(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국

(43) 국제공개일
2022 년 10 월 20 일 (20.10.2022)

WIPO | PCT

(10) 국제공개번호
WO 2022/220413 A1

(51) 국제특허분류:
G01N 5/04 (2006.01) *C08F 36/02* (2006.01)
G01N 1/34 (2006.01) *G01N 33/28* (2006.01)
C08F 8/04 (2006.01)

(21) 국제출원번호: PCT/KR2022/003486

(22) 국제출원일: 2022 년 3 월 11 일 (11.03.2022)

(25) 출원언어: 한국어

(26) 공개언어: 한국어

(30) 우선권정보:
10-2021-0047646 2021 년 4 월 13 일 (13.04.2021) KR

(71) 출원인: 한화솔루션 주식회사 (**HANWHA SOLUTIONS CORPORATION**) [KR/KR]; 04541 서울특별시 중구 청계천로86, Seoul (KR).

(72) 발명자: 정의근 (**JUNG, Eui Geun**); 34128 대전광역시 유성규 가정로76, Daejeon (KR). 박우진 (**PARK, Woo Jin**); 34128 대전광역시 유성규 가정로76, Daejeon (KR). 이용희 (**LEE, Yong Hee**); 34128 대전광역시 유성규 가정로76, Daejeon (KR). 전봉식 (**JEON, Bong Sik**); 34128 대전광역시 유성규 가정로76, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 유미특허법인 (**YOU ME PATENT AND LAW FIRM**); 06134 서울특별시 강남구 테헤란로 115, Seoul (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW.

(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:
— 국제조사보고서와 함께 (조약 제21조(3))

WO 2022/220413 A1

(54) **Title:** METHOD FOR MEASURING CONCENTRATION OF CATALYST IN SLURRY SOLUTION AND CONTINUOUS PRODUCTION METHOD OF HYDROGENATED HYDROCARBON RESIN USING SAME

(54) **발명의 명칭:** 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법 및 이를 이용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법

(57) **Abstract:** The present invention relates to a method for measuring the concentration of a catalyst in a slurry solution in a simple manner without stability problems, and a continuous production method of a hydrogenated hydrocarbon resin using same.

(57) **요약서:** 본 발명은 안정성 문제 없이 간단한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하는 방법 및 이를 이용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법에 대한 기술이다.

명세서

발명의 명칭: 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법 및 이를 이용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법

기술분야

[1] 관련 출원(들)과의 상호 인용

[2] 본 출원은 2021년 4월 13일자 한국 특허 출원 제 10-2021-0047646호에 기초한 우선권의 이익을 주장하며, 해당 한국 특허 출원들의 문헌에 개시된 모든 내용은 본 명세서의 일부로서 포함된다.

[3] 본 발명은 안정성 문제없이 간단한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하는 방법 및 이를 이용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법에 대한 기술이다.

[4]

배경기술

[5] 석유 수지 수첨 반응기는 고온 고압용 펌프를 이용해 반응기 내부로 촉매 슬러리 용액을 교반하는 방식으로 운전되는데, 슬러리 용액 내 포함된 고체 촉매의 함량이 기준치를 초과하면 유동층의 강한 응력에 의한 펌프의 손상이나 고장이 발생되어 수첨 반응기를 가동 중단해야 하는 문제가 있었다.

[6] 구체적으로, 촉매 농도가 낮으면 수첨 성능이 떨어지고, 촉매 농도가 높아지면 펌프 고장을 야기하여 잦은 가동 중단으로 생산성이 낮아지는 문제가 있었다. 이에, 수첨 반응기의 구동 안정성 확보를 위해 슬러리 용액 내의 고체 촉매의 농도를 일정 범위에서 운전하는 것이 중요한 공정 기술 중 하나로 여겨진다.

[7] 통상 사용되는 고체 촉매의 농도 측정을 위한 상용 분석기는 수용액 조건에서만 적용이 가능하여 유기 용매를 포함한 수첨 반응기 내 촉매의 농도를 측정할 새로운 방법 개발이 필요한 실정이다.

[8] 한편, 수첨 반응기에 사용된 니켈계 촉매를 일반적인 진공 여과 방법을 통해 회수할 경우, 촉매 자체의 자기 발열성에 의해 열과 불꽃이 발생하여 안정성이 저하되는 문제가 있었다.

[9] 이에, 보다 안전하고 간단한 방법으로 반응기 내부의 고체 촉매 농도를 측정할 새로운 방법에 대한 연구가 필요한 상황이다.

[10]

발명의 상세한 설명

기술적 과제

[11] 본 발명은 안정성 문제없이 간단한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법을 제공하는 것이다.

[12] 또한, 본 발명은 상기 슬러리 용액의 촉매 측정 방법을 이용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법을 제공하는 것이다.

[13]

과제 해결 수단

[14] 본 발명의 일 구현예에 따르면, 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;

[15] 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;

[16] 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;

[17] 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및

[18] 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함하는, 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법이 제공된다.

[19]

[20] 또한, 본 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 연속식 슬러리 반응기에 석유 수지, 수소화 촉매 및 용매를 포함하는 슬러리 용액과 수소 기체를 투입하여 연속적인 수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하고,

[21] 상기 수소화 반응 동안 슬러리 용액을 일부 회수하여 슬러리 용액 내 촉매의 농도를 측정하는 단계; 및

[22] 상기 수소화 촉매의 농도가 상기 슬러리 용액의 전체 중량에 대하여 2 중량% 내지 20 중량%가 유지되도록 수소화 촉매를 주기적으로 또는 비주기적으로 투입 및 배출하는 단계;를 포함하고,

[23] 상기 수소화 촉매의 농도를 측정하는 단계는,

[24] a) 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;

[25] b) 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;

[26] c) 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;

[27] d) 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및

[28] e) 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함하는,

[29] 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법이 제공된다.

[30]

발명의 효과

[31] 본 발명에 따른 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법은, 슬러리 용액을 특정 용매로 다단계 세정하는 공정을 거친 후, 안전하고, 간단한 방법으로 슬러리

용액 내 촉매 농도를 측정할 수 있다. 특히, 별도의 calibration 공정 없이도 정확하게 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정할 수 있다.

[32] 또한, 본 발명에 따른 수첨 석유 수지 연속적 제조 방법은 상기의 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법을 이용함으로써, 효과적으로 촉매 농도를 제어하여, 반응기의 구동 효율을 현저히 개선할 수 있다.

[33]

발명의 실시를 위한 형태

[34] 본 발명은 다양한 변경을 가할 수 있고 여러 가지 형태를 가질 수 있는 바, 특정 실시예들을 예시하고 하기에서 상세하게 설명하고자 한다. 그러나, 이는 본 발명을 특정한 개시 형태에 대해 한정하려는 것이 아니며, 본 발명의 사상 및 기술 범위에 포함되는 모든 변경, 균등물 내지 대체물을 포함하는 것으로 이해되어야 한다.

