



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년12월31일

(11) 등록번호 10-1581983

(24) 등록일자 2015년12월24일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 29/76 (2006.01) *B01J 29/04* (2006.01)

C01B 39/46 (2006.01) *C10G 45/12* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7005372

(22) 출원일자(국제) 2009년07월29일

심사청구일자 2014년03월14일

(85) 번역문제출일자 2011년03월07일

(65) 공개번호 10-2011-0042347

(43) 공개일자 2011년04월26일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2009/000942

(87) 국제공개번호 WO 2010/015736

국제공개일자 2010년02월11일

(30) 우선권주장

08/04562 2008년08월08일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

KR1019990088641 A

(73) 특허권자

아이에프피 에너지스 누벨

프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4

(72) 발명자

길롱 엠마뉴엘

프랑스 에프-69390 베르네종 슈맹 드 꼬르셀르
616

시몽 로랑

프랑스 에프-69100 빌뢰르반 뒤 루이 구 34

(74) 대리인

특허법인코리어나

전체 청구항 수 : 총 16 항

심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 I ZM-2 제올라이트 촉매 및 탄화수소 공급물의 수소화 전환 및 수소화 분해 공정

(57) 요약

본 발명은 적어도 하나의 IZM-2 제올라이트, 적어도 하나의 무정형 매트릭스, 주기율표의 VIB 족 원소, 및 백금 및 팔라듐을 제외한 VIII 족 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 촉매는, 또한 선택적으로, 인, 붕소 및 규소, 선택적으로 원소의 주기율표의 VB 족으로부터 적어도 하나의 원소, 그리고 선택적으로 VIIA 족 원소로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 원소의 제어된 양을 포함한다. 본 발명은, 또한 이 촉매를 구현하는 수소화 분해 및 수소화 처리 공정에 관한 것이다.

명세서

청구범위

청구항 1

- 적어도 이하의 표에 기록되어 있는 광선을 포함하는 X 선 회절 패턴을 가지며, 또한, 다음의 일반식 $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ 에 의해 규정되는 산화물의 물의 관점에서 무수기로서 표현되는 화학 조성을 가지며, 여기서 X 는 적어도 하나의 4 가 원소를 나타내고, Y 는 적어도 하나의 3 가 원소를 나타내고, M 은 원자가 n 의 알칼리 금속 및/또는 알칼리-토금속이고, a 및 b 는 각각 Y_2O_3 및 $M_{2/n}O$ 의 물수를 나타내며, a 는 0 ~ 0.5 이고, b 는 0 ~ 1 인 적어도 하나의 결정화된 IZM-2 고형물을 포함하는 기재, 및
- 주기율표의 VIB 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소 및/또는 비희귀 VIII 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 활성 상을 포함하는 촉매.

2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	Irel	2 θ (°)	d_{hkl} (Å)	Irel
5.07	17.43	ww	19.01	4.66	ww
7.36	12.01	ss	19.52	4.54	ww
7.67	11.52	ss	21.29	4.17	m
8.78	10.07	s	22.44	3.96	w
10.02	8.82	ww	23.10	3.85	mw
12.13	7.29	ww	23.57	3.77	w
14.76	6.00	ww	24.65	3.61	ww
15.31	5.78	ww	26.78	3.33	w
15.62	5.67	ww	29.33	3.04	ww
16.03	5.52	ww	33.06	2.71	ww
17.60	5.03	ww	36.82	2.44	ww
18.22	4.87	ww	44.54	2.03	ww

- 여기서, ss = 매우 강함; s = 강함, m = 중간; mw = 중약, w = 약, ww: 매우 약함.

청구항 2

제 1 항에 있어서, X 는 규소인 촉매.

청구항 3

제 2 항에 있어서, Y 는 알루미늄인 촉매.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 VIB 족 금속(들)의 질량에 의한 함량은 촉매의 총 질량에 대해 0.1 ~ 40 중량 % 인 촉매.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 비희귀 VIII 족 금속(들)의 질량에 의한 함량은 촉매의 총 질량에 대해 0 ~ 25 중량 % 인 촉매.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 VIB 족 원소는 단독으로 또는 혼합물로 취해진 텅스텐 및 몰리브덴에 의해 형성된 군에서 선택되는 촉매.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 비희귀 VIII 족 원소는 단독으로 또는 혼합물로 취해진 코발트 및 니켈에 의해 형성된 군에서 선택되는 촉매.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 촉매는 또한, 산화물형식의 무정형 또는 저급의 결정화된 다공성 무기질 바인더를 포함하는 촉매.

청구항 9

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 사용하는 탄화수소 공급물의 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정.

청구항 10

제 9 항에 있어서,

1 단 공정으로 실행되는 탄화수소 공급물의 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정.

청구항 11

제 9 항에 있어서,

2 단 공정으로 실행되는 탄화수소 공급물의 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정.

청구항 12

제 1 항 내지 제 8 항 중 어느 한 항에 따른 촉매를 사용하는 탄화수소 공급물의 수소화 처리 공정.

청구항 13

제 9 항에 있어서,

수소의 존재하에, 200 ℃ 초과와 온도에서, 1 MPa 초과와 압력으로, 0.1 ~ 20 h⁻¹ 의 공간 속도로 작동되며, 도입되는 수소의 양은 수소의 리터/탄화수소의 리터의 체적비가 80 ~ 5000 ℓ / ℓ 가 되도록 설정되는 공정.

청구항 14

제 12 항에 있어서,

수소의 존재하에, 200 ℃ 초과와 온도에서, 1 MPa 초과와 압력으로, 0.1 ~ 20 h⁻¹ 의 공간 속도로 작동되며, 도입되는 수소의 양은 수소의 리터/탄화수소의 리터의 체적비가 80 ~ 5000 ℓ / ℓ 가 되도록 설정되는 공정.

