

(19)대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。 Int. Cl. ⁶ C10G 45/06 C10G 45/08 C10G 45/12	(45) 공고일자 (11) 등록번호 (24) 등록일자	2005년10월31일 10-0504448 2005년07월21일
--	-------------------------------------	--

(21) 출원번호	10-1997-0054126	(65) 공개번호	10-1998-0033043
(22) 출원일자	1997년10월22일	(43) 공개일자	1998년07월25일

(30) 우선권주장	96 12958	1996년10월22일	프랑스(FR)
------------	----------	-------------	---------

(73) 특허권자	앵스띠뛰 프랑세 뒤 빼뜨롤 프랑스공화국, 뒤 말메종 92506, 아브뉴 드 브와 브레오 4
-----------	---

(72) 발명자	사뮈엘 미그나르 프랑스, 샤또, 아브뉴 기 드 모빠상 22 에릭 베나지 프랑스, 샤또, 뒤 르 발 사블롱 44 나탈리 조르지-마살 프랑스, 파리, 뒤 제오프로이 생 뫼레르 8 슬라빅 카즈페랑 프랑스, 루이 말메종, 뒤 레몽드 귀노 27
----------	--

(74) 대리인	김성기 나영환
----------	------------

심사관 : 고영수

(54) 탈알루미네이트화된2이상의Y제올라이트를포함하는촉매를사용한석유유분의온화한수소분해증류방법

요약

본 발명은 하나이상의 매트릭스, 격자 매개변수 범위가 24.15Å ~ 24.38Å(1nm=10Å)인 하나이상의 Y 제올라이트, 격자 매개변수 범위가 24.38Å ~ 24.51Å인 하나이상의 Y 제올라이트 및 하나이상의 수소-탈수소화 원소를 포함하는 촉매를 사용하여 석유 분급물의 중간 수소 전환 방법에 관한 것이다.

명세서

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 대개 무정형 또는 결정도가 낮은 매트릭스와 관련된 둘 이상의 탈알루미나 처리된 Y 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하여 석유 분급물의 중간 수소 전환 반응 방법에 관한 것이다.

중질 석유 분급물의 중간 수소 분해 증류는 정제 공정이며, 이는 정제업자 요구에 따라 제조를 변형시키는 개량성이 낮은 잔여물 및 중질 공급물, 경질 분획, 예를들면, 가솔린, 항공용 연료 및 경질 경유로부터 생성된다. 촉매성 분해증류와 비교하면, 촉매 수소 분해증류는 고 품질의 중간 증류물, 항공용 연료 및 경유의 제조에 있어서 중요하다. 반대로, 생성된 가솔린은 촉매 분해증류로부터의 것보다 훨씬 더 낮은 옥탄가를 갖는다.

중간 수소 분해증류에 사용된 촉매는 모두 수소화 작용 및 산성 작용과 관련되어 있는 이작용성을 갖는다. 산성 작용은 할로젠화 알루미늄 (특히 염소화 또는 불소화 알루미늄), 산화 붕소 및 산화 알루미늄 조합물 및 무정형 실리카-알루미늄과 같은 우수한 저 표면 산도를 갖는 표면적이 큰 지지체에 의해 제공된다. 산도는 대개 제올라이트보다 훨씬 낮다. 수소화 작용은 원소 주기율표의 VIII 족의 하나 이상의 금속, 예를들면, 철, 코발트, 니켈, 루테튬, 로듐, 팔라듐, 오스뮴, 이리듐 및 백금에 의해 또는 원소 주기율표의 VI 족의 하나 이상의 금속, 예를들면, 크롬, 몰리브덴 및 텅스텐, 및 하나 이상의 VIII 족 금속, 바람직하게는 비-귀금 속의 회합에 의해 제공된다.

대부분의 통상의 중간 수소 분해증류 촉매는 약산성 지지체, 예를들면, 무정형 실리카-알루미늄으로 구성된다. 무정형 실리카-알루미늄은 산도가 낮은 지지체 족을 형성한다.