[35] 또한, 본 명세서에서 사용되는 용어는 단지 예시적인 실시예들을 설명하기 위해 사용된 것으로, 본 발명을 한정하려는 의도는 아니다. 단수의 표현은 문맥상 명백하게 다르게 뜻하지 않는 한, 복수의 표현을 포함한다. 본 명세서에서, "포함하다", "구비하다" 또는 "가지다" 등의 용어는 실시된 특징, 단계, 구성 요소 또는 이들을 조합한 것이 존재함을 지정하려는 것이지, 하나 또는 그 이상의 다른 특징들이나 단계, 구성 요소, 또는 이들을 조합한 것들의 존재 또는 부가 가능성을 미리 배제하지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[36] 또한 본 발명에 있어서, 각 구성 요소가 각 구성 요소들의 "상에" 또는 "위에" 형성되는 것으로 언급되는 경우에는 각 구성 요소가 직접 각 구성 요소들의 위에 형성되는 것을 의미하거나, 다른 구성 요소가 각 층 사이, 대상체, 기재 상에 추가적으로 형성될 수 있음을 의미한다.

[37]

[38] 석유 수지 수첨 반응기는 고온 고압용 펌프를 이용해 반응기 내부로 촉매 슬러리 용액을 교반하는 방식으로 운전되는데, 슬러리 용액 내 포함된 고체 촉매의 함량이 기준치를 초과하면 유동층의 강한 응력에 의한 펌프의 손상이나 고장이 발생되어 수첨 반응기를 가동 중단해야 하는 문제가 있었다.

[39] 이에, 슬러리 용액 내의 촉매 농도를 일정 범위로 제어하는 것이 필요하며, 종래 촉매 농도를 측정하기 위해 반응기 내부에서 초음파를 사용하거나, 슬러리 용액을 반응기로부터 회수하여 진공 여과 방법에 의해 회수하는 방법이 적용되었다. 그러나, 초음파를 사용하는 경우 수용액 조건에 수행되므로, 유기 용매 조건에 수행되는 슬러리에는 적합하지 않으며, 또한, 측정 농도에 대한 calibration 공정이 요구되어 별도의 Calibration을 위한 측정법이 필요하다. 또한, 진공 여과 방법의 경우, 니켈계 촉매를 사용할 경우, 촉매의 자기발열성에 의해 발화 발생 가능성이 있어, 안정성이 현저히 저하되는 문제가 있었다.

[40] 본 발명자들은 이러한 문제점을 해결하기 위해, 슬러리 용액을 서로 다른 3종의

용매를 사용하여 단계적으로 세정하는 공정을 거친 후 특정 조건에서 건조하여 농도를 측정함으로써, 발화 등의 안정성 문제없이 간단한 공정으로도 슬러리 용액의 촉매 농도를 정확하게 측정할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하였다.

[41]

[42] **슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법**

[43] 발명의 일 구현예의 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법에 따르면,

[44] 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;

[45] 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;

[46] 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;

[47] 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및

[48] 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함한다.

[49] 이하에서는, 각각의 단계별로 세부적으로 설명하기로 한다.

[50]

[51] 먼저, 상기 석유 수지 슬러리 용액은, 석유 수지, 수소화 촉매 및 용매가 포함될 수 있다.

[52] 상기 석유 수지는 수소화가 요청되는 대상물로, 그 종류는 특별히 한정되는 것은 아니나, 예를 들어 디사이클로펜타다이엔(Dicyclopentadiene, DCPD), C5 유분, C8 유분, C9 유분, 또는 이들의 중합물을 포함할 수 있다.

[53] 상기 C5 유분이란, 석유의 전처리, 증류, 및 중합 등을 통해 수득되는 석유 분획, 부산물, 및 이들의 조합물로 사이클로펜타디엔(cyclopentadiene), 이소프렌(isoprene), 피페릴렌(piperylene) 등 탄소수 5개의 불포화 탄화수소를 의미하며, C8 유분이란, 석유의 전처리, 증류, 및 중합 등을 통해 수득되는 석유 분획, 부산물, 및 이들의 조합물로 스티렌(styrene), 옥텐(octene) 등의 탄소수 8개의 불포화 탄화수소를 의미하며, C9 유분이란, 석유의 전처리, 증류, 및 중합 등을 통해 수득되는 석유 분획, 부산물, 및 이들의 조합물로 비닐톨루엔(vinyltoluene), 인덴(indene) 등 탄소수 9개의 불포화 탄화수소를 의미한다.

[54]

[55] 상기 수소화 촉매는, 활성금속으로서 니켈(Ni)을 포함하는 촉매가 사용될 수 있으며, 구체적으로, 상기 수소화 촉매는 니켈(Ni)이 담체에 담지된 촉매일 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[56] 상기 담지 촉매의 경우, 촉매 전체 100 중량부에 대하여 니켈(Ni), 산화 니켈(NiO, Ni_2O_3) 및 과산화 니켈(NiO_2)로 이루어진 군에서 선택되는 어느 하나 이상의 활성 물질 40 내지 90 중량부 및 담체 10 내지 60 중량부를 포함할 수

있다.

[57] 상기 활성 물질은 질산 니켈($Ni(NO_3)_2$), 염산 니켈($NiCl_2$), 황산 니켈($NiSO_4$), 초산 니켈($Ni(Acetate)_2$)과 같은 원료 전구체로부터 구현될 수 있으며, 바람직하게는 질산 니켈이 사용 될 수 있다.

[58] 상기 담체는 당 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물이 특별한 제한 없이 적용될 수 있으며, 예를 들어, 실리카(SiO_2), 규조토, 알루미나(Al_2O_3) 및 마그네시아 중에서 선택된 1종 이상일 수 있으며, 이와 같은 담체에 담지될 경우 촉매의 구조 안정성 향상으로 보다 우수한 촉매활성을 나타낼 수 있다.

[59] 상기 수소화 촉매는 필요에 따라 조촉매, 기타 첨가제 등이 특별한 제한 없이 사용될 수 있다.

[60] 상기 활성 물질의 평균 결정 크기는 특별히 한정되지 않으나, 예를 들어, 1 nm 내지 10 nm일 수 있으며, 바람직하게는 1nm 이상, 혹은 3nm 이상, 혹은 5nm 이상이고, 10nm 이하, 혹은 8nm 이하, 혹은 7nm 이하일 수 있다. 상기 활성 물질의 평균 결정 크기가 상기한 범위 내일 때 보다 우수한 촉매 활성을 나타낼 수 있다.

