(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년11월18일
(11) 등록번호 10-2327247
(24) 등록일자 2021년11월11일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/02 (2006.01) *B01J 29/06* (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01) *C10G 45/12* (2006.01)
C10G 47/20 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/0201 (2013.01)
B01J 29/061 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-7032578
(22) 출원일자(국제) 2017년04월07일
심사청구일자 2020년03월30일
(85) 번역문제출일자 2018년11월09일
(65) 공개번호 10-2018-0134961
(43) 공개일자 2018년12월19일
(86) 국제출원번호 PCT/US2017/026498
(87) 국제공개번호 WO 2017/180458
국제공개일자 2017년10월19일
(30) 우선권주장
62/320,938 2016년04월11일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US20090272674 A1
WO1998039096 A1

(73) 특허권자
사우디 아라비안 오일 컴퍼니
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000
(72) 발명자
딩 렌후이
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
알-사이에드 에쌈
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
장훈

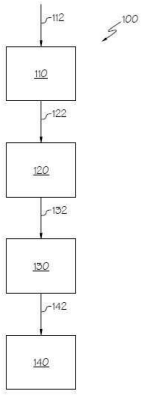
전체 청구항 수 : 총 19 항 심사관 : 한상현

(54) 발명의 명칭 **나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매 및 그 제조 방법**

(57) 요 약

기재된 하나 이상의 구현 예들에 더 따르면, 제올라이트 지지된 촉매는 , 콜로이드 혼합물을 금속 산화물 지지체 물질과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성하는 단계, 지지체 전구체 물질을 처리하여 지지체 물질을 형성하는 단계, 및 지지체 물질을 하나 이상의 금속으로 함침시켜 제올라이트 지지된 촉매를 형성시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 합성할 수 있다. 콜로이드 혼합물은 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함할 수 있고, 나노 크기의 제올라이트 결정은 평균 크기가 100nm 미만일 수 있다.

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 35/1019 (2013.01)
B01J 35/1038 (2013.01)
B01J 35/1042 (2013.01)
B01J 35/1061 (2013.01)
C10G 45/08 (2013.01)
C10G 45/12 (2013.01)
C10G 47/20 (2013.01)
B01J 2229/20 (2013.01)
(72) 발명자
알-에이드 마날
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니
하보우비 하나
사우디 아라비아 31311 다란 포스트 오피스 박스 5000 사우디 아라비안 오일 컴퍼니

명 세 서

청구범위

청구항 1

제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매 (hydrocracking catalyst)를 합성하는 방법으로서,

콜로이드 혼합물을 금속 산화물 지지체 물질과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성하는 단계로서, 상기 콜로이드 혼합물이 100 nm 미만의 평균 크기를 갖는 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하고, 상기 금속 산화물 지지체 물질이 0.4 mL/g 내지 0.6 mL/g의 세공 용적을 갖는 작은 세공 크기의 금속 산화물 및 0.8 mL/g 내지 1.2 mL/g의 세공 용적을 갖는 큰 세공 크기의 금속 산화물을 포함하는 것인, 상기 단계;

상기 지지체 전구체 물질을 처리하여 지지체 물질을 형성하는 단계; 및

상기 지지체 물질을 하나 이상의 금속으로 함침시켜 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매를 형성시키는 단계를 포함하는, 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매를 합성하는 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서, 상기 콜로이드 혼합물은 적어도 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미나 및 물을 함유하는 혼합물을 오토클레이브 처리하여 형성되는 방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 4 차 암모늄염이 수산화테트라에틸암모늄 (TEAOH) 인 방법.

청구항 4

제 2 항에 있어서,

적어도 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미늄 및 물을 함유하는 혼합물이:

알루미나 1 몰;

4 차 암모늄염 15 몰 내지 35 몰;

실리카 20 몰 내지 80 몰 ; 및

물 250 몰 내지 1000 몰

의 몰비를 갖는 방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서, 상기 큰 세공 크기의 금속 산화물이 상기 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합되기 전에 상기 작은 세공 크기의 금속 산화물이 상기 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합되는 방법.

청구항 6

제 1 항에 있어서, 상기 지지체 전구체 물질이 질산을 더 포함하는 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물 지지체 물질이 알루미나인 방법.

청구항 8

제 1 항에 있어서, 상기 금속 산화물 지지체 물질이 다공성 알루미나인 방법.

청구항 9

제 1 항에 있어서, 상기 지지체 전구체 물질을 처리하는 단계가 지지체 전구체 물질을 건조시켜 압출 가능한 물질을 형성하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 10

제 1 항에 있어서, 상기 지지체 전구체 물질을 처리하는 단계가 상기 지지체 전구체 물질을 성형하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 11

제 10 항에 있어서, 상기 지지체 전구체 물질이 압출되는 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서, 상기 지지체 전구체 물질을 처리하는 단계는 상기 지지체 전구체 물질을 열수 처리하는 단계를 포함하는 방법.

청구항 13

제 12 항에 있어서, 상기 지지체 전구체 물질을 열수 처리하는 단계는 2 bar 내지 4 bar의 압력 및 450 ℃ 내지 600 ℃의 온도에서 0.5 시간 내지 3 시간 동안 상기 지지체 전구체 물질을 노출시키는 단계를 포함하는 방법.

청구항 14

제 12 항에 있어서, 상기 열수 처리로 자발적 증기가 생성되는 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서, 상기 지지체 물질을 함침시키는 단계는 하나 이상의 금속 촉매 전구체를 포함하는 용액과 상기 지지체 물질을 접촉시키는 단계를 포함하고, 상기 금속 촉매 전구체는 Ni, W, Mo, Co 중 하나 이상을 포함하는 방법.

