



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2018년11월27일
(11) 등록번호 10-1922076
(24) 등록일자 2018년11월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 45/04 (2006.01) B01J 29/08 (2006.01)
B01J 29/12 (2006.01) C01B 39/02 (2006.01)
C10G 47/16 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2013-7017359
(22) 출원일자(국제) 2011년06월10일
심사청구일자 2016년04월28일
(85) 번역문제출일자 2013년07월02일
(65) 공개번호 10-2013-0143095
(43) 공개일자 2013년12월30일
(86) 국제출원번호 PCT/EP2011/059659
(87) 국제공개번호 WO 2012/084276
국제공개일자 2012년06월28일
(30) 우선권주장
1061170 2010년12월23일 프랑스(FR)
(56) 선행기술조사문헌
KR1019980702741 A*
(뒷면에 계속)
전체 청구항 수 : 총 20 항

(73) 특허권자
토탈 라피나쥬 프랑스
프랑스공화국, 92400 꾸르브부와, 라 데팡스, 뿔
라스 장 밀리에 2
(72) 발명자
반 돈크, 산더
프랑스공화국, 에프-76310 생뜨-아드레즈, 뤼 벨
뤼 20
다니리나, 나디아
벨기에, 베-1180 위끌르, 뤼 바쓰 105
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오리진

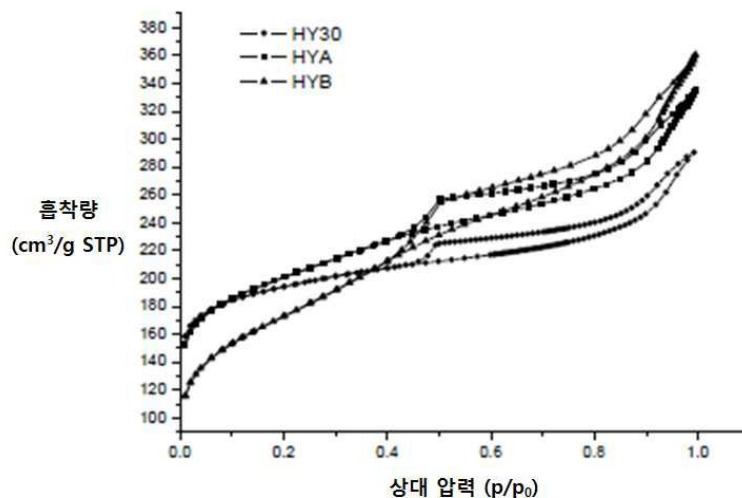
심사관 : 오세주

(54) 발명의 명칭 산업용 수소첨가전환 촉매의 제조방법, 이에 따라 제조된 촉매 및 수소첨가전환 공정에서의
이의 용도

(57) 요약

본 발명은 하기의 단계를 포함하는, 개질된 제올라이트 Y에 기반한 수소첨가전환 촉매의 제조방법에 관한 것이다: A) 개질된 제올라이트 Y를 제조하는 단계, 여기서 상기 제올라이트 Y의 결정내 구조는 마이크로기공의 하나 이상의 네트워크, 직경이 평균 2 내지 5nm인 소형 메조기공의 하나 이상의 네트워크, 및 직경이 평균 10 내지 50nm인 대형 메조기공의 하나 이상의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크들은 상호 연결됨; B) 상기 제올라이트를 결합제와 혼합하고, 상기 혼합물을 성형하고, 그 후 하소시키는 단계; 및 C) VIIIB족 및/또는 VIB족의 금속 중에서 선택되는 하나 이상의 촉매 금속을 주입하고, 그 후 하소시키는 단계. 본 발명은 또한 상기 제조방법을 통해 제조된 촉매 및 이의 용도에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

미누, 델핀느

벨기에, 베-1400 니벨르, 뤼 데 조뜨 위헤 21

뤼뤼, 메땡

벨기에, 베-3550 허위스텐-졸더, 뷔바이트슈트라트
엔° 1/11

(56) 선행기술조사문헌

W02010072976 A1*

EP0247678 A2

US4668649 A

US5601798 A

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

명세서

청구범위

청구항 1

하기의 단계를 포함하는, 개질된 제올라이트 Y에 기반한 수소첨가전환 촉매의 제조방법:

- A) 포저사이트 구조의 개질된 제올라이트 Y를 제조하는 단계, 여기서 상기 제올라이트 Y의 결정내 구조는 마이크로기공의 하나 이상의 네트워크, 평균 직경이 2 내지 5nm인 소형 메조기공의 하나 이상의 네트워크, 및 평균 직경이 10 내지 50nm인 대형 메조기공의 하나 이상의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크들은 상호연결됨;
- B) 상기 개질된 제올라이트를 결합제와 혼합하고, 상기 혼합물을 성형하고, 그 후 하소시키는 단계; 및
- C) VIIIB족 및/또는 VIB족의 금속 중에서 선택되는 하나 이상의 촉매 금속을 주입하고, 그 후 하소시키는 단계, 상기에서, 상기 A) 단계는 하기의 단계를 포함함:
 - a) 제올라이트 Y를 자기교반 또는 기계교반 하에서 실온에서, 0.001 내지 0.5 M의 농도로 하나 이상의 염기를 포함하는 염기성 수용액과 접촉시키는 단계;
 - b) 상기 획득된 제올라이트를 여과하고, 용매에 의해 세척하는 단계;
 - c) 선택적으로, 상기 세척된 제올라이트를 건조하는 단계;
 - d) 상기 세척되고 선택적으로 건조된 제올라이트를 NH_4NO_3 용액과 접촉시키는 단계;
 - e) 상기 제올라이트를 중성 pH까지 증류수로 세척하는 단계;
 - f) 상기 획득된 제올라이트를 하소시키는 단계; 및
 - g) 상기 제올라이트를 회수하는 단계.

청구항 2

제1항에 있어서,

- C) 단계는 B) 단계 이전에, A) 단계에서 제조된 제올라이트에 대해 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

- A) 단계를 수행한 후에, 및 B) 단계 또는 C) 단계를 수행하기 전에, 250 내지 450℃의 온도에서 2 내지 6시간 동안 증기 처리하는 단계가 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

- B) 단계 동안, 성형은 압출에 의한 성형인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 압출에 의한 성형은 하기의 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법:

- (i) 제올라이트를 하나 이상의 결합제와 혼합하는 단계;
- (ii) 하나 이상의 결합제를 포함하고 응집제, 펄타이저 및 가소제의 군에서 선택되는 하나 이상의 제제를 포함할 수 있는 수성 현탁액을 상기 혼합물에 첨가하여, 페이스트를 제조하는 단계;

- (iii) 상기 제조된 페이스트를 압출하고 절단하여, 특정 형태 및 길이의 압출물을 획득하는 단계;
- (iv) 상기 압출물을 건조하는 단계; 및
- (v) 상기 건조된 압출물을 하소시키는 단계.

청구항 6

제1항에 있어서,

- B) 단계 또는 C) 단계의 하소는 400 내지 700℃의 온도에서 수행되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서,

- B) 단계에서 사용되는 결합제는 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 마그네시아 및 티타니아 중에서 단독으로 선택되거나 또는 혼합물로서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서,

- B) 단계에 기재된 혼합물은 혼합물의 총 중량에 대하여 10 중량% 내지 90 중량%의 결합제를 포함하는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서,

- A) 단계에서 처리되는 제올라이트는 1 이상의 소형 메조기공의 부피(V_s) 대 대형 메조기공의 부피(V_l)의 비(V_s/V_l)를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 10

제1항에 있어서,

- A) 단계에서 처리되는 제올라이트는 0.20ml/g 이상의 총 메조기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 11

제1항에 있어서,

- A) 단계에서 처리되는 제올라이트는 0.20ml/g 이하의 마이크로기공 부피를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 12

제1항에 있어서,

- A) 단계에서 처리되는 제올라이트는 1 이상의 총 메조기공 부피/마이크로기공 부피 비를 갖는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 13

제1항에 있어서,

- 상기 단계 a)의 염기가 NaOH, NH_4OH , KOH, 탄산나트륨 또는 시트르산나트륨인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 14

제1항에 있어서,

- 상기 단계 d)의 NH_4NO_3 용액의 농도가 0.01 내지 0.5 M인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

- a) 단계에서 처리되는 제올라이트 Y는 12 이상의 Si/Al 비를 갖는 제올라이트 Y인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

- a) 단계에서 처리되는 제올라이트 Y는 하나 이상의 탈알루미늄화 처리를 받은 제올라이트 Y인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 17

제1항에 따른 제조방법에 의해 제조된 수소첨가전환 촉매로서,

상기 촉매가,

- 개질된 제올라이트 Y, 여기서 상기 제올라이트 Y의 결정내 구조는 마이크로기공의 하나 이상의 네트워크, 평균 직경이 2 내지 5nm인 소형 메조기공의 하나 이상의 네트워크, 및 평균 직경이 10 내지 50nm인 대형 메조기공의 하나 이상의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크들은 상호연결됨;

- 하나 이상의 결합제; 및

- VIIIB족 및/또는 VIB족의 금속 중에서 선택되는 하나 이상의 촉매 금속

을 포함하는 성형된 혼합물로 구성되며,

상기 촉매가 하기의 특징:

- 3% 내지 80%의 결정도(crystallinity);
 - 150 내지 550m²/g의 비표면적(BET);
 - 50 내지 250m²/g의 외부 비표면적;
 - 0.2 내지 0.6ml/g의 총 기공 부피;
 - 0.1 내지 3mmol NH₃/g의 브뢴스테드 산점(Bronsted acid site)의 양;
 - 10 중량% 내지 90 중량%의 제올라이트 함량,
- 을 가지는 것을 특징으로 하는 수소첨가전환 촉매.

청구항 18

제17항에 있어서,

3% 내지 20%의 결정도를 갖는 것을 특징으로 하는 수소첨가전환 촉매.

청구항 19

제17항 또는 제18항에 있어서,

- 3% 내지 10%의 결정도(crystallinity);

- 150 내지 300m²/g의 비표면적(BET);

- 100 내지 250m²/g의 외부 비표면적;

- 0.2 내지 0.5 ml/g의 총 기공 부피;

- 0.1 내지 3mmol NH₃/g의 브뢴스테드 산점(Bronsted acid site)의 양;
 - 20 중량% 내지 80 중량%의 제올라이트 함량,
- 의 특징을 가지는 것을 특징으로 하는 수소첨가전환 촉매.