많은 통상의 중간 수소 분해증류 촉매는 VIII 족 금속과 회합되거나 또는, 처리하고자 하는 공급물내의 이종원자 오염물의 함량이 0.5중량% 초과하는 경우에 바람직한 바와같이, VIB 족 및 VIII 족 금속의 황화물과 회합된 실리카-알루미늄으로 구성된다. 이러한 시스템은 중간 증류물에 대해 선택성이 우수하며, 형성된 생성물은 품질이 높다. 무정형 지지체를 주성분으로 하는 이러한 촉매 시스템 모두의 단점은 이미 언급된 바와같이 활성이 낮다는 점이다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 이러한 단점을 극복할 수 있다. 본 발명은 하나 이상의 매트릭스, 격자 매개변수 범위가 $24.15\text{\AA} \sim 24.38\text{\AA}$ ($1\text{nm}=10\text{\AA}$)인 하나 이상의 Y 제올라이트(Y1), 격자 매개변수 범위가 $24.38\text{\AA} \sim 24.51\text{\AA}$ 인 하나 이상의 Y 제올라이트(Y2) 및 하나 이상의 수소-탈수소화 원소를 포함하는 촉매를 사용하여 중간 수소 전환 방법을 제공한다.

이하의 명세서에서, 격자 매개변수는 \AA ($1\text{nm}=10\text{\AA}$)로 나타낸다.

발명의 구성 및 작용

그래서, 본 발명의 촉매 및 지지체는 수소 형태 또는, 금속 양이온, 예를들면, 원자 번호가 57~71 인 알칼리 토금속 양이온 및/또는 희토류 금속의 양이온으로 부분적으로 교환된 형태가 될 수 있는 포자사이트 구조[참고 문헌 : "Zeolite Molecular Sieves : Structure, Chemistry and Uses", 디. 더블유. 브랙, 제이. 윌리 앤 선즈, 1973]를 갖는 둘 이상의 Y 제올라이트를 포함한다. 본 명세서에서 Y1 으로서 공지된 제 1 제올라이트는 매개변수 범위가 $24.15\text{\AA} \sim 24.38\text{\AA}$ 이다. Y2 로서 공지된 제 2 제올라이트는 매개변수 범위가 $24.38\text{\AA} \sim 24.51\text{\AA}$ 이다. Y1/Y2의 중량비, 즉, 제 1 제올라이트 대 제 2 제올라이트의 비는 0.1:100, 이롭게는 0.1:80, 더욱 이롭게는 0.1:50, 바람직하게는 0.3:30, 더욱 바람직하게는 0.5:10 범위내가 된다. 지지체(지지체는 매트릭스 및 총 Y 제올라이트로 구성됨)에 대한 매트릭스의 총 중량 함량은 20~99%, 바람직하게는 25~98%, 더욱 바람직하게는 40~97% 및 이롭게는 65~95% 범위내이다.

바람직한 산성 제올라이트 Y1 은 다양한 특성, 즉, 격자 매개변수가 $24.15 \sim 24.38\text{\AA}$ 이며; 피쉬너-슈미틀러 상관관계 [참고 문헌 : Cryst. Res. Tech. 1984, 19, K1]를 이용하여 계산된 골격 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 약 500~21 범위내이며; 나트륨 함량은 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 하소시킨 제올라이트에서 측정된 0.15중량% 미만이며; 개질, 중화, 하소된 제올라이트 100g당 Na 의 g 으로 나타낸 나트륨 이온 수득 용량 C_{Na} 는 약 0.85 이상이며; BET 방법으로 측정된 비표면적은 약 $400\text{m}^2/\text{g}$ 이

상, 바람직하게는 약 $550\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며; 25°C , 2.6torr(즉, 34.6MPa)의 분압하에서의 수증기 흡수 용량은 약 6% 이상이며, 공극 부피의 1~20%, 바람직하게는 3~15%가 직경 20~80Å의 공극에 포함되는 공극 분포도를 지니며, 공극 부피의 나머지 대부분은 직경 20Å 미만인 공극내에 포함되는 것을 특징으로 한다.

