 2 개의 알루미늄 중  $\text{Al}_{\text{IV}}$  및  $\text{Al}_{\text{VI}}$  의 중량 분획은 이들 중의 각각에 상응하는 신호의 통합에 의해 정량화된다.

[0135] 보다 구체적으로는, 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트는  $^{27}\text{Al}$  에 대해 최적화된 4-mm 탐침을 사용하는 Bruker Avance 400 MHz 분광계 상에서 고체-상태  $^{27}\text{Al}$  의 NMR-MAS 에 의해 분석하였다. 샘플의 회전 속도는 14 kHz 에 근사했다. 알루미늄 원자는 5/2 와 동일한 4극 핵 스핀이었다. 소위 선택적 분석 조건 하에서 즉 약한 고주파장은 30 kHz 와 동일하고, 소펠스 각은  $\pi/2$  와 동일하고 물로 포화된 샘플의 존재하에서, 매직 앵글 스피닝 (MAS) 의 NMR 기술 (NMR-MAS 로 지칭) 이 정량화 기술이었다. NMR-MAS 스펙트럼의 각각의 분해는, 상이한 알루미늄 중, 즉 테트라배위결합된 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{IV}}$  및 헥사배위결합된 또는 네트워크-외 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{VI}}$  의 양에 바로 접근하는 것을 가능하게 했다. 각각의 스펙트럼은 알루미늄 신호가 0 ppm 인 알루미늄 니트레이트의 1 M 용액에 대한 고정된 화학적 시프트를 갖는다. 테트라배위결합된 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{IV}}$  를 특징화하는 신호는 +40 ppm 내지 +75 ppm 이고, 이는 면적 1 에 상응하고, 헥사배위결합된 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{VI}}$  를 특징화하는 신호는 -15 ppm 내지 +15 ppm 에서 통합되고, 이는 면적 2 에 상응하였다. 헥사배위결합된 알루미늄 원자  $\text{Al}_{\text{VI}}$  의 중량 분획은 면적 2/(면적 1 + 면적 2) 와 동일하였다.

[0136] 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  은 X-선 회절법 (XRD) 에 의해 측정된다. FAU 유형의 Y 제올라이트에 대해서, 메쉬 파라미터  $a_0$  은 Miller 인덱스 533, 642 및 555 에 상응하는 피크의 위치로부터 계산된다. Al-O 결합 길이는 Si-O 결합의 길이 초과이고, 제올라이트의 골격에서 4면체 위치에서 알루미늄 원자 수 초과이고, 파라미터  $a_0$  초과이다. 큐빅 메쉬에 의해 구성되는 결정, 예컨대 FAU 유형의 Y 제올라이트에 대해서는, 선형 관계가 메쉬 파라미터  $a_0$  와 Si/Al 비 사이에서 존재한다.

[0137] 상기 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 마이크로기공 및 메조기공 부피는 질소 흡착/탈착에 의해 측정된다. 마이크로다공성 및 메조다공성 고체의 질소 흡착 등온선 곡선을 분석하는 것은 소위 용적측정 기술에 의해 기공 부피를 계산하는 것을 가능하게 한다. 모델의 상이한 유형이 사용될 수 있다. 질소 흡착에 의해 측정되는 기공 분포가 Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 모델에 의해 측정된다. BJH 모델에 따른 질소 흡착-탈착 등온선은 학술지["The Journal of American Society", 73, 373, (1951) written by E.P.Barrett, L.G.Joyner and P.P.Halenda] 에 기재되어 있다. 하기 본 발명의 개시에서, 질소 흡착 부피란  $P/P_0 = 0.95$  에 대해 측정된 것을 의미한다. 마이크로기공 부피는 "t-플롯" 방법 또는  $P/P_0=0.35$  에서 흡수되는 부피의 측정에 의해 얻어진다. 메조기공 부피는 총 기공 부피로부터 마이크로기공 부피를 뺀으로써 얻어진다.

[0138] 본 발명에 따른 촉매의 제조 완료 시, 2 개의 수소화 상은 꽤 별도이다. 2 개의 수소화 상은 제올라이트 결정에서 존재하는 원소의 확인 및 정량화를 허용하는 에너지 분산 X-선 분광계를 구비한 투과 전자 현미경법에

의해 입증된다. 이를 위해, JEOL 2100 HR 투과 전자 현미경이 사용되고, 이는 JEOL EX-2300-BU 에너지 분산 X-선 분광계를 구비하고 있다. 촉매 압출물은 모르타르에서 미세 분쇄된다. 분말은 2 개의 촉매에 대해 700 Å 의 두께로 초미세 구획을 제조하기 위해 수지 중에서 혼입된다. 제조된 분획은 제조용 지지체로서 제공되는 C 멤브레인으로 덮어진 Cu 그리드 상에서 수합된다. 이들 제제는 투과 전자 현미경으로 도입 전에 I.R. 램프 하에서 건조되고, 여기서 이들은 수 분 동안 1차 진공으로 처리된 다음 관찰을 통해 2차 진공으로 처리된다. 전자 현미경은 알루미늄 매트릭스에서 분산되는 대략 0.4 마이크론의 크기의 제올라이트 결정을 정확하게 확인하는 것을 가능하게 한다. 그런 다음, 로컬 분석의 특정 횟수 (15 내지 20) 가 다양한 매트릭스 대역에서 수행되고 직경 0.1 마이크론 탐침 빔으로 다양한 제올라이트 결정 상에서 수행된다. 신호의 정량화 처리는 원소의 상대적인 원자 농도% (원자%) 를 수득하는 것을 가능하게 한다 (산소 제외).

[0139] 수소화분해 및 수소화처리 공정

[0140] 본 발명은 수소의 존재 하에, 200℃ 초과, 1 MPa 초과, 압력 하에서 발생하는 수소화분해 및/또는 수소화처리 공정에 관한 것이며, 공간 속도는 0.1 내지 20 h<sup>-1</sup> 이고 도입되는 수소의 양은 수소 ℓ /탄화수소 ℓ 부피 비가 80 내지 5000 ℓ / ℓ 이 되게 하는 양이다.