청구항 20

제1항의 제조방법에 따라 제조된 촉매와 공급물이 접촉되거나, 또는 제17항에 따른 촉매와 공급물이 접촉되는 것을 특징으로 하는, 석유 또는 중질 잔사유의 수소첨가분해 또는 수소이성질화와 같은 수소첨가전환 공정.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 산업용 수소첨가전환(hydroconversion) 촉매, 예를 들어 수소첨가분해(hydrocracking) 촉매의 제조방법, 이에 따라 제조된 촉매, 및 이에 따라 제조된 촉매의 수소첨가전환에서의 용도에 관한 것이다.
- [0002] 본원에 기재된 산업용 촉매는 개질된 제올라이트(zeolite) Y를 포함하고, 다양한 수소첨가전환 공정, 특히 수소첨가분해 공정에 사용될 수 있다.

배경 기술

- [0003] 다양한 제올라이트들은 다른 구조 및 성질에 의해 구별된다. 촉매작용 분야에서 흔히 사용되는 몇몇 구조들이 후술된다.
- [0004] 제올라이트 Y(FAU)는 대형 기공(pore)을 갖는 3차원 제올라이트이고, 이의 구조는 12-원 고리(고리에는 12개의 (Si⁴⁺ 및 Al³⁺) 양이온 및 12개의 O²⁻ 음이온이 존재함)로부터 형성되는 채널(channel)에 의해 상호연결되는 큰 공동(cavity)을 갖는다.
- [0005] 베타 제올라이트(BEA)는 모든 방향에서 12-원 고리에 의해 형성된 기공을 포함하는 대형 기공을 갖는 3차원 제올라이트이다.
- [0006] 제올라이트 ZMS-5(MFI)는 10-원 고리에 의해 형성된 지그재그 채널(zig-zag channel)에 의해 상호연결되는 10-원 고리에 의해 한 방향으로 형성되는 기공을 포함하는, 중형 기공을 갖는 사실상 3차원 제올라이트이다.
- [0007] 모데나이트(Mordenite)(MOR)는 오직 단일 방향으로 연장된 채널을 갖고, 8-원 고리에 의해 형성된 소형 포켓(pocket)을 갖는, 12-원 고리에 의해 형성된 대형 기공을 갖는 제올라이트이다.
- [0008] 페리어라이트(Ferrierite)(FER)는 8-원 고리에 의해 형성된 부채널(side channel)을 통해 상호연결된, 10-원 고리에 의해 형성된 주채널(main channel)을 포함하는 중형 기공을 갖는 2차원 제올라이트이다.
- [0009] 제올라이트는 중요한 촉매 물질이고, 크래킹(cracking)과 같은 산촉매 반응(acid catalyzed reaction)(예를 들어, 수소첨가분해, FCC, 올레핀 크래킹), 이성질화 반응(isomerization reaction)(예를 들어, 파라핀 및 올레핀의 이성질화 반응) 및 최신 메탄올 전환 기법(예를 들어, MTO, MTP, MTG)에서 널리 사용된다. 이와 같은 반응 모두에서, 제올라이트는 마이크로기공성 제올라이트 구조에 의해 유도되는, 높은 촉매 활성, 높은 안정성, 그리고 마지막으로 이에 못지 않게 높은 생성물 선택성을 제공하는 촉매의 중심이다. 형상 선택성(shape selectivity)에 대한 마이크로기공의 존재의 긍정적인 효과에도 불구하고, 마이크로기공(micropore)은 또한 부정적인 효과를 가질 수 있으며, 이는 종종 제올라이트 결정으로의 분자의 낮은 접근율(rate of access)에 의해 나타나거나, 또는 촉매 작용 동안 반응물 및/또는 생성물의 원치않은 흡착 효과에 의해 나타난다. 이와 같은 공간적 제약(steric constraint)은 촉매작용 동안 제올라이트 마이크로기공 부피의 접근성을 감소시키고, 제올라이트 결정은 항상 효과적으로 사용되는 것은 아니라고 언급될 수 있다.
- [0010] 새로운 제올라이트 촉매의 개발에 있어서 중요한 논점들 중 하나는 반응물 및/또는 생성물 분자에 대한 활성 부위의 충분한 접근성을 보장하는 것이고, 이에 따라 촉매의 효율성을 최대화하는 것이다. 확산 한계(diffusion limitation)를 최소화하기 위한 직접적인 해결책은 결정내 확산 경로길이(intracrystalline diffusion pathlength)를 감소시키는 것일 수 있다. 가능한 방법 중 하나는 제올라이트 결정 크기를 감소시키는 것이다. 충분한 접근성을 가진 물질을 획득하기 위한 또다른 전략은 마이크로기공 제올라이트 결정의 내부에 메조기공

(mesopore)(2 내지 50nm)으로 구성되는 이차적 기공 시스템을 생성하는 것이다. 통상적으로, 메조기공은 스티밍(steaming)과 같은 열수처리[US3293192, US3506400 및 US5069890], 및 산 침출(leaching) 기법[US3506400, US4093560 및 US5601798]을 사용하여, 제올라이트 및 제올라이트-유사 결정 내로 탈알루미늄화(dealuminatio n)에 의해 주입된다. 선택적으로는, 예를 들어 EDTA[US3506400 및 US4093560] 또는 $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ [EP0082211]에 의 한 화학처리가 또한 제안되었다. 다양한 방법들에 의해 제올라이트에 메조기공을 생성하는 것에 대해 보다 자세한 검토 문헌이 van Donk 등에 의해 발표되었다[S. van Donk et al., Catalysis Reviews 45 (2003) 297].

[0011] 이와 같이 구조화된 메조기공 물질의 형성 메커니즘의 합성, 특징화 및 이해의 분야에 있어서 지난 수년간의 상당한 발전에도 불구하고, 이들을 산업적으로 유효하게 적용시키는 것은 유기 주형(organic template)의 고가에 부분적으로 연관되는 이들의 높은 가격 때문에 여전히 매우 제한되어 있다. 따라서, 가격의 관점에서, 전통적인 열수 및 산 침출 기법은 여전히 매우 매력적이고, 이는 왜 이들이 현재 산업상 주로 사용되는지를 설명한다. 그러나, 이와 같은 방법에 의한 메조기공의 주입은 용이하게 조절되지 않으며, 종종 무작위적이고 최적화되지 않은 메조기공성(mesoporosity)을 가진 물질이 획득된다. Janssen 등에 의한 문헌 [A.H. Janssen et al., Angew. Chem. Int. Ed. 40 (2001) 1102]에서, 시판되는 스티밍되고 산 침출된 제올라이트 Y(CBV 780, Zeolyst Int.) 내의 메조기공의 대부분은 공동이고, 이는 제올라이트 결정의 외부 표면에 최적으로 연결되어 있지 않다는 점이 3차원 전자 현미경에 의해 입증되었다. 분명히, 촉매작용에 대해, 상호연결된 원통형 메조기공 시스템은 결정 내의 메조기공 공동에 비해 반응물에 대한 접근성 및 반응 생성물의 확산을 훨씬 더 크게 증대시킬 것으로 기대 된다.

[0012] 최근 수년 동안, 합성된 그대로의 제올라이트 물질의 전통적인 열수 및 산 침출의 대안으로서, 메조기공의 형성을 위한 또다른 접근법이 제안되었다[M. Ogura et al., Chem. Lett. (2000) 82; M. Ogura, Appl. Catal. A Gen. 219 (2001) 33; J.C. Groen et al., Microporous Mesoporous Mater. 69 (2004) 29; J.C. Groen, et al., J. Phys. Chem. B, 108 (2004) 13062]. 이와 같은 대안 방법은 합성된 그대로의 제올라이트를 알칼리성 매질 내에서의 처리에 의해 주의깊게 탈규산작용(desilication)시키는 것에 기반한다. 이와 같은 기법은 제올라이트 Y 및 ZSM-5에서의 용해 현상 및 구조 변화를 연구하기 위하여 1980년대 말에 처음으로 논의되었다. 더욱이, 2 내지 12.5 at/at의 Si/Al 비를 갖는 초안정성(ultra-stable) 및 극초안정성(very ultra-stable) Y-제올라이트의 개질[EP0528494], 및 수소첨가 공정에서 이들의 사용[EP0519573]에 관한 두 개의 특허가 Shell사에 양도되었다.

[0013] 최근, 본 출원인은 특허 출원 WO 2010/072976에 결정내 및 상호연결된 기공의 고유한 삼중모드(trimodal) 시스템을 갖는, 탈알루미늄화된 포저사이트(faujasite)의 주의깊은 탈규산작용에 의해 제조된 개질 제올라이트 Y에 대해 개시하였다. 이와 같은 제올라이트는 몇몇의 수소첨가분해 반응에 있어서, 중간 증류액(middle distillate)에 대한 더 높은 선택성을 띠고, 오버크래킹(overcracking)을 억제함으로써, 개선된 성능을 나타내었다. 수소첨가분해 반응은 더 중질이고 더 오염된 공급원료를 처리할 필요와 함께 유럽에서 중간 증류액에 대한 수요의 증가에 의해 그 중요성이 높아지고 있다. 따라서, 중간 증류액-선택성 수소첨가분해 촉매가 요구된다.

[0014] 그러나, 산업적으로 분말 형태의 촉매 조성물을 사용하는 것이 항상 가능한 것은 아니고, 분말을 형태화할 필요가 있다. 문헌 WO 2010/072976에서는 고정층(fixed-bed) 또는 유동층(mobile-bed) 반응기에서 사용될 수 있는 입자의 형태, 특히 압출된 형태 또는 비드(bead) 형태의 개질된 제올라이트 Y 및 결합제(binder)를 포함하는 조성물에 대해 새로운 알칼리 처리 공정을 적용하는 것을 제안하였다. 따라서, 개질된 제올라이트 Y가 삼중모드 구조를 갖는, 산업적으로 사용될 수 있는 촉매 조성물이 직접적으로 획득된다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0015] 본 출원인은 제올라이트 성분의 삼중모드 구조의 열화(degradation)에도 불구하고 우수한 촉매활성을 갖는 개질된 제올라이트 Y를 포함하는 산업적 촉매의 제조방법을 발견하였다.