청구항 15

제 13 항에 있어서,

상기 탄화수소 공급물은, LCO (접촉 분해 유닛으로부터 얻어진 경유), 상압 증류물, 감압 증류물, 윤활유 기유의 방향족 추출 유닛으로부터 유래하거나 윤활유 기유의 용매 탈락스화에 의해 얻어지는 공급물, 또는 AR (상압 잔사유) 및/또는 RUV(감압 잔사유) 및/또는 탈아스팔트유에 의한 고정층 또는 유동층에서의 탈침유 또는 수소화

전환 공정으로부터 유래하는 증류물, 탈아스팔트유에 의해 형성된 군으로부터 단독으로 또는 혼합물에서 선택되는 공정.

청구항 16

제 14 항에 있어서,

상기 탄화수소 공급물은, LCO (접촉 분해 유닛으로부터 얻어진 경유), 상압 증류물, 감압 증류물, 윤활유 기유의 방향족 추출 유닛으로부터 유래하거나 윤활유 기유의 용매 탈락화에 의해 얻어지는 공급물, 또는 AR (상압 잔사유) 및/또는 RUV(감압 잔사유) 및/또는 탈아스팔트유에 의한 고정층 또는 유동층에서의 탈침유 또는 수소화 전환 공정으로부터 유래하는 증류물, 탈아스팔트유에 의해 형성된 군으로부터 단독으로 또는 혼합물에서 선택되는 공정.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 적어도 하나의 결정화된 IZM-2 고형물을 포함하는 기재 및 주기율표의 VIB 족 및/또는 비희귀 VIII 족으로부터 적어도 하나의 수소-탈수소화 원소를 포함하는 활성 상을 포함하며, 황화물 상 촉매인 촉매에 관한 것이다.

[0002] 본 발명은 또한, 이 촉매를 구현하는 수소화 분해, 수소화 전환 및 수소화 처리 공정에 관한 것이다.

[0003] 특히, 본 발명은 예컨대, 피셔 트롭스크 (Fischer-Tropsch) 공정에 의해 얻어지는 공급물 (feedstock) 을 제외하고 방향족 및/또는 올레핀족 및/또는 나프텐족 및/또는 파라핀족 화합물 및 선택적으로 금속 및/또는 질소 및/또는 산소 및/또는 황을 포함하는 포함하는 탄화수소 공급물의 수소화 분해에 관한 것이다.

[0004] 수소화 분해 공정의 대상은 기본적으로, 연료, 즉, 27 ~ 150 °C 의 비등점을 갖는 휘발류 컷 (cut), 150 ~ 250 °C 의 비등점을 갖는 케로신 컷, 및 250 ~ 380 °C 의 비등점을 갖는 경유의 제조이다.

배경 기술

[0005] 중질유 컷의 수소화 분해는, 선광처리를 받을 수 없는 과도한 중질 공급물로부터, 경질유, 제트 연료 및 경유와 같은 경질 분류물의 생산 (요구되는 구조로의 제조를 위해서 처리기가 요구됨) 을 가능케 하는 매우 중요한 정제 공정이다. 또한, 소정의 수소화 분해 공정은 또한 오일을 위해 우수한 베이스를 제공할 수 있는 고순도의 잔류물을 제공한다. 접촉 개질에 관하여, 접촉 개질의 이점은 매우 양호한 품질의 중간 증류물, 제트 연료 및 경유를 제공한다는 것이다. 이에 반해, 제조된 휘발유는 접촉 개질로부터 얻어진 것보다 훨씬 낮은 옥탄가를 갖는다.

[0006] 수소화 분해는 3 개의 주요 요소, 즉 사용된 작업 조건, 적용된 촉매 유형 및 탄화수소 공급물이 1 또는 2 단계에서 탄화수소 공급물이 수소화 분해될 수 있다는 사실로부터 이들의 융통성이 유도되는 공정이다.

[0007] 수소화 분해 공정에 사용된 수소화 분해 촉매는, 모두 수소화 관능기 및 산성 관능기를 조합한 2 관능기 형식이다. 산성 관능기는, 그의 표면적이 일반적으로 150 ~ 800 m² · g⁻¹ 에서 변하며, 얇은 (superficial) 산도를 나타내는 기재, 예컨대, 할로젠화 (특히, 염소를 포함하거나 불소를 포함하는) 알루미늄, 붕소 및 알루미늄 산화물의 조합, 무정형 실리카 알루미늄 및 제올라이트와 같은 기재에 의해 제공된다. 수소화 관능기는 원소의 주기율표의 VIB 족으로부터 하나 이상의 금속 또는 주기율표의 VIB 족으로부터 적어도 하나 및 적어도 하나의 VIII 족 금속의 조합중 하나에 의해 제공된다.

[0008] 2 개의 관능기, 즉 수소화 관능기와 산성 관능기 간의 균형은 촉매의 활동도와 선택도를 지배하는 파라미터중 하나이다. 약산기와 강수소화기는, 상승된 온도 (390 ~ 400 °C) 와 낮은 공급 공간 속도 (촉매의 단위 체적당 및 시간당 처리되는 공급물의 체적으로 표현되는 HVV 는 일반적으로 2 이하임) 로 작용하지만 중질 증류물에 대해 매우 양호한 선택도를 갖는 비활성 촉매를 제공한다. 이에 반해, 강산기와 약수소화기는 활성이지만, 중질 증류물 (제트 연료 및 경유) 에 대해 덜 양호한 선택성을 나타내는 촉매를 제공한다.

[0009] 종래의 수소화 분해 촉매의 일 형식은 예컨대, 실리카-알루미늄과 같은 약산성 (moderately acidic) 무정형 기재에 기초한다. 이들 시스템은 양호한 품질의 중질 증류물과 선택적으로 기유를 제조하는데 사용된다. 이들 촉매는 예컨대, 1 단 공정에서 사용된다. 이들 무정형 기재 촉매의 단점은 이들의 활동도가 낮다는 것

이다.

[0010] 예컨대, 구조적 형식 FAU 의 Y 제올라이트를 포함하는 촉매, 또는 예컨대, 베타 형식 제올라이트를 포함하는 촉매는 그들의 일부에 실리카 알루미늄의 촉매 활동도보다 우수한 촉매 활동도를 나타내지만, 중질 증류물 (제트 연료 및 경유) 에 비해 낮은 선택도를 나타낸다.