[0141] 더 자세하게는, 본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 탄화수소 공급물의 수소화처리 공정뿐만 아니라 수소화분해 및/또는 수소화 전환 공정에 관한 것이다.

[0142] 바람직하게는, 본 발명에 따른 수소화분해 공정은 하기에서 일어난다: 수소의 존재하에, 200℃ 초과, 바람직하게는 250 내지 480℃, 바람직한 방식으로 320 내지 450℃, 매우 바람직한 방식으로 330 내지 435℃ 의 온도에서, 1 MPa 초과, 바람직하게는 2 내지 25 MPa, 바람직한 방식으로 3 내지 20 MPa 의 압력 하에서, 0.1 내지 20 h<sup>-1</sup>, 바람직하게는 0.1 내지 6 h<sup>-1</sup>, 바람직한 방식으로 0.2 내지 3 h<sup>-1</sup> 의 공간 속도에서, 도입되는 수소의 양은 수소 ℓ /탄화수소 ℓ 부피 비가 80 내지 5000 ℓ / ℓ, 가장 빈번하게는 100 내지 2000 ℓ / ℓ 이 되게 하는 양.

[0143] 본 발명에 따른 방법에 사용되는 이들 작업 조건은 일반적으로 각 상에서 비등점 340℃ 미만, 보다 양호하게는, 370℃ 미만의 생성물로의 전환이, 15 중량% 초과, 심지어 보다 바람직한 방식으로는 20 내지 95 중량% 를 달성하는 것을 가능하게 한다.

[0144] 본 발명은 상기 기술되는 촉매를 사용하는 탄화수소 공급물의 수소화처리를 위한 공정에 관한 것이며; 상기 수소화처리 공정은 수소화 전환 공정의 상류에 배치되거나 또는 단독으로 배치될 수 있다.

[0145] 공급물

[0146] 광범위한 공급물이 상기 기술된 본 발명에 따른 공정을 사용하여 처리될 수 있다. 이들은 유리하게는 340℃ 초과, 비등점을 갖는 화합물의 적어도 20 체적%, 바람직하게는 적어도 80 체적% 를 포함한다.

[0147] 공급물은, 예컨대, LCO (촉매 분해 유닛으로부터 얻어진 경유), 상압 증류물, 진공 증류물, 예컨대, FCC, 코커 또는 비스브레이킹 (visbreaking) 유닛과 같은 전환 유닛 또는 원유 물질의 직접 증류에 의해 얻어진 경유, 윤활유 기유 (lubricating oil base) 의 용매 탈악소화에 의해 얻어지거나 윤활유 기유의 방향족 추출 유닛으로부터 유래하는 공급물, 또는 ATR (상압 잔사유(atmospheric residue)) 및/또는 VR (진공 잔사유) 및/또는 탈아스팔트유에 의한 고정층 또는 유동층에서의 탈침유 또는 수소화 전환 공정으로부터 유래하는 증류물일 수도 있고, 또는 공급물은 탈아스팔트유일 수도 있고, 또는 전술한 공급물의 임의의 혼합물일 수도 있다. 상기 목록으로 한정되지 않는다. 피셔-트롭스크 공정에 의해 얻어진 파라핀은 제외된다. 일반적으로, 공급물은 340℃ 초과, 바람직하게는 370℃ 초과, 비등점 (T5) 을 가지며, 즉 공급물에 존재하는 화합물의 95% 는 340℃ 초과, 바람직하게는 370℃ 초과, 비등점을 갖는다.

[0148] 본 발명에 따른 공정에서 처리된 공급물의 질소 함량은, 유리하게는, 500 중량 ppm 초과, 바람직하게는 500 ~ 10000 중량 ppm, 더 바람직하게는 700 ~ 4000 중량 ppm, 더욱 더 바람직하게는 1000 ~ 4000 중량 ppm 이다. 본 발명에 따른 공정에서 처리된 공급물의 황 함량은 유리하게는, 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.2 ~ 4 중량%, 더 바람직하게는 0.5 ~ 3 중량% 이다.

[0149] 공급물은 선택적으로 금속을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 공정에서 처리된 공급물의 축적된 니켈 및 바나듐 함량은, 바람직하게는 1 중량 ppm 미만이다.

[0150] 공급물은 아스팔텐을 임의로 함유할 수 있다. 아스팔텐 함량은, 일반적으로 3000 중량 ppm 미만, 바람직하

게는 1000 중량 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 200 중량 ppm 미만이다.

[0151] 보호층 (guard bed)

[0152] 공급물이 레진 및/또는 아스팔텐형 화합물을 포함한다면, 사전의 수소화분해 또는 수소화처리 촉매와 상이한 촉매층 또는 흡수층에 걸쳐 공급물을 통과시키는 것이 유리하다. 본 발명에 따른 수소화분해 및/또는 수소화처리의 상류에 사용되는 것이 유리할 수 있는 촉매 또는 보호 층은 특허 FR 2 888 584 에 기재되어 있다.

[0153] 구현예

[0154] 상기 기술한 촉매를 이용하는 본 발명의 수소화 분해 공정은, 완전한 수소화분해로부터 고압 수소화분해에 이르는 범위까지 압력과 전환 필드를 포함한다. 용어 "완전한 수소화분해" 는, 수소화분해가 일반적으로 40% 미만인 중등의 (moderate) 전환율을 유발하고, 일반적으로 2 ~ 6 MPa 의 저압에서 작동하는 것을 의미한다.

[0155] 본 발명에 따른 수소화분해 공정은, 전환되지 않은 분획의 액체 재생에 의해 또는 액체 재생 없이, 선택적으로는 본 발명의 공정에 사용되는 촉매의 상류에 위치한 표준 수소화처리 촉매와 조합하여 1 단계 수소화분해 시스템으로 공지된 단독의 또는 수 개의 고정 촉매층에서 하나 이상의 반응기에서 상술된 촉매를 단독으로 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0156] 본 발명에 따른 수소화분해 공정은, 전환되지 않은 분획의 액체 재생에 의해 또는 액체 재생 없이, 선택적으로는 본 발명의 공정에 사용되는 촉매의 고정층 또는 유동층 반응기 상류에 위치한 표준 수소화처리 촉매와 조합하여 1 단계 수소화분해 시스템으로 공지된 단독의 또는 수 개의 유동층 반응기에서 상술된 촉매를 단독으로 사용하는 것이 유리할 수 있다.