청구항 16

제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매로서,

20 중량 % 내지 75 중량 %의 다공성 알루미나;

WO_3를 포함하는, 20 중량 % 내지 30 중량 %의 금속 촉매 물질; 및

5 중량 % 내지 50 중량 %의 나노 크기의 제올라이트를 포함하고

여기에서:

상기 다공성 알루미나가 0.4 mL/g 내지 0.6 mL/g의 세공 용적을 갖는 작은 세공 크기의 알루미나 및 0.8 mL/g 내지 1.2 mL/g의 세공 용적을 갖는 큰 세공 크기의 알루미나를 포함하고,

상기 나노 크기의 제올라이트는 평균 크기가 100 nm 미만이고;

상기 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매는 적어도 $180m^2/g$의 표면적을 갖는, 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매.

청구항 17

제 16 항에 있어서, 상기 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매가 0.45 mL/g 이상의 세공 용적을 갖는, 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매.

청구항 18

제 16 항에 있어서, 상기 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매가 9.5 nm 이상의 세공 크기를 갖는, 제올라이트

지지된 수소첨가분해 촉매.

청구항 19

제 16 항에 있어서, 상기 금속 촉매 물질은 MoO_3, NiO 및 CoO 중 하나 이상을 추가로 포함하는, 제올라이트 지지된 수소첨가분해 촉매.

청구항 20

삭제

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0002] 본 출원은 2016 년 4 월 11 일에 출원된 미국 가출원 제 62 / 320,938 호에 대한 우선권을 주장하며, 그 전체 내용은 참고 문헌으로 통합된다.

[0003] 본 발명은 석유 화학 연료의 화학적 전환을 위한 촉매에 관한 것이다. 보다 구용적으로, 본 개시 내용은 수소화 처리 공정에서 이용될 수 있는 촉매를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0004] 수소 첨가 분해는 수소 존재 하에서의 방향족 포화, 분해 및 이성체화 반응에 의해 중유를 보다 가벼운 생성물로 전환시키는 다목적 촉매 공정이다. 이러한 수소 첨가 분해 처리는 중유에 존재하는 큰 분자를 적어도 부분적으로 분해할 수 있는 수소 첨가 분해 촉매를 필요로 한다. 예를 들어, 나프텐 및 폴리방향족 화합물은 수소 첨가 분해 공정에서 부분적으로 전환될 수 있다. 대부분의 수소 첨가 분해 촉매는 지지체 물질로서 제올라이트를 사용한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 그러나 이들 촉매의 중유 전환 및 안정성에는 한계가 있다. 예를 들어, 종래의 수소 첨가 분해 촉매는 폴리방향족 분해 전환율이 불량하다. 또한, 이러한 촉매의 제조는 비용이 많이 들고 시간이 오래 걸릴 수 있다.

과제의 해결 수단

[0006] 제올라이트는 수소 첨가 분해 촉매의 분해 성분으로 사용될 수 있다. 본 기재의 실시예에 따르면, 제올라이트의 입자 크기를 감소 시키면 제올라이트 내로의 중유 분자의 확산 한계를 효과적으로 감소시키거나 제거하여 촉매 활성 및 선택성을 증가시킬 수 있다. 그러나, 나노 크기의 입자는 세척 및 분리가 어려우므로 분리 비용이 높아지고 제올라이트 수율이 감소한다. 또한, 나노 크기의 입자는 소성 및 열수 처리 과정에서 응집되기 쉽다. 본 기재의 촉매 및 그의 제조 방법은 합성된 콜로이드 혼합물로부터 나노 크기의 제올라이트를 분리할 것을 요구하지 않는다. 따라서 분리에 소요되는 시간과 비용을 피할 수 있다.

[0007] 본 발명의 한 구체 예에 따르면, 제올라이트 지지된 촉매는 콜로이드 혼합물을 금속 산화물 지지체 물질과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성하는 단계, 지지체 전구체 물질을 처리하여 지지체 물질을 형성하는 단계, 및 지지체 물질을 하나 이상의 금속으로 함침시켜 제올라이트 지지된 촉매를 형성시키는 단계를 포함한 공정으로 합성될 수 있다. 콜로이드 혼합물은 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함할 수 있고, 나노 크기의 제올라이트 결정은 평균 크기가 100nm 미만일 수 있다.

[0008] 본 발명의 다른 구현 예에 따르면, 제올라이트 지지된 촉매는 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 제공하는 단계, 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 알루미나 산화물과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성하는 단계, 지지체 전구체 물질을 처리하여 지지체 물질을 형성하는 단계, 및 지지체 물질을 하나 이상의 금속으로 함침시켜 제올라이트 지지된 촉매를 형성시키는 단계를 포함한 공정으로 합성될 수 있다. 나노 크기의 제올라이트 결정은 100 나노 미터 (nm) 미만의 평균 크기를 가질 수 있다.

[0009] 본 발명의 또 다른 구현 예에 따르면, 제올라이트 지지된 촉매는 20 중량 % 내지 75 중량 %의 다공성 알루미나, 20 중량 % 내지 30 중량 %의 금속 촉매 물질, 및 5 중량 % 내지 50 중량 %의 나노 크기의 제올라이트를 포함한다. 나노 크기의 제올라이트는 평균 크기가 100 nm 미만일 수 있다. 제올라이트 지지된 촉매는 그램 당 적어도 180 평방 미터 (m^2 / g)의 표면적을 가질 수 있다.

[0010] 본 발명의 또 다른 구체 예에 의하면, 제올라이트 지지된 촉매는 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 제공하는 단계, 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 금속 산화물 지지체 물질과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성하는 단계, 지지체 전구체 물질을 처리하여 지지체 물질을 형성하는 단계, 및 지지체 물질을 하나 이상의 금속으로 함침시켜 제올라이트 지지된 촉매를 형성시키는 단계를 포함하는 공정에 의해 합성될 수 있다. 지지체 전구체를 처리하는 단계는 지지체 전구체 물질을 건조시켜 압출 가능한 물질을 형성하고, 지지체 전구체 물질을 성형하고, 지지체 전구체 물질을 열수 처리하는 단계를 포함할 수 있다. 나노 크기의 제올라이트 결정은 평균 크기가 100 nm 미만일 수 있다.