[61]

[62] 상기 용매로는 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산 등의 포화 탄화수소계 용매를 사용할 수 있으나, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니다.

[63] 상기 용매는 상기 석유 수지 100 중량부에 대하여 40 내지 80 중량부로 사용될 수 있다. 용매 사용량이 40 중량부 미만이면, 점도가 증가하여 반응성 및 공정 안정성 저하의 우려가 있고, 80 중량부를 초과하면 생산성 저하 및 용매 회수 에너지 증가 등의 우려가 있다. 바람직하게는, 상기 용매는 석유 수지 100 중량부에 대하여 40 중량부 이상, 혹은 50 중량부 이상, 혹은 60 중량부 이상이고, 80 중량부 이하, 혹은 75 중량부 이하, 혹은 70 중량부 이하의 함량으로 사용될 수 있다.

[64] 상기 석유 수지와 용매의 혼합은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있다.

[65]

[66] 발명의 일 구현예에 따르면, 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계를 포함한다.

[67] 상기 단계는 슬러리 용액의 농도를 측정하는 과정에서, 회수되는 촉매의 표면에 잔류하는 석유 수지를 제거하여, 후행하는 2차 및 3차 세정 단계에서 촉매의 안정화 공정의 효율을 높여, 최종적으로 건조 후 회수되는 촉매 고형분의 오차를 줄일 수 있게 한다.

[68] 상기 1차 세정 단계에 사용되는 탄화수소계 용매는 구체적으로, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 사이클로헥산, 메틸사이클로헥산로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있으며, 바람직하게는, 사이클로헥산이 사용될 수 있다.

[69] 상기 탄화수소계 용매의 사용량을 특별히 한정되지 않으나, 측정 대상인 슬러리 용액 중량 대비 2배 내지 3배의 용매가 사용될 수 있다.

[70] 상기 세정 단계는 통상적인 방법으로 수행되며, 예를 들어, 세정 대상인 슬러리 용액을 여과지를 포함하는 용기에 투입하고, 상기 세정 용매를 슬러리 용액이 투입된 용기에 투입하여, 상기 슬러리 용액이 씻기는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 세정 단계는 1회 내지 3회, 바람직하게는 2회 내지 3회 수행될 수 있으며, 이 경우 동일한 방법으로 반복 수행된다.

[71]

[72] 상기 여과지는 상기 촉매 고형분이 걸러질 수 있는 여과지라면 특별히 한정되지 않으며, 예를 들어, 0.3 ㎛ 내지 5.0 ㎛ 기공 크기를 가지는 PTFE 여과지가 사용될 수 있으나, 이에 한정되는 것은 아니다.

[73]

[74] 다음으로, 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계를 포함한다.

[75] 상기 1차 세정된 슬러리 용액 내에는 세정 용액으로 사용된 포화 탄화수소계 용매가 잔류하며, 상기 2차 세정 단계에서 이를 알코올을 사용하여 2차 세정하여 해당 용매 성분을 제거하고 후행하는 3차 세정 단계 초순수를 이용한 촉매 안정화 공정의 효율을 높일 수 있어 바람직하다.

[76] 알코올을 사용하는 2차 세정 단계가 생략될 경우, 유기용매가 잔류하는 상황에서 초순수를 이용해 세정하여도 용매 특성에 의해 촉매 표면에 초순수가 접촉되지 않아 촉매 안정화가 이루어지기 어렵다.

[77] 상기 2차 세정 단계에 사용되는 알코올은 탄소수 1 내지 10의 1차 알코올, 탄소수 1 내지 10의 2차 알코올 및 탄소수 1 내지 10의 3차 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상일 수 있고, 예를 들어 메탄올, 에탄올, 프로판올, 부탄올, 헥산올 등이 사용될 수 있고, 바람직하게는 에탄올, 2-프로판올, 1-헥산올, 2-메틸-2-프로판올 등이 사용될 수 있다.

[78] 상기 알코올의 사용량을 특별히 한정되지 않으나, 측정 대상인 슬러리 용액 중량 대비 2배 내지 3배의 용매가 사용될 수 있다.

[79] 상기 세정 단계는 1차 세정 단계와 동일한 방법으로 수행되며, 구체적으로 상기 1차 세정 단계를 거친 슬러리 용액이 담긴 용기에 2차 세정 단계에 사용되는 알코올을 투입하여, 상기 슬러리 용액이 씻기는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 세정 단계는 1회 내지 3회, 바람직하게는 2회 내지 3회 수행될 수 있으며, 이 경우 동일한 방법으로 반복 수행된다.

[80]

[81] 다음으로, 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계를 포함한다.

[82] 상기 3차 세정 단계에서 이를 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정함으로써 활성 물질(예를 들어, 니켈)과 물이 접촉하여 활성 물질의 표면을

수화물 형태로 비활성할 수 있으며, 이에 따라 건조 과정에서 활성 물질 촉매의 자기 발열성에 의한 발화 현상을 방지하여 안정적으로 촉매 중량을 측정할 수 있도록 한다. 상기 공정을 거쳐 최종적으로 촉매 농도를 보다 정확하고 안정적으로 측정할 수 있다.

[83] 상기 초순수(DI WATER)의 사용량은 특별히 한정되지 않으나, 측정 대상인 슬러리 용액 중량 대비 2배 내지 3배의 용매가 사용될 수 있다.

[84] 상기 세정 단계는 1차 및 2차 세정 단계와 동일한 방법으로 수행되며, 구체적으로 상기 2차 세정 단계를 거친 슬러리 용액이 담긴 용기에 3차 세정 단계에 사용되는 초순수(DI WATER)를 투입하여, 상기 슬러리 용액이 씻기는 방법으로 수행될 수 있다. 상기 세정 단계는 1회 내지 3회, 바람직하게는 2회 내지 3회 수행될 수 있으며, 이 경우 동일한 방법으로 반복 수행된다.

[85] 이 후, 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계를 포함한다.

[86] 상기 50℃ 내지 70℃에서 건조하는 공정을 통해, 촉매를 변성시키지 않으면서, 슬러리 용액 내의 잔류한 유기 용매 및 과수분을 효과적으로 제거할 수 있으며, 더욱 바람직하게는, 55℃ 내지 65℃에서 건조될 수 있다.

[87] 상기 건조 시간은 특별히 한정되지 않으나, 잔류한 유기 용매 및 과수분이 충분히 제거될 수 있도록, 전술한 온도 범위 내에서 10분 내지 120분 동안 수행할 수 있으며, 바람직하게는 30분 내지 60분 동안 수행될 수 있다.

