(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2012년03월23일
(11) 등록번호 10-1127696
(24) 등록일자 2012년03월09일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
*C10G 11/00* (2006.01) *B01J 29/08* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2008-7011388
(22) 출원일자(국제) 2006년11월02일
심사청구일자 2008년05월28일
(85) 번역문제출일자 2008년05월13일
(65) 공개번호 10-2008-0059443
(43) 공개일자 2008년06월27일
(86) 국제출원번호 PCT/US2006/042775
(87) 국제공개번호 WO 2007/126419
국제공개일자 2007년11월08일
(30) 우선권주장
11/267,742 2005년11월04일 미국(US)
(56) 선행기술조사문헌
US19940527572 A1*
US19900489717 A1*
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
**유오피 엘엘씨**
미국 60017 일리노이주 데스 플레이니스 이스트 앨곤퀸 로드 25
(72) 발명자
**왕 리**
미국 60017-5017 일리노이주 데스 플레이니스 피.오. 박스 5017이스트 앨콘퀸 로드 25 유오피 엘엘씨
(74) 대리인
**김성기, 김진희**

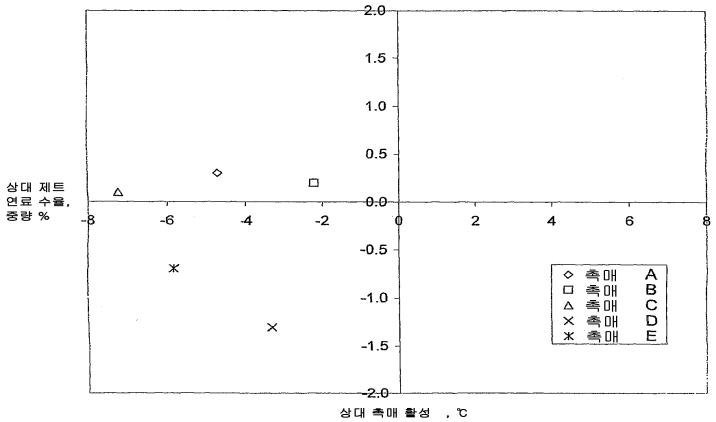
전체 청구항 수 : 총 11 항 심사관 : 김재중

(54) 발명의 명칭 **베타 및 Y 제올라이트를 함유하는 수소화분해 촉매, 및제트 연료 또는 증류물 제조에서의 이의 사용 방법**

## (57) 요 약

베타 제올라이트 및 Y 제올라이트를 함유하는 단위 셀 크기가 24.37~24.44Å인 촉매를 사용한 수소화분해 방법에서 중간 증류물 및 제트 연료의 수율 증가 및 촉매 활성 증가를 얻게 된다. 상기 촉매는 베타 제올라이트에 비해 Y 제올라이트를 상대적으로 많은 양으로 갖는다.

## 대 표 도



## *특허청구의 범위*

**청구항 1**

수소의 존재 하에 232~454℃의 온도 및 5171 kPa(g)~24132 kPa(g)의 압력에서 탄화수소 공급 원료를, 수소화 성분, 베타 제올라이트 및 단위 셀 크기가 24.37~24.44Å인 Y 제올라이트를 포함하고, 건량 기준으로 베타 제올라이트에 대한 Y 제올라이트의 중량비가 4.5 내지 7인 촉매와 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 공급 원료의 수소화분해 방법.

**청구항 2**

제1항에 있어서, 촉매는 지지체를 포함하고, 건량 기준으로 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로 35 중량% 미만의 베타 제올라이트를 함유하는 수소화분해 방법.

**청구항 3**

제1항 또는 제2항에 있어서, 촉매는 지지체를 포함하고, 건량 기준으로 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로 7 중량% 미만의 실제량(positive amount)으로 베타 제올라이트를 함유하는 수소화분해 방법.

**청구항 4**

제1항 또는 제2항에 있어서, Y 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 5.0 내지 12.0인 수소화분해 방법.

**청구항 5**

제1항 또는 제2항에 있어서, Y 제올라이트는

(a) 나트륨 Y 제올라이트를 부분적으로 암모늄 교환하는 단계;

(b) 단계 (a)로부터 생성된 제올라이트를 수증기의 존재 하에 소성시키는 단계;

(c) 단계 (b)로부터 생성된 제올라이트를 암모늄 교환하거나, 단계 (b)로부터 생성된 제올라이트를 수용액 형태로 플루오로실리케이트 염과 접촉시키는 단계; 및

(d) 단계 (c)로부터 생성된 제올라이트를 수증기의 존재 하에서 소성시키는 단계

를 포함하는 방법에 의해 제조하는 것인 수소화분해 방법.

**청구항 6**

제1항 또는 제2항에 있어서, 베타 제올라이트는 $SF_6$ 흡착능이 25 중량% 이상인 수소화분해 방법.

**청구항 7**

제1항 또는 제2항에 있어서, 수소화 성분은 IUPAC 6족 성분, IUPAC 9족 성분 및 IUPAC 10족 성분, 이의 산화물 및 황화물로 구성된 군으로부터 선택되는 것인 수소화분해 방법.

**청구항 8**

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄화수소 공급물 접촉은 탄화수소 공급물보다 낮은 평균 비점을 갖는 유출물을 생성하여 상기 유출물 중 30 중량% 이상이 288℃ 미만에서 비등하는 것인 수소화분해 방법.

**청구항 9**

제1항 또는 제2항에 있어서, 탄화수소 공급물 접촉은 탄화수소 공급물보다 낮은 평균 비점을 갖는 유출물을 생성하여 상기 유출물 중 30 중량% 이상이 371℃ 미만에서 비등하는 것인 수소화분해 방법.

**청구항 10**

제1항 또는 제2항에 있어서, 단위 셀 크기는 24.40 내지 24.43Å인 수소화분해 방법.

**청구항 11**

제1항 또는 제2항에 있어서, 베타 제올라이트에 대한 Y 제올라이트의 중량비는 건량 기준으로 5 내지 6인 수소화분해 방법.

# 명 세 서

## 기 술 분 야

[0001] 본 발명은 촉매 조성물 및 탄화수소 전환 공정, 특히 수소화분해에서의 이의 용도에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 활성 분해 성분으로서 Y 제올라이트 및 베타 제올라이트를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 중간 증류물 및 제트 연료를 생산하는 수소화분해 공정에 관한 것이다.

## 배 경 기 술

[0002] 석유 정제기는 흔히 원유로부터 유도되는 탄화수소 공급원료를 수소화분해하여 터빈 연료, 디젤 연료 및 중간 증류물로서 알려진 기타 탄화수소 액체뿐만 아니라, 나프타 및 가솔린과 같은 저비점 액체와 같은 소정의 생성물을 생성한다. 수소화분해는 또한 예컨대 수소 처리하여 공급 원료로부터 황 및 질소를 제거하는 것과 같은 다른 유익한 결과를 가진다. 가장 빈번히 수소화분해되는 공급 원료는 증류에 의해 원유로부터 회수되는 경유 및 중질 경유이다.

[0003] 수소화분해는 정제자가 요망하는 탄화수소 생성물의 분포를 갖는 전체 평균 저비점 생성물을 산출하도록, 고온 및 고압의 적절한 조건 및 수소의 존재 하에 적절한 반응 용기 중에서 경유 또는 기타 탄화수소 공급 원료를 적합한 수소화분해 촉매와 접촉시켜 실시하는 것이 일반적이다. 수소화분해 반응기 내의 조작 조건이 생성물 수율에 일부 영향을 미치지만, 수소화분해 촉매가 이러한 수율을 결정하는 주요 인자이다.

[0004] 수소화분해 촉매는 먼저 상기 촉매의 주요 분해 성분의 특성을 기준으로 분류된다. 상기 분류는 수소화분해 촉매를 실리카-알루미나와 같은 비결정질 분해 성분을 주성분으로 하는 촉매, 및 베타 또는 Y 제올라이트와 같은 제올라이트계 분해 성분을 주성분으로 하는 촉매로 나눈다. 또한, 수소화분해 촉매는 의도한 주요 생성물을 기준으로 분류하는데, 그 2개의 주요 생성물은 나프타 및 '증류물'이며, 여기서 용어 '증류물'이란 수소화분해 정제 업계에서는 나프타의 비점 이상의 비점을 갖는 증류가능한 석유 유도 분획을 의미한다. 증류물은 전형적으로 등유 및 디젤 연료로서 정제소에서 회수되는 생성물을 포함한다. 터빈 연료는 전형적으로 일정 범위에서 비등하고, 제트 연료로서 정제소에서 회수되는 생성물을 포함한다. 터빈 연료는 나프타 비등 범위에서 비등하는 성분뿐만 아니라 증류물 비등 범위에서 비등하는 기타 성분을 함유하는 것이 전형적이다. 현재, 증류물 및 제트 연료의 수요가 높다. 이러한 이유에서, 정제자는 증류물 분획 또는 제트 연료 분획을 선택적으로 생성하는 수소화분해 촉매에 중점을 두어 왔다.

[0005] 제트 연료 또는 증류물을 제조하기 위한 수소화분해 촉매의 성능을 평가하는 3개의 주요 촉매 특성은 활성, 선택성 및 안정성이다. 활성은 소정의 범위, 예컨대 증류물의 경우 371℃(700°F) 이하, 또는 제트 연료의 경우 288℃(550°F) 이하에서 비등하는 생성물의 소정의 백분율, 일반적으로 65%를 생성하도록 하는, 동일한 공급 원료를 사용하는 일정한 다른 수소화분해 조건 하에서 다양한 촉매를 사용해야 하는 온도와 비교하여 측정할 수 있다. 소정의 촉매에 요구되는 온도가 낮을수록, 이러한 촉매는 고온이 요구되는 촉매에 비하여 더욱 활성이다. 수소화분해 촉매의 선택성은 전술한 활성 시험 중에 측정할 수 있고, 소정의 증류물 또는 제트 연료 생성물 범위, 예컨대 증류물의 경우 149℃(300°F) 내지 371℃(700°F), 또는 제트 연료의 경우 127℃(260°F) 내지 288℃(550°F)에서 비등하는 생성물 분획의 백분율로서 측정한다. 안정성은 활성 시험 조건 하에 소정의 탄화수소 공급 원료를 처리하는 연장 기간에 걸쳐 촉매가 그 활성을 얼마나 잘 유지하는지에 대한 측정이다. 안정성은 65% 또는 기타 소정의 전환율을 유지하기 위해 1 일당 요구되는 온도 변화로 측정하는 것이 일반적이다.

[0006] 증류물 또는 제트 연료 생성용 분해 촉매가 공지되어 있고, 상업적 환경에서 사용되지만, 증류물 또는 제트 연료를 생성하는 데 있어서 전체적으로 월등한 활성, 선택성 및 안정성을 갖는 새로운 수소화분해 촉매가 항상 요구된다.

