

**(19) 대한민국특허청(KR)****(12) 등록특허공보(B1)**

(45) 공고일자 2022년08월01일

(11) 등록번호 10-2428229

(24) 등록일자 2022년07월28일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 29/16 (2006.01) *C10G 67/02* (2006.01)
 (52) CPC특허분류
B01J 29/16 (2013.01)
C10G 67/02 (2013.01)
 (21) 출원번호 10-2020-7018583
 (22) 출원일자(국제) 2017년11월29일
 심사청구일자 2020년06월26일
 (85) 번역문제출일자 2020년06월26일
 (65) 공개번호 10-2020-0088471
 (43) 공개일자 2020년07월22일
 (86) 국제출원번호 PCT/CN2017/113629
 (87) 국제공개번호 WO 2019/104543
 국제공개일자 2019년06월06일
 (56) 선행기술조사문헌
 CN107304373 A
 KR1020160052445 A

(73) 특허권자
 차이나 페트로리움 앤드 케미컬 코퍼레이션
 중국 100728 베이징 차오양 디스트릭트 차오양멘
 노쓰 스트리트 22
 다렌 리서치 인스티튜트 오브 페트로리움 앤드 페
 트로케미칼스, 시노펙 코퍼레이션
 중국 랴오닝 프로빈스 다렌 뤼순커우 디스트릭트
 난카이 스트리트 넘버 96
 (72) 발명자
 류 웨이
 중국 116045 랴오닝 다렌 뤼순커우 디스트릭트 테
 산 스트리트 난카이 스트리트 넘버 96
 관 명화
 중국 116045 랴오닝 다렌 뤼순커우 디스트릭트 테
 산 스트리트 난카이 스트리트 넘버 96
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
 유미특허법인

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 서대중

(54) 발명의 명칭 개질 Y형 분자체 및 제작법, 수첨분해 촉매 및 제작법, 그리고 탄화수소 오일 수첨분해법

(57) 요약

본 발명은 개질 Y형 분자체 및 그 제작법, 수첨분해 촉매 및 그 제작 방법, 그리고 탄화수소 오일 수첨 분해법을 개시하였다. 개질 Y형 분자체의 총량을 기준으로, 개질 Y형 분자체는 0.5-2 중량%의 Na₂O를 함유하고, 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량과 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산 총량의 비율은 1-1.2이며, 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량은 0.1-1.2mmol/g이다. 개질 Y형 분자체의 분자체 산성 중심부위는 대공극 채널 내에 집중적으로 분포되고, 해당 분자체를 왁스오일 수첨분해 반응 과정에 사용함으로써, 왁스오일중 대부분자 환상 탄화수소계 물질의 반응 선택성의 향상에 유리하고, 2차 분해반응의 발생을 줄여주며, 수첨분해 테일오일의 품질을 개선시켜주고, 반응액의 제품수율을 향상시켜준다.

(72) 발명자

두 옌쩌

중국 116045 랴오닝 다렌 위순커우 디스트릭트 테
산 스트리트 난카이 스트리트 넘버 96

왕 평라이

중국 116045 랴오닝 다렌 위순커우 디스트릭트 테
산 스트리트 난카이 스트리트 넘버 96

친 보

중국 116045 랴오닝 다렌 위순커우 디스트릭트 테
산 스트리트 난카이 스트리트 넘버 96

가오 향

중국 116045 랴오닝 다렌 위순커우 디스트릭트 테
산 스트리트 난카이 스트리트 넘버 96

명세서

청구범위

청구항 1

개질 Y형 분자체의 총량을 기준으로, 상기 개질 Y형 분자체는 0.5~2 중량%의 Na_2O 를 함유하고, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량과 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 2-부틸피리딘 산 총량의 비율은 1~1.2이며, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량은 0.1~1.2mmol/g인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 개질 Y형 분자체의 총량을 기준으로, 상기 개질 Y형 분자체는 0.8~1.8 중량%의 Na_2O 를 함유하고, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량과 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 2-부틸피리딘 산 총량의 비율은 1.02~1.15이며, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량은 0.2~1mmol/g인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체.

청구항 3

제2항에 있어서,

상기 개질 Y형 분자체의 총량을 기준으로, 상기 개질 Y형 분자체는 1~1.5 중량%의 Na_2O 를 함유하고, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량과 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 2-부틸피리딘 산 총량의 비율은 1.05~1.12이며, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량은 0.3~0.8mmol/g인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 개질 Y형 분자체의 비표면적 (specific surface area) 은 $500\sim 900\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 상기 개질 Y형 분자체의 공극 부피 (pore volume) 는 $0.28\sim 0.7\text{ml}/\text{g}$ 이며, 상기 개질 Y형 분자체의 상대 결정도 (relative crystallinity) 는 50%~130%이고, 상기 개질 Y형 분자체의 결정셀파라미터 (crystal cell constant) 는 $2.425\sim 2.45\text{nm}$ 이며, 상기 개질 Y형 분자체의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 (6~80) : 1인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체.

청구항 5

제4항에 있어서,

상기 개질 Y형 분자체의 비표면적은 $550\sim 850\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 상기 개질 Y형 분자체의 공극 부피는 $0.3\sim 0.65\text{ml}/\text{g}$ 이며, 상기 개질 Y형 분자체의 상대 결정도는 60%~110%이고, 상기 개질 Y형 분자체의 결정셀파라미터는 $2.428\sim 2.448\text{nm}$ 이며, 상기 개질 Y형 분자체의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 (8~60) : 1인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체.

청구항 6

제5항에 있어서,

상기 개질 Y형 분자체의 비표면적은 $600\sim 750\text{m}^2/\text{g}$ 이고, 상기 개질 Y형 분자체의 공극 부피는 $0.35\sim 0.6\text{ml}/\text{g}$ 이며, 상기 개질 Y형 분자체의 상대 결정도는 70%~100%이고, 상기 개질 Y형 분자체의 결정셀파라미터는 $2.43\sim 2.445\text{nm}$ 이며, 상기 개질 Y형 분자체의 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 몰비는 (10~50) : 1인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 개질 Y형 분자체의 제작법에 있어서,

- (1)NaY 분자체에 대해 사전처리를 진행하여, 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는 단계,
- (2)상기 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체에 대해 나트륨 이온 교환을 진행하여, 나트륨 함유 Y형 분자체를 얻는 단계,
- (3)상기 나트륨 함유 Y형 분자체를 대분자 암모늄염 용액에 함침 처리를 진행한 후, 건조, 배소 처리를 거쳐, 개질 Y형 분자체를 얻는 단계를 포함하고, 그중, 대분자 암모늄염은 벤질 제4급 암모늄염인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 8