발명의 효과

[0011] 본 개시에서 설명된 기술의 부가적인 특징 및 이점은 다음의 상세한 설명에서 설명될 것이고, 부분적으로는 설명으로부터 당업자에게 명백하거나, 또는 이하 상세한 설명, 청구범위 및 첨부 도면을 포함하여, 본 개시에 기재된 기술을 실행함으로써 인식될 것이다.

도면의 간단한 설명

[0012] 본 개시의 특정 실시예에 대한 다음의 상세한 설명은 유사한 도면 부호가 유사한 도면 부호로 표시되어 있는 다음 도면과 함께 읽혀질 때 가장 잘 이해될 수 있다.

도 1은 본 명세서에 개시된 하나 이상의 구현 예에 따른 제올라이트 지지된 촉매를 합성하는 방법의 일반적인 흐름도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0013] 본 발명은 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매가 합성되는 방법을 기술한다. 하나 또는 그 이상의 구체 예에서, 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함한다. 본 기재의 합성 방법은 콜로이드 혼합물로부터 나노 크기의 제올라이트의 분리와 같은, 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 통상적인 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매의 제조에서 필요한 공정 단계를 제거할 수 있다. 본원에서 사용된 바와 같이, 통상적인 나노 크기의 제올라이트 촉매란 나노 크기의 제올라이트를 포함하고, 촉매에 혼입되는 건조 미립자 나노 크기의 제올라이트로부터 제조되는 촉매를 의미한다. 본원에 기술된 방법은 나노 크기의 제올라이트를 고형의 건조 미립자 형태로 분리할 필요가 없다. 또한, 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매의 본 발명의 구현 예는 증가된 표면적, 세공 용적, 및 세공 크기와 같은 개선된 물리적 특성을 가질 수 있다. 이러한 개선된 물리적 특성 중 하나 이상은 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매에 의해 향상된 촉매 활성을 유발할 수 있다.

[0014] 본원에서 사용되는 "나노 크기의 제올라이트"는 그의 가장 긴 치수에 의해 측정된 바와 같이 100 nm 미만의 크기를 갖는 제올라이트 입자를 의미한다. 일부 구체 예에서, 제올라이트 입자 (즉, 나노 크기의 제올라이트)는 단결정 구조로서 존재한다. 본 명세서에 기재된 나노 크기의 제올라이트는 1 nm 내지 100 nm, 예를 들어 30 nm 내지 100 nm의 크기를 가질 수 있다. 제올라이트의 "평균 크기"는 주어진 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매에서 제올라이트 모든 입자 크기의 평균값을 나타낸다. 다양한 제올라이트 구조가 기술된 촉매에 사용하기 위한 것으로 고려되어야 한다. 예를 들어, 기술된 촉매에 혼입된 나노 크기의 제올라이트는 제올라이트 A, 베타, 모데나이트, Y 또는 ZSM-5 유형 제올라이트 일 수 있다.

[0015] 이제 도 1을 참조하면, 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매를 합성하는 방법에 대한 공정 흐름도가 도시되어 있다. 하나 이상의 구현 예에 따르면, 기술된 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 적어도 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물 (110)을 제공하는 단계 (112), 지지체 전구체 물질 (120)을 형성하기 위하여 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 금속 산화물 지지체 물질과 조합시키는 단계 (122), 지지체 물질 (130)을 형성하기 위하여 지지체 전구체 물질을 처리하는 단계 (132)와, 지지체 물질을 하나 이상의 금속으로 함침시켜 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매 (140)를 형성하는 단계 (142)를 포함하는 방법 (100)에 의해 합성될 수 있다.

[0016] 일 구체 예에서, 합성 공정은 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 제공하는 단계로 시

작될 수 있다. 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 제공하는 단계는 콜로이드 혼합물에서 나노 크기의 제올라이트 결정을 제조하거나 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 직접 수득하는 것과 같은 공정을 포함할 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다. 나노 크기의 제올라이트 결정을 함유하는 콜로이드 혼합물을 제조하기 위해 수많은 방법이 이용 가능할 수 있으며, 나노 크기의 제올라이트 결정을 함유하는 콜로이드 혼합물을 제조하기 위해 명시적으로 기술되지 않은 방법이 본원에서 고려될 수 있음을 이해해야 한다. 본원에서 사용된 바와 같이, "콜로이드 혼합물"은 혼합물 내에 분산된 분자 또는 고분자 입자가 약 1nm 내지 1 마이크론 (㎛) 사이의 적어도 하나의 치수를 가지도록 분산된 상태를 갖는 둘 이상의 물질의 혼합물을 지칭한다.