[0157] 유동층은, 안정적인 촉매의 활성을 유지하기 위해서 소모된 촉매의 제거 및 새로운 촉매의 추가에 의해 작동된다.

[0158] 또한, 본 발명에 따른 촉매는 유리하게는 제 1 수소화처리 반응 대역에서 사용될 수 있고, 전환 전처리에서, 또 다른 표준 수소화정제 촉매와 조합으로 또는 단독으로 사용될 수 있으며, 하나 이상의 촉매층(들)에서, 하나 이상의 반응기(들)에서, 고정층 또는 유동층에서 본 발명에 따른 기술되는 촉매의 상류에 위치시킨다.

[0159] "1 단" 공정

[0160] 본 발명에 따른 수소분해 공정은 유리하게는 소위 1 단 공정으로 이용될 수 있다.

[0161] 1 단 수소 분해로 공지된 것은, 특히, 수소화분해 촉매가 제올라이트를 포함하는 경우라면, 상기 공급물이 실제 수소화분해 촉매를 적절하게 보내기 이전에 공급물의 집중식 수소화탈질소화 및 탈 침유 (desulphurization) 를 실행하도록 의도된 일반적으로 집중식 수소화정제를 우선적으로 포함한다. 공급물의 집중식 수소화정제는, 불충분하게 유지되어 더욱 활성의 수소화분해 촉매 상에서 보충되어야만 하는 공급물의 경질 분획으로의 단지 제한적인 전환을 유발한다. 그러나, 촉매의 2 가지 형식 사이에서 어떠한 분리도 발생하지 않는 것에 유의하여야 한다. 반응기의 출구에서의 모든 유출물은 수소화분해 촉매상에 적절하게 분사되고, 이후에 단지 형성된 생성물이 분리된다. 관류 (once-through) 수소화분해로 불리는 이러한 수소화분해의 변형은 공급물의 더욱 집중적인 전환의 관점에서 반응기로의 전환되지 않은 분획의 재생을 나타내는 변형예를 갖는다.

[0162] 따라서, 본 발명에 따라 기재되는 촉매는 소위 1 단 수소분해 공정에서 이용되는 것이 유리하며, 수소분해 대역에서 수소화정제 대역의 하류에 위치하며, 중간 분리 2 개의 대역 사이에서 시행되지 않는다.

[0163] 바람직하게는, 제 1 수소화정제 반응 대역에서 사용되는 수소화정제 촉매는 단독 또는 또다른 표준 수소화정제 촉매와 조합으로, 본 발명에 따른 수소화분해 촉매의 상류에 위치하고, 이는 알루미늄 상의 또는 실리카-알루미늄 지지체 상의 VIB 족 원소와 임의 조합되는 VIII 족 비희귀 원소 기재의 촉매이다. 바람직하게는, 상기 수소화정제 촉매는 니켈 및 텅스텐, 또는 니켈 및 몰리브덴, 또는 코발트 및 몰리브덴 중 하나를 포함한다. 상기 촉매는 또한, 인, 붕소 및 규소로부터 선택되는 도핑 원소를 임의로 포함한다.

[0164] 또한, 본 발명에 따라 기재되는 촉매는 유리하게는 제 1 수소화정제 반응 대역에서 사용될 수 있고, 전환 전처리에서, 또다른 표준 수소화정제 촉매와 조합으로, 하나 이상의 촉매층(들)에서, 하나 이상의 반응기(들)에서 본 발명에 따라 기술되는 상기 촉매의 상류에 위치시킨다.

[0165] 중간 분리를 갖는 고정층 "1 단" 공정

[0166] 본 발명에 따른 수소화분해 공정은 유리하게는 소위 1 단 공정으로 중간 분리를 갖는 고정층에서 이용될 수 있

다.