제7항에 있어서,

단계(2) 에서의 상기 나트륨 이온의 교환과정은 상기 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체와 NaNO₃ 수용액을 40~80℃에서 항온반응을 1~4h 진행시키는 것이며, 그중, NaNO₃ 수용액 중의 NaNO₃의 질량 분율은 0.1~3중량%인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 9

제7항에 있어서,

단계(3) 에서의 상기 함침 처리 과정은 40~80℃에서 상기 나트륨 함유 Y형 분자체를 상기 대분자 암모늄염 용액 중에 2~6h 함침시키는 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 벤질 제4급 암모늄염은 벤질 트리프로필 브롬화 암모늄, 벤질 트리부틸 브롬화 암모늄, 벤질 트리프로필 염화 암모늄, 벤질 트리부틸 염화 암모늄 중의 적어도 하나인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 11

제7항에 있어서,

단계(3) 에서의 상기 건조 과정은 100~150℃에서 1~4h 건조시키고, 상기 배소 과정은 500~700℃에서 2~6h 배소 처리를 진행하는 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 12

제7항에 있어서,

단계(1) 에서의 상기 사전처리 과정은 암모늄 이온교환, 열수 탈알루미늄, 알루미늄염 탈알루미늄, 플로오로규산염 탈알루미늄과 산 탈알루미늄 중의 하나 또는 두개 이상의 조합을 포함하는 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 13

제12항에 있어서,

단계(1) 에서의 상기 사전처리 과정은

- (a)NaY 분자체를 암모늄염 수용액과 암모늄 이온교환 반응을 진행하여, 탈나트륨 Y형 분자체를 얻는 단계,
- (b)상기 탈나트륨 Y형 분자체에 대해 열수 탈알루미늄 처리를 진행하여, 열수 탈알루미늄 산물을 얻는 단계,
- (c)상기 열수 탈알루미늄 산물에 대해 화학 탈알루미늄 처리를 진행하여, 상기 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는 단계를 포함하고,

그중, 상기 화학 탈알루미늄은 알루미늄염 탈알루미늄, 플로오로규산염 탈알루미늄 또는 산 탈알루미늄인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 14

제13항에 있어서,

단계(a) 에서의 상기 암모늄염 이온교환 반응과정은 NaY 분자체와 암모늄염 수용액을 60~120℃에서 1~3h 교환시키고, 교환횟수는 1~4 회로 하여, 상기 탈나트륨 Y형 분자체를 얻으며, 상기 탈나트륨 Y형 분자체의 Na₂O함량은 3 중량% 미만이며,

그중, NaY 분자체의 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 (3~6) : 1이고, Na₂O함량은 6~12 중량%이고, 암모늄염은 염화암모늄, 질산암모늄, 황산암모늄, 초산암모늄 및 옥살산암모늄 중의 하나 또는 두개 이상이며, 상기 암모늄염 수용액의 몰농도는 0.3~6mol/L인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 15

제13항에 있어서,

단계(b)에서, 상기 열수 탈알루미늄 과정은 상기 탈나트륨 Y형 분자체와 수증기를 520~700℃ 온도, 0.01~0.5MPa 압력 조건하에서, 1~6h 서로 접촉시키는 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 16

제13항에 있어서,

단계(c) 에서, 상기 화학 탈알루미늄 과정은 상기 열수 탈알루미늄의 산물과 알루미늄염 용액, 플로오로규산 암모늄용액 또는 질산용액을 50~120℃ 온도에서 0.5~3h 항온 반응을 진행하는 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체의 제작법.

청구항 17

수침분해 촉매의 제작법에 있어서,

(I)제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 기재된 상기 개질 Y형 분자체, 무정형 실리카-알루미나 및/또는 산화알루미늄을 (5~90) : (0~50) : (0.6~80) 중량비로 혼합하여 캐리어 혼합물을 얻은 후, 상기 캐리어 혼합물 중에 질량 분율이 3~30 중량%인 질산 수용액을 넣어 페이스트를 제작하여, 스트립(strips) 압출 성형을 진행하는 단계,

(II)단계(I)에서 얻은 스트립 압출 산물을 80~120℃에서 1~5h 건조시킨 후, 400~500℃에서 1~5h 배소시켜, 실리카-알루미나 캐리어를 얻는 단계,

(III)상기 실리카-알루미나 캐리어를 수침활성금속을 함유한 용액중에 포화 함침시키고, 얻은 산물을 건조, 배소시킨 후, 수침분해 촉매를 얻는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 수침분해 촉매의 제작법.

청구항 18

제17항에 기재된 방법에 의해 제작되는 수침분해 촉매에 있어서,

실리카-알루미나 캐리어와 수침활성 금속을 포함하고, 상기 수침분해 촉매의 총량을 기준으로, 상기 실리카-알루미나 캐리어의 함량은 55~85 중량%이고, 상기 수침활성 금속은 금속 산화물로 계산하여 함량은 15~45 중량%이며, 그중, 상기 실리카-알루미나 캐리어는 상기 개질 Y형 분자체를 함유하고, 상기 실리카-알루미나 캐리어 중의 상기 개질 Y형 분자체의 함량은 5~90 중량%인 것을 특징으로 하는 수침분해 촉매.

청구항 19

제18항에 있어서,

상기 수침 활성금속은 제VIII족 및/또는 제VI족 금속으로부터 선택되고, 상기 제VIII족 금속은 Ni 및/또는 Co 이고, 제VI족 금속은 W 및/또는 Mo인 것을 특징으로 하는 수침분해 촉매.

청구항 20

제19항에 있어서,

상기 촉매의 총량을 기준으로, 금속 산화물로 계산하여, 상기 수첨분해 촉매에 함유한 상기 제VIII족 금속은 3~15 중량%이고, 상기 제VI족 금속은 10~40 중량%인 것을 특징으로 하는 수첨분해 촉매.

청구항 21

수소가 존재하는 환경에서, 탄화수소 오일과 제18항에 기재된 수첨분해 촉매를 서로 접촉시켜 수첨분해 반응을 진행하며, 그중, 반응 온도는 340~420℃이고, 반응 압력은 8~20MPa이고, 상기 탄화수소 오일공급의 체적 공간속도는 0.1~2h⁻¹이고, 수소와 상기 탄화수소 오일의 체적비는 (200~2000) : 1인 것을 특징으로 하는 탄화수소 오일 수첨분해법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 수첨분해 분야에 관한 것으로서, 구체적으로는 개질 Y형 분자체 및 제작법, 수첨분해 촉매 및 제작법, 그리고 탄화수소 오일 수첨분해법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수첨분해 기술은 원료 적응성이 강하고, 제품 솔루션이 유연하고, 목표 제품의 선택성이 높고, 제품 품질이 좋으며, 부가가치가 높은 등 특징을 가지며, 각종 중질 및 저질의 원료를 직접 청정 연료유와 양질의 화공원료로 전환시킬 수 있어, 현대 정유와 석유화학공업의 가장 중요한 중유 재가공 공정의 하나로 되고 있으며, 국내외에서 날로 광범위하게 사용되고 있다. 비록 우리 나라의 기존 수첨분해 장치의 가공 능력은 이미 50.0Mt/a를 초과하고 있으나, 국내 원유 품질이 해마다 떨어지고, 고유황 원유의 수입량이 대폭 늘어남에 따라, 정유공정 및 석유제품 품질에 대한 친환경 요구는 날로 엄격해지고 있으며, 시장이 청정 연료유와 화공원료에 대한 소요량도 날로 늘어나고 있다. 때문에 수첨분해 기술은 더욱 광범위하게 사용됨과 동시에, 수첨분해 기술자체에 대해 더욱 높은 요구가 제기될 것으로 예상된다.