과제의 해결 수단

[0016] 첫번째 측면에 따르면, 본 발명의 주제는 하기 단계를 포함하는 개질된 제올라이트 Y에 기반한 수소첨가분해 촉매의 제조방법이다:

- [0017] A) 개질된 제올라이트 Y를 제조하는 단계, 여기서 상기 제올라이트 Y의 결정내 구조는 마이크로기공의 하나 이상의 네트워크, 평균 직경이 2 내지 5nm인 소형 메조기공의 하나 이상의 네트워크, 및 평균 직경이 10 내지 50nm인 대형 메조기공의 하나 이상의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크들은 상호 연결됨;
- [0018] B) 제올라이트를 결합제와 혼합하고, 상기 혼합물을 성형하고, 그 후 하소(calcine)시키는 단계; 및
- [0019] C) VIIIB족 및/또는 VIB족의 금속의 화합물 중에서 선택되는 촉매 금속의 하나 이상의 화합물에 의해 제올라이트를 함침(impregnation)하고, 그 후 하소시키는 단계.
- [0020] VIB족은 Cr, Mo 및 W를 포함한다. VIIIB족은 IUPAC 원소주기율표(2007년 6월 22일자 버전)의 8족, 9족 및 10족에 대응되고, Fe, Ru, Os, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt를 포함한다.
- [0021] B, P, Si, Zr 및 Ti와 같은 도핑제(doping agent)가 또한 첨가될 수 있다.
- [0022] 본 발명은 또한 전술한 방법을 통하여 제조될 수 있는 촉매, 즉 하기를 포함하는 성형된 혼합물로 구성된 수소 첨가전환 촉매에 관한 것이다:
- [0023] - 개질된 제올라이트 Y, 여기서 상기 제올라이트 Y의 결정내 구조는 마이크로기공의 하나 이상의 네트워크, 평균 직경이 2 내지 5nm인 소형 메조기공의 하나 이상의 네트워크, 및 평균 직경이 10 내지 50nm인 대형 메조기공의 하나 이상의 네트워크를 포함하고, 상기 네트워크들은 상호 연결됨;
- [0024] - 하나 이상의 결합제; 및
- [0025] - VIIIB족 및/또는 VIB족의 금속 중에서 선택되는 하나 이상의 촉매 금속.
- [0026] 상기 성형된 촉매는 반응기에서 산업적으로 사용될 수 있다.
- [0027] "성형된(shaped)"이라는 용어는 더 이상 분말 형태가 아니고, 비드, 펠릿(pellet) 또는 압출물(extrudate)의 형태일 수 있는 촉매를 지칭하고, 이 때 압출물이 바람직하다.
- [0028] 이와 같은 촉매는 일반적으로 하기의 특성이 있다:
- [0029] - 3% 내지 80%, 바람직하게는 3% 내지 20%, 예를 들어 3% 내지 10%의 결정도(crystallinity);
- [0030] - 150 내지 550m²/g, 예를 들어 150 내지 300m²/g의 비표면적(BET);
- [0031] - 외부 비표면적: 50 내지 250m²/g, 예를 들어 100 내지 250m²/g,
- [0032] - 총 기공 부피: 0.2 내지 0.6ml/g, 예를 들어 0.2 내지 0.5ml/g,
- [0033] - 브뢴스테드 산점(Bronsted acid site)의 양: 0.1 내지 3mmol NH₃/g,
- [0034] - 제올라이트 함량: 10 중량% 내지 90 중량%, 바람직하게는 20 중량% 내지 80 중량%;
- [0035] - 선택적으로, 1 중량% 내지 5 중량%의 NiO 함량 및 5 중량% 내지 25 중량%의 MoO₃ 함량.
- [0036] 일반적으로, C) 단계는 B) 단계 후에 수행된다. 그러나, C) 단계를 B) 단계 전에, A) 단계에서 제조된 제올라이트에 대해 수행하는 것도 또한 가능하다.
- [0037] **A) 단계**
- [0038] 삼중모드의 다공성(porosity)을 갖는 제올라이트의 결정도는 5% 내지 100%일 수 있다.
- [0039] 삼중모드의 제올라이트는 25 이하, 특히 24 이하, 또는 23 이하, 더욱 특히 22 이하, 더욱더 특히 21 이하, 및 선택적으로 20.5 이하의 Si/Al 원자비를 가질 수 있다.
- [0040] Si/Al 비는 또한 40 이하, 특히 35 이하, 또는 30 이하, 더욱 특히 28 이하, 더욱더 특히 25 이하일 수 있다.
- [0041] Si/Al 원자비는 6 이상, 특히 8 이상, 또는 10 이상, 더욱 특히 11 이상, 더욱더 특히 12 이상일 수 있다.
- [0042] Si/Al 비는 또한 15 이상, 특히 17 이상, 또는 18 이상, 더욱 특히 19 이상, 더욱더 특히 20 이상일 수 있다.
- [0043] A) 단계 동안 제조된 제올라이트는 유리하게는 1 이상, 특히 1.20 이상, 또는 1.60 이상, 더욱 특히 1.80 이상, 더욱더 특히 2 이상의 소형 메조기공의 부피(Vs) 대 대형 메조기공의 부피(Vl)의 비(Vs/Vl)를 가질 수 있다.

- [0044] A) 단계 동안에 제조된 제올라이트는 0.20ml/g 이상, 특히 0.25ml/g 이상, 특히 0.35ml/g 이상, 또는 0.40ml/g 이상의 총 메조기공 부피를 갖는다.
- [0045] A) 단계 동안에 제조된 제올라이트는 0.20ml/g 이하, 특히 0.18ml/g 이하, 특히 0.16ml/g 이하, 또는 0.125ml/g 이하, 더욱 특히 0.10ml/g 이하의 마이크로기공 부피를 갖는다.
- [0046] A) 단계 동안에 제조된 제올라이트는 1 이상, 특히 1.5 이상, 특히 3 이상, 또는 3.5 이상, 더욱 특히 4 이상, 더욱더 특히 4.5 이상, 또는 5 이상의 총 메조기공 부피/마이크로기공 부피 비를 갖는다.
- [0047] A) 단계 동안에 제조된 개질된 제올라이트 Y는 $200\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 특히 $250\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 특히 $300\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 또는 $350\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 더욱 특히 $400\text{m}^2/\text{g}$ 이상의 외부 표면적(S_{ext})을 갖는다.
- [0048] 암모니아의 TPD(TPD NH_3)에 의해 측정된 산점 밀도는 0.25mmol/g 이하, 특히 0.23mmol/g 이하, 특히 0.22mmol/g 이하, 또는 0.21mmol/g 이하일 수 있다.
- [0049] A) 단계 동안에 제조된 개질된 제올라이트 Y는 일반적으로 X선 회절 패턴 상에서 포저사이트 구조의 특이적인 반사(reflection)를 갖는다. 이와 같은 반사(reflection)는 하기의 평면간 거리(interplane distance)에 대응된다: $d = 13.965, 8.552, 7.293, 5.549, 4.655, 4.276, 3.824, 3.689, 3.232, 2.851, 2.793$ 및 2.578\AA (참고: Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, fifth revised edition, by M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Elsevier).
- [0050] 삼중모드의 개질된 제올라이트 Y를 제조하는 A) 단계는 하기의 단계를 포함할 수 있다:
- [0051] a) 제올라이트 Y를 자기교반(magnetic stirring) 또는 기계교반(mechanical stirring)에 의해, 실온에서, 예를 들어 0.001 내지 0.5 M의 농도로 하나 이상의 염기, 예를 들어 NaOH, NH_4OH , KOH, 탄산나트륨, 시트르산나트륨을 포함하는 염기성 수용액과 접촉시키는 단계;
- [0052] b) 상기 획득된 제올라이트를 여과하고, 용매, 바람직하게는 극성 용매, 예를 들어 순 증류수에 의해 세척하는 단계;
- [0053] c) 선택적으로, 상기 세척된 제올라이트를 건조하는 단계;
- [0054] d) 상기 세척되고, 선택적으로 건조된 제올라이트를 NH_4NO_3 의 용액, 바람직하게는 수용액과, 특히 0.01 내지 0.5 M의 농도로 교반하에 접촉시키는 단계, 여기서 이 단계는 2회 내지 3회와 같이 수 회 수행될 수 있음;
- [0055] e) 상기 제올라이트를 중성 pH까지 증류수로 세척하는 단계;
- [0056] f) 상기 획득된 제올라이트를 하소시키는 단계; 및
- [0057] g) 상기 제올라이트를 회수하는 단계.
- [0058] 전술한 방법의 a) 단계 동안에 사용되는 개질된 제올라이트 Y는 바람직하게는 12 이상의 Si/Al 비를 가질 것이다.
- [0059] 이와 같은 제올라이트는 예를 들어 제올라이트 Y에 하나 이상의 탈알루미늄화 처리를, 특히 부분 탈알루미늄화 처리를, 예를 들어 하나 이상의 산 및/또는 수증기 처리와 함께 적용함으로써, 획득될 수 있다. 이와 같은 처리들은 (i) 물질의 산성 감소; 및 (ii) 비록 조금이라고 하더라도, 이론적으로 순수하게 마이크로기공성인 초기 물질의 메조기공성의 증가를 야기할 수 있다. 가장 특히, 이와 같은 처리법들은 특허 US 5 601 798(참고문헌 참조)에 기재된 처리방법에 대응되고, 그 내용은 본원에 참조로서 삽입된다.
- [0060] a) 단계에서, 수용액/제올라이트 Y 중량비는 20 내지 100, 특히 30 내지 80, 특히 40 내지 60, 또는 약 50일 수 있다.
- [0061] a) 단계의 용액의 염기 농도는 0.001 내지 0.5M, 특히 0.005 내지 0.2M, 특히 0.01 내지 0.1M, 또는 약 0.05M 일 수 있다.
- [0062] d) 단계에서, NH_4NO_3 용액/제올라이트 Y 중량비는 5 내지 75, 특히 10 내지 50, 특히 20 내지 30, 또는 약 25일 수 있다.