- [0167] 상기 공정은 유리하게는, 수소화정제 대역, 예컨대 핫 플래쉬 (hot flash) 에 의한 암모니아의 부분 제거를 허용하는 대역, 및 본 발명에 따른 수소화분해 촉매를 포함하는 대역을 포함한다. 중간 증류물 및 선택적으로 기유의 생성을 위한, 탄화수소 공급물 수소화분해를 위한 1 단 공정은, 적어도 하나의 제 1 수소화정제 반응 대역 및 제 1 반응 대역의 적어도 일부의 수소화분해가 작동되는 적어도 하나의 제 2 반응 대역을 포함한다. 또한, 이 공정은 제 1 대역을 나가는 유출물로부터 암모니아의 불완전한 분리를 포함한다. 이러한 분리는, 유리하게는 중간 핫 플래쉬에 의해 실행된다. 제 2 반응 대역에서 작동하는 수소화분해는 공급물에 존재하는 양보다 적은 암모니아의 양의 존재 하에, 바람직하게는, 질소의 1500 중량 ppm 미만, 더 바람직하게는 1000 중량 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 800 중량 ppm 미만에서 실행된다.
- [0168] 따라서, 본 발명에 따라 기재되는 촉매는 중간 분리를 갖는 유동 층에서 소위 1 단 수소분해 공정에서 수소정제 대역의 하류에 놓인 수소화분해 대역에서 이용되는 것이 유리하며, 암모니아의 부분적 제거의 중간 분리는 2 개의 대역 사이에 시행된다.
- [0169] 바람직하게는, 제 1 수소화정제 반응 대역에서 사용되는 수소화정제 촉매는 단독으로 또는 또다른 표준 수소화정제 촉매와 조합으로, (본 발명에 따라 기재되는 촉매의 상류에 위치함), 소위 1 단 공정의 경우에 기재되는 수소 정제 촉매와 동일하다.
- [0170] 또한, 본 발명에 따른 촉매는, 하나 이상의 촉매층(들), 하나 이상의 반응기(들) 에서 본 발명에 따른 촉매의 상류에 위치된 또다른 표준 수소화정제 촉매와 조합하여 또는 단독으로, 전환 전처리로 제 1 수소화정제 반응 대역에서 사용될 수 있다.
- [0171] "2 단" 공정
- [0172] 본 발명에 따른 수소화분해 공정은 소위 2 단 공정으로 이용되는 것이 유리할 수 있다.
- [0173] 2 단 수소화분해는, "1 단" 공정에서와 같이 공급물의 수소화정제를 실행하지만 또한 일반적으로 약 40 ~ 60%의 전환을 얻도록 의도된 제 1 단계를 포함한다. 제 1 단계로부터의 유출물은 이후 전환되지 않은 분획의 전환 생성물을 분리하도록 의도되고 이른바 중간 분리로 불리는 분리 (증류) 를 받게 된다. 2 단 수소화분해 공정의 제 2 단계에서는, 제 1 단계 중에 전환되지 않은 공급물의 분획만이 처리된다. 이러한 분리는, 2 단 수소화분해 공정이 제 1 공정에서보다 중간 증류물 (케로센 + 디젤) 에 대해 더 선택적하게 한다. 사실, 전환 생성물의 중간 분리는 전환 생성물이 수소화분해 촉매 상의 제 2 단계에서 나프타 및 가스로 "초과 분해 (overcracking)" 되는 것을 방지한다. 게다가, 제 2 단계에서 처리된 공급물중 처리되지 않은 분획은 소량의  $\text{NH}_3$  뿐만 아니라 일반적으로 20 중량 ppm 미만 또는 10 중량 ppm 미만의 유기 질소를 포함하는 화합물을 함유하는 것에 유의해야 한다.
- [0174] 1 단 공정 경우에 기술된 고정층 또는 유동층 접촉 층의 구성은 본 발명에 따른 촉매가 표준 수소화정제 촉매와 조합하여 또는 단독으로 사용되는지의 여부에 관계없이, 2 단 시스템으로서 제 1 단계에서 사용되는 것이 유리할 수 있다.
- [0175] 따라서, 본 발명에 따라 기재되는 촉매는 유리하게는, 제 1 수소화정제 단계의 하류에 놓인 제 2 수소화분해 단계에서, 2 단 수소화분해 공정으로 이용되는 것이 유리하며, 중간 분리는 2 개의 대역 사이에 시행된다.
- [0176] 소위 1 단 공정 및 소위 2 단 수소화분해 공정의 제 1 수소화정제 단계에 대해서, 사용되는 것이 유리할 수 있는 표준 수소화정제 촉매는 소위 1 단 공정의 경우에 기술되는 수소화정제 촉매와 동일한 촉매이다.
- [0177] 본 발명에 따른 탄화수소 공급물의 수소화처리/수소화정제
- [0178] 또한, 본 발명은 상기 기술되는 촉매를 사용하는 탄화수소 공급물의 수소화처리 방법에 관한 것이며, 상기 수소화처리 공정은 유리하게는 수소화분해 공정의 상류에 또는 단독으로 놓일 수 있는 있다.
- [0179] 천연 가스로부터 생성된 탄화수소 또는 석탄으로부터 얻어진 컷, 석유 컷과 같은 탄화수소를 포함하는 공급물의 수소화처리 및 수소화정제는, 더욱 상세하게는, 방향족계 및/또는 올레핀계 및/또는 나프텐계 및/또는 파라핀계 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물의 수소화, 수소화 탈침유, 수소화 탈질소화, 수소화 탈산소화, 수소화 탈방향족화 및 수소화 탈금속화를 포함하고, 상기 공급물은 선택적으로, 금속 및/또는 질소 및/또는 산소 및/또는 황을 포함한다.
- [0180] 더욱 상세하게는, 본 발명에 따른 수소화처리 공정에 사용되는 공급물은, 휘발유, 경유, 감압 경유 (vacuum gas



oil), 상압 잔사유(atmospheric residue), 진공 잔사유, 상압 증류물, 진공 증류물, 증유, 오일, 왁스 및 파라핀, 폐유 (used oil), 탈아스팔트 잔사유 또는 원유, 열적 또는 촉매 전환 공정으로부터 유래된 공급물 및 이들의 혼합물이다. 이들 공급물은 황, 산소 및 질소 및/또는 적어도 하나의 금속과 같은 이종 원자를 포함한다.

[0181] 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매는 다수의 수소화정제 또는 수소화처리 분야에 사용될 수 있다. 본 발명의 수소화처리는 하기에서 일어난다: 200 ~ 450 °C, 바람직하게는 250 ~ 440 °C의 온도에서, 1 ~ 25 MPa, 바람직하게는 1 ~ 18 MPa의 압력으로, 0.1 ~ 20 h<sup>-1</sup>, 바람직하게는 0.2 ~ 5 h<sup>-1</sup>의 공간 속도, 80 ~ 5000 ℓ/ℓ, 종종 100 ~ 2000 ℓ/ℓ인, 액체 공급물의 체적당 정상의 온도와 압력 조건 하에서 측정된 수소의 체적으로 표현되는 수소/공급물 비.

[0182] 상기 수소화처리 공정이 수소화분해 공정의 상류 또는 단독으로 놓인 경우에서, 본 발명에 따라 기술되는 촉매는 유리하게는 전환 전처리에서, 또다른 표준 수소화처리 촉매와 조합으로 또는 단독으로, 본 발명에 따라 기재되는 촉매의 상류에 위치하는, 하나 이상의 촉매층(들)에서, 하나 이상의 반응기(들)에서, 수소화처리 반응 대역에 사용될 수 있다.

[0183] 하기 실시예는 본 발명을 설명하나 본 발명의 범주를 한정하지 않는다.