[0003] 수첨분해 기술의 핵심은 수첨분해 촉매이고, 수첨분해 촉매는 분해와 수첨 활성을 가지는 더블기능 촉매로서, 분해기능은 분자체 등 산성 캐리어 재료에 의해 제공되고, 수첨기능은 촉매에 부가되는 원소 주기율표 중의 제VI족과 제VIII족 활성 금속에 의해 제공되며, 분해와 수첨 더블기능 위치의 조절을 통해 부동한 반응의 수요를 만족한다. 분자체는 수첨분해 촉매의 분해성분으로서, 그 성능은 촉매의 반응성능에 대해 결정적인 역할을 한다. 현재, 수첨분해 촉매에 사용되는 분자체 유형으로서 주로 Y형과 β형이 있다. Y형 분자체는 3차원 거대바구니와 사면체 방향으로 되는 12원환 거대공극과 개방된 공극 채널 구조를 가지고, 대분자 환상 탄화수소에 대해 뛰어난 개환 선택성을 가지며, 그 헤비 나프타(Heavy Naphtha) 제품은 방향족 포텐셜(Aromatic potential)의 함량이 높고, 수첨 테일 오일의 BMCI값이 낮아, 현재 수첨분해 촉매에 가장 널리 사용되고 있다.

[0004] Y형 분자체는 수첨분해 촉매의 분해 성분으로서, 분자체의 열수 및 화학적 안정성을 제고함과 동시에 그 산성 및 공극 구조를 개선시켜 적합한 수첨분해 반응의 산성 환경과 이상적인 공극 채널 구조를 얻기 위하여, 일반적으로 사용전에 개질 처리가 필요하다. 보통 Y형 분자체의 개질 기술로서 열수개질법과 무기산, 유기산, 염 및 착화제 등 화학적 탈알루미늄 개질법, 그리고 열수와 화학적 탈알루미늄을 결합한 개질법이 포함된다. 하지만 현재의 개질법에 의해 얻어지는 개질 Y형 분자체는 산성 중심부위가 분자체의 상이한 공극 채널(미세공극과 2차공극)마다 모두 분포되어 있어, 한편으로는 미세공극 중에 위치하는 산성 중심부위의 이용성이 떨어지고, 다른 한편으로는 과도한 2차 분해 반응이 발생하기 쉬워, 반응의 선택성과 제품의 액체수율이 떨어지게 된다.

[0005] US4503023에는 분자체의 개질법이 개시되어 있는데, NaY제올라이트를 플로로오규산암모늄으로 액상의 알루미늄과 규소의 동형치환을 진행하는 방식을 사용함으로써, 제작된 분자체는 결정도가 높고, 실리카-알루미나비도 높아, 일정한 유기질소 중독 내성을 가지나, 그 구조가 너무 완벽하여 2차 공극이 거의 없어 산성 중심부위가 주로 미세공극에 위치함으로써, 저질원료중 대분자 반응물과의 접근성이 떨어진다.

[0006] CN1178193A에는 개질 Y제올라이트가 개시되어 있는데, 직경이 1.7 X 10⁻¹⁰m 이상인 공극 부피(pore volume)가 45% 이상을 차지하며, 표면적이 750~900m²/g이고, 결정셀파라미터(crystal cell constant)가 24.23 X 10⁻¹⁰m~25.45 X 10⁻¹⁰m이며, 결정도가 95~110%이고, SiO₂/Al₂O₃비가 7~20이다. 그 방법은 NaY제올라이트를 원료로하여 우

선 Na₂O함량이 2m%미만으로 될때 까지 암모늄 교환을 진행하고, 그 다음 수증기 처리를 진행하며, 수증기 처리를 거친 제올라이트를 다시 NH⁺, H⁺ 및 기타 금속 양이온을 함유한 완충용액으로 처리한다. 열수 탈유황과 완충용액 처리를 결합하는 방식으로 Y분자체에 대한 개질처리를 진행함으로써, 얻어지는 분자체는 비교적 풍부한 2차 공극을 가짐으로써, 확산능이 비교적 좋으나, 이러한 개질방식에 의해 얻어지는 개질 Y형 분자체는 여전히 대량의 미세공극구조 중에 위치하는 산성 중심부위가 존재하고 있어, 분자체의 산성 중심부위 분산도가 크고, 반응 선택성이 떨어진다.

[0007] CN1178721A에는 고 실리카-알루미나비 고 결정도 Y형 분자체가 개시되어 있는데, 결정셀계수(crystal cell constant)가 2.425-2.436nm이고, SiO₂/Al₂O₃몰비가 15-200이며, 비표면적 (specific surface area) 이 700-780m²/g이고, 상대 결정도 (the relative crystallinity) 가 100-125%이다. 그 제작법으로는 NH₄NaY 분자체원료를 핵사 플로오로규산암모늄으로 알루미늄과 규소의 동형치환을 진행하고, 그 다음 포화 수증기로 열수처리를 진행하며, 마지막으로 다시 알루미늄염 용액으로 처리한다. 하지만, 얻어지는 개질 Y형 분자체의 2차 공극 함량이 낮음과 동시에, 미세공극중에 대량의 산성 중심부위가 분포되어 있어, 반응 과정에서 과도한 분해반응이 발생되어, 액체의 수율이 낮아진다.

[0008] US4036739에는 수침분해법이 개시되어 있는데, 그중에는 315-899℃ 온도에서 적어도 0.5psi수증기와 일정한 시간동안 접촉처리시켜, 결정셀계수가 2.440-2.464nm인 개질 Y형 분자체를 얻고, 처리를 거친 Y형 분자체에 대해 암모늄 교환을 진행하여 나트륨 함량이 1%미만인 중간체를 얻고, 그 다음 결정셀계수가 2.440nm미만인 개질 Y형 분자체를 얻는 Y형 분자체 개질법이 개시되어 있다. 하지만, 해당 처리과정은 비교적 까다로워, 얻어지는 개질 Y형 분자체의 결정도가 엄중하게 파괴되어, 결정도가 낮아, 그 사용성능에 영향을 준다.