[88] 상기 건조 공정의 방법은 특별히 한정되지 않으나, 당 분야에서 통상적으로 사용되는 방식으로 수행될 수 있으며, 예를 들어, 컨벡션 오븐 내에서 수행될 수 있다.

[89] 상기 건조 공정을 거쳐 슬러리 용액 내에 유기 용매 및 과수분을 효과적으로 제거될 수 있다.

[90]

[91] 다음으로, 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함한다.

[92] 구체적으로, 하기 수학식 1에 따라 슬러리 용액 내의 촉매 농도가 측정될 수 있다.

[93] [수학식 1]

[94] 슬러리 용액의 촉매 농도(중량%) = (C-B)/A x 100

[95] A: 측정에 사용된 석유 수지 슬러리 용액의 중량

[96] B: 사용 전 여과지와 건조 Dish의 중량

[97] C: 건조 후 회수된 촉매 고형물을 포함하는 여과지 및 건조 Dish의 중량

[98]

[99] 전술한 바와 같이, 특정 용매 및 특정 조건 하에서 1차, 2차, 3차의 세정 단계를 거쳐 슬러리 용액 내의 촉매 농도를 측정할 경우, 효과적으로 석유 수지 슬러리

잔여물을 제거하면서, 활성 물질을 수화물 형태로 안정화할 수 있어, 자연 발화 등의 문제가 발생하지 않아 안전하며, 매우 간단한 방법으로 슬러리 용액 내 촉매 농도를 정확하게 측정할 수 있다.

[100] 한편, 상기 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법을 슬러리 반응기를 사용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법에 도입되는 경우, 반응기의 촉매 농도를 효과적으로 제어할 수 있어 반응기의 구동을 안정적으로 유지할 수 있다.

[101]

[102] **수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법.**

[103] 발명의 다른 일 구현예에 따르면, 상기 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법을 이용한 수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법이 제공된다.

[104] 구체적으로, 연속식 슬러리 반응기에 석유 수지, 수소화 촉매 및 용매를 포함하는 슬러리 용액과 수소 기체를 투입하여 연속적인 수소화 반응을 수행하는 단계를 포함하고,

[105] 상기 수소화 반응 동안 슬러리 용액을 일부 회수하여 슬러리 용액 내 촉매의 농도를 측정하는 단계; 및

[106] 상기 수소화 촉매의 농도가 상기 슬러리 용액의 전체 중량에 대하여 2 중량% 내지 20 중량%가 유지되도록 수소화 촉매를 주기적으로 또는 비주기적으로 투입 및 배출하는 단계;를 포함하고,

[107] 상기 수소화 촉매의 농도를 측정하는 단계는,

[108] a) 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;

[109] b) 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;

[110] c) 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;

[111] d) 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및

[112] e) 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함한다.

[113]

[114] 먼저, 연속식 슬러리 반응기에 석유 수지, 수소화 촉매 및 용매를 포함하는 슬러리 용액과 수소 기체를 투입하여 연속적인 수소화 반응을 수행하는 단계를 포함한다.

[115] 상기 슬러리 용액 내의 석유 수지, 수소화 촉매 및 용매의 종류 및 함량은 전술한 내용이 동일하게 적용된다. 따라서, 이에 대한 내용은 구체적으로 설명하지 않기로 한다.

[116] 상기 수소화 촉매는 상기 용매 또는 석유 수지에 혼합하여 투입될 수 있다.

[117] 촉매 입자를 반응액에 분산시켜 연속적으로 반응시키는 슬러리 방식의

반응기를 사용함으로써, 반응 도중 주기적으로 또는 비주기적으로 일정량의 새(fresh) 촉매를 추가 주입하고, 동시에 촉매를 배출할 수 있어, 반응기내 촉매 함량의 조절이 용이하다. 그 결과, 촉매의 활성을 항상 일정하게 유지시킬 수 있어 바람직하다. 상기 새(fresh) 촉매의 추가 주입 시에는, 별도의 반응조에서 촉매와 용매를 혼합하여 준비하여 투입될 수 있다.

[118] 상기 반응기로는 구체적으로 혼합 방식에 따라 교반기가 장착된 오토클레이브형 반응기 혹은 반응 유체를 순환시키며 혼합하는 루프 방식의 반응기가 사용될 수 있다.

[119] 이어서, 상기 연속식 슬러리 반응기 내로 수소 기체를 투입하며 수소화 반응을 수행한다.

[120] 상기 수소화 반응 시 온도는 150℃ 내지 350℃일 수 있으며, 바람직하게는 150℃ 이상, 혹은 200℃ 이상이고, 300℃ 이하일 수 있다. 또, 압력은 20 bar 내지 100 bar일 수 있으며, 바람직하게는 20 bar 이상, 혹은 50 bar 이상이고, 100 bar 이하일 수 있다. 수소화 반응시의 온도가 150 ℃ 미만이거나, 압력이 20 bar 미만일 경우 충분한 반응이 일어나지 않을 우려가 있고, 또 반응온도가 350℃를 초과하거나, 압력이 100 bar를 초과할 경우 과반응 및 부반응물 생성의 우려가 있다. 또한, 상기 수소화 반응 동안에 반응 압력이 일정하게 유지되도록 수소 기체를 연속하여 투입할 수 있다.

[121]

[122] 또한, 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법은 상기 수소 기체의 투입 전 수소화 촉매와 석유 수지의 혼합물을 포함하는 슬러리 반응기 내를 질소, 아르곤 등과 같은 불활성 기체, 또는 수소와 같은 환원성 기체로 퍼지(purge)하는 단계를 더 포함할 수 있다. 바람직하게는 질소와 같은 불활성 기체로 퍼지 후, 수소로 퍼지하는 공정이 수행될 수 있다. 이때, 퍼지 공정은 통상의 방법에 따라 수행될 수 있으며, 1회 또는 2회 이상 반복 수행될 수 있다.

[123] 또한, 상기 혼합 시 용매가 더 투입될 수 있으며, 이때 상기 용매로는 상술한 바와 같은 탄화수소계 용매를 사용할 수 있다.

[124]

[125] 다음으로, 상기 수소화 반응 동안 슬러리 용액을 일부 회수하여 슬러리 용액 내 촉매의 농도를 측정하는 단계를 수행한다.

[126] 구체적으로, 상기 수소화 반응 동안 반응기 내부의 슬러리 용액을 일부 회수하여, 이를 하기의 a), b), c), d) 및 e)의 단계를 통해 슬러리 용액 내 촉매의 농도를 측정한다.

[127] a) 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;

[128] b) 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;

[129] c) 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;

[130] d) 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및

[131] e) 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함한다.

[132] 상기 a), b), c), d) 및 e)의 단계는 전술한 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법이 모두 동일하게 적용되며, 따라서, 이에 대한 내용은 구체적으로 설명하지 않기로 한다.