#### [0184] 실시예

#### [0185] 실시예 1 - 제올라이트 Z1의 제조

[0186] 시판되는 USY 제올라이트는 하기 특성을 갖는다: 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 (X-선 형광법으로 측정) 이고, 초기 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 40 중량%와 동일하고 (알루미늄의 NMR로 측정), 질소 다공도측정법으로 측정되는 초기 메조기공 부피가 0.14 ml.g<sup>-1</sup>와 동일하고, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터 a<sub>0</sub>은 24.34 Å와 동일함 (XRD로 측정). 30 g의 이러한 USY 제올라이트를 니켈 니트레이트 용액으로 건조 함침시켜 건조 제올라이트의 중량에 대해 2.2 중량% 니켈을 침착시켰다. 이후, 함침된 USY 제올라이트를 밤새 120°C에서 건조시킨 다음 450°C에서 2 h 동안 (150°C, 250°C 및 350°C에서 1-시간 정체기 선행) 열 처리하였다. 열 처리를 제올라이트의 2 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>의 공기 유속을 사용하여 수행하였다. 수득되는 제올라이트 Z1은 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 이고 Ni 함량이 건조 제올라이트의 질량에 대해 2.2 중량% (X-선 형광법으로 측정)와 동일하고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 (알루미늄의 NMR로 측정)이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 39 중량%와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가 0.14 ml.g<sup>-1</sup>와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피가 0.28 ml.g<sup>-1</sup>와 동일하고 원소의 메쉬의 결정 파라미터 a<sub>0</sub> (XRD로 측정)이 24.34 Å와 동일하다. 이들 특성은 표 1에 나타내었다.

#### [0187] 실시예 2 - 제올라이트 Z2의 제조

[0188] 시판되는 USY 제올라이트는 하기 특성을 갖는다: 전체적인 Si/Al 원자비 = 13.8 (X-선 형광법으로 측정) 이고, 초기 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획은 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 15 중량%와 동일하고 (알루미늄의 NMR로 측정), 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 초기 메조기공 부피는 0.15 ml.g<sup>-1</sup>와 동일, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터 a<sub>0</sub>은 24.29 Å와 동일함 (XRD로 측정). 30 g의 이러한 USY 제올라이트를 니켈 니트레이트 용액으로 건조 함침시켜 건조 제올라이트의 중량에 대해 2.2 중량% 니켈을 침착시켰다. 이후, 함침된 USY 제올라이트를 밤새 120°C에서 건조시킨 다음 450°C에서 2 h 동안 (150°C, 250°C 및 350°C에서 1-시간 정체기 선행) 열 처리하였다. 열 처리를 제올라이트의 2 L.h<sup>-1</sup>.g<sup>-1</sup>의 공기 유속을 사용하여 수행하였다. 수득되는 제올라이트 Z2는 전체적인 Si/Al 원자비 = 13.8 이고 Ni 함량이 2.2 중량% (X-선 형광법으로 측정)와 동일하고 건조 제올라이트의 질량에 대해, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 (알루미늄의 NMR로 측정) 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 14 중량%와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가 0.14 ml.g<sup>-1</sup>와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피가 0.32 ml.g<sup>-1</sup>와 동일하고 원소의 메쉬의 결정 파라미터 a<sub>0</sub> (XRD로 측정)이 24.29 Å와 동일하다. 이들 특성을 표 1에 나타냈다.

[0189] **실시예 3 - 제올라이트 Z3 의 제조**

[0190] 시판되는 USY 제올라이트는 하기 특성을 갖는다: 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 (X-선 형광법으로 측정), 초기 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 40 중량% 와 동일하고 (알루미늄의 NMR 로 측정), 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 초기 메조기공 부피가  $0.14 \text{ mL.g}^{-1}$  와 동일하고, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터  $a_0$  이  $24.34 \text{ \AA}$  와 동일함 (XRD 로 측정). 30 g 의 이러한 USY 제올라이트를 니켈 니트레이트 용액으로 건조 함침시켜 건조 제올라이트의 중량에 대해 3.5 중량% 니켈을 침착시켰다. 이후, 함침된 USY 제올라이트를 밤새  $120^\circ\text{C}$  에서 건조시킨 다음  $450^\circ\text{C}$  에서 2 h 동안 ( $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  및  $350^\circ\text{C}$  에서 1-시간 정체기 선행) 열 처리하였다. 열 처리를 제올라이트의  $2 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ 의 공기 유속을 사용하여 수행하였다. 수득되는 제올라이트 Z3 는 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 이고 Ni 함량이 건조 제올라이트의 질량에 대해 3.6 중량% (X-선 형광법으로 측정) 와 동일하고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 (알루미늄의 NMR 로 측정) 이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 39 중량% 와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가  $0.14 \text{ mL.g}^{-1}$  과 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피가  $0.27 \text{ mL.g}^{-1}$  과 동일하고 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  (XRD 로 측정) 이  $24.34 \text{ \AA}$  와 동일하였다. 이들 특성을 표 1 에 나타냈다.

[0191] **실시예 4 - 제올라이트 Z4 의 제조**

[0192] 시판되는 USY 제올라이트는 하기 특성을 갖는다: 전체적인 Si/Al 원자비 = 13.8 (X-선 형광법으로 측정), 초기 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 15 중량% 와 동일하고 (알루미늄의 NMR 로 측정), 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 초기 메조기공 부피가  $0.15 \text{ mL.g}^{-1}$  와 동일하고, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터  $a_0$  이  $24.29 \text{ \AA}$  와 동일함 (XRD 로 측정). 30 g 의 이러한 USY 제올라이트를 니켈 니트레이트 용액으로 건조 함침시켜 건조 제올라이트의 중량에 대해 3.5 중량% 니켈을 침착시켰다. 이후 함침된 USY 제올라이트를 밤새  $120^\circ\text{C}$  에서 건조시킨 다음  $450^\circ\text{C}$  에서 2 h 동안 ( $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  및  $350^\circ\text{C}$  에서 1-시간 정체기 선행) 열 처리하였다. 열 처리를 제올라이트의  $2 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ 의 공기 유속을 사용하여 수행하였다. 수득되는 제올라이트 Z4 는 전체적인 Si/Al 원자비 = 13.8 이고 Ni 함량이 건조 제올라이트의 질량에 대해 3.5 중량% (X-선 형광법으로 측정) 와 동일하고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 (알루미늄의 NMR 로 측정) 이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 14 중량% 와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피는  $0.14 \text{ mL.g}^{-1}$ 와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피는  $0.32 \text{ mL.g}^{-1}$  와 동일하고 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  (XRD 로 측정) 은  $24.29 \text{ \AA}$  와 동일하였다. 이들 특성을 표 1 에 나타냈다.