[0009] 기존 기술에 의해 제공되는 Y형 분자체를 수침분해 반응에 사용할 때, 과도 분해의 결함이 존재하고, 반응의 선택성이 떨어진다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0010] 본 발명은 기존 기술에 존재하는 수침분해 반응중 과도 분해와 반응 선택성이 낮은 문제를 극복하기 위하여, 개질 Y형 분자체 및 제작법, 수침분해 촉매 및 제작법, 그리고 탄화수소 오일 수침분해법을 제공하는 것을 목적으로 한다. 해당 개질 Y형 분자체의 산성 중심부위는 집중적으로 대공극 채널 내에 분포되고, 얻어지는 수침분해 촉매를 왁스오일의 수침분해에 사용할 때, 촉매반응 과정의 선택성을 제고하고, 2차 분해 반응의 발생을 줄여주며, 수침분해 테일오일의 품질을 개선하고, 반응액의 제품 수율을 높일수 있다.

[0011] 본 발명의 발명자는 연구중, 기존 기술에 의해 제작된 개질 Y형 분자체에 있어서, 대량의 산성 중심부위가 미세공극구조에 존재하고, 그 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량/적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산 총량의 비율은 일반적으로 1.5이상인 것을 발견하였다. 하지만, 미세공극 내에 대량의 산성 중심부위가 존재함으로 인하여 과도한 분해반응이 발생하게 되어, 반응 선택성이 떨어진다. 이에 대하여, 발명자는 본 발명에 있어서, 개질 Y형 분자체의 산성 중심부위의 분포를 한정하고, 미세공극 내의 산성 중심부위의 수량을 제어하여, 수침분해 반응에 존재하는 과도한 분해와 반응 선택성이 낮은 문제를 해결할 수 있는 수단을 제시하였다.

과제의 해결 수단

[0012] 기존 기술중에 존재하는 결함에 대하여, 첫번째로, 본 발명은 개질 Y형 분자체의 총량을 기준으로, 상기 개질 Y형 분자체는 0.5-2 중량%의 Na₂O를 함유하고, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량과 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산 총량의 비율은 1-1.2이며, 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량은 0.1-1.2mmol/g인 개질 Y형 분자체를 제공한다.

[0013] 바람직하게, 상기 개질 Y형 분자체의 비표면적은 500-900m²/g 이고, 상기 개질 Y형 분자체의 공극 부피는 0.28-0.7ml/g이며, 상기 개질 Y형 분자체의 상대 결정도는 50%-130%이고, 상기 개질 Y형 분자체의 결정셀파라미터는 2.425-2.450이며, 상기 개질 Y형 분자체의 실리카-알루미나 몰비는 (6-80) : 1이다.

[0014] 두번째로, 본 발명은

- [0015] (1) NaY 분자체에 대해 사전처리를 진행하여, 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는 단계,
- [0016] (2) 상기 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체에 대해 나트륨 이온 교환을 진행하여, 나트륨 함유 Y형 분자체를 얻는 단계,
- [0017] (3) 상기 나트륨 함유 Y형 분자체를 대분자 암모늄염 용액에 함침 처리를 진행한 후, 건조 및 배소 처리를 거쳐, 개질 Y형 분자체를 얻는 단계를 포함하는 개질 Y형 분자체의 제작법을 제공한다.
- [0018] 바람직하게, 단계(1)에서의 상기 사전처리 과정은 암모늄 이온교환, 열수 탈알루미늄, 알루미늄염 탈알루미늄, 플로오로규산염 탈알루미늄 및 산 탈알루미늄 중의 하나 또는 두개이상의 조합을 포함한다.
- [0019] 바람직하게, 단계(1)에서의 상기 사전처리 과정은,
- [0020] (a) NaY 분자체를 암모늄염 수용액과 암모늄 이온교환 반응을 진행하여, 탈나트륨 Y형 분자체를 얻는 단계,
- [0021] (b) 상기 탈나트륨 Y형 분자체에 대해 열수 탈알루미늄 처리를 진행하여, 열수 탈알루미늄 산물을 얻는 단계,
- [0022] (c) 상기 열수 탈알루미늄 산물에 대해 화학 탈알루미늄 처리를 진행하여, 상기 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는 단계를 포함하며, 그중, 상기 화학 탈알루미늄은 알루미늄염의 탈알루미늄, 플로오로규산염의 탈알루미늄 또는 산의 탈알루미늄이다.
- [0023] 세번째로, 본 발명은
- [0024] (I) 본 발명의 개질 Y형 분자체, 무정형 실리카-알루미나 및/또는 산화알루미늄을 (5-90) : (0-50) : (0.6-80) 중량비로 혼합하여 캐리어 혼합물을 얻은 후, 상기 캐리어 혼합물 중에 질량 분율이 3-30 중량%인 질산 수용액을 넣어 페이스트를 제작하여, 스트립(strips) 압출 성형을 진행하는 단계,
- [0025] (II) 단계(I)에서 얻은 스트립 압출 산물을 80-120℃에서 1-5h 건조시킨 후, 400-500℃에서 1-5h 배소시켜, 실리카-알루미나 캐리어를 얻는 단계,
- [0026] (III) 상기 실리카-알루미나 캐리어를 수침활성금속을 함유한 용액중에 포화 함침시키고, 얻은 산물을 건조, 배소시킨 후, 수침분해 촉매를 얻는 단계를 포함하는 수침분해 촉매의 제작법을 제공한다.
- [0027] 네번째로, 본 발명은, 실리카-알루미나 캐리어와 수침활성 금속을 포함하고, 수침분해 촉매의 총량을 기준으로, 상기 실리카-알루미나 캐리어의 함량은 55-85 중량%이고, 상기 수침활성 금속은 금속 산화물로 계산하여 함량은 15-45 중량%이며, 그중, 상기 실리카-알루미나 캐리어는 본 발명의 개질 Y형 분자체를 함유하고, 상기 개질 Y형 분자체의 상기 실리카-알루미나 캐리어 중의 함량은 5-90 중량%인 본 발명의 제작법에 의해 제작되는 수침분해 촉매를 제공한다.
- [0028] 다섯번째로, 수소가 존재하는 환경에서, 탄화수소 오일과 본 발명의 수침분해 촉매를 접촉시켜 수침분해 반응을 진행하며, 그중, 반응온도는 340-420℃이고, 반응 압력은 8-20MPa이고, 상기 탄화수소 오일 공급의 체적 공간속도는 0.1-2h⁻¹이고, 수소와 상기 탄화수소 오일의 체적비는 (200-2000) : 1인 탄화수소 오일 수침분해법을 제공한다.