바람직한 산성 제올라이트 Y2 는 다양한 특성, 즉, 격자 매개변수가 24.38~24.51Å 이며; 피쉬너-슈미틀러 상관관계 [참고 문헌 : Cryst. Res. Tech. 1984, 19, K1]를 이용하여 계산된 골격 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비는 약 10 내지 21 미만의 범위내이며; 나트륨 함량은 $1,100^\circ\text{C}$ 에서 하소시킨 제올라이트에서 측정된 0.15중량% 미만이며; 개질, 중화, 하소된 제올라이트 100g당 Na 의 g 으로 나타낸 나트륨 이온 수득 용량 C_{Na} 는 약 0.85 이상이며; BET 방법으로 측정된 비표면적은 약 $400\text{m}^2/\text{g}$ 이상, 바람직하게는 약 $550\text{m}^2/\text{g}$ 이상이며; 25°C 에서, 2.6torr(즉, 34.6MPa)의 분압하에서의 수증기 흡수 용량은 약 6% 이상이며; 공극 부피의 1~20%, 바람직하게는 3~15%가 직경 20~80Å의 공극에 포함되는 공극 분포도를 지니며; 공극 부피의 나머지 대부분은 직경 20Å 미만인 공극내에 포함되는 것을 특징으로 한다.

그래서, 촉매 및 지지체는 두 개의 제올라이트 Y1 및 Y2 를 포함하지만, 이러한 제올라이트가 Y1 또는 Y2 의 격자 매개변수를 갖는 경우, 둘이상을 포함할 수 있다.

상기 정의된 특성을 갖는 제올라이트 Y1 및 Y2 를 생성할 수 있는 임의의 방법이 적절한다.

또한, 본 발명의 촉매는 대개 무정형이거나 또는 결정화도가 낮은, 예를들면, 알루미늄, 실리카, 마그네시아, 산화 티타늄, 지르코니아, 인산 알루미늄, 인산 티타늄, 인산 지르코늄, 점토, 산화 붕소 및 이들 화합물의 둘이상의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 하나이상의 매트릭스를 포함한다.

상기 매트릭스는 실리카, 알루미늄, 마그네시아, 실리카-알루미늄 조합물 및 실리카-마그네시아 조합물로 구성된 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 촉매는 당업자에게 공지된 임의의 방법을 이용하여 제조할 수 있다. 매트릭스 및 제올라이트를 혼합하고, 이를 형성시켜 수득하는 것이 이롭다. 수소화 원소를 혼합동안 투입하거나 또는 형성(바람직하게는) 이후에 투입할 수 있다. 형성 이후에는 하소를 실시하고, 수소화 원소는 하소 이전 또는 이후에 투입한다. 모든 경우에 있어서, $250\sim 600^\circ\text{C}$ 의 온도에서 하소하여 공정을 완료한다. 한 바람직한 방법은 습식 알루미늄 겔내의 포자사이트 구조 유형의 Y 제올라이트를 수침분 동안 혼합한 후, 수득한 페이스트를 다이에 통과시켜 바람직한 직경이 0.4~4mm인 압출물을 형성시켰다.

또한, 촉매는 수소화 작용을 갖는다. 수소-탈수소화 작용은 하나이상의 원소 주기율표의 VIII 족 금속 또는 원소 주기율표의 VIII 족 금속, 특히 니켈 및 코발트의 화합물에 의해 제공된다. 원소 주기율표 VI 족 금속, 특히 몰리브데늄 또는 텅스텐의 하나이상의 금속 또는 이의 화합물 및 원소 주기율표 VIII 족 금속, 바람직하게는 비-귀금속, 특히, 코발트 또는 니켈의 하나이상의 금속 또는 이의 화합물의 조합물을 사용할 수 있다. 상기 정의된 바와같이 그 자체로서의 수소화 작용을 다양한 제조 단계에서 다양한 방법으로 촉매에 투입할 수 있다.