[0011] 큰 수의 제올라이트 및 결정화된 미세 기공성 고형물 상에서 그리고 수소화 활성 상에서 출원인에 의해 유도된 연구 조사는, 놀랍게도, 적어도 하나의 결정화된 IZM-2 고형물을 포함하는 기재 및 주기율표의 VIB 족 및 비희귀 VIII 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 활성 상을 포함하는 탄화수소 공급물의 수소화 분해를 위한 촉매로서, 이 촉매는 황화물 상 촉매, 선택적으로 적어도 하나의 매트릭스, 붕소, 규소 및 인에 의해 형성된 균으로부터 선택된 적어도 하나의 도핑 원소, 선택적으로 원소의 주기율표의 VB 족으로부터 적어도 하나의 원소, 바람직하게는 니오븀, 그리고 VIIA 족 원소, 바람직하게는 불소이며, 이 촉매는 수소화 분해, 수소화 전환 및 수소화 처리에 대해 높은, 활동도, 즉 전환의 레벨을 제공한다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0012] 촉매의 총 조성은 고운 가루 상태인 촉매 상에 X 선 형광물질에 의해, 또는 촉매의 산성 공격후 원자 흡수에 의해 판정될 수 있다.

[0013] 용어 "직경" 은 볼 또는 압출물 형태에 대해 특징하는 것이 아니라 일반적으로 입자의 임의의 형태를 말하는 것이며, 사실 용어 "직경" 은 측정이 실행되는 입자의 대표적인 길이를 기술한다.

과제의 해결 수단

[0014] 본 발명은,

[0015] - 적어도 이하의 표에 기록되어 있는 광선을 포함하는 X 선 회절 패턴을 가지며, 또한, 다음의 일반식 $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$ 에 의해 규정되는 산화물의 물의 관점에서 무수기로서 표현되는 화학 조성을 가지며, 여기서 X 는 적어도 하나의 4 가 원소를 나타내고, Y 는 적어도 하나의 3 가 원소를 나타내고, M 은 원자가 n 의 알칼리 금속 및/또는 알칼리-토금속이고, a 및 b 는 각각 Y_2O_3 및 $M_{2/n}O$ 의 물수를 나타내며, a 는 0 ~ 0.5 이고, b 는 0 ~ 1 인 적어도 하나의 결정화된 IZM-2 고형물을 포함하는 기재, 및

[0016] - 주기율표의 VIB 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소 및/또는 비희귀 VII 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 활성 상을 포함하는 촉매에 관한 것이다.

2 Θ (°)	dhkl (Å)	Irel	2 Θ (°)	dhkl (Å)	Irel
5.07	17.43	ww	19.01	4.66	ww
7.36	12.01	ss	19.52	4.54	ww
7.67	11.52	ss	21.29	4.17	m
8.78	10.07	s	22.44	3.96	w
10.02	8.82	ww	23.10	3.85	mw
12.13	7.29	ww	23.57	3.77	w
14.76	6.00	ww	24.65	3.61	ww
15.31	5.78	ww	26.78	3.33	w
15.62	5.67	ww	29.33	3.04	ww
16.03	5.52	ww	33.06	2.71	ww
17.60	5.03	ww	36.82	2.44	ww
18.22	4.87	ww	44.54	2.03	ww

[0017]

[0018]

- 여기서, ss = 매우 강함; s = 강함, m = 중간; mw = 중약, w = 약, ww: 매우 약함.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

수소화 분해 및 수소화 이성화 촉매

[0020]

본 발명에 따르면, 상기 촉매는 VIB 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소 및/또는 주기율표의 비희귀 VIII 족으로부터 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 활성 상을 갖는다.

[0021]

바람직하게는, 본 발명은 주기율표의 VIB 족으로부터의 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

[0022]

바람직하게는, 상기 촉매는, 촉매의 총 질량에 대해 중량 % 로, 0.1 ~ 40 중량 %, 바람직하게는 1.5 ~ 35 중량 %, 더 바람직하게는 3 ~ 25 중량 % 의 VIB 족 금속(들) 의 질량의 함량을 포함한다.

[0023]

바람직하게는, 본 발명은 주기율표의 비희귀 VIII 족으로부터의 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

[0024]

바람직하게는, 상기 촉매는, 촉매의 총 질량에 대해 중량 % 로, 0 ~ 25 중량 %, 바람직하게는 0.1 ~ 20 중량 %, 더 바람직하게는 0.1 ~ 15 중량 % 의 VIII 족 금속(들) 의 질량의 함량을 포함한다.

[0025]

또한, 촉매는, 유리하게는,

[0026]

- 0 ~ 20 중량 %, 바람직하게는, 0.1 ~ 15 중량 % 및 더 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량 % 인, 제올라이트의 프레임워크에 함유된 규소를 포함하지 않고 규소, 붕소 및 인으로 구성된 군에서 선택된 적어도 하나의 도핑 원소, 선택적으로

[0027]

- 0 ~ 60 중량 %, 바람직하게는, 0.1 ~ 50 중량 % 및 더 바람직하게는 0.1 ~ 40 중량 % 인, VB 족으로부터 선택된 적어도 하나의 원소, 바람직하게는, 니오븀 및 선택적으로,

[0028] - 0 ~ 20 중량 %, 바람직하게는, 0.1 ~ 15 중량 % 및 더 바람직하게는 0.1 ~ 10 중량 % 인, VIIA 족으로부터 선택된 적어도 하나의 원소, 바람직하게는 불소를 포함할 수 있다.

[0029] 바람직하게는, 본 발명에 따른 촉매는 IZM-2 제올라이트 기재 및 산화물 형식 다공성 무기물 매트릭스를 포함하고, 상기 기재는,

[0030] - 0.1 ~ 99.8 중량 %, 바람직하게는, 0.1 ~ 80 중량 %, 더 바람직하게는 0.1 ~ 70 중량 %, 및 더욱 더 바람직하게는 0.1 ~ 50 중량 % 의 IZM-2 제올라이트,

[0031] - 0.2 ~ 99.9 중량 %, 바람직하게는 1 ~ 99 중량 % 의 적어도 하나의 산화물 형식 다공성 무기물 매트릭스를 포함한다.