발명의 효과

- [0029] 상기 기술수단을 통하여, 본 발명은 산성 중심부위가 집중적으로 대공극 채널(즉 2차 공극)내에 분포되는 개질 Y형 분자체를 제공한다. 개질 Y형 분자체의 미세공극 내의 산성 중심부위는 거의 나트륨 이온에 의해 차지되므로, 대공극 채널 내의 산성중심만 남게 되어, 탄화수소계 분자가 미세공극 내에 진입하여 2차 분해반응을 일으키는 것을 감소할수 있다. 분자 크기가 상이한 알칼리성 유기물, 예를 들어 피리딘과 n-부틸피리딘을 사용하여, 개질 Y형 분자체상의 적외선을 이용하는 산 함량을 측정하고, 양자의 산 함량 값이 상당한 경우, 개질 Y형 분자체에 분포된 산성 중심부위가 대공극 채널 중에 집중됨을 설명한다.
- [0030] 본 발명은 개질 Y형 분자체의 제작법을 제공하며, 우선 개질처리된 Y형 분자체의 산성 중심부위에 대해 나트륨 이온교환을 진행하여, 나트륨이온이 Y형 분자체에 존재하는 각종 공극 채널 내의 산성 중심부위를 차지하게 하며, 그 다음, 분자 사이즈가 비교적 큰 벤질 제4급 암모늄염으로 암모늄이온 교환처리를 진행하는데, 벤질 제4급 암모늄염은 비교적 큰 분자 사이즈를 가지기 때문에, 선택적으로 대공극 채널 내에 분포된 나트륨이온을 벤질 제4급 암모늄 양이온으로 교환시켜, 건조 및 배소시킨 후, 벤질 제4급 암모늄 양이온만이 제거되게 하여 Y형 분자체의 대공극 채널 내의 산성 중심부위만 드러나게 하고, 미세공극내부의 산성중심부위는 여전히 나트륨이온

에 의해 차지되어, 산성을 나타내지 않아, 본 발명에 의해 제공되는 분자체로 하여금 산성 중심부위가 대공극 채널 내에 집중적으로 분포되는 특징을 가지게 하는 바, 해당 특징은 상이한 분자 사이즈의 피리딘과 n-부틸피리딘으로 적외선을 사용하는 산성측정을 진행하여 감별하여, 상기 특징을 가지는 개질 Y형 분자체를 얻는다.

[0031] 더욱이, 본 발명의 개질 Y형 분자체로 제작되는 수첨분해 촉매를 왁스오일 수첨분해 반응 과정에 사용함으로써, 왁스오일중 분자의 환상 탄화수소계 물질의 반응 선택성 향상에 유리하고, 2차 분해반응의 발생을 감소시키며, 수첨분해 테일오일(tail oil)의 품질을 개선시켜주고, 반응액의 제품수율을 높혀준다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0032] 본 명세서에 개시되는 범위의 단점과 모든 값은 정확한 범위 또는 값에 한정되지 않고, 이러한 범위 또는 값은 이러한 범위 또는 값에 접근하는 값을 포함하는 것이라고 이해해야 한다. 수치 범위에서 볼 때, 각 범위의 단점 값 사이, 각 범위의 단점값과 단일 포인트 값 사이 및 단일 포인트 사이는 서로 조합되어 하나 또는 두개이상의 새로운 수치 범위가 얻어질 수 있는데, 이러한 수치 범위도 본 명세서에 구체적으로 개시되어 있다고 간주된다.

[0033] 첫째로, 본 발명은, 개질 Y형 분자체의 총량을 기준으로, 상기 개질 Y형 분자체는 0.5-2 중량%의 Na₂O를 함유하고; 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량과 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산 총량의 비율은 1-1.2이며; 상기 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량은 0.1-1.2mmol/g인 것을 특징으로 하는 개질 Y형 분자체를 제공한다.

[0034] 본 발명에서, 상기 개질 Y형 분자체는 Y형 분자체 원료 분말에 대해 화학 처리(본 발명에서 후속 제공되는 방법과 같음)를 진행하여 얻어지는 분자체를 의미한다.

[0035] 본 발명에 의해 제공되는 개질 Y형 분자체는, 산성중심부위가 주로 대공극 채널 내부에 분포되고, 미세공극내부에는 소량의 산성중심부위가 분포되거나 심지어는 산성중심부위가 없으므로, 탄화수소 오일 분자가 미세공극 중에 들어가 산성중심 부위에서 2차 분해반응이 발생하는 것을 줄여 감소할 수 있다.

[0036] 본 발명에 의해 제공되는 개질 Y형 분자체에 존재하는 상기 공극 채널중 산성중심 부위의 분포특징은, 피리딘과 n-부틸 피리딘을 두 가지 프로브(probe) 분자로 사용하여 각각 개질 Y형 분자체에 대한 산성 측정결과로 체현될 수 있다. n-부틸 피리딘의 분자 직경은 약 0.8nm로서, 본 발명에 의해 제공되는 개질 Y형 분자체의 대공극 채널 내에만 들어갈 수 있어, 대공극 채널중의 산성중심부위의 총량을 반영할 수 있다. 피리딘의 분자 직경은 약 0.6nm로서, 개질 Y형 분자체의 미세공극과 대공극 채널 중에 들어갈 수 있어, 개질 Y형 분자체의 모든 공극 채널 중의 산성중심부위의 총량을 반영할 수 있다. 구체적인 측정 과정으로는, 피리딘 및 n-부틸 피리딘 적외선 흡수분광법으로, 미국 NICOLET사의 Nicolet 6700 푸리에 적외선 분광계를 사용한다.

[0037] 보드럽게 연마(입도 200메시 미만)한 샘플 20mg을 직경이 20mm의 박편으로 압축하여, 흡수셀의 샘플 홀더에 장착하고, 200mg의 샘플(편상)을 석영 스프링 하단의 드롭컵중(샘플을 넣기 전에 스프링의 길이를 x₁, mm로 기록함)에 넣어, 흡수셀와 흡수관을 연결하고, 진공 정화를 시작하여, 진공도가 4X10⁻²Pa에 도달한 경우, 온도를 500℃로 상승시켜 1h 유지하여, 샘플표면의 흡착물을 제거한다(이때, 샘플 정화후의 스프링 길이를 x₂, mm로 기록함). 그 다음, 온도를 실온까지 낮추어, 피리딘(또는 n-부틸 피리딘)을 포화될 때까지 흡착시킨 후, 온도를 다시 160℃까지 상승시키고, 1시간동안 평형시키고, 물리적으로 흡착된 피리딘을 제거하며(이때, 피리딘 흡착후 스프링의 길이를 x₃, mm로 기록함), 피리딘(또는 n-부틸 피리딘) 중량 흡착법으로 산 총량을 산출한다. 그중,

[0038] 산 총량은 피리딘 중량 흡착법을 이용하여 구체적으로 아래와 같이 산출한다.