[0017] 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 제공하기 위한 일 실시예에 따르면, 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물은 적어도 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미나 및 물을 함유하는 혼합물을 제공하는 단계, 적어도 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미늄 및 물을 함유하는 콜로이드 혼합물을 오토클레이브 처리하여 나노 크기의 제올라이트 결정을 형성시키는 단계로 생성될 수 있다. 일 구체 예에서, 4 차 암모늄염은 수산화테트라에틸암모늄 (TEAOH) 일 수 있다. 하나 이상의 구체 예에 따라, 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미나 및 물을 적어도 함유하는 혼합물은 알루미나 1 몰, 4 차 암모늄염 6 몰 내지 120 몰 (예를 들어, 20 내지 50 몰, 또는 22 내지 36 몰), 실리카 15 내지 200 몰 (예컨대, 30 내지 80 몰, 또는 40 내지 60 몰) 및 물 250 내지 1000 몰 (예를 들어, 400 몰 내지 850 몰, 또는 500 몰 내지 750 몰)을 포함할 수 있다. 4 차 암모늄염 대 실리카의 몰비는 0.4 내지 0.6 일 수 있다. 일 구체 예에 따라, 본원에서 상기된 바와 같이, 적어도 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미나 및 물을 함유하는 혼합물은 분당 40 회전 (rpm)에서 80 rpm (예컨대 60rpm)으로 회전시키고 2 내지 4 일 동안 100 ℃에서 180 ℃ (예: 130 ℃에서 150 ℃ 또는 140 ℃)에서 오토클레이브 처리되어 나노 크기의 제올라이트 결정을 형성한다. 오토클레이브 처리에 앞서, 적어도 4 차 암모늄염, 실리카, 알루미나 및 물을 함유하는 혼합물을 실온에서 4 시간 동안 교반 할 수 있다. 기재된 오토클레이브 처리 및 교반 단계는 오토클레이브 처리된 혼합물의 정확한 성분 및 형성하고자 하는 제올라이트 결정에 따라 어느 정도 변형될 수 있음을 이해해야한다.

[0018] 나노 크기의 제올라이트 결정 (110)을 포함하는 콜로이드 혼합물을 제공하는 단계 후에, 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 알루미나와 같은 금속 산화물 지지체 물질과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성시킬 수 있다. 하나 이상의 구체 예에서, 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합되는 금속 산화물 지지체 물질은 2 개의 상이한 세공 크기를 포함한다. 예를 들어, 금속 산화물 지지체 물질 중 일부는 0.4 밀리리터 / 그램 (mL/g) 내지 0.6 mL / g (예를 들어, 0.45 mL / g 내지 0.55 mL / g)의 세공 크기를 가질 수 있고 일부 금속 산화물 지지체 물질은 0.8 mL/g 내지 1.2 mL/g (예를 들어, 0.85 mL/g 내지 1.1 mL/g)의 세공 크기를 가질 수 있다. 작은 세공 크기 (즉, 0.4 mL / g 내지 0.6 mL / g)를 갖는 금속 산화물 지지체 물질은 본 명세서에서 "작은 세공 크기의 금속 산화물"및 큰 세공 크기 (즉, 0.8mL / g 내지 1.2mL / g)를 갖는 금속 산화물 지지체 물질은 본 명세서에서 "큰 세공 크기의 금속 산화물"로 언급될 수 있다.

[0019] 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합되는 금속 산화물 지지체 물질은 단일 금속 산화물 화학 종을 포함할 수 있거나, 둘 이상의 금속 산화물 화학 종의 조합일 수 있다. 하나 이상의 구현 예에서, 금속 산화물의 적어도 일부는 알루미나이거나, 금속 산화물 지지체 물질은 알루미나로 이루어진다.

[0020] 금속 산화물 지지체 물질 이외에, 질산 (즉, HNO_3)이 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합될 수 있어, 상기 지지체 전구체 물질은 HNO_3을 포함할 수 있다. 이론에 구애됨이 없이, HNO_3의 첨가는 본원에 제시되는 제올라이트 지지된 촉매에 증가된 물리적 무결성을 추가하는 등 지지체 전구체 물질의 바인더로서 기능하는 알루미나와 같은 금속 산화물 지지체 물질을 콜로이드 상태화 (peptize)할 수 있다고 생각된다. HNO_3는 소성 중에 분해될 수 있다. 염산 (HCl)과 같은 추가의 산은 소성 후에 촉매에 혼입될 수 있다. 그러나, HCl이 혼입되는 경우, HCl의 염소 (Cl)가 촉매에 존재할 수 있으며, 이는 촉매를 보다 빨리 불활성화시킬 수 있다. 따라서, 일부 구현 예는 HNO_3 를 그의 결합 작용으로 인해 촉매 내구성을 실질적으로 감소시키지 않으면서 예시적인 산으로서 이용할 수 있다.

[0021] 일 실시예에 따르면, 작은 세공 크기의 금속 산화물은 큰 세공 크기의 금속 산화물이 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 결합되기 전에 나노 크기의 제올라이트를 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합될 수 있다. 예를 들어, 일 구체 예에서, 작은 세공 크기의 금속 산화물, 큰 세공 크기의 금속 산화물, 또는 양자 모두를 HNO_3 와 혼합한 다음 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물과 조합하여 지지체 전구체

물질을 형성한다.

[0022] 몇몇 종래의 나노 크기의 제올라이트 촉매의 제조와 달리, 본 기재의 실시예들에서, 지지체 물질 (예를 들어, 다공성 알루미나와 같은 금속 산화물)은 제올라이트와 조합되되, 제올라이트는 콜로이드 시스템에 있다. 이와 비교하여, 통상적인 나노 크기의 제올라이트 촉매는 나노 크기의 제올라이트가 콜로이드 혼합물로부터 원심 분리에 의해 분리되어 미립자 형태로 제조되는 방법에 의해 제조될 수 있다. 분리된 나노 크기의 제올라이트 입자는 열을 가하여 건조되어야 한다. 분리 단계가 필요없이, 본 기재의 합성 방법은 몇 가지 장점을 갖는다. 예를 들어, 나노 크기의 제올라이트의 수율은 증가될 수 있으며, 분리 단계를 사용하지 않음으로써 시간을 절약 할 수 있다. 또한 나노 크기의 분말이 콜로이드 혼합물로부터 분리될 때 있을 수 있는 환경 및 건강 문제를 피할 수 있다. 또한, 일부 구체 예에서, 나노 크기의 제올라이트 입자의 이온 교환 및 다중 세척 단계와 같은 부가된 단계가 회피될 수 있다.