[0007] 발명의 개요

[0008] 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 30 미만이고, $SF_6$ 흡착능이 28 중량-백분율(이후, 중

량%) 이상인 베타 제올라이트를 함유하고, 또한 단위 셀 크기 또는 치수 $a_0$가 24.37~24.44Å인 Y 제올라이트를 함유하며, 베타 제올라이트에 대한 Y 제올라이트의 중량비가 건량으로 4~7인 수소화분해 촉매는 제트 연료 또는 증류물을 생성하기 위한 수소화분해 공정용으로 현재 시판되는 기타 수소화분해 촉매와 비교하여 실질적으로 향상된 활성 및 선택성을 보유하는 것으로 밝혀졌다. 또한, 촉매는 금속 수소화 성분, 예컨대 니켈, 코발트, 텅스텐, 몰리브덴 또는 이의 임의의 조합을 함유한다.

[0009] 상기 Y 제올라이트 및 상기 베타 제올라이트를 함유하는 수소화분해 촉매는 당업계에 신규한 것으로 생각된다.

[0010] 고온 및 고압, 및 수소의 존재를 비롯한 전형적인 수소화분해 조건 하에서, 상기 촉매는 경유 및 기타 탄화수소 공급 원료를 평균 비점과 평균 분자량이 더 낮은 생성물로 전환시키는 데 매우 효과적이다. 한 실시양태에서, 생성물은, 본 발명에서 127℃(260°F)~288℃(550°F)인 것으로 정의되는 제트 연료 범위에서 비등하는 성분을 상대적으로 큰 비율로 함유한다. 또다른 실시양태에서, 생성물은 본 발명에서 149℃(300°F)~371℃(700°F)인 것으로 정의되는 증류물 범위에서 비등하는 성분을 상대적으로 큰 비율로 함유한다.

[0011] 도 1~4는 몇몇 수소화분해 촉매에 대한 상대 제트 연료 및 증류물 수율 대 상대 촉매 활성의 그래프이다.

[0012] 정보 개시

[0013] 베타 및 Y 제올라이트는 수소화분해용 촉매를 포함하는 몇몇 상이한 촉매의 성분으로서 병용하는 것으로 제안되었다. 예를 들어, US 5,275,720에는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 6.0 초과이고, 단위 셀 크기가 24.40~24.65Å인 베타 제올라이트 및 탈알루미늄화 Y 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하는 수소화분해 방법이 기술된다. 베타 제올라이트에 대한 탈알루미늄화 Y 제올라이트의 중량비는 0.25~4 범위일 수 있다. 바람직한 Y 제올라이트는 LZ-210 제올라이트이다.

[0014] US 5,279,726에는 단위 셀 크기가 24.40Å 초과이고, 보통 25℃(77°F) 및 0.10의 $p/p_o$ 값에서의 수증기 수착능이 15 중량% 초과인 베타 제올라이트 및 Y 제올라이트를 포함하는 촉매를 사용하는 수소화분해 방법이 기술된다. 개질된 Y 제올라이트 중 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비는 일반적으로 5.1~6.0 범위인 반면, 개질된 Y 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 몰비가 6.0 이상, 예를 들어 6~20일 수 있다. 바람직한 Y 제올라이트는 LZY-84 또는 Y-84 제올라이트를 포함한다. 베타 제올라이트에 대한 Y 제올라이트의 중량비는 0.33~3 범위일 수 있다.

[0015] US 5,350,501에는 (1) 단위 셀 크기가 24.45Å 미만이거나, (2) 25℃(77°F) 및 0.10의 $p/p_o$ 값에서의 수착능이 10.00 중량% 미만인 베타 제올라이트 및 Y 제올라이트를 포함하는 지지체를 포함하는 촉매를 이용한 수소화분해 방법이 기술된다. LZ-10이 바람직한 Y 제올라이트이다. 베타 제올라이트에 대한 Y 제올라이트의 중량비는 0.33~3 범위에 있을 수 있다.

## *발명의 상세한 설명*

[0016] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물을 사용하여 유기 화합물을 함유하는 공급 원료를, 특히 산 촉매 작용에 의해 생성물로, 예컨대 수소화분해 유기 화합물, 특히 탄화수소를 평균 비점과 평균 분자량이 더 낮은 생성물로 전환할 수 있다. 촉매 및/또는 촉매 지지체일 수 있는 조성물은 베타 제올라이트 및 Y 제올라이트를 포함한다. 조성물은 또한 내화성 무기 산화물을 포함할 수 있다. 수소화분해용 촉매로서 사용되는 경우, 조성물은 베타 제올라이트, Y 제올라이트, 내화성 무기 산화물 및 수소화 성분을 함유한다.

[0017] 본 원에서 개시되는 수소화분해 방법 및 조성물은 특정 베타 제올라이트 및 특정 Y 제올라이트를 베타 제올라이트에 대한 Y 제올라이트의 중량비가 상대적으로 높도록 함유하는 촉매를 사용하는 것에 중점을 둔다. 일부 실시양태에서, 베타 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 몰비가 상대적으로 낮고 $SF_6$ 흡착능이 상대적으로 높다. Y 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 몰비가 상대적으로 낮고 단위 셀 크기가 상대적으로 높다. 이러한 방식으로 수소화분해 촉매에 상기 베타 제올라이트 및 상기 Y 제올라이트를 혼입하는 경우 상이한 성능을 초래할 수 있다는 것이 밝혀졌다. 증류물 또는 제트 연료 범위에서 비등하는 생성물의 수율이 Y 제올라이트를 함유하는 촉매의 수율보다 높을 뿐만 아니라, 수소화분해 촉매의 활성 또한 높다.

[0018] 베타 제올라이트는 수소화분해 촉매의 성분으로서 당업계에 공지되어 있다. 베타 제올라이트는 US 3,308,069 및 Re No. 28,341에 기술되어 있다. 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 베타 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 몰비가, 한 실시양태에서 30 미만, 또다른 실시양태에서 25 미만, 또다른 실시양태에서 9 초과 및 30 미만, 추가 실시양태에서 9 초과 및 25 미만, 또다른 실시양태에서 20 초과 및 30 미만, 또는 또다른 실

시양태에서 15 초과 및 25 미만이다. 본 원에서 사용될 때, 달리 명시되는 않는 한, 제올라이트 중 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 몰비는 제올라이트에 존재하는 알루미늄 및 규소(골격 및 비골격)의 총량 또는 전체량을 기준으로 측정한 몰비이고, 때때로 본 원에서 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비로서 언급된다.

[0019] 베타 제올라이트는 개시제(templating agent)를 함유하는 반응 혼합물로부터 합성되는 것이 일반적이다. 베타 제올라이트를 합성하는 데 개시제를 사용하는 것은 당업계에 공지되어 있다. 예를 들어, US 3,308,069 및 Re No. 28,341에는 테트라에틸암모늄 히드록시드를 사용하는 것이 기술되어 있고, US 5,139,759에는 해당 테트라에틸암모늄 할라이드로부터 유도된 테트라암모늄 이온을 사용하는 것이 기술되어 있다. 베타 제올라이트를 제조하는 또다른 표준 방법은 문헌[Verified Synthesis of Zeolitic Materials, by H. Robson (editor) and K. P. Lillerud (XRD Patterns), second revised edition, ISBN 0-444-50703-5, Elsevier, 2001]에 기술되어 있다. 특정 개시제를 선택하는 것은 본 원에 개시되는 방법의 성공에 중요하지 않다고 생각된다. 한 실시양태에서, 베타 제올라이트는 500 ~ 700℃(932 ~ 1292°F)의 온도에서 충분한 시간 동안 소성시켜 베타 제올라이트로부터 개시제를 제거한다. 개시제를 제거하는 소성은 베타 제올라이트를 지지체 및/또는 수소화 성분과 배합하기 전 또는 후에 실시할 수 있다. 상기 개시제는 700℃(1292°F) 이상의 소성 온도에서 제거할 수 있는 것으로 생각되지만, 매우 높은 소성 온도는 베타 제올라이트의 $SF_6$ 흡착능을 현저하게 감소시킬 수 있다. 이러한 이유에서, 개시제를 제거하기 위한 750℃(1382°F) 이상의 소성 온도는 본 원에서 개시되는 방법에 사용하기 위한 베타 제올라이트를 제조하는 경우에는 피해야 한다고 생각된다. 본 원에서 개시되는 방법에는 베타 제올라이트의 $SF_6$ 흡착능이 28 중량% 이상인 것이 중요하다.

[0020] 베타와 같은 제올라이트를 스팀 처리하는 것은 제올라이트의 실질적인 결정질 구조를 변화시킬 수 있다는 것이 알려져 있으나, 현 분석 기술 능력으로는 제올라이트의 세부적인 중요 구조와 관련한 상기 변화를 정확히 모니터링 및/또는 특성화시킬 수 없다. 대신, 제올라이트의 다양한 물리적 특성, 예컨대 표면적을 측정하여 발생한 변화 및 그 변화 정도의 지표로서 사용한다. 예를 들어, 스팀 처리 후 제올라이트의 육플루오르화황($SF_6$) 흡착능 감소는 제올라이트의 결정도 또는 제올라이트 미소공의 크기 및 접근성의 감소로 야기되는 것으로 생각된다. 그러나, 이는 바람직하지 않을 수 있는 제올라이트 내 변화의 간접적인 상관 관계이며, 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 촉매의 $SF_6$ 흡착능이 상대적으로 높기 때문이다. 본 원에 개시되는 방법 및 조성물의 실시양태에서, 베타 제올라이트의 $SF_6$ 흡착능은 스팀 처리에 상관없이 28 중량% 이상이어야 한다.

[0021] 따라서, 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물의 베타 제올라이트는 $SF_6$ 흡착과 관련하여 특성화될 수 있다. 이는 제올라이트와 같은 미소공질 물질의 특성화에 있어 인정된 기술이다. 중량 차이를 이용함으로써, 전처리되어 실질적으로 흡착물이 없는 샘플에 의해 흡착되는 $SF_6$의 양을 측정한다는 점에서 수분함량과 같은 기타 흡착능 측정과 유사하다. $SF_6$는 이의 크기 및 형상이 이를 직경 6Å 미만의 공극으로 진입하는 것을 방해하기 때문에 $SF_6$가 상기 시험에서 사용된다. 따라서, 이는 유효 공극 마우스 및 공극 직경 수축의 한 측정으로서 사용될 수 있다. 결과적으로, 이는 제올라이트의 스팀 처리 효과의 측정이다. 상기 측정 방법의 개략적인 기술에서, 상기 샘플은 우선 1 시간 동안 300℃(572°F)에서 진공으로 예비건조시킨 후, 2 시간 동안 650℃(1202°F)에서 공기 중 대기압에서 가열시키고, 최종적으로 계량하는 것이 바람직하다. 이어서, 이를 1 시간 동안 $SF_6$에 노출시키는 동시에 상기 샘플을 20℃(68°F)의 온도로 유지한다. $SF_6$의 증기압을 400 torr(53.3 kPa (7.7 psi))에서의 액체 $SF_6$에 의해 제공되는 증기압으로 유지시킨다. 샘플을 다시 계량하여 흡착된 $SF_6$의 양을 측정한다. 상기 샘플을 상기 단계 중 일정 비율로 현탁하여 상기 단계를 촉진시킬 수 있다.