[0039] 후크의 법칙(Hooke's law) (스프링 인장길이와 하중관계): $f = k\Delta x$

[0040] 스프링이 수직으로 놓여질 때: $m = k\Delta x$

[0041] 그중, m은 샘플 질량, g이고; Δx 는 스프링의 인장 길이, mm이며; k는 스프링의 강성계수이다.

[0042] (피리딘 부착질량/79.1)/산 총량=샘플 질량/1g

[0043] (피리딘 부착질량/136.1)/산 총량=샘플 질량/1g

[0044] 적외선을 이용하는 피리딘 산 총량 C (단위: $mmol/g$) :

$$C = \frac{k(x_3 - x_2)}{k(x_2 - x_1) \times 79.1} mol/g = \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1} \times \frac{1}{79.1} mol/g = 12.64 \times \frac{x_3 - x_2}{x_2 - x_1} mmol/g$$

[0045]

[0046] 적외선을 이용하는 n-부틸 피리딘 산 총량 C' (단위: $mmol/g$) : 상기 계산식중의 79.1을 136.1로 바꾸어 산출한다.

[0047] 주: 79.1, 136.1은 각각 피리딘, n-부틸 피리딘의 몰 질량으로서, 단위는 g/mol 이다.

[0048] 표면적과 공극 부피은 저온질소 흡착법(BET)으로 측정한다.

[0049] 분자체 중의 Na_2O 함량, 분자체 SiO_2/Al_2O_3 몰비는 형광법을 통해 측정한다.

[0050] 분자체의 결정셀파라미터, 상대 결정도는 XRD법으로 측정하고, 기기는 Rigaku Dmax-2500 X선 회절분석를 사용하고, $CuK\alpha$ 방사, 흑연 단결정 필터링을 사용하며, 조작용 전압은 35KV이고, 관 전류는 40mA이고, 스캔속도(2θ)는 $2^\circ/min$ 이고, 스캔 범위는 $4^\circ \sim 35^\circ$ 이며, 샘플은 본 발명 실시예1에 사용되는 Y형 분자체 원료 분말을 사용한다.

[0051] 테일오일의 수율은 제품의 실제 비점 절단 테이트에 의한 계산을 통해 산출된다.

[0052] BMCI 측정법: $BMCI=48640/T+473.7d-456.8$

[0053] d : 밀도($15.6^\circ C$)

[0054] T : 절대온도K로 평균비점을 표시한다.

[0055] **실시예 1**

[0056] (1) NaY형 분자체 원료분말(Na_2O 함량은 10중량%이고, SiO_2/Al_2O_3 몰비는 5.0임)을 취하여, 1.0mol/L농도의 질산 암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, $70^\circ C$ 에서 암모늄이온 교환을 3h 진행하고, 이 과정을 3 회 반복하여 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na_2O 함량은 2.5 중량%이다.

[0057] (2) 탈나트륨 Y형 분자체와 수증기를 $550^\circ C$, 0.1MPa 조건하에서 서로 접촉시켜, 열수 탈알루미늄을 2h 진행하고, 이 과정을 1 회 반복하여, 열수 탈알루미늄 산물을 얻는다.

[0058] (3) 열수 탈알루미늄 산물을 액체 고체비 5:1로 0.5mol/L의 황산알루미늄 용액과 혼합하고, 그후, $80^\circ C$ 에서 항온반응을 2h 진행하여, 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는다.

[0059] (4) 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 0.8mol/L의 $NaNO_3$ 수용액 중에 넣어, $60^\circ C$ 에서 나트륨이온 교환을 2h 진행하여, 나트륨 함유 Y형 분자체를 얻는다.

[0060] (5) 나트륨 함유 Y형 분자체를 농도가 0.5mol/L인 벤질 트리부틸 브롬화 암모늄 수용액 중에 넣어, $70^\circ C$ 에서 3h 함침처리를 진행한다.

[0061] (6) 단계(5)에서 얻은 산물을 $120^\circ C$ 에서 4h 건조시키고, $550^\circ C$ 에서 4h배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 Y-1이다.

[0062] **실시예 2**

[0063] (1) NaY형 분자체 원료분말을 취하여, 2.0mol/L농도의 염화암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, $80^\circ C$ 에서 암모늄이온 교환을 2h진행하고, 이 과정을 1 회 반복하여 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na_2O 함량은 2.7 중량%이다.

[0064] (2) 탈나트륨 Y형 분자체와 수증기를 $600^\circ C$, 0.1MPa 조건하에서 서로 접촉시켜, 열수 탈알루미늄을 2h 진행하고, 이 과정을 1 회 반복하여, 열수 탈알루미늄 산물을 얻는다.

[0065] (3) 열수 탈알루미늄 산물을 액체 고체비 5:1로 0.4mol/L의 플로오로규산 암모늄용액과 혼합하고, 그후, $90^\circ C$ 에서 항온반응을 2h 진행하여, 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는다.