[0193] **실시예 5 - 제올라이트 Z5 의 제조**

[0194] 시판되는 USY 제올라이트는 하기 특성을 갖는다: 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 (X-선 형광법으로 측정), 초기 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 40 중량% 와 동일하고 (알루미늄의 NMR 로 측정), 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 초기 메조기공 부피가  $0.14 \text{ mL.g}^{-1}$  와 동일하고, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터  $a_0$  이  $24.34 \text{ \AA}$  와 동일함 (XRD 로 측정). 30 g 의 이러한 USY 제올라이트를 코발트 니트레이트 용액으로 건조 함침시켜 건조 제올라이트의 중량에 대해 2.2 중량% 코발트를 침착시켰다. 이후, 함침된 USY 제올라이트를 밤새  $120^\circ\text{C}$  에서 건조시킨 다음  $450^\circ\text{C}$  에서 2 h 동안 ( $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  및  $350^\circ\text{C}$  에서 1-시간 정체기 선행) 열 처리하였다. 열 처리를 제올라이트의  $2 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ 의 공기 유속을 사용하여 수행하였다. 수득되는 제올라이트는 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 이고 Co 함량이 건조 제올라이트의 질량에 대해 2.2 중량% (X-선 형광법으로 측정) 와 동일하고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 (알루미늄의 NMR 로 측정) 이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 39 중량% 와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가  $0.14 \text{ mL.g}^{-1}$  와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피가  $0.28 \text{ mL.g}^{-1}$  와 동일하고 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  (XRD 로 측정) 이  $24.34 \text{ \AA}$  와 동일하였다. 이들 특성을 표 1 에 나타냈다.



[0195] **실시예 6 - 제올라이트 Z6 의 제조**

[0196] 시판되는 USY 제올라이트는 하기 특성을 갖는다: 전체적인 Si/Al 원자비 = 5.5 (X-선 형광법으로 측정), 초기 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 39 중량% 와 동일하고 (알루미늄의 NMR 로 측정), 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 초기 메조기공 부피가  $0.14 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  와 동일하고, 원소의 메쉬의 초기 결정 파라미터  $a_0$  이  $24.34 \text{ \AA}$  (XRD 로 측정) 와 동일함.

[0197] 30 g 의 이러한 탈알루미늄화된 제올라이트를  $60^\circ\text{C}$  에서 30 분 동안 300 mL 의 0.1 N 수산화 나트륨 (NaOH) 용액과 혼합하였다. 빙수에서 신속한 냉각 후, 현탁액을 여과하고 제올라이트를  $50^\circ\text{C}$  에서 세척하고 밤새  $120^\circ\text{C}$  에서 건조시켰다. 이후, 개질된 탈알루미늄화된 Y 제올라이트를  $80^\circ\text{C}$  의 온도에서  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  의 1 N 용액으로 3 회 교환하여 부분 교환된  $\text{NH}_4^+$  형태를 수득하였다. 제올라이트를 제올라이트의  $1 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  의 공기의 흐름 하에서  $450^\circ\text{C}$  에서 2 h 동안 최종적으로 하소하였다.

[0198] 이후, 이러한 탈알루미늄화된 및 탈규산화된 USY 제올라이트를 니켈 니트레이트 용액으로 건조 함침시켜 건조 제올라이트의 중량에 대해 2.2 중량% 니켈을 침착시켰다. 이후, 함침된 탈알루미늄화된 및 탈규산화된 USY 제올라이트를 밤새  $120^\circ\text{C}$  에서 건조시킨 다음  $450^\circ\text{C}$  에서 2 h 동안 ( $150^\circ\text{C}$ ,  $250^\circ\text{C}$  및  $350^\circ\text{C}$  에서 1-시간 정체기 선행) 에서 열 처리하였다. 열 처리를 제올라이트의  $2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$  의 공기 유속을 사용하여 수행하였다.

[0199] 수득되는 제올라이트 Z6 은, 전체적인 Si/Al 원자비 = 4.7 이고 Ni 함량이 건조 제올라이트의 질량에 대해 2.1 중량% (X-선 형광법으로 측정) 와 동일하고, 네트워크-외 알루미늄 원자의 중량 분획 (알루미늄의 NMR 로 측정) 이 제올라이트에 존재하는 알루미늄의 총 질량에 대해 33 중량% 와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 메조기공 부피가  $0.28 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  와 동일하고, 질소 다공도측정법에 의해 측정되는 마이크로기공 부피가  $0.25 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$  와 동일하고 원소의 메쉬의 결정 파라미터  $a_0$  (XRD 로 측정) 이  $24.39 \text{ \AA}$  와 동일하였다. 이들 특성을 표 1 에 보고했다.