- [0063] d) 단계의 용액의 NH_4NO_3 농도는 0.01 내지 0.5M, 특히 0.05 내지 0.4M, 특히 0.1 내지 0.3M, 또는 약 0.2M일 수 있다.
- [0064] 삼중모드의 개질된 제올라이트 Y의 제조방법은 또한 용액을 첫번째 여과 전에 중화하는 단계를 포함할 수 있다. 중화의 목적은 제올라이트의 결정 구조의 광범위한 손실, 마이크로기공성의 손실을 야기하고, 물질의 고유활성(intrinsic activity)의 감소를 유도할 수 있는, 물질의 원치않는 파괴를 방지하기 위한 것이고, 탈규산작용 과정을 중지시키기 위한 것이다.
- [0065] 중화 단계는 물 또는 임의 종류의 산, 예를 들어 황산으로, 특히 산업조건하에서, 많은 양의 물질에 대해, 세척을 통해 수행될 수 있다.
- [0066] 유리하게는, 제올라이트를 염기성 용액 및/또는 NH_4NO_3 의 용액과 접촉(현탁)시키는 단계는 실온에서 수행될 수 있고, 이에 따라 가열할 필요가 없다.
- [0067] 본 발명에 있어서, "실온"이라는 용어는 18 내지 25℃의 온도, 특히 20℃의 온도를 의미한다.
- [0068] a) 단계에서, 염기성 용액과 접촉시키는 것은 5 내지 120분, 특히 10 내지 60분, 특히 15 내지 30분 동안 지속할 수 있다.
- [0069] 이와 같은 접촉 동안에, 상기 현탁액은 교반, 특히 자기교반 또는 기계교반될 수 있다.
- [0070] 건조 단계는 70℃ 이상, 특히 75℃ 이상, 또는 80℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 이는 1 내지 36시간, 특히 3 내지 24시간, 특히 8 내지 15시간 동안 수행될 수 있다.
- [0071] 건조 단계는 생성물의 중량이 더 이상 변화하지 않을 때, 특히 시간 t에서의 생성물의 중량과 2시간 가열 후 상기 생성물의 중량의 차이가 생성물의 총 중량에 대하여 0.1 중량% 미만일 때까지 지속될 수 있다.
- [0072] 건조는 대기중에서 수행되거나 또는 비활성 대기에서 수행될 수 있다.
- [0073] NH_4NO_3 용액과 접촉시키는 d) 단계는 2 내지 24시간, 특히 3 내지 12시간, 특히 4 내지 8시간, 또는 약 5시간 동안 지속될 수 있다. 상기 단계는 1 내지 3회 수행될 수 있다.
- [0074] f) 하소 단계는 400℃ 이상, 특히 450℃ 이상, 또는 500℃ 이상의 온도에서 수행될 수 있다. 가열은 2 내지 8시간, 특히 3 내지 6시간, 또는 5 내지 7시간 동안 지속될 수 있다.
- [0075] 가열은 0.5 내지 2℃/분, 특히 1℃/분의 온도 상승을 포함할 수 있다.
- [0076] 가열은 대기중에서 또는 비활성 대기에서 수행될 수 있다.
- [0077] 전술한 방법에 의해, 출발 제올라이트 Y의 마이크로기공 부피보다 30%, 특히 40%, 특히 45%, 또는 50% 더 적은 마이크로기공 부피를 갖는 삼중모드의 개질된 제올라이트 Y를 획득할 수 있다.
- [0078] 처리된 제올라이트 Y는 출발 제올라이트 Y의 메조기공 부피보다 30%, 특히 35%, 특히 40%, 또는 55% 더 큰 메조기공 부피를 가질 수 있다. 특히, 메조기공 부피의 증가는 근본적으로 소형 메조기공의 생성에 기인한다.
- [0079] 선택적으로, A) 단계의 수행 후에, 그리고 B) 단계 또는 C) 단계의 수행 전에, 250 내지 450℃의 온도에서, 2 내지 6시간 동안 수증기에 의해 처리하는 단계가 수행된다. 이와 같은 소위 스티밍(steaming)은 알칼리 처리 중에 파괴될 수 있는 알루미늄과의 결합을 수선/가수분해하는 것을 보조할 수 있다.
- [0080] **B) 단계**
- [0081] 일반적으로, B) 단계에서 기대되는 성형은 압출에 의한 성형이다.
- [0082] 이와 같은 압출은 하기에 의해 수행될 수 있다:
- [0083] (i) 제올라이트를 하나 이상의 결합제와 혼합하는 단계;
- [0084] (ii) 하나 이상의 결합제를 포함하고 응집제(flocculant), 펩타이저(peptizer) 및 가소제(plasticizer)의 군에서 선택되는 하나 이상의 제제를 포함할 수 있는 수성 현탁액을 상기 혼합물에 첨가하여, 페이스트(paste)를 제조하는 단계;
- [0085] (iii) 상기 획득된 페이스트를 압출하고 절단하여 특정 형태 및 길이를 가진 압출물을 획득하는 단계;

- [0086] (iv) 상기 압출물을 건조하는 단계; 및
- [0087] (v) 상기 건조된 압출물을 하소시키는 단계.
- [0088] 일반적으로, (i) 단계 동안에, 제올라이트 및 결합제는 첨가제, 예를 들어 글리세롤과 같은 폴리글리콜, 그래파이트(graphite) 또는 선택적으로 셀룰로스 에테르, 예를 들어 Tylose®, 또는 상기 하나 이상의 화합물들의 혼합물의 존재하에 함께 혼합된다.
- [0089] 결합제가 알루미늄을 포함할 때, 제올라이트 및 결합제의 혼합물은 산성 용액, 예를 들어 산성 수용액 내에서 제조될 수 있고, 상기 산은 이 때 펩타이저로서 작용한다.
- [0090] 사용되는 산은 질산과 같은 무기산, 또는 유기산일 수 있다.
- [0091] B) 단계 또는 (i) 단계 동안에 사용되는 결합제(들)는 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미나, 마그네시아 또는 상기 화합물 중 하나 이상의 혼합물에서 선택될 수 있다.
- [0092] 선택적으로, B) 단계 또는 (i) 단계 동안에 사용되는 결합제는 티타니아, 또는 전술한 화합물 중 어느 하나와 티타니아의 혼합물일 수 있다.
- [0093] B) 단계 또는 i) 단계의 혼합물은 유리하게는 혼합물의 총 중량에 대하여 10 중량% 내지 90 중량%, 예를 들어 20 중량% 내지 90 중량%의 결합제를 포함한다.
- [0094] (iv) 건조 단계는 압출물 내에 존재하는 모든 수분을 실질적으로 제거할 수 있도록, 예를 들어 60℃ 초과, 예를 들어 80 내지 200℃의 온도에서 수행되고, 온도에 따라 1 내지 30시간 동안 수행된다. 이와 같은 건조는 예를 들어 110℃에서 16시간 동안 수행될 수 있다. 상기 건조는 배출 또는 흐르는 대기 또는 질소에 의해 가속될 수 있다.
- [0095] 일반적으로, B) 단계 또는 (v) 단계 동안 수행되는 하소는 400 내지 700℃, 바람직하게는 550 내지 650℃, 예를 들어 600℃의 온도에서, 1 내지 20시간, 바람직하게는 5 내지 15시간, 예를 들어 10시간 동안 수행된다.
- [0096] 일반적으로, iv) 단계는 중간 냉각 없이 iii) 단계를 바로 뒤따른다.
- [0097] **C) 단계**
- [0098] 본 발명에 따른 산업용 촉매의 제조방법은 VIII족 및/또는 VIB족의 금속 중에서 선택되는 하나 이상의 촉매 금속을 예를 들어 함침 또는 이온 교환에 의해 주입하는 단계를 포함한다.
- [0099] 금속 주입은 VIII족 및/또는 VIB족 중에서 선택되는 촉매 금속의 하나 이상의 화합물에 의해 물질을 함침시킴으로써 수행될 수 있다.
- [0100] 상기 함침은 초기습윤함침법(incipient wetness impregnation)에 의해 수행될 수 있다. 통상적으로, 활성 금속 전구체는 수성 또는 유기 용액에 용해된다. 상기와 같이 획득된 용액은 그 후 촉매 지지체(catalytic support)에 첨가되고, 첨가되는 용액의 부피는 촉매 지지체의 기공 부피와 동일하거나 더 크다. 그 후, 상기 촉매는, 휘발성 화합물을 제거하여 금속(예를 들어, 금속 산화물)을 촉매의 표면에 증착시킬 수 있도록, 건조되고 하소될 수 있다.
- [0101] 초기습윤함침법은 물-에틸렌디아민 용액, 시트르산 또는 NH₄OH와 같은 다양한 용매들을 사용하여, 10 내지 100℃의 온도, 및 1 내지 12의 pH에서 수행될 수 있다.
- [0102] 선택적으로, 촉매 금속(들)의 주입은 이온 교환에 의해 수행될 수 있다.
- [0103] 촉매 금속 중에서, 백금, 팔라듐, 니켈, 코발트, 텅스텐, 또는 몰리브덴뿐만 아니라 다른 전이 금속이 또한 사용될 수 있다.
- [0104] 유리하게는, 촉매는 0.1 중량% 내지 10 중량%의 VIIIB족 금속, 예를 들어 니켈 및/또는 코발트, 및 1 중량% 내지 25 중량%의 VIB족 금속, 예를 들어 몰리브덴을 포함한다.
- [0105] C) 단계 동안에 수행되는 하소는 일반적으로 400 내지 700℃, 바람직하게는 450 내지 650℃, 예를 들어 500℃의 온도에서, 1 내지 10시간, 바람직하게는 1 내지 5시간, 예를 들어 3시간 동안 수행된다.
- [0106] 본 발명의 또다른 측면은 석유 또는 중질 잔사유(heavy residue)의 수소첨가전환을 위한 공정, 특히 예를 들어 수소첨가분해 또는 수소이성질화(hydroisomerization)와 같은 수소첨가전환 공정에 관한 것으로, 여기서 처리되

는 공급원료는 본 발명에 따른 촉매, 예를 들어 본 발명의 제조방법에 따라 제조된 촉매와 접촉된다.