[0022] 스팀 처리 및 가열과 같은 기법을 포함하는 임의의 대량 생산 절차에서는 개개의 입자가 다른 수준으로 처리될 가능성이 있다. 예를 들어, 벨트를 따라 이동하는 파일의 바닥부 상의 입자는 상기 파일의 정상부를 덮는 입자와 동일한 분위기 또는 온도를 거치지 않을 수 있다. 이러한 인자는 제조 및 최종 생성물의 분석 및 시험 중에 고려되어야 한다. 따라서, 개개의 입자 또는 비대표 샘플 상에서 실시된 측정에 의해 잘못 유도되는 것을 피하기 위해 촉매 상에 행해지는 임의의 시험 측정은 전체량의 최종 생성물의 대표적인 복합 샘플 상에서 실시하는 것이 권장된다. 예를 들어, 흡착능 측정은 대표 복합 샘플 상에서 실시된다.

[0023] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물은 스팀 처리되지 않은 베타 제올라이트를 사용할 수 있지만, 본 원에서 기술되는 상기 방법 및 조성물은 스팀 처리된 베타 제올라이트도 사용할 수 있으며, 단 상기 스팀 처리는 문헌 상

의 베타 제올라이트 스팀 처리에 비해 상대적으로 온건해야 한다. 적절한 조건 하에서 적절한 시간 동안, 베타 제올라이트의 스팀 처리는 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용될 수 있는 촉매를 산출할 수 있다.

[0024] 촉매를 수소화분해 하는데 사용하기 위한 제올라이트의 열수 처리는 상대적으로 비효과적인 툴이다. 임의의 소정의 제올라이트에 대하여, 스팀 처리는 제올라이트의 산성을 감소시킨다. 스팀 처리된 제올라이트를 수소화분해 촉매로서 사용하는 경우, 전체 증류물 또는 제트 연료 수율은 증가하지만 촉매 활성은 감소하는 것이 명백한 결과이다. 수율과 활성 간의 이러한 명백한 상충 관계는, 높은 활성을 얻는다는 것이 생성물 수율 저하를 감수하면서까지 베타 제올라이트를 스팀 처리하지 않는다는 것을 의미하는 것으로 이해되어 왔다. 수율 및 활성 간의 상기 명백한 교환은 고려되어야 하며, 베타 제올라이트를 스팀 처리하여 얻을 수 있는 것으로 보이는 개선에 제한이 된다. 본 원에 개시되는 촉매 중에 스팀 처리된 베타 제올라이트를 사용하는 경우, Y 제올라이트만을 함유하는 촉매에 비하여 활성 향상은 제한되는 것으로 나타나는 반면, 상기 촉매에 비하여 수율 향상은 더욱 증대되는 것으로 나타난다.

[0025] 베타 제올라이트가 스팀 처리될 경우, 상기 스팀 처리는 이용가능한 장치의 유형 또는 용량에 의해 흔히 크게 영향받고 지배될 수도 있는, 실제로 상업적으로 적용되는 방법에 의해 여러 방식으로 성공적으로 수행할 수 있다. 스팀 처리는 베타 제올라이트를 고정 질량으로 유지하여, 또는 베타 제올라이트를 용기 내에 한정시키거나, 회전 킬른 중에 한정시키면서 텀블링시켜 실시할 수 있다. 시간, 온도 및 스팀 농도의 적절한 조건 하에서 모든 베타 제올라이트 입자를 균일하게 처리하는 것이 중요한 인자이다. 예를 들어, 베타 제올라이트 매스 표면 및 내부와 접촉하는 증기량에 상당한 차이가 있도록 베타 제올라이트를 투입해서는 안된다. 낮은 스팀 농도를 제공하는 장치를 거쳐 생증기가 통과하는 분위기에 내에서 베타 제올라이트를 스팀 처리할 수 있다. 이는 실제량의 스팀 농도가 50 몰% 미만인 것으로 기술될 수 있다. 스팀 농도는 1~20 몰% 또는 5~10 몰% 범위 일 수 있고, 소규모 실험 조작에서는 농도를 높게 증가시킨다. 스팀 처리는 대기압 하 600℃(1112°F) 이하의 온도에서 1~2 시간 이하, 또는 1~2 시간의 실제 기간 동안 5 몰% 이하의 양의 스팀 실제량으로 실시할 수 있다. 스팀 처리는 대기압 하 650℃(1202°F) 이하의 온도에서 2 시간 이하의 실제 기간 동안 10 몰% 이하의 양의 스팀 실제량으로 실시할 수 있다. 스팀 함량은 베타 제올라이트와 접촉하는 스팀 중량을 기준으로 한다. 650℃(1202°F) 이상의 온도에서의 스팀 처리는 생성된 베타 제올라이트의 $SF_6$ 흡착능이 매우 낮기 때문에 본 원에서 개시되는 방법에 유용하지 않은 베타 제올라이트를 유도하는 것으로 보인다. 650℃(1202°F) 이하의 온도를 적용할 수 있고, 스팀 처리 온도는 600℃(1112°F)~650℃(1202°F), 또는 600℃(1112°F) 미만일 수 있다. 일반적으로 스팀 처리의 시간과 온도 간에 상호 작용이 존재하며, 온도가 증가하면 필요 시간이 감소한다는 것이 교시된다. 하지만, 스팀 처리가 실시되는 경우, ½~2 시간 또는 1~1½ 시간을 사용하여 우수한 결과를 얻을 수 있다. 상업적 규모로 스팀 처리를 실시하는 방법은 스팀이 스팀 10 몰%의 분위기를 유지하는 비율로 주입되는 회전 킬른을 이용할 수 있다.

[0026] 예시적 실험 규모의 스팀 처리 절차는 클램셸형 노 내에 6.4 cm(2-1/2 inch)의 석영관에 제올라이트를 투입하여 실시한다. 상기 노의 온도는 조절기에 의해 서서히 증가시킨다. 제올라이트의 온도가 150℃(302°F)에 도달한 후, 플라스크 내에 투입된 탈이온수로부터 생성된 스팀을 석영관 바닥부에 투입하고 상향 통과하도록 한다. 다른 기체를 상기 관으로 통과시켜 소정의 스팀 함량에 도달하도록 할 수 있다. 플라스크를 필요한 만큼 재충전한다. 예시적 절차에서, 스팀 차단과 제올라이트가 600℃(1112°F) 에 도달하는 것 사이의 시간은 1 시간이다. 설정된 스팀 기간 종결시에서, 상기 노 중의 온도는 조절기를 20℃(68°F)로 재설정함으로써 감소시킨다. 상기 노는 400℃(752°F)로 냉각시키고(약 2 시간), 석영관으로의 스팀 흐름을 중단한다. 샘플을 100℃(212°F)에서 제거하고, 공기 퍼지 처리되고 밤새 110℃(230°F)로 유지된 실험 오븐에 투입한다.

[0027] 본 원에 개시되는 방법 및 조성물의 베타 제올라이트는 탈알루미늄화를 실시하기 위한 산 용액 처리를 실시하지 않는다. 이와 관련하여, 실질적으로 모든 원료(합성된 바와 같은) 베타 제올라이트를 산에 노출시켜 합성으로부터 잔존하는 알칼리 금속(예를 들어, 나트륨)의 농도를 감소시키는 것이 주지된다. 베타 제올라이트 제조 절차 중 상기 단계는 본 원에서 기술되는 바와 같은 제조된 베타 제올라이트의 처리의 일부로서 고려되지 않는다. 한 실시양태에서, 상기 처리 및 촉매 제조 절차 중, 베타 제올라이트를, 형성 중 또는 금속 함침 중 해교와 같은 부차적인 제조 활동 중에만 산에 노출시킨다. 또다른 실시양태에서, 베타 제올라이트는 스팀 처리 절차 후 공극으로부터 알루미늄 '잔사'를 제거하기 위한 산 세척을 하지 않는다.

[0028] 본 원에 개시되는 방법 및 조성물에서 단위 셀 크기가 24.37~24.44Å인 Y 제올라이트가 포함된다. Y 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 한 실시양태에서 5.0~12.0, 또다른 실시양태에서 5.0~11.0이다. 본 발명에서 사용되는 용어 'Y 제올라이트'는 US 3,130,007에서 진술되는 실질적인 X-선 분말 회절 패턴을 갖는

모든 결정질 제올라이트, 또는 US 3,130,007에서와 유사한 X-선 분말 회절 패턴을 갖지만, 당업자라면 알게 되는 바와 같이, 촉매 활성되고 안정한 형태로 Y 제올라이트를 전환시키는 데 일반적으로 필요한 양이온 교환, 소성 등으로 인해 d-스페이싱이 다소 바뀐 개질된 Y 제올라이트를 포함한다는 것을 의미한다. 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물은 전술한 2개의 특성 중 하나 또는 모두를 보유하는 Y 제올라이트, 예컨대 US 3,130,007에 교시되는 Y 제올라이트와 비교하여 개질된 Y 제올라이트를 필요로 한다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 단위 셀 크기는 X-선 분말 회절에 의해 측정한 단위 셀 크기를 의미한다.

[0029] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 Y 제올라이트는 유효 공극 크기가 7.0Å 초과인 큰 공극의 제올라이트이다. Y 제올라이트의 일부 공극이 상대적으로 크기 때문에, Y 제올라이트는 이의 내부 구조에 분자가 상대적으로 접근하기 자유롭도록 한다. Y 제올라이트의 공극은 이의 내부로 벤젠 분자 및 보다 큰 분자가 통과될 수 있으며, 이로부터 반응 생성물이 통과될 수 있도록 한다.

[0030] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용될 수 있는 Y 제올라이트의 한 군은 때때로 초안정 Y 제올라이트로라고 언급되는 제올라이트를 포함한다. 상기 군의 Y 제올라이트의 조성 및 특성은 실질적으로 4 단계의 절차에 의해 제조된다. 우선, 알칼리 금속 형태(일반적으로, 나트륨)의, 전형적으로 단위 셀 크기가 24.65Å인 Y 제올라이트는 암모늄 이온과 양이온 교환된다. 암모늄 교환 단계는 전형적으로 출발 나트륨 Y 제올라이트 중 나트륨 함량을, $Na_2O$로 계산하여, 일반적으로 8 중량% 초과, 일반적으로 10~13 중량%의 값으로부터 0.6~5 중량% 범위의 값으로 감소시킨다. 이온 교환을 실시하는 방법은 당업계에 공지되어 있다.