[133]

[134] 다음으로, 상기 수소화 촉매의 농도가 상기 슬러리 용액의 전체 중량에 대하여 2 중량% 내지 20 중량%가 유지되도록 수소화 촉매를 주기적으로 또는 비주기적으로 투입 및 배출하는 단계;를 포함한다.

[135] 전술한 수소화 촉매의 농도 측정 방법에 따라 도출된 농도는 슬러리 용액의 전체 농도로 볼 수 있으며, 상기 도출된 농도에 따라 수소화 촉매를 주기적으로 또는 비주기적으로 투입 및 배출하여 농도를 조절할 수 있다.

[136] 연속식 슬러리 반응기는 고온 고압용 펌프를 이용해 반응기 내부로 촉매 슬러리를 교반하는 방식으로 운전되므로, 조업 안정성과 반응 효율이 균형을 이루는 공정 조건에서 운전하는 것이 중요하다. 이러한 관점에서 상기 촉매의 농도가 2 중량% 미만으로 낮으면 수소화 반응의 효율이 떨어질 수 있고, 촉매 농도가 20 중량%를 초과하여 너무 높으면 촉매 유동층의 강한 응력에 의한 펌프 손상 또는 고장이 야기되어 조업이 어려워지고 생산성이 낮아질 수 있다,

[137] 또한, 상기 수소화 촉매는 상기와 같은 농도를 유지하기 위하여 연속식 슬러리 반응기로 복수 회 투입되며, 주기적으로(periodically), 또는 비주기적으로(aperiodically) 투입 및 배출된다.

[138] "주기적으로 투입된다"함은, 상기 수소화 촉매를 최초 투입한 시점(T1), 이후 두 번째 상기 수소화 촉매를 투입되는 시점(T2), 세 번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(T3), n-1번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(Tn), n번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(Tn) 사이의 시간 간격 즉 T1에서 T2사이의 시간, T2에서 T3사이의 시간, 및, 나아가 Tn-1에서 Tn 사이의 시간이 모두 동일함을 의미한다.

[139] "비주기적으로 투입된다"함은, 상기 수소화 촉매를 최초 투입한 시점(T1), 이후 두 번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(T2), 세 번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(T3), n-1번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(Tn), n번째 상기 수소화 촉매가 투입되는 시점(Tn) 사이의 시간 간격 즉 T1에서 T2사이의 시간, T2에서 T3사이의 시간, 및, 나아가 Tn-1에서 Tn 사이의 시간이 서로 동일하지 않음 의미한다.

[140] "배출한다"함은, 상기 수소화 촉매의 슬러리 용액을 반응기로부터 밸브를 조작하여 별도의 해압 및 냉각을 수행할 수 있는 샘플링 용기로 이송하는 과정을

의미한다. 샘플링 용기에서는 최초 슬러리 용액과 수소가 공존한 상태이며, 이를 냉각 코일에 냉각수를 투입하여 반응 용액을 냉각시킨 후 샘플링 용기의 밸브를 조작하여 수소를 배출하고 상온상압 상태에서 측정 샘플을 수득한다.

[141]

[142] 본 발명의 일 구현예에 따르면 상기 수소화 촉매를 최초 투입한 이후, 1 내지 24시간 간격으로 주기적으로 또는 비주기적으로 상기 수소화 촉매를 투입할 수 있다.

[143] 또, 상기 최초 투입하는 수소화 촉매와, 이후 수소화 반응이 진행되는 동안 투입하는 수소화 촉매는 상술한 특성을 만족하는 범위 내에서 니켈 및 담체의 함량(중량%)가 동일하거나, 서로 상이한 함량을 갖는 것일 수 있다.

[144] 상기 주기적 투입과 비주기적 투입에 있어 상기 수소화 촉매의 투입 회수(n)는 2회 이상이기만 하면 특별히 한정되지 않으며, 생산에 필요한 횟수만큼 복수 회 투입하여 수소화 반응을 수행할 수 있다.

[145] 또한, 상기 수소화 촉매를 투입하는 시간 간격은, 본 발명이 이에 제한되는 것은 아니나 예를 들어 1 내지 24시간 내에서 필요에 따라 조절할 수 있다.

[146]

[147] 발명의 일 구현예에 따른 제조 방법은, 전술한 바와 같이, 특정 용매 및 특정 조건 하에서 1차, 2차, 3차의 세정 단계를 거쳐 슬러리 용액 내의 촉매 농도를 측정할 경우, 촉매의 자연 발화 등의 문제가 발생하지 않아 안전하며, 매우 간단한 방법으로 슬러리 용액 내 촉매 농도를 정확하게 측정할 수 있다. 이에 따라, 연속식 슬러리 반응기에서 수소화 촉매의 농도가 일정하게 유지되도록 상기 수소화 촉매를 투입하여 수소화 반응이 진행되기 때문에, 수소화 반응의 진행에 따라 촉매 활성을 조절하기 위해 촉매를 교체, 추가할 필요가 있을 때에도 반응을 중단할 필요가 없으며, 중간에 투입되는 촉매를 변경할 수 있으므로 연속적인 반응이 가능하며 촉매 활성을 일정하게 유지할 수 있어 수소화 반응의 효율이 획기적으로 향상될 수 있다.

[148]

[149] 이하, 발명의 구체적인 실시예를 통해, 발명의 작용 및 효과를 보다 상술하기로 한다. 다만, 이러한 실시예는 발명의 예시로 제시된 것에 불과하며, 이에 의해 발명의 권리범위가 정해지는 것은 아니다.

[150]

[151] **[실시예 및 비교예]**

[152] **합성예 1: 수소화 촉매의 합성**

[153] 다공성 실리카 분말 37.5g과 질산니켈 (297.3g/L)을 증류수에 용해한 용액 1,875mL를 침전 용기에 넣고 교반하며 80℃로 승온하였다. 80℃ 도달한 후 탄산나트륨(174.6g/L)용액 1,500mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내에 상기 침전 용기에 모두 주입하였다. 침전 완료 후 용액의 pH는 7.5 이었으며, 이를 약 5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120℃에서

8시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 ℃의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1 % 산소가 포함된 질소 혼합 가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다.

[154]

[155] **실시예 1**

[156] 석유 수지(한화솔루션 제조)와 사이클로헥산을 60:40 비율로 혼합하여 만든 석유 수지 용액 98.0g과 수소화 촉매 2.0g을 혼합하여 석유 수지 슬러리 용액을 준비하고, 1,600 RPM의 교반이 가능한 500 mL 크기의 CSTR(continuous stirred tank reactor) 타입의 연속식 슬러리 반응기에 원료로서 투입하였다. 반응기를 체결한 후 5 kg/cm^{2}의 N_2로 3회 purge하고, H_2로 3회 purge 하였다.