- [0107] 특히, 본 발명의 또다른 측면은 본 발명에 따라 수소첨가전환 공정에서 획득되는 촉매의 용도에 관한 것으로, 여기서 탄화수소 공급원료는 경질 사이클 오일(light cycle oil), 상압증류유(atmospheric distillate), 진공 증류유(vacuum distillate), 방향족 추출 유닛으로부터의, 윤활 기유(base lubricating oil)의 용매 탈락스화로로부터의 공급물, 탈황화 공정으로부터 유래된 증류유의 군에서 단독으로 또는 혼합물로 선택된다.
- [0108] 다양한 특성들을 측정하기 위하여 사용되는 방법은 일반적으로 표준 기법이다. 더욱 특히, 본 발명에서는 하기의 기법들이 사용되었다:
- [0109] i) 화학 조성, 특히 Si/Al 원자비 및 나트륨 함량은 X-선 형광 분광법(X-ray fluorescence spectroscopy)에 의해 측정되었다;
- [0110] ii) 제올라이트의 구조는 X-선 회절(XRD)에 의해 규명되었다. XRD는 Bruker Avance D8 회절장치에서 Cu K_{α1} 방사선에 의해 3 내지 50°의 범위에서(Cat-HY30 및 Cat-HYA에 대해), 또는 Co K_{α12} 방사선에 의해 5 내지 50°의 범위에서(HY30, HYA 및 HYB에 대해) 수행되었다. 시료의 결정도는 ZSM-5 결정의 특이적인 반사 강도에 대한 반사 강도의 정규화에 의해 측정되었다.
- [0111] iii) 질소 흡착 및 탈착의 측정은 Micromeritics Tristar 3000 장치에서 액체 질소의 온도에서 수행되었다. 각 측정 전에, 시료는 840분 동안 300℃에서 질소하에서 탈기(degas)되었다. 외부표면적(S_{ext}), 마이크로기공 부피(V_{micro}) 및 메조기공 부피(V_{meso})에 의해 규정되는 조직특성(textural properties)은 최신 방법들을 적용하여 77K에서 기록된 흡착 등온선(adsorption isotherm)을 사용하여 질소에 의한 부피측정에 의해 확인되었다[Barett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373-380. Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. Adsorption by powders and porous solids; Academic Press: San Diego, 1999]. BET 방법[S. Brunauer, P.H. Emmett and E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309]이 비표면적을 계산하기 위하여 사용되었다. 외부 비표면적 및 기공 비부피(specific pore volume)는 동일한 화학 조성 및 표면 성질의 다공성 시료와 무공성 시료의 등온선 흡착 데이터를 비교하는 것에 기반한 반정량적 실험적 방법인 t-플롯 방법에 의해 측정되었으며[K.S.W. Sing, Chem. and Ind., (1968) 1520]; 통계적 두께는 Harkins-Jura 식에 의해 계산되었다. 상기 t-플롯 방법은 동일한 화학 조성 및 표면 성질의 다공성 시료와 무공성 시료의 등온선 흡착 데이터를 비교하는 것에 기반한다.
- [0112] iv) 제올라이트의 미세구조는 100kV의 전압에서 작동하는 Jeol 1200 EX II 현미경(20,000 내지 120,000의 배율)을 사용하여 투과전자현미경법(transmission electron microscopy: TEM)에 의해 관찰되었다.
- [0113] v) 전자 단층 촬영(electron tomography) 연구가 전자투과현미경 Tecnai 20에서 200 kV의 전압에서 수행되었다. 일련의 이미지들은 명시야 이미지(brilliant field image) 조건에서, -75 내지 75°의 각기울기(angular tilt)의 범위에 대해, 1°의 경사 증가에 의해, 19,000 또는 29,000의 배율에 대해 획득되었다. 3차원 재구성은 획득된 일련의 경사로부터 IMOD 소프트웨어를 사용하여 계산되었다.
- [0114] vi) 촉매의 산성은 전도율에 의해 탈착된 암모니아를 모니터링함으로써 100 내지 650℃에서 암모니아의 프로그램된 열-탈착(thermo-desorption)에 의해 측정되었다[Niwa, M.; Iwamoto, M.; Segawa, K. B. Chem. Soc. Jpn. 1986, 59].
- [0115] 본 발명은 첨부된 비제한적 도면들을 참고하여 설명된다.

도면의 간단한 설명

- [0116] 도 1은 시판되는 제올라이트 Y(HY30) 및 삼중모드의 다공성을 갖는 두 개의 제올라이트(HYA 및 HYB)에 대한 질소 수착 등온선(sorption isotherm)을 나타낸 것으로, 여기서 흡착된 질소의 부피(cm³/g)는 질소의 분압(P/P₀)의 함수로서 나타난다.
- 도 2는 dV/dlogD BJH 흡착 곡선을 시판되는 제올라이트 Y(HY30) 및 삼중모드의 다공성을 갖는 두 개의 제올라이트(HYA 및 HYB)에 대해 측정된 기공 직경(nm)의 함수로서 나타낸 것이다.
- 도 3, 3a 및 3b는 각각 시판되는 제올라이트 Y(HY30) 및 삼중모드의 다공성을 갖는 두 개의 제올라이트(HYA 및 HYB)의 TEM-3D 이미지를 나타낸다.

도 4는 Cat-HY30(검은색 회절도), Cat-HYA(검은색 회절도에 대해 거의 겹쳐진 진회색 회절도) 및 알루미늄(연회색 회절도)의 X-선 회절도를 나타낸다.

도 5는 촉매 Cat-HY30(실선) 및 Cat-HYA(점선)에 대한 질소 수착 등온선을 나타낸다.

도 6은 촉매 Cat-HY30(실선) 및 Cat-HYA(점선)에 대한 기공 크기 분포를 나타낸다.

도 7은 촉매 Cat-HY30 및 Cat-HYA의 전자투과현미경 사진(electron transmission micrograph)을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0117] 제올라이트 Y(CBV760, Zeolyst Int.)는 HY30으로 지칭된다. HY30의 질소 수착 등온선은 도 1에 나타나 있고, HY30의 특성은 표 1에 주어진다.
- [0118] 이와 같은 제올라이트 Y는 개질된 제올라이트 Y를 획득하기 위한 처리 이전에 탈알루미늄화를 거쳤다. 이는 28.4의 Si/Al 비, 및 TPD NH₃에 의해 측정시 0.32mmol/g의 산도를 갖는다.
- [0119] 실시예 1: 삼중모드의 다공성을 가진 개질된 제올라이트 Y(HYA)의 제조
- [0120] 화합물 HY30은 하기의 알칼리 처리의 대상이 된다:
- [0121] - HY30(2g)은 0.05M의 NaOH 수용액(50 ml)과 15분 동안 실온에서 교반에 의해 접촉되고,
- [0122] - 생성된 생성물은 여과되고, 중성 pH(pH=7)가 획득될 때까지 물에 의해 세척되고,
- [0123] - 상기 여과된 생성물은 12시간 동안 80℃에서 건조되고,
- [0124] - 0.20M의 NH₄NO₃ 수용액(50ml)이 상기 건조된 생성물에 첨가되고, 그 전부는 5시간 동안 실온에서 교반 하에 놓이고,
- [0125] - 상기 획득된 생성물은 증류수에 의해 세척되고(3 x 50ml),
- [0126] - 상기 생성물은 그 후 500℃에서 4시간 동안(1℃/분의 온도 구배) 대기의 흐름에 의해 하소되고, 그 후
- [0127] - 제조된 HYA가 회수된다.
- [0128] 상기 제조된 HYA는 24.8의 Si/Al 비, 및 TPD NH₃에 의해 측정시 0.20mmol/g의 산도를 갖는다.
- [0129] 실시예 2: 삼중모드의 다공성을 갖는 개질된 제올라이트 Y(HYB)의 제조
- [0130] 화합물 HY30은 하기의 알칼리 처리를 받는다:
- [0131] - HY30(2g)은 0.10M의 NaOH 수용액(50 ml)과 15분 동안 실온에서 교반에 의해 접촉되고,
- [0132] - 생성된 생성물은 여과되고, 중성 pH(pH=7)가 획득될 때까지 물에 의해 세척되고,
- [0133] - 상기 여과된 생성물은 12시간 동안 80℃에서 건조되고,
- [0134] - 0.20M의 NH₄NO₃ 수용액(50 ml)이 상기 건조된 생성물에 첨가되고, 그 전부는 5시간 동안 실온에서 교반 하에 놓이고,
- [0135] - 상기 획득된 생성물은 증류수에 의해 세척되고(3 x 50 ml),
- [0136] - 상기 생성물은 그 후 500℃에서 4시간 동안(1℃/분의 온도 구배) 대기의 흐름에 의해 하소되고, 그 후
- [0137] - 제조된 HYB가 회수된다.
- [0138] 상기 제조된 HYB는 20.5의 Si/Al 비, 및 TPD NH₃에 의해 측정시 0.21mmol/g의 산도를 갖는다.
- [0139] 실시예 3: 화합물 HY30, HYA 및 HYB의 특징화
- [0140] 질소 수착
- [0141] HY30, HYA 및 HYB의 질소 수착 등온선은 도 1에 나타난다.
- [0142] 각 등온선에 이력 곡선(hysteresis loop)이 존재하는 것은 각 시료에 메조기공이 존재한다는 것을 입증한다.

- [0143] 도 1에 나타난 등온선의 비교, 및 특히 최고 상대압력에서의 흡착량의 증가는 알칼리 처리가 HY30에 비하여 HYA 및 HYB의 총 다공성의 증가를 유발함을 보여준다.
- [0144] 또한, NaOH의 농도가 높을수록, 다공성이 더 높다.
- [0145] 최저 상대압력에서, 마이크로기공성에 대응되는 질소 흡착은 HY30 및 HYA에 대해 달라지는 것으로 나타나지 않았다. 더 강한 알칼리 처리(HYB)는 마이크로기공 부피의 감소, 및 훨씬 더 큰 메조기공성을 야기하였다.
- [0146] 메조기공성의 발달은 기공 크기 분포의 BJH(Barret-Joyner-Halenda) 분석에 의해 확인되었다. 등온선의 흡착 부분에서 유래된 기공 크기 분포는 도 2에 나타난다.
- [0147] 도 2에 도시된 바와 같이, BJH 흡착은 기공의 두 개의 구별되는 영역을 명백하게 보여준다:
- [0148] - 3nm에 집중된 "소형 메조기공"의 영역
- [0149] - 30nm에 집중된 "대형 메조기공"의 영역.
- [0150] 시료 HY30(알칼리 처리 없음)에서부터 HYA(약알칼리 처리)로, 그리고 HYB(강알칼리 처리)로, 소형 메조기공에 대응되는 피크의 강도는 유의적으로 증가하고, 이에 반해 대형 메조기공에 대응되는 피크의 강도는 약한 증폭(broadening)을 동반하는 적은 증가만을 보여준다.
- [0151] BJH 흡착 곡선의 이러한 형태는 HY30의 알칼리 처리가 본질적으로 소형 메조기공의 형성을 유도하고, 이에 반해 대형 메조기공의 부피의 증가는 더 적게 표명되는 것을 보여준다. 더욱이, 두 종류의 메조기공의 크기(dimension)는 알칼리 처리 조건에 의존하는 것으로 나타나지 않는다.
- [0152] 표 1은 HY30, HYA 및 HYB의 특성을 나타낸다. 특히, 소형 및 대형 메조기공의 대응되는 부피는 선택된 직경의 범위에 대한 BJH 흡착 부분의 적분(integration)으로부터 도출된다.