[0031] 제2로, 제1 단계의 Y 제올라이트를 수증기 존재 하에서 소성시킨다. 예를 들어, Y 제올라이트를 3개의 실시양태에서, 1.4 kPa(절대 압력)(이후, kPa(a))(0.2 psi(절대 압력)(이후, psi(a))) 이상, 6.9 kPa(a)(1.0 psi(a)) 이상 또는 69 kPa(a)(10 psi(a)) 이상의 수증기의 존재 하에 소성시킨다. 2개의 다른 실시양태에서, 스팀으로 구성되거나, 실질적으로 스팀으로 구성된 분위기에서 소성시킨다. Y 제올라이트는 단위 셀 크기가 24.40~24.64Å 범위가 되도록 소성시킨다.

[0032] 제3으로, 제2 단계의 Y 제올라이트를 재차 암모늄 교환시킨다. 제2 암모늄 교환은 나트륨 함량을 $Na_2O$로 계산하여 0.5 중량% 미만, 일반적으로 0.3 중량% 미만으로 더 감소시킨다.

[0033] 제4로, 제3 단계의 Y 제올라이트는 단위 셀 크기가 24.37~24.44Å, 또는 바람직하게는 24.40~24.44Å인 Y 제올라이트를 산출하도록 추가 처리한다. 제4 단계로부터 생성되는 제올라이트 Y는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 한 실시양태에서 5.0~12.0, 또다른 실시양태에서 5.0~11.0이다. 제4 단계의 처리는 일반적으로 제올라이트, 특히 초안정 Y 제올라이트를 탈알루미늄화하여 소정의 단위 셀 크기 및 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비를 산출하는 임의의 공지된 기법을 포함할 수 있다. 제4 처리 단계는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비를 변경시키거나 변경시키지 않고 단위 셀 크기 및/또는 알루미나에 대한 골격 실리카의 몰비를 변경시킬 수 있다. 일반적으로, 제올라이트 탈알루미늄화는 산, 예컨대 HCl, 휘발성 할라이드, 예컨대 $SiCl_4$ 또는 킬레이트화제, 예컨대 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA)에 의한 처리와 같은 화학적 방법에 의해 실시한다. 또다른 일반적인 기법은 순수한 스팀 또는 공기/스팀 혼합물에서의 제올라이트의 열수 처리, 예컨대 바람직하게는 충분한 수증기의 존재 하에서(예를 들어, 실질적으로 스팀으로 구성된, 가장 바람직하게는 스팀으로 구성된 분위기에서) 소성시켜 소정의 단위 셀 크기 및 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비를 산출하는 것이다.

[0034] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 Y 제올라이트에 대한 상기 제조 절차는 제4 처리 단계를 추가한다는 점에서 US 3,929,672에서 교시된 Y 제올라이트에 대한 절차와는 다르다. US 3,929,672에는 초안정 Y 제올라이트를 탈알루미늄화하는 방법이 개시되어 있다. US 3,929,672는 나트륨 Y 제올라이트를 암모늄 이온으로 부분적으로 교환시킨 후, 제어된 온도 및 스팀 부분 압력 하에서 스팀 소성시키고, 이어서 또다른 암모니아 교환 처리한 후, 건조 분위기에서 임의로 소성 단계를 거치는 제조 절차를 교시한다. 교환 및 스팀 소성 단계를 반복하여 원하는 정도의 탈알루미늄화 및 단위 셀 크기 감소를 달성할 수 있다. US 3,929,672의 제올라이트는 UOP LLC(미국 일리노이주 데스 플레인스 소재)로부터 시판되는 상표명 Y-84 또는 LZY-84로서 알려져 있다. Y-84 또는 LZY-84는 방금 언급한 제1, 3 단계에 의해 제조할 수 있으나, 임의의 하나는 482℃(900°F) 이상의 건조 분위기에서의 추가 소성, 예컨대 물 및 스팀이 없는 공기에서의 소성을 포함할 수 있다.

[0035] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 Y 제올라이트의 대한 상기 제조 절차는 또한 제4 처리 단계에서의 차이로 US 5,350,501에서 교시된 Y 제올라이트에 대한 절차와는 다르다. US 5,350,501에는 충분한 수증기의 존재 하에서(예를 들어, 실질적으로 스팀으로 구성되거나, 바람직하게는 스팀으로 구성된 분위기에서) 제3 처리 단계에서 생성된 제올라이트를 소성시켜 단위 셀 크기가 24.40Å 이하, 가장 바람직하게는 24.35Å 이하가

되게 하고, 수증기에 대한 수착능이 상대적으로 낮게 하는 제4 단계가 개시된다. US 5,350,501에서 4 단계 절차에 의해 제조된 Y 제올라이트는 UHP-Y 제올라이트, US 5,350,501에 정의된 바와 같은 초소수성 Y 제올라이트이다. US 5,350,501에서 가장 바람직한 UHP-Y 제올라이트는 LZ-10 제올라이트이다.

[0036] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용될 수 있는 또다른 군의 Y 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 5 이하인 Y 제올라이트를 탈알루미늄화시켜 제조할 수 있으며, US 4,503,023; US 4,597,956 및 US 4,735,928에 자세하게 기술되어 있다. US 4,503,023에는 규소 치환 없이 알루미늄 추출을 피하는 제어된 비율, 온도 및 pH 조건을 적용하여 플루오로실리케이트 염의 수용액과 Y 제올라이트를 접촉시키는 것을 포함하는 Y 제올라이트 탈알루미늄화의 또다른 절차가 개시되어 있다. US 4,503,023에는 플루오로실리케이트 염을 알루미늄 추출물로서, 및 추출된 알루미늄 대신에 Y 제올라이트 구조에 삽입되는 외래 규소의 공급원으로서 사용하는 것으로 설정된다. 상기 염은 하기 화학식으로 표시된다:

[0037] $(A)_{2/b}\ SiF_6$

[0038] 상기 식 중, A는 'b' 가를 갖는 $H^+$ 이외의 금속성 또는 비금속성 양이온이다. 'A'로 표시되는 양이온은 알킬암모늄, $NH_4^+$, $Mg^{++}$, $Li^+$, $Na^+$, $K^+$, $Ba^{++}$, $Cd^{++}$, $Cu^{++}$, $H^+$, $Ca^{++}$, $Cs^+$, $Fe^{++}$, $Co^{++}$, $Pb^{++}$, $Mn^{++}$, $Rb^+$, $Ag^+$, $Sr^{++}$, $Ti^+$ 및 $Zn^{++}$이다.

[0039] 상기 군 중 바람직한 멤버는 UOP LLC(미국 일리노이주 데스 플레인스 소재)로부터 시판되는 LZ-210, 제올라이트계 알루미노실리케이트 분자체로서 알려져 있다. LZ-210 제올라이트 및 상기 군 중 다른 제올라이트는 Y 제올라이트 출발 물질로부터 제조하는 것이 용이하다. LZ-210 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 한 실시양태에서 5.0~12.0, 또다른 실시양태에서 5.0~11.0이다. 단위 셀 크기는 24.37~24.44Å, 바람직하게는 24.40~24.44Å이다. 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 LZ-210류의 제올라이트는 하기 화학식과 같이 산화물의 몰비로 표현되는 조성물을 가진다:

[0040] $(0.85\text{-}1.1)M_{2/n}O : Al_2O_3 : xSiO_2$

[0041] 상기 식 중, 'M'은 'n' 가의 양이온이고, 'x'는 5.0~12.0의 값이다.

[0042] 일반적으로, LZ-210 제올라이트는 플루오로실리케이트 염의 수용액, 바람직하게는 암모늄 헥사플루오로실리케이트의 용액을 사용하여 Y-유형의 제올라이트를 탈알루미늄화함으로써 제조할 수 있다. 상기 탈알루미늄화는 Y 제올라이트, 반드시는 아니지만 일반적으로 암모늄 교환된 Y 제올라이트를 수성 반응 매질, 예컨대 암모늄 아세테이트의 수용액에 투입하고, 암모늄 플루오로실리케이트의 수용액을 천천히 첨가하여 실시할 수 있다. 반응이 진행된 후, 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 증가된 제올라이트가 생성된다. 상기 증가 크기는 제올라이트와 접촉된 플루오로실리케이트 용액의 양 및 허용된 반응 시간에 적어도 부분적으로 의존한다. 일반적으로, 10~24 시간의 반응 시간이 평형을 달성하는 데 충분하다. 통상의 여과 기법에 의해 수성 반응 매질로부터 분리될 수 있는 생성된 고체 생성물은 LZ-210 제올라이트의 형태이다. 일부 경우에서, 상기 생성물을 당업계에 공지된 방법에 의해 스팀 소성을 거칠 수 있다. 예를 들어, 상기 생성물을 482℃(900°F)~816℃(1500°F)의 온도에서 1/4 ~ 3 시간 동안 1.4 kPa(a) (0.2 psi(a)) 이상의 부분압의 수증기와 접촉시켜 보다 높은 결정질 안정성을 제공할 수 있다. 일부 경우에서, 스팀 소성의 생성물은 당업계에 공지된 방법에 의해 암모늄 교환을 거칠 수 있다. 예를 들어, 상기 생성물은 물에 의해 슬러리화될 수 있으며, 이후 암모늄 염을 상기 슬러리에 첨가한다. 생성된 혼합물은 일반적으로 일정 시간 동안 가열하고, 여과하며, 물로 세척한다. LZ-210 제올라이트의 스팀 처리 및 암모늄 교환 방법은 US 4,503,023, US 4,735,928 및 US 5,275,720에 기술되어 있다.

[0043] 전술한 제조 방법에 의해 제조되고 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물에 사용되는 Y 제올라이트는 Y 제올라이트의 실질적인 X-선 분말 회절 패턴을 보유하고 단위 셀 크기 또는 치수 $a_o$가 24.37~24.44Å, 바람직하게는 24.40~24.43Å이다. 상기 Y 제올라이트는 알루미나에 대한 실리카의 전체 몰비가 한 실시양태에서 5.0~12.0, 또다른 실시양태에서 5.0~11.0이다. 상기 Y 제올라이트는 표면적(BET)이 500 $m^2/g$ 이상, 700 $m^2/g$ 이하이며, 전형적으로 500~650 $m^2/g$이다. 본 원에서 사용될 때, 표면적은 표준 시험 방법 UOP874-88(퀀타크롬 분석기를 이용한 질소 흡착에 의한 다공질 물질의 공극 크기 분포)에 의해 측정되는 20-포인트 표면적을 의미하며, 상기 방법은 ASTM 인터내셔날(미국 펜실베니아주 웨스트 콘슈아호킨 피.오. 박스 씨700 바 하버 드라이브 100 소재)로부터 이용가능하다.