[0023] 나노 크기의 제올라이트 결정을 포함하는 콜로이드 혼합물을 금속 산화물 지지체 물질과 조합하여 지지체 전구체 물질을 형성시키는 단계 후에, 지지체 전구체 물질을 처리하여 지지체 물질을 형성 할 수 있다. 지지체 전구체 물질의 처리는 지지체 전구체 물질을 건조시켜 압출 가능한 물질을 형성하는 단계, 지지체 전구체 물질을 성형하는 단계 및 지지체 전구체 물질을 열수 처리하는 단계 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 일부 구체 예에서, 지지체 전구체 물질은 연속적으로 건조되어 압출 가능한 물질을 형성하고, 성형되고, 이어서 열수 처리될 수 있다. 지지체 전구체 물질의 건조는 지지체 전구체 물질의 가열을 포함할 수 있으며, 생성된 건조, 압출 가능한 지지체 전구체 물질은 반죽과 같은 점성을 가질 수 있고 비-뉴톤 유체의 특성을 가질 수 있다. 가열 시간 및 온도는 지지체 전구체 물질 내의 수분량에 의존할 수 있지만, 지지체 전구체 물질이 압출될 수 있을 정도의 충분한 수분을 제거하기에 충분해야 한다. 그 다음, 지지체 전구체 물질은 제한되지 않지만 구체, 펠렛, 원통형, 삼엽형 및 사엽형 조각과 같은 3 차원 형상으로 압출될 수 있으며, 다른 적절한 기하학적 형상이 고려될 수 있다. 성형 후에, 지지체 전구체 물질은 상승된 온도에서 장시간 동안 열수 처리될 수 있다. 일 실시예에서, 열수 처리는 지지체 전구체 물질을 2 bar 내지 4 bar의 압력에서 0.5 시간 내지 3 시간 동안 450 ℃ 내지 600 ℃의 온도에 노출시키는 단계를 포함할 수 있다. 열수 처리는 지지체 전구체 물질에 함유된 물로부터 자발적 증기를 생성할 수 있다. 다른 실시예에서, 추가 수분은 열수 처리동안 적용될 수 있다.

[0024] 지지체 물질을 형성하기 위해 지지체 전구체 물질을 처리하는 단계 후에, 지지체 물질은 하나 이상의 금속으로 함침되어 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매를 형성할 수 있다. 기술된 실시예에 따라, 지지체 물질의 함침은 지지체 물질을 하나 이상의 금속 촉매 전구체를 포함하는 용액과 접촉시키는 단계를 포함할 수 있다. 예를 들어, 지지체 물질은 하나 이상의 금속 촉매 전구체를 포함하는 용액에 때때로 포화 함침으로 지칭되는 함침 방법을 침지시킬 수 있다. 포화 함침의 실시 양태에서, 지지체는 지지체에 의해 흡수되는 양의 2 내지 4 배의 금속 촉매 전구체를 포함하는 용액의 양으로 침지될 수 있고, 이어서 나머지 용액은 제거된다. 또 다른 구현 예에 따르면, 함침은 초기 습윤 함침에 의해 이루어지며, 때로는 모세관 함침 또는 건식 함침으로 언급된다. 초기 습윤 함침의 실시 양태에서, 용액을 함유하는 금속 촉매 전구체를 지지체와 접촉시키되, 용액의 양은 지지체의 세공 용적과 대략 동일하고, 모세관 작용에 의해 용액을 세공 내로 도입시킬 수 있다. 지지체 물질을 용액과 접촉시킨 후에, 지지체 물질은 적어도 3 시간 동안 (예를 들어, 3 시간 내지 6 시간) 적어도 500 ℃ (예를 들어, 500 ℃ 내지 600 ℃)의 온도에서 소성될 수 있다. 예를 들어, 소성은 500 ℃의 온도에서 4 시간 동안 일어날 수 있다. 일반적으로, 함침 공정은 금속 촉매를 지지체 물질 (즉, 제올라이트 및 금속 산화물 지지체) 상에 부착시키는 것을 허용 할 것이다. 금속 촉매 전구체는 Ni, W, Mo, Co 중 하나 이상을 포함할 수 있고 함침 후에 Ni, W, Mo, Co 또는 이들의 조합물을 포함하는 화합물로서 촉매 지지체 상에 존재할 수 있다. 두 개의 금속 촉매가 요구될 때 두 개 이상의 금속 촉매 전구체가 사용될 수 있다. 그러나, 일부 구현 예는 Ni, W, Mo 또는 Co 중 하나만을 포함할 수 있다. 예를 들어, W-Ni 촉매가 요구되는 경우, 촉매 지지체 물질은 질산니켈 육수화물 (즉, $Ni(NO_3)2\cdot 6H_2O$) 및 메타텅스텐산암모늄(즉, $(NH_4)6H_2W_{12}O_{40}$)의 혼합물에 함침될 수 있다. 본 발명의 범위는 선택된 금속 촉매 전구체에 의해 제한되지 않아야 함을 이해하여야 하지만, 다른 적합한 금속 촉매 전구체는 질산코발트 육수화물 ($Co(NO_3)_2.6H_2O$), 헵타몰리브덴산암모늄 ($(NH_4)6Mo_7O_{24}.4H_2O$), 또는 몰리브덴산암모늄 ($(NH_4)2MoO_4$)을 포함한다. 함침 후, 함침된 금속 촉매는 WO_3, MoO_3, NiO, 및 CoO 등의 금속 산화물로 존재할 수 있으며, 본 명세서에서 "금속 촉매 물질"로 언급된다. 이들 금속 촉매 물질은 금속 산화물을 포함할 수 있지만, 금속 촉매 물질은 일부 실시 양태에서 다공성 알루미나일 수 있는 촉매의 금속 산화물 지지체 물질과 구별된다.