[0032] 또한, 본 발명은 수소화 분해 공정 및 상기 촉매에 의해 탄화수소 공급물의 수소 처리 공정에 관한 것이다.

[0033]

[0034] **수소화 상의 특징**

[0035] 본 발명에 따르면, 상기 촉매는 주기율표의 VIB 족으로부터의 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소 및/또는 주기율표의 비희귀 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 활성 상을 포함한다.

[0036] 바람직하게는, 본 발명은 주기율표의 VIB 족으로부터의 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소, 바람직하게는 텅스텐 및 몰리브덴에 의해 형성된 군으로부터 선택되며, 단독 또는 혼합물로 취해진 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

[0037] 바람직한 실시형태에 따르면, 주기율표의 VIB 족으로부터 선택된 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 수소화-탈수소화 원소는 몰리브덴이다.

[0038] 본 발명의 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 주기율표의 VIB 족으로부터 선택된 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 수소화-탈수소화 원소는 텅스텐이다.

[0039] 바람직하게는, 본 발명은 주기율표의 VIII 족으로부터 비희귀 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소, 바람직하게는 코발트 및 니켈에 의해 형성된 군으로부터 선택되며, 단독 또는 혼합물로 취해진 적어도 하나의 수소화-탈수소화 원소를 포함하는 촉매에 관한 것이다.

[0040] 바람직한 실시형태에 따르면, 비희귀 VIII 족 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 수소화-탈수소화 원소는 코발트이다.

[0041] 바람직한 실시형태에 따르면, 비희귀 VIII 족 원소에 의해 형성된 군으로부터 선택된 수소화-탈수소화 원소는 니켈이다.

[0042] 유리하게는, 하기의 금속의 조합: 니켈-몰리브덴, 코발트-몰리브덴, 철-몰리브덴, 철-텅스텐, 니켈-텅스텐, 코발트-텅스텐을 사용하며, 바람직한 조합은, 니켈-몰리브덴, 코발트-몰리브덴, 코발트-텅스텐, 니켈-텅스텐이며, 더 바람직한 조합은 니켈-몰리브덴 및 니켈 텅스텐이다.

[0043] 또한, 3 개의 금속, 예컨대, 니켈-코발트-몰리브덴, 니켈-몰리브덴-텅스텐, 니켈-코발트-텅스텐의 조합을 사용할 수 있다.

[0044] 유리하게는, 하기의 금속의 조합: 니켈-니오븀-몰리브덴, 코발트-니오븀-몰리브덴, 철-니오븀-몰리브덴, 니켈-니오븀-텅스텐, 코발트-니오븀-텅스텐, 철-니오븀-텅스텐을 사용하며, 바람직한 조합은, 니켈-니오븀-몰리브덴, 코발트-니오븀-몰리브덴이다. 또한, 4 개의 금속, 예컨대, 니켈-코발트-니오븀-몰리브덴의 조합을 사용할 수 있다.

[0045] **결정화된 IZM-2 고형물**

[0046] 본 발명에 따르면, 본 발명에 따른 촉매의 기재는, 다음의 일반식 $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_{2/n}O$ 에 의해 산화물의 물의 관점에서 무기기로서 표현되는 화학 조성을 갖는 적어도 하나의 결정화된 IZM-2 고형물을 포함하고, 여기서, X 는 적어도 하나의 4 가 원소를 나타내고, Y 는 적어도 하나의 3 가 원소를 나타내고, M 은 원자가 n 의 알칼리 금

속 및/또는 알칼리-토금속이고, a 및 b 는 각각 Y_2O_3 및 $M_{2/n}O$ 의 몰수를 나타내며, a 는 0 ~ 0.5 이고, b 는 0 ~ 1 이다.

[0047] 본 발명에 따르면, 촉매의 기재에 사용된 결정화된 IZM-2 고형물은 적어도 표 1 에 기록되어 있는 광선을 포함하는 X 선 회절 패턴을 갖는다. 이러한 신규의 결정화된 IZM-2 고형물은 신규의 결정 조직을 갖는다.

[0048] 이러한 회절 패턴은, 유리하게는 구리의 $K_{\alpha 1}$ 방사 ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 를 갖는 종래의 분말 방법을 사용하는 회절계에 의한 X 선 결정학적 분석에 의해 얻어진다. 각도 2θ 로 표시되는 회절 피크의 위치로부터, 샘플의 특유의 결정면간 거리 (d_{hkl}) 가 브래그 법칙 (Bragg's law) 에 의해 산출된다. d_{hkl} 의 측정 오차 ($\Delta(d_{hkl})$) 가 2θ 의 측정시에 절대 오차 ($\Delta(2\theta)$) 의 함수로서 브래그 법칙에 기인하여 산출된다. $\pm 0.02^\circ$ 의 절대 오차 ($\Delta(2\theta)$) 는 관례상 수용가능하다. 각각의 d_{hkl} 값의 상대 강도 (I_{rel}) 가 대응하는 회절 피크의 높이에 따라 측정된다. 본 발명에 따른 결정화된 IZM-2 고형물의 X 선 회절 패턴은 적어도 표 1 에 주어진 d_{hkl} 값에서의 광선을 포함한다. d_{hkl} 값의 컬럼은, 결정면간 거리의 평균값을 앙스트롬 (\AA) 으로 도시한다. 이들 값 각각은 $\pm 0.6 \text{ \AA} \sim \pm 0.01 \text{ \AA}$ 의 측정 오차 ($\Delta(d_{hkl})$) 에 의해 수정되어야 한다.

표 1

하소된 결정질 IZM-2의 X선 회절 패턴에서 측정된 d_{hkl} 및 상대 강도의 평균값

2θ ($^\circ$)	d_{hkl} (\AA)	I_{rel}	2θ ($^\circ$)	d_{hkl} (\AA)	I_{rel}
5.07	17.43	ww	19.01	4.66	ww
7.36	12.01	ss	19.52	4.54	ww
7.67	11.52	ss	21.29	4.17	m
8.78	10.07	s	22.44	3.96	w
10.02	8.82	ww	23.10	3.85	mw
12.13	7.29	ww	23.57	3.77	w
14.76	6.00	ww	24.65	3.61	ww
15.31	5.78	ww	26.78	3.33	w
15.62	5.67	ww	29.33	3.04	ww
16.03	5.52	ww	33.06	2.71	ww
17.60	5.03	ww	36.82	2.44	ww
18.22	4.87	ww	44.54	2.03	ww

[0049]

[0050] 상대 강도 (I_{rel}) 는 X 선 회절 패턴의 가장 집중된 광을 100 의 값으로 배치한 상대 강도 스케일에 대해서 부여되는데: $ff < 15$; $15 \leq f < 30$; $30 \leq mw < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq s < 85$; $ss \geq 85$ 이다.