[0044] Y 제올라이트의 안정성 및/또는 산성을 증가시키는 또다른 방법은 Y 제올라이트를 다가 금속 양이온, 예컨대 희토류 함유 양이온, 마그네슘 양이온 또는 칼슘 양이온, 또는 암모늄 이온과 다가 금속 양이온의 조합으로 교환하여 제1 또는 제2 암모늄 교환 단계 이후 상기 기술한 값만큼 낮을 때까지 나트륨 함량을 낮추는 것이다. 이온 교환을 실시하는 방법은 당업계에 공지되어 있다.

[0045] 본 원에서 개시되는 방법에 사용되는 촉매는 주로 기존의 상업용 수소화분해 유닛에서 교체 촉매로서 사용되도록 의도된다. 따라서, 이의 크기 및 형상은 통상의 상업용 촉매와 유사한 것이 바람직하다.이는 직경이 0.8~3.2 ㎜(1/32~1/8 in)인 원통형 압출물의 형태로 제조하는 것이 바람직하다. 그러나, 상기 촉매는 임의의 기타 소정의 형태, 예컨대 구형 또는 펠릿형으로 제조할 수 있다. 상기 압출물은 원통형 이외의 형태, 예컨대 잘 알려져 있는 세갈래 형태, 또는 감소된 확산 거리 또는 압력 강하와 관련하여 이로운 기타 형상일 수 있다.

[0046] 상업용 수소화분해 촉매는 다수의 비제올라이트계 물질을 함유한다. 이는 입자 강도, 비용, 다공성 및 성능과 같은 몇몇 이유들 때문이다. 따라서, 기타 촉매 성분은 활성 분해 성분으로서는 아닐지라도 전체 촉매에 긍정적인 기여를 한다. 상기 기타 성분을 본 원에서 지지체라고 언급한다. 실리카-알루미나와 같은 지지체의 일부 전형적인 성분은 촉매의 분해능에 일부 기여하는 것이 일반적이다. 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물의 실시양태에서, 촉매는 모두 건량 기준으로 하여 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로 베타 제올라이트를 7 중량% 미만, 바람직하게는 5 중량% 미만의 실제량으로 함유한다. 본 원에서 사용될 때, 건량 기준의 중량은 500℃(932°F)의 건조 공기에서 6 시간 동안 가열한 후의 중량인 것으로 고려한다. 상기 촉매는 모두 건량 기준으로 하여 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로 Y 제올라이트를 30 중량% 미만, 바람직하게는 25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 15~25 중량% 실제량으로 함유한다. 모두 건량 기준으로 하여 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로 본 원에서 개시되는 방법에서 사용되는 촉매 중 Y 제올라이트 및 베타 제올라이트는 35 중량% 미만, 바람직하게는 25 중량% 미만, 더욱 바람직하게는 20 중량% 미만의 실제량이며, 나머지의 50 중량% 이상, 바람직하게는 75 중량% 이상, 더욱 바람직하게는 90 중량% 이상, 가장 바람직하게는 100 중량%은 지지체이다.

[0047] 제올라이트계 물질 이외의 잔여 촉매 입자는 알루미나 및/또는 실리카-알루미나와 같은 통상적인 수소화분해 물질에 의해 주로 수취할 수 있다. 실리카-알루미나가 존재하여 촉매의 소정 성능 특성을 달성하는 데 도움이 된다. 한 실시양태에서, 촉매는 모두 건량 기준으로 하여, 둘 다 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로 알루미나를 25 중량% 이상, 실리카-알루미나를 25 중량% 이상 함유한다. 또다른 실시양태에서, 모두 건량 기준으로 하여, 둘 다 제올라이트 및 지지체의 배합 중량을 기준으로, 촉매 중 실리카-알루미나의 함유율은 40 중량% 이상이고, 촉매 중 알루미나의 함유율은 35 중량% 이상이다. 그러나, 알루미나는 결합제로서만 작용하고, 활성 분해 성분은 아닌 것으로 생각된다. 촉매 지지체는 건량 기준으로 하여 지지체 중량을 기준으로 실리카-알루미나를 50 중량% 이상 함유하거나, 알루미나를 50 중량% 이상 함유할 수 있다. 실리카-알루미나 및 알루미나를 거의 동일한 양으로 실시양태에서 사용한다. 실리카-알루미나 및 알루미나 이외에 지지체로서 사용할 수 있는 또다른 무기 내화성 물질은, 예를 들어 실리카, 지르코니아, 티타니아, 보리아 및 지르코니아-알루미나를 포함한다. 전술한 지지체 물질은 단독으로 사용하거나 임의의 조합으로 사용할 수 있다.

[0048] 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 기타 지지체 물질 이외에, 상기 대상 촉매는 금속성 수소화 성분을 함유한다. 상기 수소화 성분은 촉매 입자 중에 균일하게 분포된 1 이상의 비금속으로서 제공되는 것이 바람직하다. 수소화 성분은 주기율 표 6족, 9족 및 10족의 1 이상의 원소 성분이다. 백금 및 팔라듐과 같은 귀금속을 적용할 수 있었지만, 최상의 결과는 2개의 비금속의 조합에 의해 얻어졌다. 구체적으로는, 니켈 또는 코발트는 각각 텅스텐 또는 몰리브덴과 페어링된다. 금속 수소화 성분 중의 바람직한 조성은 니켈 및 몰리브덴, 또는 니켈 및 텅스텐이다. 니켈 또는 코발트의 양은 최종 촉매의 2~8 중량%인 것이 바람직하다. 텅스텐 또는 몰리브덴의 양은 최종 촉매의 8~22 중량%인 것이 바람직하다. 비금속 수소화 성분의 총량은 최종 촉매의 10~30 중량%이다.

[0049] 대상 공정의 촉매는 공업 표준 기법을 이용하여 제조할 수 있다. 상당히 일반화하여, 이는 베타 제올라이트 및 Y 제올라이트를 기타 무기 산화물 성분 및 액체, 예컨대 물 또는 약산과 혼합하여 압출가능한 반죽을 형성한 후, 다공 다이 플레이트를 통해 압출시키는 것으로 요약할 수 있다. 상기 압출물을 수집하고, 바람직하게는 고온에서 소성시켜 압출물을 경화시킨다. 이어서, 압출된 입자를 크기에 따라 스크린 처리하고 수소화 성분을 딥 함침(dip impregnation) 또는 공지된 초기 습윤 기법에 의해 첨가한다. 상기 촉매가 수소화 성분 중에 두 금속을 함유하는 경우, 이들은 순차적으로 또는 동시에 첨가할 수 있다. 촉매 입자는 금속 첨가 단계들 사이에 소성시키고, 금속을 첨가한 후에 재차 소성시킬 수 있다.

[0050] 또다른 실시양태에서, 다공성 무기 내화성 산화물, 베타 제올라이트, Y 제올라이트 및 금속(들)을 함유하는 화합물(들)을 배합한 후, 배합된 물질을 동시분쇄하고, 이후 동시분쇄된 물질을 압출시키며, 최종적으로 압출된 물질을 소성시키는 것이 용이하거나 바람직할 수 있다. 바람직한 실시양태에서, 상기 동시분쇄는 몰리브덴의 공급원으로서 암모늄 헵타몰리브데이트, 및 니켈의 공급원으로서 질산니켈을 사용하여 실시하며, 상기 화합물 둘은 수용액 형태로 배합된 물질에 투입하는 것이 일반적이다. 또다른 금속을 용해된 수성 형태로, 또는 염으로서 유사하게 투입할 수 있다. 마찬가지로, 비금속성 원소, 예컨대 인을 사용시 인산과 같은 가용성 성분을 수용액에 혼합함으로써 투입할 수 있다.

[0051] 또다른 제조 방법이 US 5,279,726 및 US 5,350,501에 기술되어 있다.

[0052] 전술한 절차에 의해 제조된 촉매는 산화물 형태의 수소화 금속을 함유한다. 상기 산화물 형태는 수소화분해를 위한 설파이드 형태로 전환되는 것이 일반적이다. 이는 공지된 임의의 설파이드화 기법, 예컨대 수소화분해 반응기에 촉매를 투입하기 전 계 외에서의 예비설파이드화, 수소화분해 반응기에 촉매를 투입한 후 및 고온에서 사용하기 전 예비설파이드화, 및 계 내 설파이드화, 즉 산화물 형태의 촉매를 사용하여 수소가 존재하는 고온 및 고압을 포함하는 수소화분해 조건 하에서 황 화합물을 함유하는 탄화수소 공급 원료를 수소화분해함으로써 실시할 수 있다.

[0053] 본 원에서 개시되는 수소화분해 방법은 수소화분해 방법에서 상업적으로 현재 적용되는 일반적인 범위의 조건 내에서 실시하게 된다. 많은 예에서의 실시 조건은 정제 또는 가공 유닛에 특이적이다. 즉, 이는, 상당한 비용 없이는 일반적으로 변경할 수 없는 기존 수소화분해 유닛, 공급 조성물 및 소정의 생성물의 구조 및 규제에 의해 주로 결정된다. 촉매층의 입구 온도는 232℃(450°F)~454℃(580°F)이어야 하고, 입구 압력은 5171 kPa(g)(750 psi(g))~24132 kPa(g)(3500 psi(g)), 전형적으로 6895 kPa(g)(1000 psi(g))~24132 kPa(g)(3500 psi(g))이어야 한다. 공급 스트림은 0℃(32°F) 및 101.3 kPa(a)(14.7 psi(a))에서 측정하여 공급물 단위 부피당 수소 순환 부피 속도 168~1684 N l/l(15.6℃(60°F) 및 101.3 kPa(a)(14.7 psi(a))에서 측정하여 1000~10000 N $ft^3$/bl(SCFB))를 제공하기에 충분한 수소와 혼합하고, 촉매의 고정상을 함유하는 1 이상의 반응기로 통과시킨다. 수소는, 필요치 않더라도, 산 기체 제거용 정제 시설을 통과할 수 있는 재순환 기체 스트림으로부터 주로 유도되게 된다. 수소 농후한 기체는 공급물과 혼합하고, 한 실시양태에서 임의의 재순환 탄화수소는 수소를 90 몰% 이상 함유하게 된다. 수소화분해하여 증류물 또는 제트 연료를 생성하기 위해, LHSV와 관련한 공급 속도는 일반적으로 0.3~3.0 $hr^{-1}$의 넓은 범위 내에 있게 된다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, LHSV는 액체 시간 공간 속도를 의미하며, 시간당 액체의 부피 흐름 속도를 촉매 부피로 나눈 것으로 정의되며, 여기서 액체 부피와 촉매 부피는 동일한 부피 단위이다.