[157] 반응기 내 온도를 230℃까지 승온시킨 후, 반응 압력 80bar으로 가압하여 수소화 반응을 1시간 동안 수행하였다. 또, 수소화 반응 동안 반응 압력을 80bar로 유지하기 위해, 수소를 계속적으로 공급하였다.

[158] 1시간 반응이 진행된 후, 반응기로부터 별도의 샘플링 용기로 상기 석유 수지 슬러리 용액을 이송한 후, 상온(약 25℃)으로 냉각 및 상압(약 1기압)으로 해압을 진행하여 석유 수지 슬러리 용액 샘플 12g을 수득하였다. 수득한 샘플을 진공 여과 장치의 여과지(PTFE 필터)가 배치된 건조 Dish에 투입하여 여과를 시작하였다. 상기 건조 Dish 위로 Cyclohexane 30g씩 3회 투입하여 1차 세정하는 단계를 수행하였다. 다음으로, 에탄올 30g씩 3회 투입하여 2차 세정하는 단계를 수행하였다. 다음으로, 초순수 30g씩 3회 투입하여 3차 세정하여, 촉매의 활성을 안정화시켰다. 상기 1, 2, 3차 세정 단계가 완료된 후, 건조 Dish를 꺼내어 Convection oven(아전가열산업, Convection oven(G2D))에 투입하여 60℃에서 30분간 건조하여 촉매 고형분을 수득하였다.

[159] 하기 수학식 1에 따라 슬러리 용액 내의 촉매 농도를 측정하였다.

[160] [수학식 1]

[161] 슬러리 용액의 촉매 농도(중량%) = (C-B)/A x 100

[162] A: 측정에 사용된 석유 수지 슬러리 용액의 중량

[163] B: 사용 전 여과지와 건조 Dish의 중량

[164] C: 건조 후 회수된 촉매 고형물을 포함하는 여과지 및 건조 Dish의 중량

[165]

[166] **실시예 2**

[167] 석유 수지 슬러리 용액에서, 석유 수지(한화솔루션 제조)와 사이클로헥산을 60:40 비율로 혼합하여 만든 석유 수지 용액 96.0g과 수소화 촉매를 4.0g으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하였다.

[168]

[169] **실시예 3**

[170] 석유 수지 슬러리 용액에서, 석유 수지(한화솔루션 제조)와 사이클로헥산을

60:40 비율로 혼합하여 만든 석유 수지 용액 92.0g과 수소화 촉매를 8.0g으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하였다.

[171]

[172] **실시예 4**

[173] 석유 수지 슬러리 용액에서, 석유 수지(한화솔루션 제조)와 사이클로헥산을 60:40 비율로 혼합하여 만든 석유 수지 용액 85.0g과 수소화 촉매를 15.0g으로 사용한 것을 제외하고는, 실시예 1과 동일한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하였다.

[174]

[175] **실시예 5**

[176] 2차 세정 단계에서 에탄올 대신 1-헥산올(1-hexyl alcohol)을 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하였다.

[177]

[178] **실시예 6**

[179] 2차 세정 단계에서 에탄올 대신 2-프로판올(2-propanol)을 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하였다.

[180]

[181] **실시예 7**

[182] 2차 세정 단계에서 에탄올 대신 2-메틸-2-프로판올(2-methyl-2-propanol)을 동일 함량으로 사용한 것을 제외하고, 실시예 1과 동일한 방법으로 슬러리 용액의 촉매 농도를 측정하였다.

[183]

[184] **비교예 1**

[185] 상기 실시예 1의 석유 수지 슬러리 용액 샘플 12g을 진공 여과 장치의 여과지(PTFE 필터)가 배치된 건조 Dish에 투입하여 여과를 시작하였다. 상기 건조 Dish 위로 Cyclohexane 30g씩 3회 투입하여 1차 세정하는 단계를 수행하였다. 이후, 상기 건조 Dish를 꺼내어 Convection oven(아전가열산업, Convection oven(G2D))에 투입하여 60℃에서 30분간 건조하였으며, 이 때, 건조 도중 급격한 발열이 일어나 촉매 회수가 불가하였다.

[186]

[187] **비교예 2**

[188] 상기 실시예 1의 석유 수지 슬러리 용액 샘플 12g을 진공 여과 장치의 여과지(PTFE 필터)가 배치된 건조 Dish에 투입하여 여과를 시작하였다. 상기 건조 Dish 위로 Cyclohexane 30g씩 3회 투입하여 1차 세정하는 단계를 수행하였다. 다음으로, 상기 에탄올 30g씩 3회 투입하여 2차 세정하는 단계를

수행하였다. 이후, 상기 건조 Dish를 꺼내어 Convection oven(아전가열산업, Convection oven(G2D))에 투입하여 60℃에서 30분간 건조하였으며, 이 때, 건조 도중 급격한 발열이 일어나 촉매 회수가 불가하였다.

[189]

[190] **비교예 3**

[191] 상기 실시예 1의 석유 수지 슬러리 용액 샘플 12g을 진공 여과 장치의 여과지(PTFE 필터)가 배치된 건조 Dish에 투입하여 여과를 시작하였다. 상기 건조 Dish 위로 Cyclohexane 30g씩 3회 투입하여 1차 세정하는 단계를 수행하였다. 다음으로, 상기 초순수 30g씩 3회 투입하여 2차 세정하는 단계를 수행하였다. 이후, 상기 건조 Dish를 꺼내어 Convection oven(아전가열산업, Convection oven(G2D))에 투입하여 60℃에서 30분간 건조하였으며, 이 때, 건조 도중 급격한 발열이 일어나 촉매 회수가 불가하였다.

[192]

[193] **실험예 1**

[194] 상기 실시예 및 비교예에 따라 측정된 슬러리 용액의 촉매 농도와 오차를 하기 표 1에 나타내었다.

[195] [표1]

구분	사용된 샘플 내 촉매 함량(wt%)	회수된 샘플 내 촉매 함량 (wt%)	오차 범위(%)
실시예 1	2	2.14	7.0
실시예 2	4	4.13	3.25
실시예 3	8	8.65	8.12
실시예 4	15	15.21	1.4
실시예 5	2	2.12	6.0
실시예 6	2	2.10	5.0
실시예 7	2	2.16	8.0
비교예 1	2	측정 불가	-
비교예 2	2	측정 불가	-
비교예 3	2	측정 불가	-

[196] 상기 표 1의 데이터에서 확인할 수 있듯이, 본원의 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법에 따르면, 안전하고, 간단한 방법으로 슬러리 용액 내 촉매 농도를 측정할 수 있음을 확인하였다. 특히, 실제 슬러리 용액 내에 촉매 함량 대비 10% 미만의 오차 범위를 나타내므로, 해당 방법을 연속식 슬러리 반응기에 적용시 촉매 농도 측정 방법의 정확도가 높아, 별도의 calibration 공정이 불필요 함을 확인하였다.