[0051] 본 발명에 따른 촉매의 기재에 사용된 결정화된 IZM-2 고형물은 유리하게는, 도 1 에 부여된 하소 형태에서 그 X선 회절 패턴에 의해 특성화된 신규의 결정질의 기본 또는 위상학적 조직을 갖는다.

[0052] 상기 IZM-2 고형물은 다음의 일반식에 의해 규정되는 산화물 분자의 관점에서 무수기로서 표현되는 화학 조성을 갖는다: $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O$, 여기서 X 는 적어도 하나의 4 가 원소를 나타내고, Y 는 적어도 하나의 3 가 원소를 나타내고, M 은 원자가 n 을 갖는 적어도 하나의 알칼리 금속 및/또는 알칼리-토금속이다. 이전에 주어진 상기 식에서, a 는 Y_2O_3 의 몰수를 나타내고, a 는 0 ~ 0.5, 바람직하게는 0 ~ 0.05, 보다 바람직하게는 0.0016 ~ 0.02 이며, b 는 $M_{2/n}O$ 의 몰수를 나타내고, 0 ~ 1, 바람직하게는 0 ~ 0.5, 보다 바람직하게는 0.005 ~ 0.5 이다.

- [0053] 바람직하게는, X 는 규소, 게르마늄, 티타늄, 및 이들 3 가 원소 중 적어도 2 개의 혼합물로부터 선택되고, 보다 바람직하게는, X 는 규소이고, Y 는 바람직하게는 알루미늄, 붕소, 철, 인듐 및 갈륨 중에서 선택되고, 더 바람직하게는, Y 는 알루미늄이다. M 은 바람직하게는 리튬, 소듐, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 이들 금속의 적어도 2 종의 혼합물 중에서 선택되고, 매우 바람직하게는, M 은 소듐이다. 바람직하게는, X 는 규소이며, 상기 결정화된 IZM-2 고형물은, 원소 Y 가 상기 IZM-2 고형물의 조성으로부터 부재시 전체 규소 고형물이다. 또한, 원소 X 로서, 복수 개의 원소 X 의 혼합물, 특히 게르마늄 및 티타늄, 바람직하게는 게르마늄으로부터 선택된 다른 원소 X 와 규소의 혼합물을 채용하는 것이 유리하다. 이에 의해, 규소가 다른 원소 X 와 혼합되어 존재하는 경우, 상기 결정화된 IZM-2 고형물은 그의 하소된 형태일 때인 표 1 에 기재된 것과 동일한 X 선 회절 패턴을 갖는 결정화된 메탈로실리케이트 (metallo-silicate) 이다. 더욱 더 바람직하게는, 원소 Y 의 존재시, X 는 규소이고, Y 는 알루미늄이며; 상기 결정화된 IZM-2 고형물은 그의 하소된 형태일 때인 표 1 에 기재된 것과 동일한 X 선 회절 패턴을 갖는 결정화된 알루미늄오실리케이트 (aluminosilicate) 이다.
- [0054] 더욱 일반적으로는, 본 발명에 따른 공정에서 구현되는 촉매의 기재에 사용되는 상기 IZM-2 고형물은, 유리하게는 다음의 일반식에 의해 표현되는 화학 조성을 갖는다: $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O : cR : dH_2O$, 여기서, R 은 2 개의 4 급 질소 원자를 포함하는 유기종이며, X 는 적어도 하나의 4 가 원소를 나타내고, Y 는 적어도 하나의 3 가 원소를 나타내고, M 은 원자가 n 의 적어도 하나의 알칼리 금속 및/또는 알칼리-토금속이고, a, b, c, d 는 각각 Y_2O_3 , $M_{2/n}O$, R 및 H_2O 의 몰수를 나타내며, a 는 0 ~ 0.5 이고, b 는 0 ~ 1 이며, c 는 0 ~ 2 이고, d 는 0 ~ 2 이다. a, b, c, 및 d 에 의해 가정된 이러한 식과 값은 상기 IZM-2 고형물이 바람직하게는 그의 하소된 형태를 위한 것이다.
- [0055] 더욱 바람직하게는, 원유 합성물 형태인 상기 IZM-2 고형물은 유리하게는 다음의 일반식에 의해 표현되는 화학 조성을 갖는다: $XO_2 : aY_2O_3 : bM_{2/n}O : cR : dH_2O(I)$, 여기서, R 은 2 개의 4 급 질소 원자를 포함하는 유기종이며, X 는 적어도 하나의 4 가 원소를 나타내고, Y 는 적어도 하나의 3 가 원소를 나타내고, M 은 원자가 n 의 알칼리 금속 및/또는 알칼리-토금속이며, a, b, c, d 는 각각 Y_2O_3 , $M_{2/n}O$, R 및 H_2O 의 몰수를 나타내며, a 는 0 ~ 0.5 이고, b 는 0 ~ 1 이며, c 는 0.005 ~ 2, 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 이고, d 는 0.005 ~ 2, 바람직하게는 0.01 ~ 1 이다.
- [0056] 원유 합성물 형태인 상기 결정화된 IZM-2 고형물의 화학 조성을 규정하기 위해서 상기에 제공된 식 (I) 에서, a 는 0 ~ 0.5, 바람직하게는 0 ~ 0.05, 더욱 바람직하게는 0.0016 ~ 0.02 이다. 바람직하게는, b 는 0 ~ 1, 더 바람직하게는 0 ~ 0.5, 더욱 더 바람직하게는, 0.005 ~ 0.5 이다. c 는 0.005 ~ 2, 바람직하게는 0.01 ~ 0.5 이다. d 는 0.005 ~ 2, 바람직하게는 0.01 ~ 1 이다.
- [0057] 원유 합성물 형태, 즉 합성물로부터 직접 얻어진 원유 합성물 형태에서 그리고 당업자에게 잘 알려진 임의의 하소 단계 이전에, 상기 IZM-2 고형물은, 유리하게는, 상기 기재된 바와 같은 2 개의 4 급 질소 원자, 그의 분해 생성물 또는 그의 전구체를 갖는 유기종 R 을 포함한다. 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, 상기에 제공된 식 (I) 에서, 원소 (R) 은 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산이며, 그의 구조식은 이하에 제공된다. 구조제로서 작용하는 상기 유기종 (R) 은 열 및/또는 화학 처리와 같은 종래에 공지된 방식을 통해 제거될 수 있다.
- [0058] 상기 결정화된 IZM-2 고형물을 조제하는 공정은 적어도 하나의 XO_2 산화물의 적어도 하나의 소스, 선택적으로 적어도 하나의 Y_2O_3 산화물의 적어도 하나의 소스, 선택적으로 원자가 n 의 적어도 하나의 알칼리 및/또는 알칼리-토금속의 적어도 하나의 소스, 및 2 개의 4 급 질소 원자를 포함하는 적어도 하나의 유기종 (R) 을 포함하는 수성 혼합물을 반응시키는 것으로 구성되며, 상기 혼합물은 바람직하게는 이하의 물 조성을 갖고:
- [0059] XO_2/Y_2O_3 : 적어도 2, 바람직하게는 적어도 20, 보다 바람직하게는 60 ~ 600,
- [0060] H_2O/XO_2 : 1 ~ 100, 바람직하게는 10 ~ 70,
- [0061] R/XO_2 : 0.02 ~ 2, 바람직하게는 0.05 ~ 0.5,
- [0062] $M_{2/n}O/XO_2$: 0 ~ 1, 바람직하게는 0.005 ~ 0.5,
- [0063] 여기서, X 는 규소, 게르마늄, 티타늄으로 형성되는 군으로부터 선택된 하나 이상의 4 가 원소(들), 바람직하게는 규소이고, Y 는 알루미늄, 철, 붕소, 인듐 및 갈륨으로 형성되는 군으로부터 선택되는 하나 이상의 3 가 원소(들), 바람직하게는 알루미늄이고, M 은 리튬, 소듐, 칼륨, 칼슘, 마그네슘 및 이들 금속 중 적어도 2종의 혼