[0025] 본 명세서에 기재된 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 20 중량 % 내지 90 중량 %의 하나 이상의 금속 산화물 지지체 물질 (즉, 다공성 지지체 물질, 예를 들어 다공성 알루미나), 20 중량 % 내지 30 중량 % %의 금속 촉

매 물질, 및 5 중량 % 내지 50 중량 %의 제올라이트를 포함한다. 본 명세서에서 상기된 바와 같이, 하나 이상의 금속 산화물 지지체 물질은 다공성 알루미나로 이루어질 수 있다. 하나 이상의 양태에 따르면, 본 기재의 촉매는 10 중량 % 내지 65 중량 %의 큰 세공 크기의 알루미나 및 15 중량 % 내지 25 중량 %의 작은 세공 크기 알루미나의 조성 함량을 포함할 수 있다. 또한, 본 명세서에서 상기된 바와 같이, 금속 촉매 물질은 WO_3, MoO_3, NiO 및 CoO 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 하나 이상의 실시예에 따르면, 본 기재의 촉매는 하나 이상의 13 중량 % 내지 18 중량 %의 MoO3, 20 중량% 내지 25 중량 %의 WO_3, 또는 3 wt % 내지 8 wt %의 NiO 및 CoO의 조합 조성을 포함할 수 있다. 일반적으로, 촉매 지지체 물질은 다공성 금속 산화물 지지체 상 및 내부에 분산된 나노 크기의 제올라이트로부터 형성되고, 금속 촉매 물질은 지지체 상에 위치된다.

[0026] 본원에서 상기된 방법에 의해 합성된 것과 같은 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 종래 제조된 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매와 비교하여 더 큰 표면적, 보다 큰 세공 용적 또는 보다 큰 세공 크기 중 하나 이상을 가질 수 있다. 실시예에 따르면, 본 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 적어도 180㎡/g (예를 들면 적어도 190 ㎡/g, 적어도 200 ㎡/g, 적어도 210m ㎡/g, 또는 적어도 220 ㎡/g)의 표면적을 가질 수 있다. 또 다른 구체 예에 따라, 본원에 기재된 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 적어도 0.45 mL / g (예를 들어, 적어도 0.5 mL / g 또는 적어도 0.55 mL / g)의 세공 용적을 가질 수 있다. 또 다른 구현 예에 따르면, 본 명세서에 기재된 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 적어도 9.5 nm (예를 들어, 적어도 9.7 nm, 적어도 9.9 nm, 또는 적어도 10.1 nm)의 세공 크기를 가질 수 있다. 본원에서 사용되는 "세공 크기"는 평균 세공 크기를 의미하고, "세공 용적"은 측정된 전체 세공 용적을 의미한다.

[0027] 본 발명의 또 다른 실시 양태에 따르면, 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 수소 첨가 분해 반응 및 다른 수소 처리 반응을 위한 촉매로서 사용될 수 있다. 수소 첨가 분해 반응은 탄화수소 공급물 또는 유분을 분해하기 위해 이용될 수 있으며, 수소화 처리 공정에 통합될 수 있다. 본 기재의 촉매에 의해 처리될 수 있는 공급 원료의 예로는 감압경유, 탈 아스팔트 경유 및 경유순환유가 포함된다. 전형적으로, 수소화 처리 장치는 수소 처리 반응 및 하부층 수소 첨가 분해 반응을 이용할 수 있다. 수소화 반응에서 주요 반응은 황, 질소 및 금속 제거 (때로는 수소화 탈황 (HDS), 수소화 탈질 (HDN) 및 수소화 탈금속 (HDM)라고도 함)일 수 있다. 기술된 촉매는 수소 첨가 분해 성능뿐만 아니라 하나 이상의 HDS, HDN 또는 HDM 성능을 가질 수 있다. 수소 첨가 분해 반응에서 주요 반응은 거대 탄화수소의 작은 탄화수소로의 전환 (즉, 분해)이다. 수소화 처리는 석유 유분을 업그레이드하는데 사용될 수 있는데, 여기서 석유 유분 탄화수소의 분해 및 전환은 일반적으로 10 중량 % 미만이다. 본 기재의 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매는 수소 첨가 분해와 다른 기능을 위한 촉매로서 작용할 수 있으며, 기술된 바와 같이 수소화 처리 장치의 수소화 분해 촉매와 같은 특정 용도로 제한되어서는 안된다.

[0028] ***실시예들***

[0029] 나노 크기의 제올라이트 지지된 촉매를 제조하는 방법의 다양한 구체 예는 하기 실시예에 의해 더욱 명확해질 것이다. 실시예는 본질적으로 예시적인 것이고, 본 개시 내용의 주제를 제한하는 것으로 이해되어서는 안된다.

[0030] *실시예 1- 본 기재의 촉매의 합성*

[0031] 나노 크기의 제올라이트를 형성하기 위해, 실리카 공급원, 알루미늄 공급원, 및 주형제로서 각각 건식 실리카 (AeroOSIL 200, Evonic Industries로부터 입수 가능), 알루미늄 분말 및 수산화테트라에틸암모늄 (TEAOH) (Aldrich로부터 입수 가능한 35 중량 % 수용액)을 사용하였다. 전구체 겔은 30TEAOH: $50SiO_2$: Al_2O_3: $750H_2O$의 산화물의 몰 조성비를 가진다. 금속 알루미늄은 TEAOH-함유 수용액의 일부에 용해되어 투명 용액을 형성한 후, 건식 실리카 및 TEAOH-함유 수용액의 다른 일부에 의해 제조된 슬러리에 첨가되었다. 형성된 알루미노 실리케이트 유체 겔을 주위 온도의 비이커에서 4 시간 동안 교반한 후, 125 밀리리터 (mL)의 폴리테트라플루오르 에틸렌 (PTFE) 라이닝 처리된 스테인리스 강재의 오토클레이브로 옮겼다. 결정화는 오븐에서의 정적 상태 또는 오일조에서 60 rpm회전 상태에서 413 켈빈 (K)에서 수행되었다. 다양한 결정화 시간 후 오토클레이브를 켄칭시켜 결정화 공정을 중단시켰다.