이는 부분적으로 (예를들면, VI 족 및 VIII 족 금속 산화물과 회합을 위해) 또는, 두가지 유형의 제올라이트를 매트릭스로서 선택된 산화물의 겔과 혼합하고 수소화 원소(들)의 나머지를 혼합후, 일반적으로는 하소후에 투입하는 경우 전체적으로 투입될 수 있다. VIII 족 금속은 투입 방법과 상관없이 VI 족 금속과 동시에 또는 이후에 투입되는 것이 바람직하다. 이는 VIII 족으로부터 금속이 유래하는 경우 선택된 금속의 전구체 염을 포함하는 용액을 사용하여, 선택된 매트릭스에 분산된 제올라이트로 구성된 하소 지지체상에서의 하나이상의 이온 교환 조작으로 투입할 수 있다. VI 족 금속, 특히 몰리브데늄 또는 텅스텐의 산화물 전구체를 지지체 혼합시에 투입하는 경우, 상기 형성 및 하소된 지지체를 VIII 족 금속, 특히 코발트 및 니켈의 산화물 전구체의 용액으로 함침시키는 하나이상의 조작을 사용하여 투입시킬 수 있다. 마지막으로, 제올라이트 및 매트릭스로 구성된 하소 지지체를 VI 족 및/또는 VIII 족 금속의 산화물 전구체를 포함하는 용액으로 함침시키는 하나이상의 조작에 의해 이를 투입할 수 있으며, 원소 주기율표 VIII 족 금속의 산화물 전구체는 VI 족 금속 이후에 또는 VI 족 금속과 동시에 투입되는 것이 바람직하다.

상응하는 전구체 염으로 수차례 함침시켜 원소를 투입하는 경우, 촉매의 중간 하소는 $250\sim 600^\circ\text{C}$ 범위내의 온도에서 실시해야만 한다.

VIII 및 VI 족 금속 산화물의 총 농도는 하소후에 수득된 촉매의 1~40%, 바람직하게는 3~30%, 이롭게는 8~40%, 더욱 이롭게는 10~40% 및 훨씬 더 이롭게는 10~30% 범위가 된다. VI 족 금속(들) 대 VIII 족 금속(들)의 비는 금속 산화물의 중량을 기준으로 하여 20~1.25, 바람직하게는 10~2 범위내이다. 또한, 촉매는 인을 포함할 수 있다. 산화인(P_2O_5)의 농도는 0.1~15중량% 범위내, 바람직하게는 0.15~10중량%가 된다.

몰리브데늄의 함침은 인산을 몰리브데늄 염 용액에 첨가하여 촉진될 수 있다.

산화물 형태로 수득된 촉매는 임의로 금속 또는 황화물 형태로 적어도 부분적으로 변화될 수 있다.

이들을 반응기에 장입하고, 중간 수소 분해증류에 사용되며, 특히 중질 분급물에 사용된다. 활성은 종래의 것보다 개선되어 있다.

처리하고자 하는 석유 분급물은 비점이 100℃ 이상이다. 예로는 등유, 경유, 진공 증류물, 탈아스팔트 또는 수소 처리된 잔류물 또는 이의 등가물이 있다. N 및 S 가 많이 장입된 공급물을 우선 수소 처리하는 것이 바람직하다. 중질 분급물은 비점이 350℃ 이상, 바람직하게는 350~580℃인 화합물(즉, C_{15} - C_{20} 화합물에 상응함)의 80부피% 이상으로 구성되는 것이 바람직하다. 이는 대개 황 및 질소와 같은 이종원자를 포함한다. 질소 함량은 대개 1~5,000 중량ppm 범위내이며, 황 함량은 0.01~5중량% 범위내가 된다. 수소 분해증류 조건, 예를들면, 온도, 압력, 수소 재순환비, 시간당 공간 속도는 공급물의 특성, 소정 생성물의 특성 및 정제업자가 이용할 수 있는 설비에 따라 달라질 수 있다.

수소 처리가 필요한 경우, 석유 분급물 전환 반응은 두가지 단계로 실시되며, 본 발명의 촉매는 두 번째 단계에서 사용된다.