합물 중에서 선택되는 하나 이상의 알칼리 금속(들) 및/또는 알칼리-토금속(들), 바람직하게는 소듐이다.

[0064]

상기 결정화된 IZM-2 고형물을 조제하는 공정에 따르면, R 은 유기 구조체로서 작용하는 두 개의 4 급 질소 원자를 갖는 유기종이다. 바람직하게는, R 은 질소-함유 화합물인 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산이다. 상기 결정화된 IZM-2 고형물의 합성을 위한 구조적 유기종에 존재하는 4급 암모늄 양이온과 관련된 음이온은, 유리하게는, 아세테이트 음이온, 황산 음이온, 카복실산 음이온, 테트라플루오로산 음이온, 불화물, 염화물, 브롬화물, 요오드화물 등의 할로겐화물 음이온, 수산화물 음이온 및 이들의 여러 조합 중에서 선택된다. 바람직하게는, IZM-2 고형물의 합성을 위한 구조 종에 존재하는 4급 암모늄 양이온과 관련된 음이온은 수산화물 음이온 및 브롬화물 음이온 중에서 선택된다. 상기 IZM-2 고형물의 구조체로서 사용되는 상기 질소 함유 유기종이 당업자들에게 공지된 임의의 방법에 의해 유리하게 합성된다. 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디브로마이드를 합성하기 위해서는, 유리하게는, 1 몰의 1,6-디브로모헥산과 적어도 2 몰의 N-메틸피페리딘이 에탄올에서 혼합된다. 일반적으로, 상기 혼합물은 3 ~ 10 시간의 주기 동안 역류된다. 여과, 그 다음 디에틸 에테르 등의 에테르화 용매에 의한 석출, 그 다음 에탄올/에테르 혼합물에서의 재결정화 이후에, 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디브로마이드가 얻어진다. 대기 온도에서, 은 산화물인 Ag_2O 를 이용한 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디브로마이드의 수용액의 처리에 의해 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디하이드록사이드가 얻어지는 것이 바람직하다.

[0065]

상기 결정화된 IZM-2 고형물을 조제하는 공정을 실행하기 위해 적용되는 원소 X 의 소스는, 유리하게는, 원소 X 를 포함하는 임의의 화합물일 수도 있고 수용액 중의 이 원소를 반응물 형태로 해방시킬 수도 있다. 유리하게는, 원소 X 가 규소일 때, 실리카 소스는 제올라이트의 합성시에 공통으로 사용되는 것들, 예컨대 고품 분말 실리카, 규산, 콜로이드 실리카, 용해 실리카 또는 테트라에톡실란 (TEOS) 중의 임의의 하나일 수도 있다. 분말 실리카중, 유리하게는, 특히, 에어로실 실리카, 예컨대 "CAB-O-SIL" 의 열분해 (pyrogenic) 실리카, 및 실리카 겔 등의 알칼리 금속 실리케이트 용액으로부터의 석출에 의해 얻어진 석출된 실리카가 사용될 수도 있다. 다양한 입경, "LUDOX" 등의 상표명으로 판매 중인 것과 같은, 예컨대 10 ~ 15 nm 또는 40 ~ 50 nm 의 평균 등가물 직경을 갖는 콜로이드 실리카가 사용될 수도 있다. 바람직하게는, 규소 소스는 LUDOX-AS-40 이다.