[0054] 본 원에서 개시되는 방법의 전형적인 공급물은 미정제 석유로부터의 분별 증류에 의해 회수되는 많은 상이한 탄화수소와 공비등 화합물의 혼합물이다. 이는, 증류물을 생성하는 경우 149℃(300°F)~371℃(700°F) 비등 범위의 상단점보다 높게, 또는 제트 연료를 생성하는 경우 127℃(260°F)~288℃(550°F) 비등 범위의 상단점보다 높게 비등하는 성분을 일반적으로 갖게 된다. 흔히, 이는 비점 범위가 340℃(644°F) 이상에서 시작하여, 한 실시양태에서는 482℃(900°F) 이하, 또다른 실시양태에서는 540℃(1004°F) 이하, 제3 실시양태에서는 565℃(1049°F) 이하에서 끝나게 된다. 그러한 석유 유도 공급물은 정제소에서 생성되는 스트림, 예컨대 상압 경유, 코커 경유, 직류 경유, 탈아스팔트화 경유, 감압 경유 및 FCC 순환 오일의 배합물일 수 있다. 전형적인 경유는 166℃(330°F)~566℃(1050°F) 범위에서 비등하는 성분을 포함한다. 대안적으로, 본 원에서 개시되는 방법의 공급물은 중질 감압 경유과 같은 단일 분획일 수 있다. 전형적인 중질 경유 분획은 371℃(700°F)~566℃(1050°F)에서 비등하는 탄화수소 성분이 상당한 비율, 일반적으로 80 중량% 이상이다. 셰일 오일 또는 석탄으로부터 회수되는 것과 같은 합성 탄화수소 혼합물을 또한 대상 공정으로 가공할 수 있다. 상기 공급물은 수소처리 또는 용매 추출에 의한 처리를 거친 후, 대상 공정으로 통과시켜 황, 질소, 또는 아스팔텐과 같은 기타 오염물의 전량을 제거할 수 있다.

[0055] 대상 공정은 큰 비율의 공급물을 증류물 또는 제트 연료 비등 범위 탄화수소와 같은 더욱 휘발성인 탄화수소로 전환시키는 것으로 기대된다. 전형적인 전환 비율은 공급물 조성에 매우 의존하여 50~100 부피백분율(이후, 부피%)에서 변동한다. 상기 전환 비율은 본 원에서 개시되는 방법의 실시양태에서 60~90 부피%, 또다른 실시양태에서 70~90 부피%, 또다른 실시양태에서 80~90 부피%, 또다른 실시양태에서 65~75 부피%이다. 상기 방법의 유출물은 실질적으로 메탄에서부터, 임의의 소정의 생성물의 비등 범위 이상에서 비등하는 실질적으로 변하지 않는 공급 탄화수소까지 이르는 매우 다양한 탄화수소를 함유하게 된다. 상기 방법의 유출물은 전형적으로 촉매를 함유하는 반응기로부터 통과하고, 일반적으로 상 분리 또는 증류를 비롯한 당업계에 공지된 방법에 의해 분

리되어 임의의 바람직한 최종 비점을 보유하는 생성물을 생성한다. 임의의 바람직한 생성물의 최종 비점 이상에서 비등하는 탄화수소는 이의 비점이 상기 방법에서 일정 정도까지 감소하더라도 전환되지 않는 생성물을 의미한다. 가장 전환되지 않는 탄화수소가 반응 영역으로 재순환되고, 소량 백분율, 예컨대 5 중량%가 드래그 스트림으로서 제거된다. 증류물을 생성하기 위한 한 실시양태에서, 유출물의 30 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상이 371℃(700°F) 이하에서 비등한다. 제트 연료를 생성하기 위한 한 실시양태에서, 유출물의 30 중량% 이상, 바람직하게는 50 중량% 이상이 288℃(550°F) 이하에서 비등한다.

[0056] 본 원에서 개시되는 방법 및 조성물은, 전 수소처리하거나 하지 않고, 당업계에서 1 단계 및 2 단계 공정 흐름을 의미하는 것으로 적용될 수 있다. 상기 용어는 문헌[Hydrocracking Science and Technology, by J. Scherzer and A.J. Gruia, ISBN 0-8247-9760-4, Marcel Dekker Inc., New York, 1996]에서 정의되고 예시되는 바와 같이 사용된다. 2 단계 공정에서, 대상 촉매는 제1 또는 제2 단계에 적용할 수 있다. 개별 반응기에서 상기 촉매 전에 수소처리 촉매를 사용하거나, 상기 촉매를 수소처리 촉매 또는 상이한 수소화분해 촉매와 동일한 반응기에 투입할 수 있다. 상류 수소처리 촉매를 공급물 전처리 단계로서 사용하거나, 재순화된 전환되지 않은 물질을 수소 처리하는 데 사용할 수 있다. 수소처리 촉매를 다핵 방향족(PNA) 화합물을 수소처리하는 특정 목적으로 사용하여 이의 이후 수소화분해 촉매상(들)에서의 전환을 촉진할 수 있다. 대상 촉매를 또한 제2의 상이한 촉매, 예컨대 Y 제올라이트를 주성분으로 하거나 주로 비결정질 분해 성분을 갖는 촉매와 병용하여 사용할 수 있다.

[0057] 본 원에서 개시되는 방법의 일부 실시양태에서, 촉매는 공급물과 함께 사용하거나, 촉매를 통하는 공급물이 원료 공급물이거나 원료 공급물과 유사한 설정으로 사용한다. 원유, 즉 본 방법의 공급물 중 황 함유율은 이의 공급원에 따라서 상당히 다르다. 본 발명에서 사용되는 바와 같이, 원료 공급물은 수소처리되지 않거나, 황 농도가 1000 중량ppm 이상이 되도록 하는 유기 황 화합물을 여전히 함유하거나, 질소 농도가 100 중량ppm(0.01 중량%) 이상이 되도록 하는 유기 질소 화합물을 여전히 함유하는 공급물을 의미하는 것으로 의도된다.

[0058] 본 원에서 개시되는 방법의 또다른 실시양태에서, 촉매는 수소처리된 공급물과 함께 사용한다. 탄화수소 가공 분야의 당업자는 원료 공급물을 수소처리하여 본 원에서 개시되는 방법에 투입되는 수소처리된 공급물을 생성하는 것을 알고 실행할 수 있다. 공급물의 황 농도가 500~1000 중량ppm일 수 있지만, 수소처리된 공급물의 황 농도는 본 원에서 개시되는 방법의 한 실시양태에서 500 중량ppm 미만, 또다른 실시양태에서 5~500 중량ppm이다. 수소처리되는 공급물의 질소 농도는 한 실시양태에서 100 중량ppm 미만, 또다른 실시양태에서 1~100 중량ppm이다.

[0059] 본 발명에서는 주기율표의 원소들의 군에 대해서 모두 문헌[CRC Handbook of Chemistry and Physics, ISBN 0-8493-0480-6, CRC Press, Boca Raton, Florida, U.S.A., 80$^{th}$ Edition, 1999-2000]의 앞표지 내의 원소 주기율표 상의 IUPAC '신규 표기법'을 참조한다. 본 발명에서는 비점에 대해서 모두 ASTM D2887(기체 크로마토그래피에 의한 석유 분획의 비등 범위 분포에 대한 표준 시험 방법)에 의해 측정된 비점을 참조하며, 상기 방법은 ASTM 인터내셔날로부터 이용가능하다.

[0060] 하기 실시예는 예시적인 목적으로 제시되며, 청구의 범위에서 정의되는 방법 및 조성물을 한정하지 않는다.

## 실 시 예

[0061] 실시예 1

[0062] 제올라이트 1

[0063] 개질된 Y 제올라이트를 하기의 방식으로 제조하였다. 출발 물질은 UOP LLC로부터 시판되는 안정화된 암모늄 Y 제올라이트(Y-84)였다. 상기 출발 물질은 $Na_2O$로서 계산하여 출발 나트륨 함량이 0.2 중량%이고, 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 5.0~5.2이며, 단위 셀 크기가 24.56Å였다. Y-84 제올라이트는 100% 스팀의 존재 하에 482℃(900°F)~549℃(1020°F)의 층 온도에서 1 시간 동안 소성시켜 단위 셀 크기를 감소시켰다. 생성되는 개질된 Y 제올라이트는 제올라이트 1이라 언급하며, 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 5.0~5.2이고, 단위 셀 크기가 24.44Å였다.

[0064] 제올라이트 2

[0065] 개질된 Y 제올라이트를, 100% 스팀의 존재 하에 677℃(1250°F)~857℃(1575°F)의 층 온도에서 1 시간 동안 소성

시켜 단위 셀 크기를 감소시키는 것을 제외하고 제올라이트 1에서 기술한 방법으로 제조하였다. 생성되는 개질된 Y 제올라이트는 제올라이트 2라 언급하며, 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 5.0~5.2이고, 단위 셀 크기가 24.36Å였다.

[0066] LZ-210 제올라이트

[0067] 시판되는 스팀 처리되고 암모늄 교환된 LZ-210의 2개의 샘플을 UOP LLC로부터 입수하였다. 한 샘플은 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 10.0~14.0이고, 단위 셀 크기가 24.39Å이며, 또다른 샘플은 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 8.0~10.0이고, 단위 셀 크기가 24.42Å였다. 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 6.0~7.0인 LZ-210의 제3 샘플을 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 6.0~7.0이고, 단위 셀 크기가 24.49Å이 될 때까지 스팀 처리하고 암모늄 교환하였다.

[0068] 실시예 II

[0069] 10개의 촉매(A-H 및 J-K)를, 존재하는 경우 제올라이트 1, 존재하는 경우에 제올라이트 2, 존재하는 경우에 스팀 처리되고 암모늄 교환된 LZ-210, 존재하는 경우에 알루미나에 대한 실리카($Al_2O_3$에 대한 $SiO_2$)의 전체 몰비가 23.8이고, $SF_6$ 흡착능이 29중량%인 베타 제올라이트, 존재하는 경우에 비결정질 실리카-알루미나 및 $HNO_3$-해교된 Catapal™ C 베마이트 알루미나(Catapal C 알루미나는 Sasol North America, Inc.로부터 입수할 수 있음)를 분쇄기에서 혼합하여 제조하였다. 각각의 최종 촉매에서 건량 기준으로 한 상기 성분들의 양은 표 1에 기재하였다. 생성된 혼합물을 길이가 3.2 mm(1/8 in)~12.7 mm(1/2 in)인 1.6 mm(1/16 in) 직경의 원통형 입자로 압출하였다. 습윤 압출물을 104℃(220°F)에서 최소 4 시간 동안 건조시킨 후, 550℃(1022°F) 초과의 온도에서 최소 90 분 동안 소성시켰다. 최종 촉매에서 니켈 4 중량%(NiO로서 계산)를 제공하기에 충분한 질산니켈, 및 최종 촉매에서 텅스텐 14 중량%($WO_3$로서 계산)를 제공하기에 충분한 메타텅스텐산암모늄을 상기 소성된 압출물에 첨가하여 초기 습윤화하였다. 이어서 상기 압출물을 건조시켜 흐름이 없도록 한 후, 500℃(932°F)에서 최소 90 분 동안 소성시킴으로써 산화시켰다.