표 1

[0153] HY30, HYA 및 HYB에 대한 질소 수착 결과

시료		HY30	HYA	HYB
$S_{ext+meso}^a$	m^2/g	213	339	443
V_{micro}^b	ml/g	0.21	0.16	0.07
V_{meso}^c	ml/g	0.16	0.25	0.37
$V_{small\ meso}^d$	ml/g	0.07	0.14	0.23
$V_{large\ meso}^e$	ml/g	0.09	0.11	0.14
V_{macro}^f	ml/g	0.02	0.02	0.03
V_{tot}^g	ml/g	0.45	0.51	0.55
기공 직경 ^h (nm)	"소형"	-	2.7	3.1
	"대형"	28	27	27

- [0154] ^at-플롯으로부터 산출된 메조기공 표면적 및 외부 표면적; ^bt-플롯에 의해 획득된 마이크로기공 부피; ^c직경이 2 내지 50nm인 기공에 대한 dV/dD BJH 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 메조기공 부피; ^d직경이 2 내지 8nm인 기공에 대한 BJH dV/dD 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 소형 메조기공 부피; ^e직경이 8 내지 50nm인 기공에 대한 BJH dV/dD 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 대형 메조기공 부피; ^f직경이 50nm 초과인 기공에 대한 BJH dV/dD 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 매크로기공(macropore) 부피; ^gp/p₀=0.99에서 흡착된 부피; ^hBJH dV/dlogD 흡착 곡선으로부터 획득된 기공 크기 분포.

- [0155] X-선 회절

- [0156] X-선 회절에 의한 분석은 출발 제올라이트 HY30에 대한 약알칼리 처리를 받은 HYA의 결정도의 보존을 보여준다.
- [0157] 더 강한 알칼리 처리를 받은 시료 HYB는 장기 결정 배열(long-range crystal ordering)의 부분적인 파괴를 나타내지만, 특이적인 제올라이트 Y 반사가 여전히 존재함에 따라 시료의 전체적인 결정도는 보존된다. 보존된 제올라이트의 특성 및 제올라이트 Y의 형태는 또한 질소 수착 및 전자 현미경법에 의해 확인된다.
- [0158] 투과전자현미경법(TEM)
- [0159] TEM 현미경사진은 제올라이트 Y의 대형 결정이 강알칼리 처리 후에도 온전하게 남아 있다는 것을 보여준다. 모든 입자들의 내부에서, 구체 및 채널 형태의 메조기공의 존재가 관찰되고, 상기 채널은 입자를 침투하여, 입자의 내부에 외부 표면을 연결시킨다. 더욱이, 알칼리 처리를 받은 시료는 출발 제올라이트 HY30과 달리 스펀지와 유사한 구조를 갖는 것으로 나타난다. TEM 현미경 사진에 기초하여 기공들의 상호연결, 그들의 형태 및 크기를 식별할 수는 없다.
- [0160] 전자 단층 촬영(3D-TEM)
- [0161] 종래 TEM 현미경사진에 반해, 전자 단층 촬영은 시험 시료의 기공의 복합 네트워크의 내부 구조를 더 잘 관찰할 수 있게 한다. 질소 수착에 의해 입증된 삼중모드의 다공성의 존재를 확인하기 위하여, 시료는 3D-TEM에 의한 분석을 거쳤고, 선택된 입자의 3차원(3D) 재구성이 획득되었다.
- [0162] 도 3, 3a 및 3b는 세 개의 시료 각각의 3D 재구성에 의한 일부를 나타낸다. 관찰된 슬라이스는 0.5 내지 0.8nm의 두께를 갖기 때문에, 종래 TEM 현미경사진의 경우처럼 오버랩(overlap) 특성에 의해 영향을 받지 않는다.
- [0163] 가장 밝은 영역은 기공에 대응되고, 어두운 영역은 고체 물질을 나타낸다.
- [0164] 도 3은 0.82nm 두께의 시료 HY30의 단면을 나타낸다. 증기 및 산 처리는 질소 수착에 의해 나타난 바와 같이 넓은 직경 범위의 채널 및 구체 형태의 대형 메조기공의 생성을 야기한다. 채널 형태의 메조기공은 외부에서 내부로 입자를 횡단 및 침투한다. 분리된 공동의 존재가 또한 확인된다. 질소 수착에 의해 소형 메조기공이 존재하고 그들의 부피가 대형 메조기공의 부피와 사실상 동일하다는 점이 보여지지만, 이들은 존재하지 않는 것처럼 보인다.
- [0165] 도 3a는 약알칼리 처리를 거친 시료 HYA의 0.82nm 두께의 단면을 나타낸다. 새로운 일련의 소형 메조기공이 나타났다으며, 채널 및 공동 형태의 메조기공의 벽이 더욱 불규칙하다. 소형 메조기공의 형성 및 이의 직경(2 내지 5nm)은 우수한 정확도로 측정될 수 있고, 이는 질소 수착에 의해 획득된 결과에 부합된다. 더욱이, 소형 메조기공은 입자의 총 부피에 걸쳐 균일하게 분포된 것으로 보이고, 상호연결되어 있다.
- [0166] 도 3b는 강알칼리 처리를 거친 시료 HYB의 0.54nm 두께의 단면을 나타낸다. 소형 메조기공 수의 증가가 관찰되며, 이는 질소 수착의 결과를 확인한다. 1.2nm 만큼 작은 직경을 갖는 기공이 관찰될 수 있고, 이들 소형 메조기공의 일반적인 밀도는 HYA보다 더 큰 것으로 보인다. 시료 HYA에 대해, 전체 입자의 3D 재구성은 이들 소형 메조기공의 상호연결을 나타낸다.
- [0167] 결론
- [0168] 다양한 특징화 기법들이 개질된 제올라이트 Y의 특정 메조기공 구조를 입증한다.
- [0169] 산 처리가 뒤따르는 증기 처리(HY30)는 채널 및 공동의 형태를 갖는 약 30nm의 메조기공의 생성을 본질적으로 야기한다.
- [0170] 추가적인 알칼리 처리는 소형 메조기공의 새로운 네트워크의 형성을 초래한다. 알칼리 처리에 의해 개질되고 WO 2010/072 976에 기재된 제올라이트는 마이크로기공, 소형 메조기공 및 대형 메조기공을 포함하는 삼중모드의 기공 시스템을 갖는다.
- [0171] 이와 같은 이론에 얽매는 것을 바라지 않으면서, 마이크로기공 및 메조기공의 상기 다양한 네트워크들, 및 특히 형성된 새로운 기공(소형 메조기공들의 네트워크)은 상호연결되어 있으며(메조기공 네트워크는 서로간에 그리고 마이크로기공을 통해 상호연결됨), 이는 일반적으로 마주하게 되는 분자 확산 한계를 감소시킬 수 있어서, 하기의 실시예에서 보여지는 것처럼 삼중모드의 다공성을 가진 제올라이트의 촉매 활성의 증가를 가져온다는 점이 3D-TEM 분석으로부터 나타난다.
- [0172] 실시예 4: 개질된 제올라이트 Y에 기반한 산업용 촉매의 성형

- [0173] 시판되는 개질된 제올라이트 Y, HY30(CBV760, Zeolyst) 및 삼중모드의 다공성을 가진 제올라이트 HYA 및 HYB는 압출에 의해 성형되고, 그 후 하소 단계가 뒤따른다.
- [0174] 제올라이트 분말(HY30, HYA 또는 HYB)은 결합제인 알루미늄(Condea SB, 75% Al_2O_3)와 80/20 중량%의 HY30/결합제 비로 혼합되었다.
- [0175] 압출 및 결합제와의 혼합 이전에, 제올라이트 분말 HYA 및 HYB는 실온에서 시작하여 1-3°C/분의 가열속도로 최종온도에 도달되는 300°C 내지 500°C에서 4시간 동안 약한 수증기 처리("스티밍")를 거쳐, 알칼리 처리 동안에 파괴될 수 있는 알루미늄 결합을 수리/가수분해할 수 있다.
- [0176] 사용되는 압출 공정은 하기에 자세히 기재된다:
- [0177] - 187.5g의 Al_2O_3 에 대응되는 250g의 알루미늄 Condea의 칭량
- [0178] - 115g의 질산(2.1% HNO_3 용액)의 칭량
- [0179] - 알루미늄에 질산 첨가, 그 후 상기 혼합물의 교반(사용되는 장치: Aoustin MX2)
- [0180] - 750g의 HY30, HYA 또는 HYB(분말)의 칭량, 및 교반하에 상기 혼합물에 첨가
- [0181] - 10g의 응집제(Optimer® 9779, Nalco) 및 30g의 Tylose®(Hoechst) 첨가
- [0182] - 원하는 점조도(consistency)의 페이스트가 획득될 때까지 증류수(400 내지 450ml) 첨가
- [0183] - 상기 페이스트의 혼합은 60분 동안 계속됨
- [0184] - Aoustin MXE 압출기를 사용하여 상기 페이스트의 압출
- [0185] - 110°C에서 16시간 동안 건조(1°C/분의 온도 상승)
- [0186] - 600°C에서 10시간 동안 하소(1°C/분).
- [0187] 획득된 압출물은 원통형 형태를 갖고, 길이는 약 7mm이며, 직경은 약 1.5mm이다.
- [0188] 후술되는 바와 같이, 압출물은 그 후 금속 화합물에 의한 함침 단계를 거쳤으며, 이어서 하소를 거쳤다. 상기 함침은 전술된 초기습윤함침법을 통해 수행되었다.
- [0189] 본 실험에서 사용된 작동 방법은 하기와 같다: 200g의 압출물이 34.5g의 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 54.3g의 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 및 Ni에 대해 4배 물 수의 에틸렌디아민을 포함하는 200ml의 수용액에 의해 함침되었다. 상기 양은 3.5 중량%의 NiO 및 17.5 중량%의 MoO_3 의 목표 함량에 대응된다.
- [0190] 상기 압출물은 이어서 16시간 동안 110°C에서 건조되고, 대기의 흐름(50 Nl/hour)하에 3시간 동안 500°C에서(3°C/분) 하소되었으며, 이 때 자주색에서 회색으로 색변화가 관찰되었다.
- [0191] 이와 같은 압출물은 이제 산업적으로 사용될 준비가 되었다. 따라서, HY30, HYA 및 HYB에 기반하여 획득된 압출물은 하기에서 각각 Cat-HY30, Cat-HYA 및 Cat-HYB로서 지칭된다.
- [0192] 실시예 5: 산업용 성형된 촉매의 특징화
- [0193] X-선 회절(Bruker D5000)
- [0194] 촉매 Cat-HY30(검은색), Cat-HYA(진회색) 및 알루미늄(연회색)의 회절도가 기록되었다(도 4). Cat-HY30 및 Cat-HYA의 회절도는 사실상 동일하다. 포저사이트의 특이적인 반사에 대응되는 6; 11.8; 15.6; 20.2; 26.5; 30.1; 30.8°의 2θ 값에서 반사가 관찰되었다[Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites, fifth revised edition, by M.M.J. Treacy and J.B. Higgins, Elsevier]. 알루미늄의 반사에 대응되는 47; 53; 80°의 2θ 값에서 반사가 또한 관찰되었다.
- [0195] Cat-HY30 및 Cat-HYA의 회절도는 $2\theta=26.5^\circ$ 를 중심으로 하는 넓은 반사를 나타낸다. $2\theta=53^\circ$ 및 $2\theta=80^\circ$ 에서의 두 반사는 알루미늄의 회절도에서 강하고, 두 촉매 Cat-HY30 및 Cat-HYA에 대해서는 매우 약하다.
- [0196] 상기 두 촉매는 약 3% 내지 10%의 결정도를 갖는다.
- [0197] 질소 수착