[0066]

상기 결정화된 IZM-2 고형물의 조제를 위한 공정을 실행하기 위해 선택적으로 채용되는 원소 Y 의 소스는, 유리하게는, 수용액에서 이 원소를 반응물 형태로 해방시킬 수 있으며 원소 Y 를 포함하는 임의의 화합물일 수도 있다. Y 가 알루미늄인 바람직한 경우에, 알루미늄의 소스는, 바람직하게는 소듐 알루미늄에이트이거나, 알루미늄염, 예를 들어 염화물, 질화물, 수산화물 또는 황화물, 알루미늄 알콕사이드 또는 콜로이드 알루미늄, 슈도 보헤마이트, 감마 알루미늄 또는 알파 또는 베타 트리하이드레이트 등의, 바람직하게는 수화 또는 수화가능한 형태의 적절한 알루미늄이다. 또한, 상기에 열거된 소스의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0067]

원자가 n 의 알칼리 금속 M 및/또는 알칼리-토금속의 소스에 대해, 유리하게는 상기 금속 M 의 할로겐화물 또는 수산화물, 바람직하게는 상기 금속 M 의 수산화물이 사용된다.

[0068]

상기 IZM-2 고형물을 조제하는 공정을 시행하기 위해서는, 적어도 하나의 XO_2 산화물의 적어도 하나의 소스, 선택적으로 적어도 하나의 Y_2O_3 산화물의 적어도 하나의 소스, 선택적으로 원자가 n 의 적어도 하나의 알칼리 및/또는 알칼리-토금속의 적어도 하나의 소스, 및 2 개의 4 급 질소 원자를 포함하는 적어도 하나의 유기종 R 을 포함하는 수성 혼합물이 적어도 하나의 수산화물 이온의 소스를 포함하는 것도 바람직하다. 상기 수산화물 이온의 소스는 유리하게는, 수산화물 형태일 때 구조적 유기종 R, 즉 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디하이드록사이드로부터 유도되거나, 하이드록사이드 형태, 예컨대 소듐 하이드록사이드일 때 알칼리 및/또는 알칼리-토금속 M 의 소스로부터 유도된다.

[0069]

따라서, 상기 결정화된 IZM-2 고형물을 조제하는 공정의 바람직한 실시형태에 따르면, 규소 산화물, 선택적으로 알루미늄, 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디브로마이드 및 소듐 하이드록사이드를 포함하는 수성 혼합물이 반응된다. 본 발명에 따른 공정의 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 규소 산화물, 선택적으로 알루미늄 및 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디하이드록사이드를 포함하는 수성 혼합물이 반응된다.

[0070]

상기 결정화된 IZM-2 고형물을 조제하는 공정은, 유리하게는, 겔로 알려져 있고 적어도 하나의 XO_2 산화물의 적어도 하나의 소스, 선택적으로 적어도 하나의 Y_2O_3 산화물의 적어도 하나의 소스, 적어도 하나의 유기종 R, 및 선택적으로, 원자가 n 의 적어도 하나의 알칼리 및/또는 알칼리-토금속의 적어도 하나의 소스를 포함하는 수성

반응 혼합물을 준비하는 것으로 구성된다. 상기 반응물의 양은, 유리하게는, 일반식 (I): $XO_2 \cdot aY_2O_3 \cdot bM_{2/n}O \cdot cR \cdot dH_2O$ 의 원유 합성물 형태의 결정화된 IZM-2 고형물 안으로 반응물을 결정화하도록 해주는 조성을 갖는 상기 겔을 제공하도록 조정되고, 여기서 a, b, c 및 d 는 상기에 규정된 기준을 만족하고, c 및 d 는 0 초과이다. 다음으로, 겔은 상기 결정화된 IZM-2 고형물이 형성될 때까지 수열합성 처리를 받는다. 겔은, 유리하게는, 120 °C ~ 200 °C, 바람직하게는 140 °C ~ 180 °C, 및 보다 바람직하게는 160 °C ~ 175 °C 에서, 선택적으로 가스, 예컨대 질소를 첨가함으로써, 고형 IZM-2 촉매가 원유 합성물 형태로 형성될 때까지 자기 반응 압력 (autogeneous reaction pressure) 하에서 열수합성 조건을 받는다. 결정화를 이루기 위해 필요한 시간의 주기는 일반적으로 겔에서 반응물의 조성, 교반 및 반응 온도에 따라서 1 시간 ~ 수 개월 사이에서 변한다. 바람직하게는, 결정화 주기는 2 시간 ~ 21 일 사이에서 변한다. 반응은 일반적으로 교반에 의해 또는 교반 없이, 바람직하게는 교반의 존재하에 실시된다.

[0071] 결정 형성에 필요한 시간을 단축하고 및/또는 전체 결정화 주기를 단축하기 위해서 반응 혼합물에 씨드 (seed) 를 첨가하는 것이 유리할 수도 있다. 또한, 불순물을 없애며 상기 결정화된 IZM-2 고형물의 형성을 촉진시키기 위해서 씨드를 사용하는 것이 유리할 수도 있다. 이러한 유형의 씨드는 유리하게는 결정화된 고형물, 특히 IZM-2 고형물의 결정을 포함한다. 결정질 씨드는 일반적으로 반응 혼합물에서 사용되는 XO_2 산화물의 0.01 질량 % ~ 10 질량 % 의 비율로 첨가된다.

[0072] 상기 IZM-2 고형물의 결정화를 야기하는 열수합성 처리 단계의 종료시에, 유리하게는, 고상이 여과되고 세척되어 건조되고, 이후 하소된다. 하소 단계는, 유리하게는, 100 °C ~ 1000 °C, 바람직하게는 400 °C ~ 650 °C 의 온도에서 수 시간 ~ 수 일의 주기 동안, 더 바람직하게는 3 ~ 48 시간의 주기 동안 실행되는 하나 이상의 가열 단계에 의해 실시된다. 바람직하게는, 하소는 2 개의 연속적인 가열 단계로 실시된다.

[0073] 상기 하소 단계의 종료시에, 얻어진 상기 IZM-2 고형물은 적어도 표 1 에 기록되어 있는 광선을 포함하는 X 선 회절 패턴을 갖는 것이 유리하다. 원유 합성물 형태에서 IZM-2 고형물에는 물 및 유기종 R 이 없다.