[0032] 작은 세공 크기의 알루미나 (세공 크기 0.4-0.6 mL / g)를 희석된 HNO_3 와 혼합한 후, 큰 세공 크기의 알루미나 (세공 크기 0.8-1.2 mL / g)를 작은 세공 크기의 알루미나 및 HNO_3의 혼합물에 첨가하였다. 그 다음, 오토클레이브로부터 형성된 나노 크기의 제올라이트 결정을 함유한 나노 크기의 제올라이트 슬러리를 작은 및 큰 세공 크기의 알루미나 혼합물에 첨가하였다. 반죽 점도가 형성될 때까지 가열하여 혼합물로부터 일부 물을 제거하였다. 이 반죽 모양의 물질을 압출 성형하고 1 bar자발적 증기 하에 550 ℃에서 1 시간 동안 열수 처리하였다. 열

수 처리되고, 압출된 지지체 물질을 이어서 aqueous solution of 적합한 함량의 질산니켈 육수화물 [$Ni(NO_3)_2.6H_2O$] 및 메타텅스텐산암모늄 [$(NH_4)6H_2W_{12}O_{40}$]의 수용액에 함침시켜 22-26 wt.% WO_3 및 3-6 wt.% NiO을 가지는 촉매를 형성하였다. 이어서, 함침된 지지체 물질을 383K에서 밤새 건조시킨 다음, 773K에서 4 시간 동안 소성시켰다.

[0033] *실시예 2 - 통상적인 촉매의 합성*

[0034] 종래 나노 크기의 제올라이트 촉매는 다음과 같이 제조되었다. 실리카 공급원, 알루미늄 공급원 및 주형제로서 건식 실리카 (AeroOSIL® 200, Evonic Industries로부터 입수 가능), 알루미늄 분말 및 TEAOH (Aldrich로부터 입수 가능한 35 중량 % 수용액)를 각각 사용하였다. 전구체 겔은 산화물 몰 조성 30TEAOH:50SiO_2:Al_2O_3:750H_2O을 가진다. 금속 알루미늄은 TEAOH-함유 수용액의 일부에 용해되어 투명 용액을 형성한 후, 건식 실리카 및 TEAOH-함유 수용액의 다른 일부에 의해 제조된 슬러리에 첨가되었다. 형성된 알루미노 실리케이트 유체 겔을 주위 온도의 비이커에서 4 시간 동안 교반한 후, 125 mL의 PTFE 라이닝 처리된 스테인레스 강재 오토클레이브로 옮겼다. 결정화는 오븐에서의 정적 상태 또는 오일조에서 회전 상태 (60 rpm)하에 413 K에서 수행되었다. 다양한 결정화 시간 후 오토클레이브를 켄칭시켜 결정화 공정을 중단시켰다. 16,000 rpm 원심 분리기를 사용하여 액체로부터 최종 생성물을 분리하고, 탈이온수로 pH <9.0까지 여러 번 세척하고 오븐에서 383 K에서 건조시켰다.

[0035] 건조된 제올라이트 분말 샘플을 오토클레이브 내에서 823K에서 1 시간 동안 0.1 메가 파스칼 ("MPa) "자체 증기 "압력 하에서 처리하였다. 상기 열수 처리된 제올라이트 베타를 큰 세공의 알루미나 (Sasol PURALOX® TH100/150, 세공 용적은 0.96 ㎖ / g, 비표면적은 201.6 m^2 / g), 및 결합제 (CATAPAL 부분적 산성 콜로이드 알루미나, Sasol, 혼합 된 B)와 혼합하고, 압출하여 원통형 압출 물을 형성하고, 383K에서 밤새 건조시킨 다음, 823K에서 4 시간 동안 소성하여 지지체를 형성시켰다. WNi 촉매는 적절한 양의 질산니켈 육수화물 (즉, $Ni(NO_3)_26H_2O$) 및 메타텅스텐산암모늄 (즉, $(NH_4)6H_2W_{12}O_{40}$) 수용액으로 초기 습윤 방법을 사용하여 상기 지지체를 공-함침, 383K에서 밤새 건조시키고, 4 시간 동안 773 K에서 소성시킴으로써 제조하였다.

[0036] *실시예 3 - 실시예 1 및 실시예 2의 촉매의 분석*

[0037] 표면적, 세공 용적 및 세공 크기를 포함한 실시예 1 및 실시예 2의 촉매의 여러 특성을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다.