- [0198] 흡착 및 탈착 측정은 Micromeritics Tristar 3000 장치상에서 액체 질소의 온도에서 수행되었다.
- [0199] 도 5는 Cat-HY30(실선) 및 Cat-HYA(점선)에 대한 질소 수착 등온선을 보여준다. 이와 같은 등온선은 메조기공성 물질에 대해 통상적인 IV형이다[F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications, Academic Press, London, 1999]. Cat-HY30의 등온선은 0.5p/p₀에서 탈착 프로파일의 명확한 감소를 나타냈으며, 이는 대형 메조기공의 존재를 나타낸다. Cat-HYA의 이력현상의 형태는 다른 형태와 크기의 기공을 갖는 혈소판(platelet) 형태의 입자들의 집합체(aggregate)의 존재를 시사한다.
- [0200] 도 6은 등온선의 흡착 곡선에 적용된 BJH 방법에 따라 계산된, Cat-HY30(실선) 및 Cat-HYA(점선)의 기공 크기 분포를 나타낸다. BJH 모델은 Barrett, Joyner 및 Halenda에 의해 개발되었다[E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda, *J. Amer. Chem. Soc.* 61 (1951) 373]. Cat-HY30의 기공 크기 분포 그래프는 6 내지 19nm의 더욱 확연한 피크를 나타내었고, 반면 2 내지 6nm 및 20 내지 50nm의 기공 직경의 범위에서 기공 부피는 Cat-HYA에 대해서 더 높았다.
- [0201] 표 2는 Cat-HY30 및 Cat-HYA에 대한 질소 수착 결과를 나타낸다. BET 비표면적은 두 시료에 대해 유사하고, 반면 Cat-HYA의 비표면적은 Cat-HY30의 비표면적 보다 30m²/g 더 높다. Cat-HY30에 대한 마이크로기공 부피는 Cat-HYA와 비교하여 2배 더 높다. 두 시료에 대해 메조기공 및 총 부피는 매우 유사하지만, 소형 메조기공(2 내지 6nm) 및 대형 메조기공(20 내지 50nm)의 부피는 Cat-HY30보다 Cat-HYA에서 각각 0.01 및 0.02ml/g 더 크다.

표 2

- [0202] 촉매 Cat-HY30 및 Cat-HYA에 대한 질소 수착의 결과

	S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} ^a (m ² /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{meso} ^c (cm ³ /g)	V _{small meso} ^d (cm ³ /g)	V _{large meso} ^e (cm ³ /g)	V _{tot} ^f (cm ³ /g)
Cat-HY30	232	135	0.04	0.26	0.09	0.05	0.31
Cat-HYA	228	166	0.02	0.26	0.10	0.07	0.31

- [0203] ^at-플롯으로부터 계산된 외부 비표면적; ^bt-플롯으로부터 획득된 마이크로기공 부피; ^c직경이 2 내지 50nm인 기공에 대한 dV/dD BJH 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 메조기공 부피; ^d직경이 2 내지 6nm인 기공에 대한 BJH dV/dD 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 소형 메조기공의 부피; ^e직경이 20 내지 50nm인 기공에 대한 BJH dV/dD 흡착 곡선의 적분에 의해 획득된 대형 메조기공의 부피.

- [0204] NH₃(TPD NH₃)의 온도-프로그램된(temperature-programmed) 탈착

- [0205] 브린스태드 산점(BAS)의 양은 NH₃의 온도-프로그램된 탈착에 의해 측정되었다. BAS의 양은 Cat-HY30에 대해 1.3mmol/g이었고, Cat-HYA에 대해 1.2mmol/g이었다.

- [0206] 투과전자현미경법(TEM)

- [0207] 투과전자현미경사진이 Tecnai 20 투과전자현미경을 200kV에서 사용하여 기록되었다. 이미지는 19,000 배율로 획득되었다. 재구성의 해상도는 직경이 2nm에 이르는 마이크로기공을 시각화하기에 충분하다. 도 7은 Cat-HY30 및 Cat-HYA의 결정의 투과전자현미경사진을 나타낸다. 두 결정은 높은 다공성을 보이지만, Cat-HYA는 더 많은 소형 메조기공을 갖는 것으로 보인다. 결정을 둘러싸는 어두운 선은 아마 결합제에 대응한다.

- [0208] 실시예 6: 촉매작용 - 전처리된 진공 가스 오일(Vacuum Gas Oil: VGO)의 수소첨가분해

- [0209] 촉매 Cat-HY30 및 Cat-HYA는 전처리된 VGO의 수소첨가분해에서 시험되었으며, 이의 조성은 표 3에 주어진다. VGO의 전처리를 위한 작동 조건은 하기와 같다:

- [0210] 압력: 131bar

- [0211] 온도: 395 내지 397°C

- [0212] LHSV: 1.2 h^{-1}
- [0213] H_2/HC 비: 750.
- [0214] 전처리 동안, 경질 물질(light)(H_2S 및 NH_3 를 포함하여, 비등점이 35°C 미만인 화합물)은 제거되었다.

표 3

- [0215] VGO 조성

	VGO	전처리된 VGO ⁽¹⁾
15°C에서 밀도, g/mL	0.9189	0.8579
60°C에서 밀도, g/mL	0.887	0.8259
총 질소, ppm	1418	13.4
염기성 질소, ppm	401	0
콘라드슨(Conradson) 탄소, 중량%	0.34	0
아스팔텐(Asphaltene), 중량%	< 0.5	0
동점도 70°C , mm^2/s	20.64	4.791
동점도 100°C , mm^2/s	8.524	2.729
황 함량, ppm	10 909	18.5
방향족, 중량%	38.4	18.9
모노 ⁽²⁾	18.1	16.9
디 ⁽²⁾	5.2	1
트리 ⁽²⁾	15.1	1
수소 함량, 중량%	12.35	13.62
375- ⁽³⁾ , 중량%	15.9	42.1

- [0216] ⁽¹⁾ 전처리의 조건에 대하여, 상기 본문을 참조할 것.
- [0217] ⁽²⁾ 하나(모노), 둘(디) 또는 셋(트리)의 벤젠 고리를 포함하는 화합물에 대응함.
- [0218] ⁽³⁾ 비등점이 375°C 미만인 화합물.
- [0219] 수소첨가분해장치(hydrocracker)의 작동 조건은 하기와 같았다:
- [0220] 압력: 155bar
- [0221] 온도: 365 내지 395°C
- [0222] LHSV: 2.43h^{-1}
- [0223] H_2/HC 비: 800.
- [0224] 표 4는 Cat-HY30과 비교하여 Cat-HYA에 대한 전처리된 VGO의 수소첨가분해 결과를 제공한다.
- [0225] 375+ 순 전환율, 중간 증류유(MD)의 순 수율 및 수소 소모량(정량적 ^1H NMR 방법인 MINISPEC에 의해 측정된 H 함량에 기초함)이 보고된다.
- [0226] 380°C 에서, Cat-HYA보다 Cat-HY30에서 7% 더 높은 전환율이 획득된다. 80%의 전환율에서 중간 증류유(145 내지 375°C 의 비등점을 갖는 탄화수소 분획물)의 수율은 Cat-HY30보다 Cat-HYA에서 9 중량% 더 높다.
- [0227] Cat-HYA의 사용은 145°C 미만의 비등점을 갖는 경질 탄화수소의 형성을 억제할 수 있게 한다.
- [0228] 수소 소모량은 1.55%에서 0.72%로 감소되고, 이는 54%의 수소를 절약하는 것에 대응한다.