제 1 수소 처리 단계의 촉매 1은 매트릭스, 바람직하게는 알루미늄을 주성분으로 하는 것, 바람직하게는 제올라이트를 포함하지 않는 것 및 수소-탈수소화 작용을 갖는 하나이상의 금속을 포함한다. 상기 매트릭스는 실리카, 실리카-알루미나, 산화붕소, 마그네시아, 지르코니아, 산화 타타늄 또는 이들 산화물의 조합물로 구성될 수 있다. 수소-탈수소화 작용은 VIII 족의 하나이상의 금속, 예를들면, 니켈 또는 코발트 또는 이의 화합물에 의해 제공된다. 원소 주기율표의 VI 족의 하나이상의 금속(특히, 몰리브데늄 또는 텅스텐) 또는 이의 화합물 및 VIII 족의 하나이상의 금속(특히 코발트 또는 니켈) 또는 이의 화합물의 조합물을 사용할 수 있다. 원소 주기율표 VI 족 및 VIII 족 금속 산화물의 총 농도는 금속 산화물의 중량을 기준으로 하여 5~40중량%, 바람직하게는 7~30중량% 범위내이며, VI 족 금속(들) 대 VIII 족 금속(들)의 비는 1.25: 20, 바람직하게는 2:10 범위내이다. 또한, 촉매는 인을 포함할 수 있다. 오산화 이인 P_2O_5 의 농도로 나타낸 인의 함량은 대개 15% 이하, 바람직하게는 0.1~15중량%, 더욱 바람직하게는 0.15~10중량% 범위내가 된다.

제 1 단계는 대개 350~460℃, 바람직하게는 360~450℃의 온도, 2 내지 8MPa 미만, 바람직하게는 2~7MPa의 총 압력, 0.1~5시⁻¹, 바람직하게는 0.2 ~2 시⁻¹의 시간당 공간 속도 및 공급물 Nℓ당 100Nℓ 이상, 바람직하게는 260~2,000Nℓ의 수소 함량으로 실시한다.

본 발명의 촉매를 사용하는 전환 단계(제 2 단계)의 경우, 온도는 대개 230℃ 이상, 대개 350~470℃, 바람직하게는 350~460℃ 범위내이다. 압력은 대개 2MPa 이상, 대개 2.5MPa 이상이다. 압력은 8MPa 미만, 대개 7MPa 이하이다. 수소의 함량은 공급물 1ℓ당 최소 100ℓ, 대개는 공급물 1ℓ당 150~1,500ℓ 범위내이다. 시간당 공간 속도는 대개 0.15~10시⁻¹ 범위내이다.

정제업자에게 중요한 매개변수는 중간 증류물에 대한 활성 및 선택도이다. 경제적인 면과 양립할 수 있는 조건하에서 고 정된 목표를 달성해야만 한다. 통상의 수소 분해증류 조건하에서, 이러한 유형의 촉매는 65% 이상, 대개 75% 이상의 선택도, 및 25% 또는 30% 이상, 대개 60% 미만의 전환율을 얻을 수 있다. 마지막으로, 촉매의 조성으로 인해서 촉매를 쉽게 재생할 수 있다.

놀랍게도, 본 출원인은 본 발명에 의해 알루미늄이 제거된 Y 제올라이트를 포함하는 촉매가 종래의 촉매와 비교하여 중간 증류물에 대해 실질적으로 개선된 선택도를 얻을 수 있다는 것을 알아냈다. 하기의 실시예는 본 발명의 범위를 제한하지 않으면서 본 발명을 예시한다.

실시예 1

촉매 C1의 제조

격자 매개변수가 24.42Å인 20중량%의 Y 제올라이트를 사용하고, 콘테아에서 시판하는 80중량%의 SB3 형 알루미나와 혼합하여 촉매 C1를 제조했다. 혼합된 페이스트를 직경 1.4mm의 다이를 통해 압출시켰다. 압출물을 밤새 120℃에서 공기 건조시키고, 550℃에서 공기중에 하소시켰다. 압출물을 헵타몰리브덴산 암모늄, 질산 니켈 및 오르토인산 혼합물 용액을 사용하여 건조 함침시키고, 120℃에서 밤새 공기 건조시킨 후, 550℃에서 공기중에 하소시켰다. 활성 산화물의 농도는 (촉매에 대한 중량으로서) 2.6중량%의 산화 니켈 NiO, 12.7중량%의 산화 몰리브데늄 MoO₃, 5.5%의 산화 인 P₂O₅이다.