- [0066] (4) 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 2.0mol/L의 NaNO₃수용액 중에 넣어, 80℃에서 나트륨이온 교환을 2h 진행하여, 나트륨 함유 Y형 분자체를 얻는다.
- [0067] (5) 나트륨 함유 Y형 분자체를 농도가 1.5mol/L인 벤질 트리부틸 염화 암모늄 수용액중에 넣어, 70℃에서 3h 함침처리를 진행한다.
- [0068] (6) 단계(5)에서 얻은 산물을 120℃에서 4h 건조시키고, 550℃에서 4h 배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 Y-2이다.
- [0069] **실시예 3**
- [0070] (1) NaY형 분자체 원료분말을 취하여, 3.0mol/L농도의 황산암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, 80℃에서 암모늄이온 교환을 2h 진행하고, 이 과정을 1 회 반복하여 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na₂O함량은 2.3 중량%이다.
- [0071] (2) 탈나트륨 Y형 분자체와 수증기를 630℃, 0.1MPa 조건하에서 서로 접촉시켜, 열수 처리를 2h 진행하고, 이 과정을 1 회 반복하여 열수 탈알루미늄 산물을 얻는다.
- [0072] (3) 열수 탈알루미늄 산물을 액체 고체비 5:1로 0.6mol/L의 희질산 용액과 혼합하고, 그후, 95℃에서 항온반응을 2h 진행하여, 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는다.
- [0073] (4) 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 1.5mol/L의 NaNO₃수용액중에 넣어, 70℃에서 나트륨이온 교환을 2h 진행하여, 나트륨 함유 Y형 분자체를 얻는다.
- [0074] (5) 나트륨 함유 Y형 분자체를 농도가 1.2mol/L인 벤질 트리프로필 브롬화 암모늄 수용액 중에 넣어, 80℃에서 2h 함침처리를 진행한다.
- [0075] (6) 단계(5)에서 얻은 산물을 120℃에서 4h 건조시키고, 550℃에서 4h 배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 Y-3이다.
- [0076] **실시예 4**
- [0077] (1) NaY형 분자체 원료분말을 취하여, 0.5mol/L 농도의 질산암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, 70℃에서 암모늄이온 교환을 3h 진행하고, 이 과정을 3 회 반복하여 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na₂O함량은 2.5 중량%이다.
- [0078] (2) 탈나트륨 Y형 분자체를 액체 고체비 6:1로 0.2mol/L의 플로오로규산 암모늄 처리 용액과 혼합한후, 80℃에서 항온반응을 2h 진행한다.
- [0079] (3) 단계(2)에서 얻은 산물을 0.2MPa, 520℃에서 수증기와 서로 접촉시켜, 열수처리를 2h 진행하고, 이 과정을 1 회 반복한다.
- [0080] (4) 단계(3)에서 얻은 산물을 액체 고체비 5:1로 0.6mol/L의 황산알루미늄 용액과 교반 혼합하고, 그후, 75℃에서 항온반응을 2h 진행하여, 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 얻는다.
- [0081] (5) 탈나트륨 탈알루미늄 Y형 분자체를 0.6mol/L의 NaNO₃수용액중에 넣어, 50℃에서 나트륨이온 교환을 2h 진행하여, 나트륨 함유 Y형 분자체를 얻는다.
- [0082] (6) 나트륨 함유 Y형 분자체를 농도가 0.5mol/L인 벤질 트리부틸 브롬화 암모늄 수용액 중에 넣어, 60℃에서 5h 함침처리를 진행한다.
- [0083] (7) 단계(6)에서 얻은 산물을 120℃에서 4h 건조시키고, 550℃에서 4h 배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 Y-4이다.
- [0084] **비교예 1**
- [0085] (1) NaY형 분자체 원료분말을 취하여, 0.5mol/L농도의 질산암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, 70℃에서 암모늄이온 교환을 3h 진행하고, 이 과정을 3 회 반복하여, 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na₂O함량은 2.5 중량%이다.
- [0086] (2) 암모늄교환 Y형 분자체를 550℃, 0.1MPa 조건하에서 수증기와 서로 접촉시켜, 열수처리를 2h 진행하고, 이

과정을 1 회 반복하여, 열수 탈알루미늄 산물을 얻는다.

[0087] (3) 열수 탈알루미늄 산물을 액체 고체비 5:1로 0.5mol/L의 황산 알루미늄 용액과 혼합하고, 그 다음, 80℃에서 항온반응을 2h 진행한다.

[0088] (4) 단계(3)에서 얻은 산물을 120℃에서 4h 건조시키고, 550℃에서 4h 배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 B-1이다.

[0089] **비교예 2**

[0090] (1) NaY형 분자체 원료분말을 취하여, 0.5mol/L농도의 질산암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, 70℃에서 암모늄이온 교환을 3h 진행하고, 이 과정을 3 회 반복하여, 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na₂O함량은 2.5 중량%이다.

[0091] (2) 단계(1)에서 얻은 산물을 액체 고체비 6:1로 0.2mol/L의 플로오로규산 암모늄 처리 용액과 혼합하고, 그 다음 80℃에서 항온반응을 2h 진행한다.

[0092] (3) 단계(2)에서 얻은 산물을 0.2MPa, 520℃조건하에서 수증기와 서로 접촉시켜, 열수처리를 2h 진행하고, 이 과정을 1 회 반복한다.

[0093] (4) 단계(3)에서 얻은 분자체를 액체 고체비 5:1로 0.6mol/L의 황산알루미늄 용액과 교반 혼합하고, 그 다음, 75℃에서 항온반응을 2h 진행한다.

[0094] (5) 단계(4)에서 얻은 산물을 120℃에서 4h 건조시키고, 550℃에서 4h 배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 B-2이다.

[0095] **비교예 3**

[0096] (1) NaY형 분자체 원료분말을 200g 취하여, 0.5mol/L농도의 질산암모늄으로 액체 고체비 3:1로 혼합하여, 70℃에서 암모늄이온 교환을 3h 진행하고, 이 과정을 3 회 반복하여, 얻어진 탈나트륨 Y형 분자체중 Na₂O함량은 2.5 중량%이다.

[0097] (2) 탈나트륨 Y형 분자체를 560℃, 0.1MPa조건하에서, 열수처리를 2h 진행한다.

[0098] (3) 단계(2)에서 얻은 분자체를 액체 고체비 5:1로 증류수와 교반 혼합하고, 그 다음 온도를 80℃로 상승시키고, 교반과정중 0.5mol/L의 황산알루미늄 용액 400ml를 넣어, 항온에서 2h 반응시킨다.

[0099] (4) 단계(3)에서 얻은 분자체를 140℃에서 8min 건조시킨다.

[0100] (5) 단계(4)에서 얻은 분자체를 부타디엔 분위기의 밀폐용기 내에 넣어, 압력을 0.3MPa으로 제어하면서 20min 충분히 접촉시키고, 그 다음 공기 분위기에서 200℃에서 15h 가열한다.

[0101] (6) 단계(5)에서 얻은 분자체를 액체 고체비 5:1로 증류수와 혼합하고, 그 다음 농도가 0.6mol/L인 플로오로규산 암모늄용액 100ml을 넣어, 80℃에서 2h 처리한다.

[0102] (7) 단계(6)에서 플로오로규산 암모늄 처리를 거친 Y형 분자체를 120℃에서 2h 건조시키고, 550℃에서 4h 배소시켜, 개질 Y형 분자체를 얻고, 번호는 B-3이다.

[0103] 상기 실시예 및 비교예에 의해 제작된 분자체의 성질은 표 1과 같다.

표 1

항목	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	B-1	B-2	B-3
Na ₂ O함량, %	1.2	0.8	1.0	1.5	0.12	0.10	0.11
공극 부피, ml/g	0.42	0.50	0.46	0.39	0.42	0.38	0.36
비표면적, m ² /g	720	700	730	760	715	765	740
결정도, %	92	88	99	110	92	110	98
SiO ₂ /Al ₂ O ₃ 분자몰비	15	35	22	11	15	11	25
적외선을 이용하는 피리딘 산총량, mmol/g	0.52	0.35	0.43	0.60	0.70	0.93	0.68
적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산총량, mmol/g	0.49	0.34	0.40	0.55	0.49	0.55	0.43

적외선을 이용하는 피리딘 산총량과 적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산총량의 비	1.06	1.03	1.08	1.09	1.43	1.69	1.58
---------------------------------------------	------	------	------	------	------	------	------

[0105] 표 1의 데이터로부터 알수 있는 바, 본 발명에 의해 제공되는 기술수단의 실시예로 제작된 개질 Y형 분자체를 사용할 때, 적외선을 이용하는 피리딘 산총량과 적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산총량의 비는 1-1.2이고, 바람직하게 1.02-1.15이며, 더욱 바람직하게 1.05-1.12이고, 특히 바람직하게 1.03-1.09이다. 이에 비해, 비교예에서 얻어지는 개질 Y형 분자체의 적외선을 이용하는 피리딘 산총량과 적외선을 이용하는 n-부틸피리딘 산총량의 비는 1.2이상으로서, 1.4-1.7이다.