표 1

[0200]

샘플의 특성						
제올라이트	Z1	Z2	Z3	Z4	Z5	Z6
	본 발명에 따 름	본 발명에 따 르지 않음	본 발명에 따 르지 않음	본 발명에 따 르지 않음	본 발명에 따 르지 않음	본 발명에 따 름
전체적인 Si/Al 원자 비(XRF)	5.5	13.8	5.5	13.8	5.5	4.7
Ni 중량% (XRF)	2.2	2.2	3.6	3.5	2.2	2.1
Al <sub>VI</sub> 중량% (NMR)	39	14	39	14	39	33
메조기공 부 피 ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (BJH)	0.14	0.15	0.14	0.14	0.14	0.28
메쉬 파라미 터 $a_0$ ( $\text{\AA}$ ) (XRD)	24.34	24.29	24.34	24.29	24.34	24.39
마이크로기공 부피 ( $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1}$ ) (BJH)	0.28	0.32	0.27	0.32	0.28	0.25

[0201] **실시예 7 - 촉매의 제조**

[0202] 제올라이트 Z1 내지 Z6 를 함유하는 본 발명에 따른 촉매 지지체를, 12 g 의 제올라이트를 88 g 의 매트릭스 (Condea Chemie GmbH 에 의해 Pural SB3 로 시판되는 알루미늄 젤 또는 초미세 판상 보에마이트로 구성됨) 와 혼합하는 것을 사용하여 제조하였다. 이후, 분말의 이러한 혼합물을, 60 중량% 질산 함유 수용액과 혼합한 다음 30 분 동안 반죽하고, 이어서 20 중량% 암모니아를 함유하는 수용액을 첨가하였다. 이후, 생성된 혼합물을 15 분 동안 반죽한 다음 압출하였다. 이후, 압출물을  $600^\circ\text{C}$  에서 2 시간 동안 공기 (가스 유속이 지지

체의  $1.5 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  임) 하에서 하소하였다.

[0203] 이에 따라 제조된 압출물은 12 중량%의 제올라이트 Z1 내지 Z6 을 함유하였고, 니켈 원소의 각각의 양은 상기 표 1 에 나타난 바와 같고, 이는 각각 상기 지지체의 총 질량에 대해 11.66, 11.66, 11.47, 11.45, 11.64 및 11.68 중량% 의 USY 제올라이트에 상응한다. 이후, 이들은 몰리브덴 옥시드 및 니켈 히드록시드의 혼합물 용액으로 건조 함침시켜 13 중량%  $\text{MoO}_3$  및 2.7 중량% 의  $\text{NiO}$  (제올라이트 상에 이미 존재하는 Ni 은 고려하지 않음) 을 침착시켰다. 이후, 압출물을  $500^\circ\text{C}$  에서 2 h 동안 공기 (가스 유속은 촉매의  $1 \text{ L.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$  임) 하에서 하소시켰다. 따라서, 촉매 C1 및 C6 (본 발명에 따름), 및 촉매 C2, C3, C4 및 C5 (본 발명에 따르지 않음) 은, 각각 제올라이트 Z1 및 Z6, 및 Z2, Z3, Z4 및 Z5 으로부터 제조되었다.

#### [0204] 실시예 8: 촉매의 분석

[0205] 촉매 C1, C2, C3, C4, C5 및 C6 은 2 개의 별도의 수소화 상의 존재를 입증하기 위해 분석되었다: 제올라이트 상에 침착되고 니켈로 이루어진 것 및 알루미늄 옥시드 매트릭스 상에 침착되고 니켈 및 몰리브덴으로 이루어진 다른 것.

[0206] 사용되는 방법은, 제올라이트 촉매에 존재하는 원소의 확인 및 정량화를 허용하는 에너지 분산 X-선 분광계를 구비한 투과 전자 현미경이다.

[0207] 이를 위해, JEOL Ex-2300-BU 에너지 분산 분광계를 구비한 JEOL 2100 HR 투과 전자 현미경을 사용하였다. 촉매 압출물을 모르타르에서 미세하게 분쇄하였다. 분말을 수지에서 혼입하여 촉매 둘 모두에 대한  $700 \text{ \AA}$  의 두께를 갖는 초미세 분획을 생성하였다. 제조된 분획을 제조용 지지체로서 제공되는 홀을 갖는 C 멤브레인으로 덮인 Cu 그리드 상에서 수합하였다. 이들 제제는 투과 전자 현미경으로 도입되기 전에 I.R. 램프 하에서 건조시키고, 여기서 이들은 수 분 동안 1차 진공으로 처리한 다음 관찰을 통해 2차 진공으로 처리하였다. 전자 현미경은 알루미늄 매트릭스 중에서 분산된 대략  $0.4 \text{ 마이크로미터}$  크기의 제올라이트 촉매를 정확하게 확인하는 것을 가능하게 한다. 이후, 로컬 분석의 특정 횟수 (15 내지 20) 를 다양한 매트릭스 대역 상에서 수행하고 직경이  $0.1 \text{ 마이크로미터}$ 인 탐침 빔으로 다양한 제올라이트 촉매 상에서 수행하였다. 신호의 정량화 처리는 원소의 원자% 로 상대 농도를 획득하는 것을 가능하게 했다 (산소 배제).

[0208] 표 2 는 상기 실시예에서 기술되는 촉매에 대해 획득되는 결과를 요약한 것이다.

표 2

촉매의 EDS 분석							
촉매	분석 대역	Si at. %	Al at. %	Ni(Co) at. %	Mo at. %	Si/Al at. /at.	Ni(Co)/Mo at. /at.
C1	제올라이트	83.3	14.4	2.3	0.2	5.8	-
C1	알루미늄	0.2	91.0	2.5	6.3	-	0.4
C2	제올라이트	91.0	6.7	2.3	0.1	13.6	-
C2	알루미늄	0.3	91.3	2.4	6.0	-	0.4
C3	제올라이트	81.8	14.4	3.7	0.2	5.7	-
C3	알루미늄	0.1	90.9	2.6	6.4	-	0.4
C4	제올라이트	89.4	7.0	3.5	0.1	12.8	-
C4	알루미늄	0.2	91.3	2.4	6.1	-	0.4
C5	제올라이트	83.2	14.4	2.3	0.3	5.8	-
C5	알루미늄	0.1	91.3	2.5	6.2	-	0.4
C6	제올라이트	79.7	17.3	2.8	0.2	4.6	-
C6	알루미늄	0.3	90.7	2.6	6.4	-	0.4

[0210] 표 2 는, 모든 촉매가 Y 제올라이트 촉매 상에 지지되는 니켈, 또는 C5 의 경우에서 코발트를 갖는다는 것을 보여준다. 지지체 압출물의 건조 함침 동안 도입되는 몰리브덴은, 알루미늄 상에서 배체적으로 발견된다. 따라서, 제조 방법은, 최종 촉매 상에서, 둘 모두의 니켈, 또는 코발트 (C5 촉매의 경우) (제올라이트 상에서 존재함) 를 갖는 것을 가능하게 하고, 제올라이트의 건조 함침 전에 생성되고, 제 2 활성 상은 알루미늄 상에서 존재하는 니켈 및 몰리브덴을 포함하고 지지체 압출물의 건조 함침으로부터 생성된다.