표 1

[0038]

촉매	실시예 1의 촉매	실시예 2의 촉매 (종래)
표면적 m^2 / g	220	179
세공 용적, mL / g	0.56	0.42
세공 크기, nm	10.2	9.4

[0039] 또한, 실시예 1의 본 기재의 촉매 및 실시예 2의 종래의 촉매를 촉매 활성에 대해 시험하였다. 촉매 활성 평가는 1 리터 (L) 교반 오토클레이브 반응기 (Autoclave Engineers Division of Snap-tite, Inc. EZE-SEAL® 교반 반응기)에서 수행되었다. 경유순환유 (LCO)를 반응물로 사용하였으며, LCO의 특성을 표 2에 나타내었다. 그 다음, 촉매 20 그램 (g)을 반응기의 촉매 바스켓에 넣었다. 반응기를 반복적으로 비우고 수소로 재충전하여 오토클레이브 내의 공기를 대체하였다. 그 후, 5 mL의 황화제, 디메틸 디설파이드 (DMDS)를 반응기에 첨가하였다. DMDS 분해에 대한 이론적 계산 및 실험 결과에 따르면 DMDS 5 mL가 촉매 20 g을 충분히 황화시키는 것으로 나타났다. 반응기를 가열하기 전에, 반응기를 3.4 MPa로 가압하였다. 촉매는 593K *에서* 2 시간 동안 그리고 633K *에서* 2 시간 동안 황화 처리*되었다*. 황화 후, 반응기 상부에 설치된 공급 충전 탱크를 통해 배치 오토클레이브 반응기에 LCO를 채웠다. 반응기를 4.8 MPa로 가압하고 1000 rpm 교반 하에 3 K / 분의 속도로 648 K로 온도를 상승시켰다. 온도가 설정 온도 (648K)에 도달하면, 수소 압력을 6.8MPa로 조정하고, 교반 하에 2 시간 동안 유지시켰다. 반응 후, 액체 생성물을 수집하고 분석하였다. 질소, 황 및 방향족을 각각 ASTM D4629, ASTM D4294 및 ASTM D6591에 따라 분석하였다. LCO 및 액체 생성물의 비등 범위는 가스 크로마토그래피에 의한 모의 증류로 측정되었다. 촉매의 HDS, HDN 및 HDA 활성은 하기 방정식에 의해 결정되었다:

[0040] $$활성 = \frac{xF - xP}{xF} \times 100\,\%$$

[0041] 여기서 *xF* 및 *xP* 는 공급물 및 생성물의 황, 질소 및 포화물질 (탄화수소 조성 분석에서) 함량을 나타낸다. 실시예 1 및 실시예 2의 촉매에 대한 촉매 활성 시험 결과를 표 3에 나타내었다.

표 2

[0042]

밀도 (25 ° C에서 g / mL)	0.9600
질소 (중량 기준)	510
황 (wt. %)	1.6
탄화수소 조성물 (중량 %)	
포화 물질	11.4
단일 방향족	20.0
이 방향족	48.3
폴리방향족	20.3
증류 (° C)	
초기 비점 (IBP)	141
10 중량 %	220
20 중량 %	242
30 중량 %	261
40 중량 %	282
50 중량 %	290
60 중량 %	308
70 중량 %	325
80 중량 %	345
90 중량 %	369
최종 비점 (FBP)	388

표 3

[0043]

	실시예 2의 통상적인 촉매	**실시예 1의 촉매**
밀도 (15.6 ° C에서 g / mL)	0.9129	0.9087
총 질소량 (중량 기준 백만 분율)	40.2	1.51
총 황 (중량 기준 백만 분율)	893.4	665.9
탄화수소 분포 (중량 %)		
포화 물질	21.7	27.6
단일 방향족	46.5	46.3
이 방향족	25.6	20.2
폴리방향족	6.2	5.9
HDN (%)	92.1	99.7
HDS (%)	94.4	95.8
HDA (%)	11.6	18.3

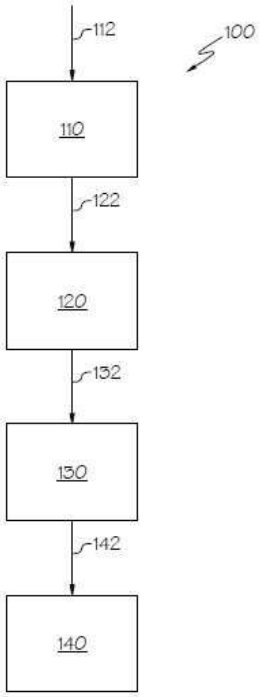
[0044] 실시예 2의 종래의 촉매와 비교하여, 실시예 1의 촉매는 HDN, HDS 및 HDA 활성을 증가시켰다. 이 방향족과 폴리방향족 함량은 종래의 촉매에 비해 감소되었다.

[0045] 이하의 청구항들 중 하나 이상은 전이 문구로서 용어 "에 있어서"를 사용한다는 것에 유의해야 한다. 본 기술을 정의할 목적으로, 이 용어는 구조에 일련의 특성을 암시하기 위해 사용되는 개방형 전이 구문으로 청구 범위에 도입되며 보다 일반적으로 사용되는 개방형 전제 용어인 "포함하는"과 같은 방식으로 해석되어야 함을 유의해야 한다.

[0046] 특성에 할당된 임의의 2 개의 정량적 값은 그 특성의 범위를 구성할 수 있고 주어진 특성의 모든 명시된 정량적 값으로부터 형성된 범위의 모든 조합이 본 개시에서 고려될 수 있음을 이해해야한다. 또한, 개시된 촉매의 제조에 포함된 특정 가열 온도 및 시간은 촉매의 특정 성분에 기초하여 달라질 수 있으며, 본 기재의 촉매를 제조하기 위한 개시된 방법을 제한하지 않아야 함을 이해해야 한다.

[0047] 본 개시 내용의 주제를 상세히 설명하고 특정 실시예를 참조하여, 본 명세서에 기재된 다양한 세부 사항은 본

설명에 수반되는 각 도면에 특정 요소가 도시되어있는 경우에도, 이들 세부 사항이 설명된 다양한 실시예의 필수 구성인 요소를 의미하는 것으로 받아 들여서는 안된다. 오히려, 본 명세서에 첨부된 청구 범위는 본 개시 내용의 폭 및 본 개시 내용에 기재된 다양한 실시예의 대응 범위를 나타내는 유일한 것으로 간주되어야 한다. 또한, 첨부된 청구범위를 벗어나지 않고 수정 및 변형이 가능하다는 것이 명백할 것이다.

도면

도면1