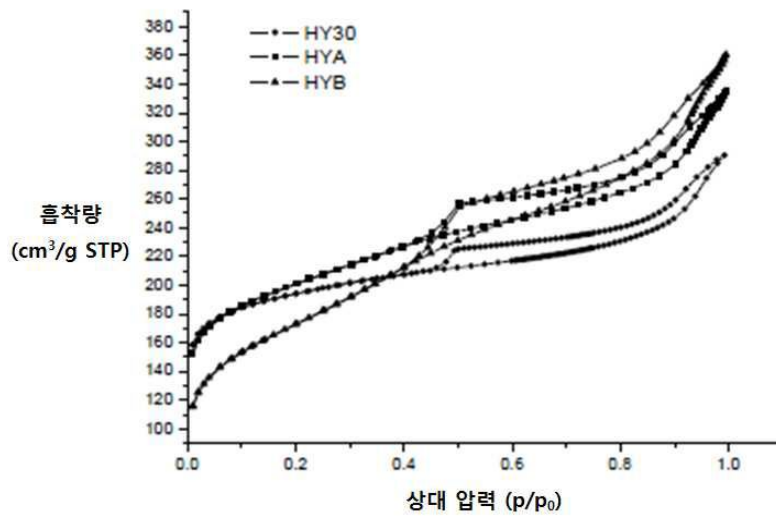
표 4

[0229] 전처리된 VG0의 수소첨가분해 결과

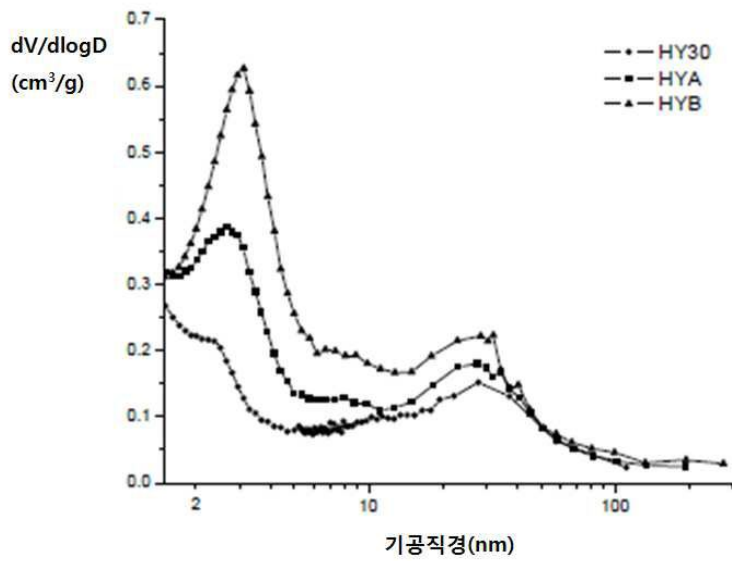
촉매	전환율, 중량%	중간 증류유의 수율, 중량%	H ₂ 소모량, %
	380℃	80%의 전환율에서	80%의 전환율에서
Cat-HY30	66	ref	1.55
Cat-HYA	59	ref+9	0.72

도면

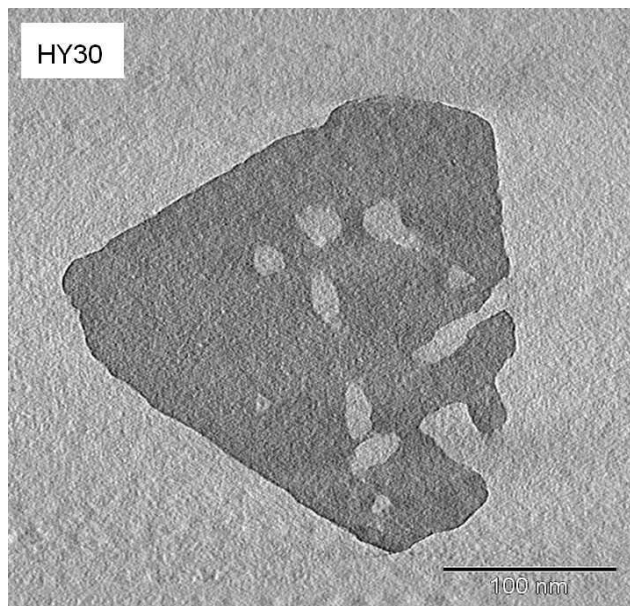
도면1



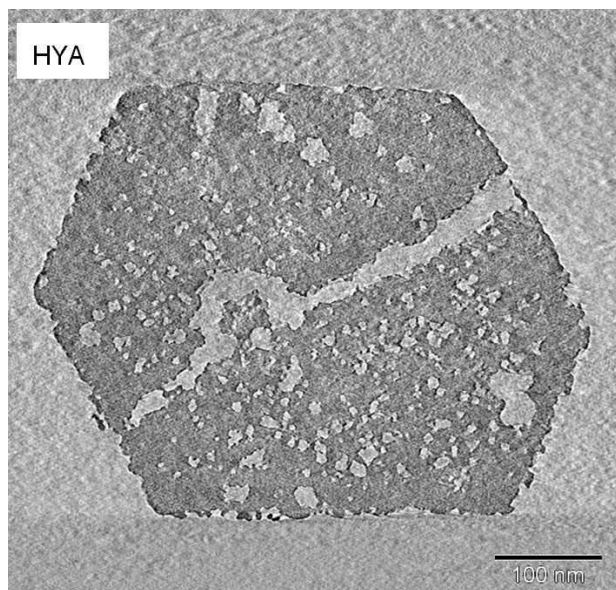
도면2



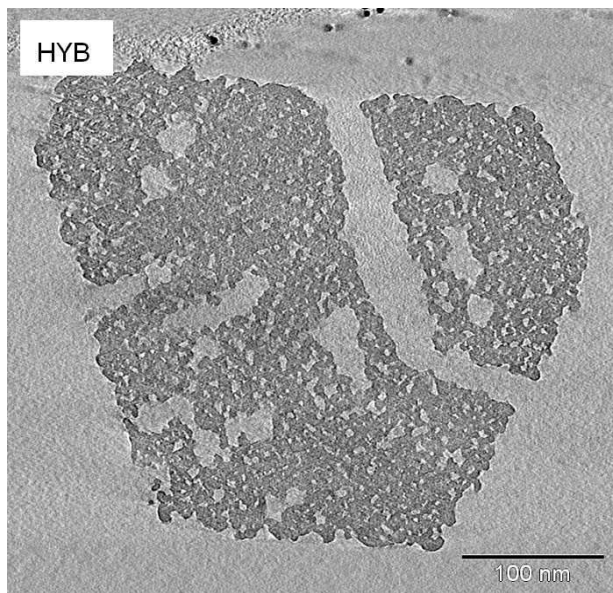
도면3



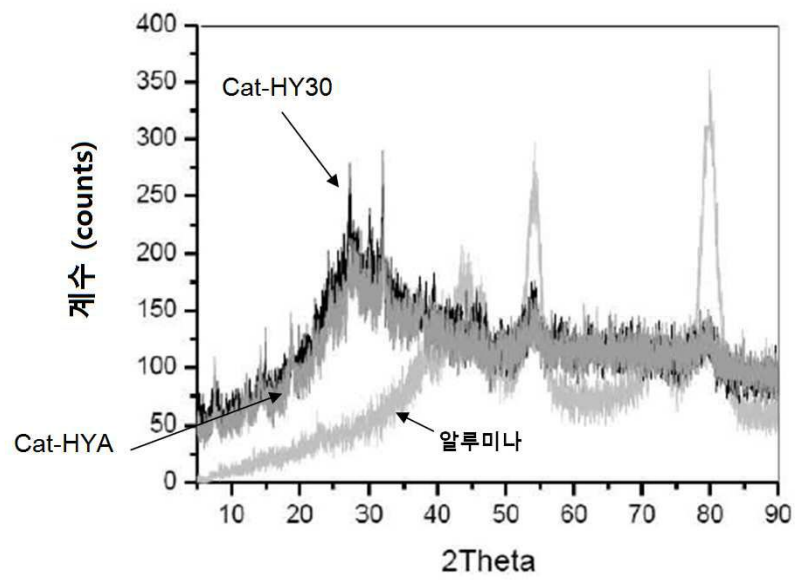
도면3a



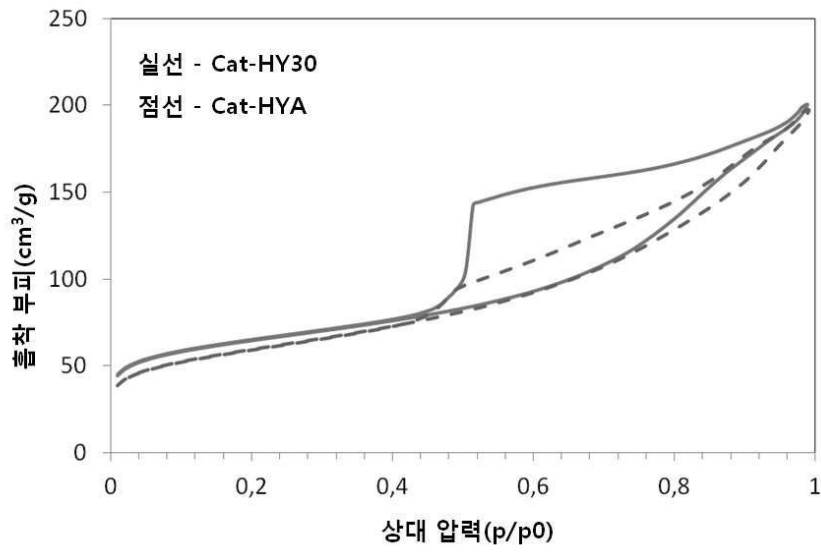
도면3b



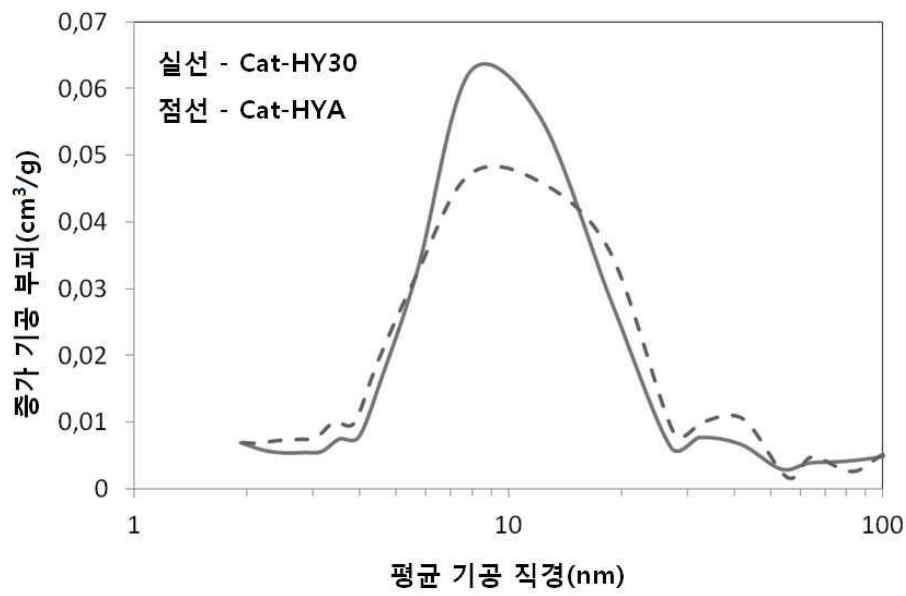
도면4



도면5



도면6



도면7