[197] 한편, 본원의 1차, 2차, 3차 세정 공정을 모두 거치지 않은 비교예들의 경우, 건조 과정 중 발열로 촉매 농도 측정이 불가하였다.

[198]

[199] **실험예 2**

[200] 1,600 RPM의 교반이 가능한 500 mL 크기의 CSTR(continuous stirred tank reactor) 타입의 연속식 슬러리 반응기에, 원료인 석유 수지와 용매 사이클로헥산을 60:40의 중량비로 투입한 후, 수소화 촉매를 반응기에 넣고, 반응기를 체결한 후 5 kg/cm^{2}의 N_2로 3회 purge하고, H_2로 3회 purge 하였다. 이 때 상기 수소화 촉매는 석유 수지와 용매를 합한 총 중량에 대하여 4.0 중량%의 양으로 투입하였다.

[201] 반응기 내 온도를 230℃까지 승온시킨 후, 반응 압력 80bar으로 가압하여 수소화 반응을 1시간 동안 수행하였다. 또, 수소화 반응 동안 반응 압력을 80bar로 유지하기 위해, 수소를 계속적으로 공급하였다.

[202] 상기 석유 수지 슬러리 용액 샘플 12g을 실험예 1의 실시예 1의 방법에 따라 촉매 농도를 측정하였다.

[203] 다음으로, 상기 측정된 촉매 농도의 변화 정도를 판단하여, 초기 촉매 혼합 농도를 기준으로 ±0.5중량%가 유지되도록 연속식 수소화 반응 시작 후 반응기 내로 촉매를 투입/배출하였다.

[204] 이 후, 3시간 간격으로 전술한 상기 반응기로부터 슬러리 용액 내 촉매 농도를 측정하기 위해, 슬러리 용액 샘플을 회수하여, 촉매 농도 변화를 도출하고, 이를 바탕으로 초기 촉매 혼합 농도를 기준으로 ±0.5중량%가 유지되도록 반응기 내로 촉매를 투입/배출하였다.

[205] 촉매는 총 5회 투입/배출하였고, 총 15시간 동안 반응을 진행하였다.

[206]

[207] 상기 실험예 2에서 본원의 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법을 연속식 슬러리 반응기에 적용함으로써, 총 15시간의 반응 동안 효과적으로 촉매 농도를 제어하여, 효과적으로 반응을 수행할 수 있음을 확인하였다.

[208]

[209] [표2]

구분	촉매 농도(중량%)				
	3 h	6 h	9 h	12h	15h
실험예 2	4.1	3.8	4.2	4.0	4.3

청구범위

[청구항 1] 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;
상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;
상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;
상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및
상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는, 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함하는, 슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 수소화 촉매는 니켈(Ni)이 담체에 담지된 촉매인,
슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 석유 수지는, 디사이클로펜타다이엔(Dicyclopentadiene, DCPD), C5 유분, C8 유분, C9 유분, 또는 이들의 중합물을 포함하는,
슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 포화 탄화수소계 용매는, 펜탄, 헥산, 헵탄, 노난, 데칸, 운데칸, 도데칸, 사이클로헥산 및 메틸사이클로헥산으로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,
슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 알코올은, 탄소수 1 내지 10의 1차 알코올, 탄소수 1 내지 10의 2차 알코올 및 탄소수 1 내지 10의 3차 알코올로 이루어진 군에서 선택되는 1종 이상인,
슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 1차, 2차 및 3차 세정 단계는, 각각 독립적으로, 1회 내지 3회 수행되는,
슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 7] 제1항에 있어서,
상기 건조 단계는, 10분 내지 120분 동안 수행되는,
슬러리 용액의 촉매 농도 측정 방법.

[청구항 8] 연속식 슬러리 반응기에 석유 수지, 수소화 촉매 및 용매를 포함하는 슬러리 용액과 수소 기체를 투입하여 연속적인 수소화 반응을 수행하는

단계를 포함하고,
상기 수소화 반응 동안 슬러리 용액을 일부 회수하여 슬러리 용액 내 수소화 촉매의 농도를 측정하는 단계; 및
상기 수소화 촉매의 농도가 상기 슬러리 용액의 전체 중량에 대하여 2 중량% 내지 20 중량%가 유지되도록 수소화 촉매를 주기적으로 또는 비주기적으로 투입 및 배출하는 단계;를 포함하고,
상기 수소화 촉매의 농도를 측정하는 단계는,
a) 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액을 포화 탄화수소계 용매를 사용하여 1차 세정하는 단계;
b) 상기 1차 세정된 슬러리 용액을 알코올을 사용하여 2차 세정하는 단계;
c) 상기 2차 세정된 슬러리 용액을 초순수(DI WATER)를 사용하여 3차 세정하는 단계;
d) 상기 3차 세정된 슬러리 용액을 50℃ 내지 70℃에서 건조하여 촉매 고형분을 수득하는 단계; 및
e) 상기 수소화 촉매를 포함하는 석유 수지 슬러리 용액에 대하여, 건조 후 수득된 촉매 고형분의 중량 비율로 정의되는 촉매 농도를 측정하는 단계를 포함하는,
수첨 석유 수지의 연속적 제조 방법.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/003486

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 5/04(2006.01)i; **G01N 1/34**(2006.01)i; **C08F 8/04**(2006.01)i; **C08F 36/02**(2006.01)i; **G01N 33/28**(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N 5/04(2006.01); B01J 19/18(2006.01); B01J 19/24(2006.01); B01J 25/02(2006.01); B01J 38/04(2006.01); B01J 38/10(2006.01); C07C 29/141(2006.01); C10G 45/02(2006.01); C10G 45/04(2006.01); C10G 45/72(2006.01); G01N 27/416(2006.01)

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean utility models and applications for utility models: IPC as above
Japanese utility models and applications for utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & keywords: 수소화(hydrogenation), 촉매(catalyst), 니켈(nickel), 농도(concentration), 세정(cleaning)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2003-027069 A (JAPAN ENERGY CORP.) 29 January 2003 (2003-01-29) See paragraphs [0018]-[0023] and claims 1 and 7.	1-5,7
A		6,8
Y	JP 2016-198691 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 01 December 2016 (2016-12-01) See paragraphs [0026]-[0028].	1-5,7
Y	KR 10-2012-0098584 A (VIRENT, INC.) 05 September 2012 (2012-09-05) See claims 1 and 3.	1-5,7
A	KR 10-1081670 B1 (TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY) 09 November 2011 (2011-11-09) See claims 1 and 8.	1-8