[0070] 실시예 III

[0071] 각각의 상기 기술된 10개의 촉매를 10 부피%의 $H_2S$와 나머지는 $H_2$로 구성된 기체 스트림을 초기 149℃(300°F)에서 413℃(775°F)로 천천히 상승되는 온도에서 촉매층을 통해 통과시킴으로써 예비설파이드화하고, 상기 온도에서 6 시간 동안 방치하였다.

[0072] 상기 10개의 촉매를 가상 제1 단계 시험에서 수소화분해 활성 및 선택성(즉, 생성물 수율)에 대해 비교하였다. 구체적으로, 10개의 촉매는, 15.6℃(60°F)에서의 비중이 0.877(API 비중 30.05° )이고, 초기 비점이 107℃(224°F)이며, 5 중량% 비점이 195℃(382°F)이고, 최종 비점이 550℃(1021°F)이며, 50 중량% 비점이 424℃(795°F)이고, 13 중량% 비점이 288℃(550°F) 이하이며, 26 중량% 비점이 371℃(700°F) 이하인 수소처리된 경질 아라비안 감압 경유(VGO) 공급물의 수소화분해에 대해 개별적으로 시험하였다.

[0073] 각각의 촉매는 LHSV가 1.5 $hr^{-1}$이고, 전체 압력이 13786 kPa(g)(2000 psi(g))이며, 0℃(32°F) 및 101.3 kPa(a)(14.7 psi(a))에서 측정한 공급물의 단위 부피당 수소 공급물 부피 속도가 1684 N l/l(15.6℃(60°F) 및 101.3 kPa(a)(14.7 psi(a))에서 측정하여 10000 SCFB)인 실험실 규모의 반응기에 원료 공급물을 통과시켜 가상 제1 단계 조작에 대해 시험하였다. 충분한 디-tert-부틸 설파이드를 상기 공급물에 첨가하여 2.1 중량%의 황을 제공함으로써 상업용 제1 단계 수소화분해 반응기에 존재하는 것처럼 가상의 황화수소 함유 분위기를 조성하였다. 또한, 충분한 시클로헥실아민을 상기 공급물에 첨가하여 780 중량ppm의 질소를 제공함으로써 상업용 제1 단계 수소화분해 반응기에 존재하는 것처럼 가상의 암모니아 함유 분위기를 조성하였다.

[0074] 증류물을 생성하는 수소화분해 시험을 위해, 100 시간에 걸쳐 371℃(700°F) 이하에서 비등하는 물질로의 65 중량% 순수 전환율을 유지하는 데 필요한 만큼 온도 조건을 조절하였다. 순수 전환율은 공급물의 백분율에서 371℃(700°F) 이하에서 비등하는 공급물의 백분율을 뺀 것으로서 371℃(700°F) 이하에서 비등하는 유출물이다. 상기 100 시간의 종점에서 65 중량% 순수 전환율을 유지하는 데 필요한 온도를 기록하고, 상업적 참조 물질과 관련하여 각각의 촉매의 활성 및 선택성을 계산하였다. 이어서, 제트 연료를 생성하는 수소화분해 시험을 위해, 100 시간에 걸쳐 288℃(550°F) 이하에서 비등하는 물질로의 65 중량% 순수 전환율을 유지하는 데 필요한 만큼

온도 조건을 조절하였다. 순수 전환율은 공급물의 백분율에서 288℃(550°F) 이하에서 비등하는 공급물의 백분율을 뺀 것으로서 288℃(550°F) 이하에서 비등하는 유출물이다. 상기 100 시간의 종점에서 65 중량% 순수 전환율을 유지하는 데 필요한 온도를 기록하고, 상업적 참조 물질과 관련하여 각각의 촉매의 활성 및 선택성을 계산하였다. 상기 데이타를 표에 요약하였다. 각각의 촉매에 대한 활성 및 수율 데이타를 촉매의 활성 또는 수율에 대한 실질 값에서 참조 물질에 의해 얻은 활성 또는 수율에 대한 실질 값을 뺀 차이로서 기입하였다. 활성에 대한 값이 더욱 음일수록, 촉매는 더욱 활성적이다.

[0075] 표

[0076]

| 촉매명 | A | B | C | D | E | F | G | H | J | K |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Y 제올라이트(s) | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 및 2 | LZ-210 | LZ-210 | LZ-210 | LZ-210 | LZ-210 |
| 전체 $SiO_2/Al_2O_3$, 몰/몰 | 5.0 - 5.2 | 5.0 - 5.2 | 5.0 - 5.2 | 5.0 - 5.2 | 5.0 - 5.2 | 10.0 - 14.0 | 10.0 - 14.0 | 10.0 - 14.0 | 6.0 - 7.0 | 8.0 - 10.0 |
| 단위 셀 크기, Å | 24.44 | 24.44 | 24.44 | 24.44 | 24.44 및 24.36 | 24.39 | 24.39 | 24.39 | 24.49 | 24.42 |
| 조성물, 제올라이트 및 지지체의 중량% | | | | | | | | | | |
| 제올라이트 | 21 | 22 | 24 | 25 | 40 | 23 | 10 | 25 | 20 | 25 |
| Y 제올라이트 | 18 | 18 | 20 | 22 | 20 (제올라이트 1) 및 15 (제올라이트 2) | 20 | 10 | 25 | 20 | 20 |
| 베타 제올라이트 | 3 | 4 | 4 | 3 | -- | 3 | -- | -- | -- | 5 |
| 지지체 | 79 | 78 | 76 | 75 | 60 | 77 | 90 | 75 | 80 | 75 |
| 실리카-알루미나 | -- | 20 | 16 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| 베마이트 알루미나 | 79 | 58 | 60 | 75 | 60 | 77 | 90 | 75 | 80 | 75 |
| Y:베타 비율, 중량/중량 | 5.6 | 4.5 | 5 | 7.3 | NA | 6.7 | NA | NA | NA | 4 |
| 127℃(260°F) ~ 288(550°F) 유분 | | | | | | | | | | |
| 상대 활성, ℃(°F) | -4.7 (-8.5) | -2.2 (-4.0) | -7.2 (-13.0) | -3.3 (-6.0) | -5.8 (-10.5) | -7.2 (-13.0) | +6.1 (+11.0) | -5.0 (-9.0) | -3.3 (-6.0) | -6.9 (-12.5) |
| 상대 수율, 중량% | +0.3 | +0.2 | +0.1 | -1.3 | -0.7 | +0.2 | +0.2 | -1.3 | -0.9 | -0.6 |
| 149℃(300°F) ~ 371(700°F) 유분 | | | | | | | | | | |
| 상대 활성, ℃(°F) | -4.4 (-8.0) | -2.2 (-4.0) | -6.1 (-11.1) | -3.6 (-6.5) | -4.7 (-8.5) | -5.6 (-10.0) | +6.1 (+11.0) | -5.0 (-9.0) | -1.7 (-3.0) | -6.4 (-11.5) |
| 상대 수율, 중량% | +0.4 | +1.0 | +0.2 | -0.8 | -1.1 | +0.2 | +0.1 | -2.0 | -0.9 | -0.9 |
| NA = 적용 불가 | | | | | | | | | | |

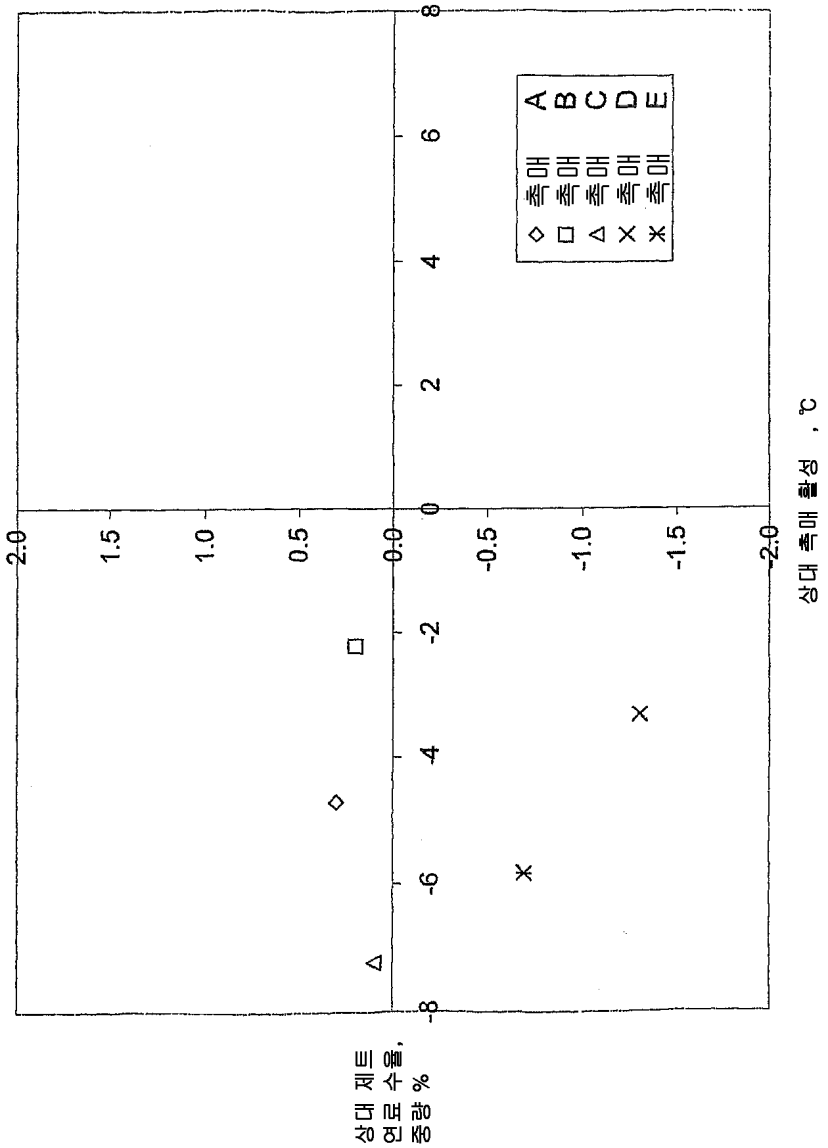
[0077] 도 1은 VGO의 제트 연료 유분으로의 65% 순수 전환율을 달성하는 데 필요한 반응기 온도로 표시한 참조 물질과 비교한 활성 개선 대 참조 물질과 비교한 촉매 A-E의 127℃(260°F)~288℃(550°F) 유분 제트 연료 수율 개선이 플롯팅된 차트이다. 도 3은 VGO의 증류물 유분으로의 65% 순수 전환율을 달성하는 데 필요한 반응기 온도로 표시한 참조 물질과 비교한 활성 개선 대 참조 물질과 비교한 촉매 A-E의 149℃(300°F)~371℃(700°F) 유분 증류물 수율 개선이 플롯팅된 차트이다. 촉매 A-C는 참조 물질보다 우수한 활성 및 수율 모두를 나타내는 반면, 촉

매 D-E는 참조 물질보다 우수한 활성을 나타내지만 더욱 좋지 않은 수율을 나타낸다.