실시예 2

촉매 C2의 제조

격자 매개변수가 24.28Å인 20중량%의 Y 제올라이트를 사용하고, 콘테아에서 시판하는 80중량%의 SB3 형 알루미나와 혼합하여 촉매 C2를 제조했다. 혼합된 페이스트를 직경 1.4mm의 다이를 통해 압출시켰다. 압출물을 밤새 120℃에서 공기 건조시키고, 550℃에서 공기중에 하소시켰다. 압출물을 헵타몰리브덴산 암모늄, 질산 니켈 및 오르토인산 혼합물 용액을 사용하여 건조 함침시키고, 120℃에서 밤새 공기 건조시킨 후, 550℃에서 공기중에 하소시켰다. 활성 산화물의 농도는 (촉매에 대한 중량으로서) 2.7중량%의 산화 니켈 NiO, 12.8중량%의 산화 몰리브데늄 MoO₃, 5.4%의 산화 인 P₂O₅이다.

실시예 3

촉매 C3의 제조

격자 매개변수가 24.42Å인 10중량%의 Y 제올라이트 및 격자 매개변수가 24.28Å인 10중량%의 Y 제올라이트를 사용하고, 콘테아에서 시판하는 80중량%의 SB3 형 알루미나와 혼합하여 촉매 C3를 제조했다. 혼합된 페이스트를 직경 1.4mm의 다이를 통해 압출시켰다. 압출물을 밤새 120℃에서 공기 건조시키고, 550℃에서 공기중에 하소시켰다. 압출물을 헵타몰리브덴산 암모늄, 질산 니켈 및 오르토인산 혼합물 용액을 사용하여 건조 함침시키고, 120℃에서 밤새 공기 건조시킨 후, 550℃에서 공기중에 하소시켰다. 활성 산화물의 농도는 (촉매에 대한 중량으로서) 2.6중량%의 산화 니켈 NiO, 12.7중량%의 산화 몰리브데늄 MoO₃, 5.4%의 산화 인 P₂O₅이다.

실시예 4

촉매 C1, C2 및 C3 비교

상기 실시예들에서 제조한 촉매를 하기의 특성을 갖는 석유 공급물상에 중간 수소 분해증류 조건하에서 사용했다.

초기 온도 : 277℃

10% 온도 : 381℃

50% 온도 : 482℃

90% 온도 : 531℃

최종 온도 : 545℃

유동점 : +39℃

밀도(20/4) : 0.919

황(중량%) : 2.46

질소(중량ppm) : 930

촉매 테스트 유닛은 상승형으로 작동하는 두 개의 고정 층 반응기를 포함한다. 40ml의 촉매를 각 촉매에 투입했다. 프로케탈리즈에서 시판하고, 알루미늄나상에 부착된 VI 족 원소 및 VIII 족 원소를 포함하는 제 1 수소 처리 단계 촉매 1, HR360 을 제 1 반응기에 투입하고, 이에 공급물을 초기에 공급했다. 제 2 단계 촉매 2, 즉, 수소 전환 촉매를 제 2 반응기에 투입하고, 이에 공급물을 마지막으로 공급했다. 두 개의 촉매를 현장내에서의 황화 처리한 후, 반응시켰다. 임의의 현장 내 또는 현장외 황화법이 적절하다는 것을 알아야만 한다. 일단 황화 처리가 실시되면, 상기 기재된 공급물을 옹졌다. 총 압력은 5MPa이었으며, 수소 유속은 투입한 공급물 1ℓ 당 기체 수소 500ℓ이며, 시간당 공간 속도는 0.5시⁻¹ 이다.

촉매 성능은 400℃에서의 총 전환율 및 총 선택도로 나타났다. 이러한 촉매의 성능은 안정화 기간이 경과된 후, 대개 48 시간 이상에서 촉매에 대해 측정했다.

총 전환도, GC는 하기 수학식 1과 같이 정의된다.

$$\text{수학식 1} \\ \text{GC} =$$

총 선택도, GS는 하기 수학식 2와 같이 정의된다.

$$\text{수학식 2} \\ \text{GS} = \times 100$$

하기 표 1 은 400℃에서의 총 전환율 및 3가지 촉매에 대한 총 선택도를 나타낸다.

표 1.