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
23 June 2022	**23 June 2022**

Name and mailing address of the ISA/KR	Authorized officer
Korean Intellectual Property Office **Government Complex-Daejeon Building 4, 189 Cheongsa-ro, Seo-gu, Daejeon 35208**	
Facsimile No. **+82-42-481-8578**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/KR2022/003486

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2005-181297 A (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH) 07 July 2005 (2005-07-07) See claims 1 and 2.	1-8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/KR2022/003486

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2003-027069 A	29 January 2003	JP 3789324 B2	21 June 2006
JP 2016-198691 A	01 December 2016	None	
KR 10-2012-0098584 A	05 September 2012	AU 2010-266308 A1	19 January 2012
		BR PI1010126 A2	15 March 2016
		CA 2766113 A1	06 January 2011
		CN 102802795 A	28 November 2012
		CO 6491077 A2	31 July 2012
		EP 2448675 A2	09 May 2012
		IN 322DEN2012 A	08 May 2015
		JP 2012-532012 A	13 December 2012
		MX 2011013988 A	07 September 2012
		US 2011-0009614 A1	13 January 2011
		WO 2011-002912 A2	06 January 2011
		WO 2011-002912 A3	24 March 2011
		ZA 201200715 B	30 July 2014
KR 10-1081670 B1	09 November 2011	AT 359864 T	15 May 2007
		CN 1917949 A	21 February 2007
		DE 602005000922 T2	17 January 2008
		DK 1660231 T3	13 August 2007
		EA 010549 B1	30 October 2008
		EA 200601489 A1	27 February 2007
		EP 1563902 A1	17 August 2005
		EP 1660231 A1	31 May 2006
		EP 1660231 B1	18 April 2007
		ES 2285686 T3	16 November 2007
		JP 2007-525577 A	06 September 2007
		JP 2012-001739 A	05 January 2012
		JP 5074771 B2	14 November 2012
		PT 1660231 E	12 June 2007
		US 2008-0039596 A1	14 February 2008
		US 7906597 B2	15 March 2011
		WO 2005-077522 A1	25 August 2005
JP 2005-181297 A	07 July 2005	DE 10350524 A1	09 June 2005
		EP 1528393 A1	04 May 2005
		US 2005-0103646 A1	19 May 2005

국 제 조 사 보 고 서

국제출원번호
PCT/KR2022/003486

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

G01N 5/04(2006.01)i; **G01N 1/34**(2006.01)i; **C08F 8/04**(2006.01)i; **C08F 36/02**(2006.01)i; **G01N 33/28**(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

G01N 5/04(2006.01); B01J 19/18(2006.01); B01J 19/24(2006.01); B01J 25/02(2006.01); B01J 38/04(2006.01); B01J 38/10(2006.01); C07C 29/141(2006.01); C10G 45/02(2006.01); C10G 45/04(2006.01); C10G 45/72(2006.01); G01N 27/416(2006.01)

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC
일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 수소화(hydrogenation), 촉매(catalyst), 니켈(nickel), 농도(concentration), 세정(cleaning)

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y	JP 2003-027069 A (JAPAN ENERGY CORP.) 2003.01.29 단락 [0018]-[0023] 및 청구항 1, 7	1-5,7
A		6,8
Y	JP 2016-198691 A (IDEMITSU KOSAN CO., LTD.) 2016.12.01 단락 [0026]-[0028]	1-5,7
Y	KR 10-2012-0098584 A (바이렌트, 아이엔씨.) 2012.09.05 청구항 1, 3	1-5,7
A	KR 10-1081670 B1 (토탈 페트로케미칼스 리서치 펠루이) 2011.11.09 청구항 1, 8	1-8
A	JP 2005-181297 A (BAYER TECHNOLOGY SERVICES GMBH) 2005.07.07 청구항 1, 2	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☑ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

"A" 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌
"D" 본 국제출원에서 출원인이 인용한 문헌
"E" 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌
"L" 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌
"O" 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌
"P" 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌
"T" 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌
"X" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.
"Y" 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.
"&" 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

국제조사의 실제 완료일	국제조사보고서 발송일
2022년06월23일(23.06.2022)	**2022년06월23일(23.06.2022)**

ISA/KR의 명칭 및 우편주소	심사관
대한민국 특허청 **(35208) 대전광역시 서구 청사로 189, 4동 (둔산동, 정부대전청사)**	**박태욱**
팩스 번호 **+82-42-481-8578**	전화번호 **+82-42-481-5560**

서식 PCT/ISA/210 (두 번째 용지) (2019년 7월)

국 제 조 사 보 고 서
대응특허에 관한 정보

국제출원번호
PCT/KR2022/003486

국제조사보고서에서 인용된 특허문헌	공개일	대응특허문헌	공개일
JP 2003-027069 A	2003/01/29	JP 3789324 B2	2006/06/21
JP 2016-198691 A	2016/12/01	없음	
KR 10-2012-0098584 A	2012/09/05	AU 2010-266308 A1	2012/01/19
		BR PI1010126 A2	2016/03/15
		CA 2766113 A1	2011/01/06
		CN 102802795 A	2012/11/28
		CO 6491077 A2	2012/07/31
		EP 2448675 A2	2012/05/09
		IN 322DEN2012 A	2015/05/08
		JP 2012-532012 A	2012/12/13
		MX 2011013988 A	2012/09/07
		US 2011-0009614 A1	2011/01/13
		WO 2011-002912 A2	2011/01/06
		WO 2011-002912 A3	2011/03/24
		ZA 201200715 B	2014/07/30
KR 10-1081670 B1	2011/11/09	AT 359864 T	2007/05/15
		CN 1917949 A	2007/02/21
		DE 602005000922 T2	2008/01/17
		DK 1660231 T3	2007/08/13
		EA 010549 B1	2008/10/30
		EA 200601489 A1	2007/02/27
		EP 1563902 A1	2005/08/17
		EP 1660231 A1	2006/05/31
		EP 1660231 B1	2007/04/18
		ES 2285686 T3	2007/11/16
		JP 2007-525577 A	2007/09/06
		JP 2012-001739 A	2012/01/05
		JP 5074771 B2	2012/11/14
		PT 1660231 E	2007/06/12
		US 2008-0039596 A1	2008/02/14
		US 7906597 B2	2011/03/15
		WO 2005-077522 A1	2005/08/25
JP 2005-181297 A	2005/07/07	DE 10350524 A1	2005/06/09
		EP 1528393 A1	2005/05/04
		US 2005-0103646 A1	2005/05/19