#### [0211] 실시예 9: 모델 분자의 수소화분해에서 촉매의 비교 (스쿠알란)

[0212] 이전 실시예에서 기술되는 촉매의 제조법을 고-전환 (60-100%) 수소화분해 조건 하에서 사용하였다. 석유 공급물은 모델 분자, 스쿠알란, 질소-함유 분자, 아닐린 및 황-함유 분자, 디메틸 디설파이드 (DMDS) 로 구성되어 있다. 이들 2 개의 화합물은, 실제 수소화분해 조건 하에서 존재하는  $\text{NH}_3$  및  $\text{H}_2\text{S}$  의 부분압을 가장하는 것을 가능하게 한다. 공급물의 특성을 표 3 에 제시한다.

표 3

[0213]	사용되는 공급물의 특성	
	밀도 (20/4)	0.8118
	DMDS (중량%)	1.5
	아닐린 (중량%)	0.5
	스쿠알란 (중량%)	98

[0214] 따라서, 제조되는 공급물을 수소화분해 시험 단위로 주입하고, 이는 고정층 반응기를 공급물의 하향 흐름으로 포함하고, 여기에 촉매의 20  $\text{cm}^3$  를 도입하였다. 촉매를 350 $^{\circ}\text{C}$  까지 시클로헥산/톨루엔/DMDS+ 아닐린의 혼합물과 황화물로 만들었다. 이후, 시험 공급물을 촉매 상에 주입한 다음, 표 4 에 제시된 작업 조건 하에서 시험 프로토콜을 따랐다.

표 4

[0215]	촉매 시험 조건	
	총 압력	6 Mpa
	촉매	20 $\text{cm}^3$
	수소 유속	20 L/h
	공급물 유속	20 $\text{cm}^3/\text{h}$

[0216] 촉매 상에서 70% 조질 전환율을 수득하기 위해 온도를 조정하였다. 촉매 성능은, 이러한 70% 조질 전환 수준을 달성하는 것을 가능하게 하는 온도 및 중간 증류물 (케로센 + 경유) 수율로 표시한다.

[0217] 조질 전환 CC 는 하기와 동일하다:

[0218]  $\text{CC} = 370^{\circ}\text{C}$  이하 유출물에서 중량%

[0219] (식 중, "370 $^{\circ}\text{C}$  이하" 란, 370 $^{\circ}\text{C}$  미만이거나 370 $^{\circ}\text{C}$ 와 동일한 온도에서 증류되는 분획을 나타냄).

[0220] 케로센 수율 (150-250) 은, 유출물에서 150 내지 250 $^{\circ}\text{C}$  의 비등점을 갖는 화합물의 중량% 와 동일하다. 경유 수율 (250-370) 은, 유출물에서 250 내지 370 $^{\circ}\text{C}$  의 비등점을 갖는 화합물의 중량% 와 동일하다. 중간-증류물 수율 (하기 MD 수율로 나타냄) 은, 이들 2 가지 수율의 합계와 동일하다.

[0221] 표 5 에서, 본 발명자들은 반응 온도 및 상기 실시예에서 기술되는 촉매에 대한 중간 증류물의 수율을 나타낸다.

표 5

[0222]	수소화분해에서 촉매의 촉매 활성		
		70% 전환에서 T ( $^{\circ}\text{C}$ )	MD 수율 (중량%)
	C1 (본 발명에 따름) (Z1으로부터 제조)	348	64.1
	C2 (본 발명에 따르지 않음) (Z2 으로부터 제조)	352	63.4
	C3 (본 발명에 따르지 않음) (Z3 으로부터 제조)	349	62.4
	C4 (본 발명에 따르지 않음) (Z4 으로부터 제조)	353	61.1
	C5 (본 발명에 따르지 않음) (Z5 으로부터 제조)	353	57.8
	C6 (본 발명에 따름) (Z6으로부터 제조)	348	64.9

- [0223] 제올라이트 Z1 및 Z6 으로부터 제조된 본 발명에 따른 촉매 C1 및 C6 은, 각각 제올라이트 Z2, Z3 및 Z4 로부터 제조된 촉매 C2, C3, C4 및 C5 (본 발명에 따르지 않음) 에 대해 개선된 중간-증류물 (케로센 + 경유) 선택성 및 활성 둘 모두를 수득하는 것을 가능하게 하고, 이는 본 발명에 따라 요구되는 것 초과와 전체적인 Si/Al 비 (즉, Z2 의 경우에서 10 초과), 또는 Ni 함량이 요구되는 것 보다 초과이다 (즉, Z3 의 경우, 또는 Z4 의 경우 둘 모두에서 3% 초과), (본 발명에 요구되는 바와 같이 니켈이 아닌 코발트로 함침된 제올라이트 Z5 로부터 제조된 촉매 C5 (본 발명에 따르지 않음) 에 대해서도).
- [0224] 이들 결과는, 특히 전체적인 규소-대-알루미늄 원자비가 3 내지 10 인 매우 특정한 조직 특성을 갖는, 매트릭스 상에 침착된 수소화 관능기의 조인트 존재와 연계되고, 상기 제올라이트 상에 침착된 니켈로 구성되는 수소화 관능기의 조인트 존재와 연계된, 탈알루미늄화된 USY 제올라이트의 사용을 보여주며, 특히, 제올라이트의 총 질량에 대해 0.5 내지 3 중량% 로 포함되는 양의 니켈 원소는, 요구되는 조건을 만족시키지 못하는 제올라이트를 포함하는 종래 기술의 촉매와 비교시 수율 및 중간-증류물 선택성 증가를 수득하는 것을 가능하게 한다.