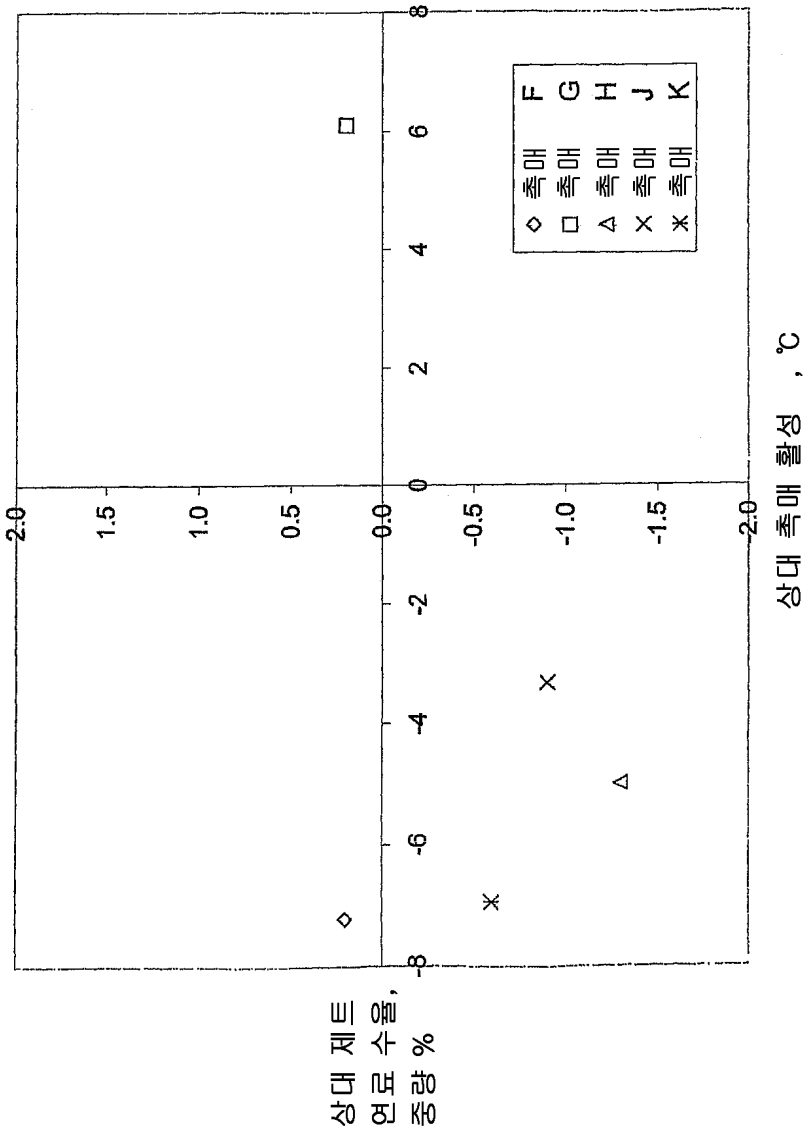
[0078] 도 2는 도 1과 동일한 방식으로 플롯팅되고 표시되는, 참조 물질과 비교한 촉매 F-H 및 J-K의 제트 연료 수율 개선의 차트이다. 도 4는 도 3과 동일한 방식으로 플롯팅되고 표시되는, 참조 물질과 비교한 촉매 F-H 및 J-K의 증류물 수율 개선의 차트이다. 촉매 F는 참조 물질보다 우수한 활성 및 수율 모두를 나타내는 반면, 촉매 G는 참조 물질보다 많은 수율을 나타내지만 활성은 낮으며, 촉매 H, J 및 K는 참조 물질보다 우수한 활성을 나타내지만 더욱 좋지 않은 수율을 나타낸다.

## 도면

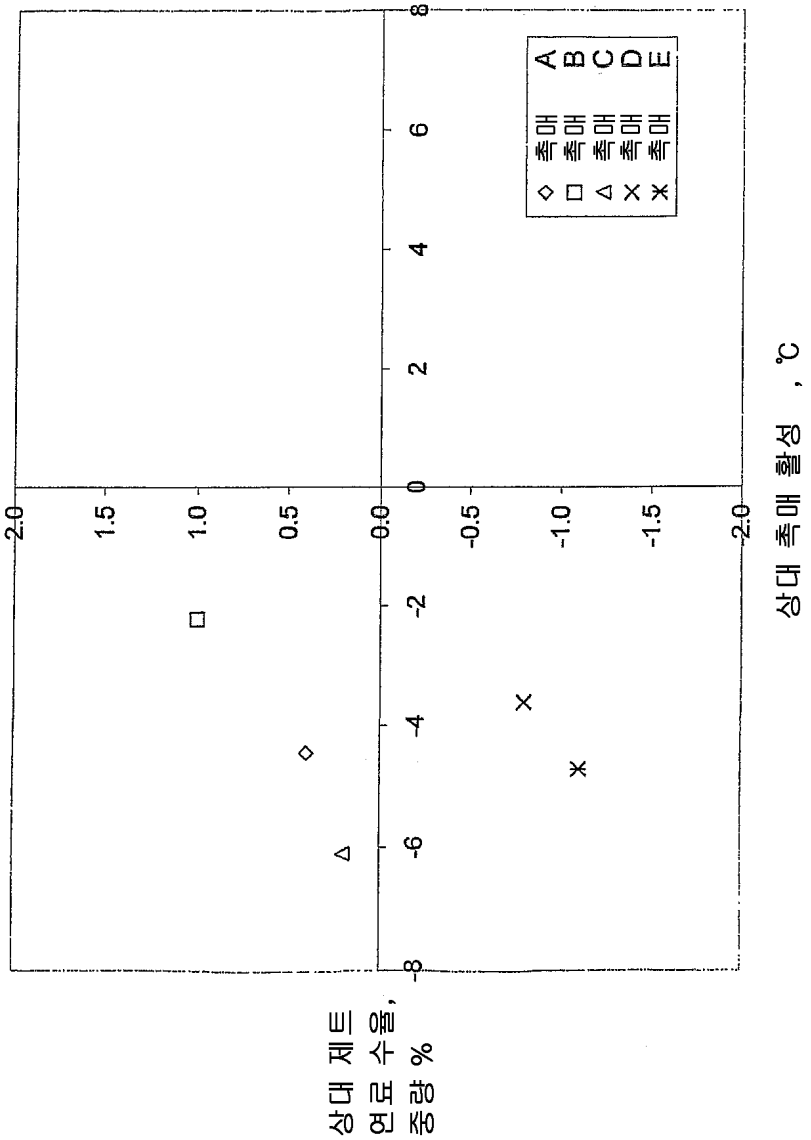
### 도면1



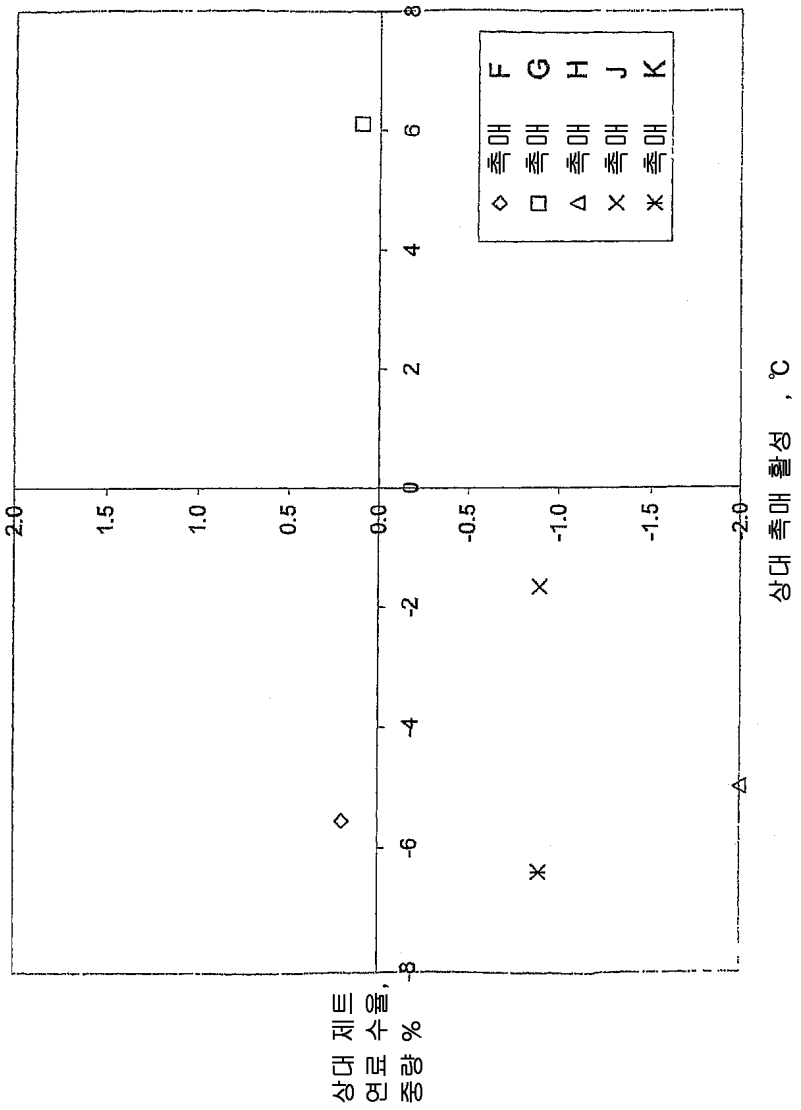
도면2


F 촉매
G 촉매
H 촉매
J 촉매
K 촉매
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
상대 제트 연료 수율, 중량 %
상대 촉매 활성 , ℃

도면3


A 촉매
B 촉매
C 촉매
D 촉매
E 촉매
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
상대 촉매 활성 , ℃
상대 제트 연료 수율, 중량 %

도면4


F 촉매
G 촉매
H 촉매
J 촉매
K 촉매
2.0
1.5
1.0
0.5
0.0
-0.5
-1.0
-1.5
-2.0
8
6
4
2
0
-2
-4
-6
-8
상대 촉매 활성 , ℃
상대 제트 연료 수율, 중량 %