	GC(중량%)	GS
C1	55.5	77.3
C2	45.3	82.5
C3	49.6	82.4

발명의 효과

제올라이트 혼합물을 사용하여 높은 전환율과 높은 선택도를 얻었으며, 이러한 전환율과 선택도는 촉매 C1 보다 높으며, 촉매 C2 와 동일하며, 전환율은 촉매 C2 에 비해 4.3중량%가 높은 것으로 관찰되었다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

1 이상의 매트릭스, 격자 매개변수 범위가 24.15 Å ~ 24.38 Å인 1 이상의 Y 제올라이트(Y1), 격자 매개변수 범위가 24.38 Å ~ 24.51 Å인 1 이상의 Y 제올라이트(Y2) 및 1 이상의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 촉매와 석유 유분을, 230℃ 이상의 온도에서, 2 ~ 8 MPa의 압력에서, 공급물 1 ℓ당 100 N ℓ 이상의 수소 함량의 존재하에 시간당 공간 속도가 0.15 ~ 10시⁻¹로 접촉시키는 것인 석유 유분의 전환 방법.

청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 유분에 우선 수소 처리를 실시하는 것인 방법.

청구항 3.

제2항에 있어서, 상기 수소 처리 촉매는 알루미나, 실리카, 산화붕소, 마그네시아, 지르코니아, 산화티탄 및 이들 산화물의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 매트릭스를 포함하며, 또한 이는 VI족 및 VIII족 금속으로 구성된 군에서 선택된 수소화-탈수소화 작용을 갖는 1 이상의 금속을 포함하며, 상기 금속 산화물의 총 농도는 5~40 중량% 범위내이며, VIII족 금속 산화물에 대한 VI족 금속 산화물의 중량비는 1.25~20이며, 가능한 한 상기 촉매는 15 중량% 이하의 오산화이인을 포함하는 것인 방법.

청구항 4.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 수소 처리는 350~460℃의 온도, 2~8 MPa의 압력에서, 공급물 1 l당 100 Nl 이상의 수소 함량으로 시간당 공간 속도가 0.1~5 시⁻¹에서 실시되는 것인 방법.

청구항 5.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 유분은 비점이 350℃ 이상인 80 부피% 이상의 화합물로 구성되는 것인 방법.

청구항 6.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 석유 유분은 경유, 진공 증류물, 탈아스팔트화 잔류물 및 수소화 처리된 잔류물로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 7.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 전환 촉매는 알루미나, 실리카, 마그네시아, 산화티탄, 산화지르코늄, 인산알루미늄, 인산티탄, 인산지르코늄, 산화붕소, 점토 및 이의 혼합물로 구성된 군에서 선택된 매트릭스를 포함하는 것인 방법.

청구항 8.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 수소화-탈수소화 원소는 원소 주기율표의 VIII족 원소 및 VI족 원소로 구성된 군에서 선택되는 것인 방법.

청구항 9.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 촉매내의 매트릭스의 함량이 20~98 중량%인 것인 방법.

청구항 10.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 Y1/Y2 중량비가 0.1~100 범위내인 것인 방법.

청구항 11.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 Y1/Y2 중량비가 0.3 ~ 30 범위내인 것인 방법.

청구항 12.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 촉매가 총 수소화 원소에서 1 ~ 40 중량%의 산화물을 포함하는 것인 방법.

청구항 13.

제2항 또는 제3항에 있어서, 상기 촉매가 0.1 ~ 15 중량%의 오산화이인을 더 포함하는 것인 방법.

청구항 14.

제2항 또는 제3항에 있어서, 제올라이트를 매트릭스와 혼합하고, 적어도 일부분의 수소화-탈수소화 원소를 투입하고, 성형시킨 후, 하소시켜 촉매를 제조하는 것인 방법.

청구항 15.

제2항 또는 제3항에 있어서, 제올라이트를 매트릭스와 혼합하고, 성형하고, 하소시킨 후, 수소화-탈수소화 원소(들)를 투입하여 촉매를 제조하는 것인 방법.

청구항 16.

제2항 또는 제3항에 있어서, 제올라이트를 매트릭스와 혼합하고, 성형하고, 수소화-탈수소화 원소(들)를 투입한 후, 하소시켜 촉매를 제조하는 것인 방법.

청구항 17.

제14항에 있어서, 상기 수소화-탈수소화 VIII족 원소는, 수소화-탈수소화 VI족 원소(들)의 투입 이후에 또는 투입과 동시에 투입하는 것인 방법.

청구항 18.

제2항 또는 제3항에 있어서, 황화 촉매를 사용하는 것인 방법.