[0106] 실시예 5

[0107] 실시예 1-4와 비교예 1-3에 의해 제작된 개질 Y형 분자체를 이용하여 수침분해 촉매를 제작하는데, 수침분해 촉매의 배합조성은 표 2와 같다.

[0108] (1) 개질 Y형 분자체와 산화알루미늄을 혼합하여 캐리어 혼합물을 얻은 후, 캐리어 혼합물 중에 질량 분율이 20 중량%인 질산 수용액을 넣어, 페이스트를 제작하여, 스트립 압출성형을 진행한다.

[0109] (2) 단계 (1)에서 얻은 스트립 압출 산물을 100℃에서 3h 건조시키고, 그 다음 450℃에서 3h 배소시켜, 실리카-알루미나 캐리어를 얻는다.

[0110] (3) 실리카-알루미나 캐리어를 수침활성금속을 함유한 용액 중에 넣어 포화 함침시키고, 얻어진 산물을 건조 배소하여, 수침분해 촉매를 얻는다.

[0111] 얻어진 촉매의 대응하는 번호: 실시예 1-4의 개질 Y형 분자체Y-1 ~ Y-4의 촉매에 대응하는 촉매번호는 C-1 ~ C-4이고, 비교예 1-3의 개질 Y형 분자체B-1 ~ B-3의 촉매에 대응하는 촉매번호는 BC-1 ~ BC-3이다. 표 2를 참조한다.

표 2

번호	C-1	C-2	C-3	C-4	BC-1	BC-2	BC-3
분자체	Y-1	Y-2	Y-3	Y-4	B-1	B-2	B-3
분자체 함량, m%	30	50	50	30	30	30	50
금속성분 및 함량, m%							
MoO ₃	18	18	18	18	18	18	18
NiO	6	6	6	6	6	6	6

[0113] 평가예 1

[0114] 촉매 C-1 ~ C-4와 BC-1~ BC-3을 소형 미세반응장치(미국 xytel사 100ml소형 평가장치)를 이용하여 평가실험을 진행한다. 평가장치는 단일 단계 직렬 일차합격 프로세서를 이용하고, 제1 반응장치에 재래식 정제 촉매를 넣고, 제2 반응장치에 각각 표 2 중의 수침분해 촉매를 넣으며, 반응 원료유의 성질은 표 3과 같으며, 평가결과 는 표 4-표 5와 같다.

표 3

원료유	원료유
밀도, g/cm ³	0.9024
증류범위, °C	321~528
C, m%	86.68
H, m%	12.30
S, m%	1.54
N, %	1138
BMCI값	40.3

표 4

[0116]

측매	C-1	C-2	C-3	C-4	BC-1	BC-2	BC-3
반응온도, °C	360	370	370	360	362	355	372
반응압력, MPa	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0	15.0
체적 공간속도, h ⁻¹	1.0	1.8	1.5	1.0	1.8	1.5	1.5
수소 유 체적비	1200	1200	1200	1200	1200	1200	1200
정제유 질소함량, ppm	6	6	6	6	6	6	6
편도 전환율, m%	65	70	74	65	65	65	75
화학성 수소 소비, m%	2.30	2.35	2.40	2.34	2.43	2.50	2.48

표 5

[0117]

측매	C-1	C-2	C-3	C-4	BC-1	BC-2	BC-3
제품분포, m%							
C5+액체 수율, m%	97.8	98.2	97.9	97.4	95.5	94.0	95.80
테일오일 수율 (>350°C), m%	35	30	25	35	35	35	25
제품성질							
테일오일 (>350°C)							
BMCI	5.5	4.4	4.2	6.0	7.3	8.5	6.8

[0118]

표 5의 결과로부터 알수 있는 바. 실시예 1-4의 본 발명에 의해 제공되는 개질 Y형 분자체로 제작된 수첨분해 촉매 C-1~ C-4를 사용하면, 분자체에는 최적화된 산성중심부위가 분포되어, 미세 공극 내의 산성중심부위의 양을 감소되며, 수첨반응이 진행될 때, 얻어진 수첨분해 테일오일 제품의 BMCI값은 비교예 1-3의 개질 Y형 분자체(적외선을 이용하는 피리딘 산총량과 적외선을 이용하는 n-부틸 피리딘 산총량의 비는 1.2이상임)로 제작된 수첨분해 촉매로 반응을 진행한 결과에 비해 현저히 낮음과 동시에, C₅⁺액체 수율도 비교예의 촉매의 반응결과에 비해 크다. 그리고, 비교예3에는 기존 기술의 개질 Y형 분자체가 제공되는데, 그중 Y형 분자체 입자의 분체상(body phase)와 표면을 개변한 실리카-알루미나비를 사용한다. 비록 해당 개질 방법은 분자체 일부의 실리카-알루미나비를 개변시켜 분자체의 산량에 영향을 줄 수는 있으나, 해당 방법은 Y형 분자체의 대공극 채널과 미세공극 채널 중의 산성중심부위의 분포를 개변시킬 수는 없으며, 여전히 미세공극 내의 산중심부위가 노출되고, 피리딘 산량과 n-부틸 피리딘 산량의 비가 1.2를 초과하게 되어, 미세공극 채널에 들어가는 탄화수소 분자가 산성중심부위에서 2차 분해반응을 일으킬 가능성을 줄일 수 없으며, 수첨분해에 사용할 때, 수첨분해 테일오일 품질을 개선시킬 수 없고, 반응액 제품의 수율을 높일 수 없다.

[0119]

상기 설명은 본 발명의 바람직한 형태에 대해 상세하게 설명한 것이지만, 본 발명은 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 기술구상 범위내에서 본 발명의 기술수단에 대해 여러가지 간단한 변형을 할 수 있으며, 각 기술적 특징을 기타 적합한 방식으로 조합하여 사용할 수도 있는데, 이러한 간단한 변형과 조합은 여전히 본 발명에 개시된 내용으로 간주되어야 하며, 모두 본 발명의 보호범위에 속한다.