[0074] 하소 후에, 본 발명에 따른 촉매의 기재의 조성에 진입한 IZM-2 고형물은 유리하게는, 하소되면, 상기 IZM-2 고형물의 (H^+) 산 형태를 유발하는 IZM-2 고형물의 암모늄 형태를 얻기 위해서 적어도 하나의 암모늄 염 용액과의 적어도 하나의 처리에 의해 교환된다. 이러한 교환 단계는, 촉매의 조제의 임의의 단계, 즉 IZM-2 고형물의 조제 단계 이후, (펠릿화 또는 다공성 무기 바인더에 의한) IZM-2 고형물의 성형 단계 이후, 또는 수소화-탈수소화 금속을 도입하는 단계에서 실행될 수 있다. 바람직하게는, 교환 단계는 IZM-2 고형물의 성형 단계 후에 실행된다.

[0075] 본 발명에 따른 공정에서 사용된 촉매의 기재의 조성에 진입하는 상기 IZM-2 고형물은 유리하게는, 적어도 부분적으로, 바람직하게는 거의 전체가 산 형태, 즉 (H^+) 산 형태이다. M/Y 원자비는, 일반적으로 유리하게는 0.1 미만이고, 바람직하게는 0.05 미만이며, 더욱 바람직하게는 0.01 미만이다.

[0076] 본 발명에 따라 구현된 IZM-2 제올라이트는 적어도 부분적으로 수소 (H^+) 또는 암모늄 (NH_4^+) 형태이다. 선택적으로, 제올라이트의 일부는 IA족, IB족, IIA족, IIB족, IIIA족, IIIB족 (희토류를 포함), Sn, Pb 및 Si 에 의해 형성된 군으로부터 선택된 양이온 형태일 수도 있다. H-IZM-2 로 나타내는 수소 형태 또는 부분적으로 수소 형태인 IZM-2 제올라이트가 합성 원유 IZM-2 제올라이트의 하소 및/또는 이온 교환에 의해 얻어진다.

[0077] IZM-2 제올라이트 중에서, 통상, 총 규소/알루미늄 (Si/Al) 원자비가 약 3 초과인 IZM-2 제올라이트를 채용하는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 Si/Al 비가 5 ~ 200 이며, 더 바람직하게는 10 ~ 150 인 IZM-2 제올라이트를 채용한다. 상기 기재된 Si/Al 비를 갖는 이들 IZM-2 제올라이트는 당업자에게 공지된 합성 또는 합성 전 처리, 즉 예컨대, 탈알루미늄화, 재알루미늄화, 탈규소화 또는 교환 절차에 의해 얻어질 수 있다. 이에 의해, 제올라이트의 성형 뿐만 아니라 조제 및 처리(들)가 이들 촉매의 조제의 단계를 구성할 수 있다.

[0078] 산화물 형식 무정형 또는 약하게 결정화된 다공성 무기질 매트릭스의 특징

[0079] 다공성, 통상, 무정형의 무기질 매트릭스는, 일반적으로 적어도 하나의 내화재 산화물로 구성된다. 상기 매트릭스는, 통상 알루미늄, 실리카, 점토, 산화 티타늄, 산화 붕소 및 지르코니아에 의해 형성된 군에서 선택된다. 매트릭스는 상기 기재된 산화물 중 적어도 2 개의 혼합물, 예컨대 실리카-알루미나로 구성될 수도 있다.

또한, 알루미늄네이트를 선택할 수도 있다. 바람직하게는, 매트릭스는 당업자에게 공지된 모든 형태, 예컨대 감마 알루미나 형태의 알루미나를 포함하는 것이 사용된다.

[0080] 유리하게는, 알루미나 및 실리카의 혼합물, 또는 알루미나 및 실리카-알루미나의 혼합물이 유리하게 사용될 수도 있다.

[0081] 또한, 본 발명은 수소화 분해 공정 및 상기 촉매에 의한 탄화수소 공급물의 수소화 처리를 위한 공정에 관한 것이다.

[0082] 촉매의 조제

[0083] 본 발명에 따른 촉매의 조제를 위한 바람직한 공정은 하기 단계들을 포함한다:

[0084] 본 발명에 따라 구현된 IZM-2 제올라이트는, 기재 또는 촉매의 조제의 임의의 단계에서, 당업자에게 공지된 방법을 사용하여 도입될 수 있다. 본 발명에 따라 구현된 IZM-2 제올라이트는 전술한 바와 같이 적어도 부분적으로 수소 (H^+) 또는 암모늄 (NH_4^+) 이다.

[0085] 이것으로 제한하는 것은 아니지만, 제올라이트는, 예컨대, 분말, 연마된 분말, 부유물, 탈응집 처리를 받은 부유물의 형태일 수도 있다. 이에 따라, 제올라이트는 기재 상에서 목표물 하는 최종 제올라이트 함량으로 조절되는 농도로 산성화되거나 산성화되지 않은 부유물에 위치될 수 있다.

[0086] 통상 슬립으로 불리는 이 부유물은 이후 매트릭스의 전구체와 혼합된다.

[0087] 바람직한 실시형태에 따르면, 제올라이트는, 매트릭스를 구성하는 원소와 기재와의 성형중 도입될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, IZM-2 제올라이트는 기재 성형 단계중 습식 알루미나 겔에 추가된다.

[0088] 본 발명에서 기재의 성형을 위한 바람직한 방법 중 하나는, 수침분 동안 습식 알루미나 겔과 적어도 하나의 IZM-2 제올라이트를 혼합하는 것, 이후 0.4 ~ 4 mm 의 직경을 갖는 압출물을 형성하기 위해서 다이를 통해 이렇게 얻어진 페이스트를 통과시키는 것으로 구성된다.

[0089] 조제의 바람직한 다른 양태에 따르면, 제올라이트는 매트릭스의 합성 중 도입될 수 있다. 예컨대, 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, IZM-2 제올라이트는 알루미늄-규소 매트릭스의 합성중 추가되며; 제올라이트는 완전 가용성 실리카 화합물과 산성 매의 알루미나 화합물로 구성된 혼합물에 추가될 수 있다.

[0090] 기재는 당업자에게 공지된 임의의 절차에 의해 성형될 수 있다. 성형은, 유리하게는, 압출, 펠릿화, ("오일-적하") 적하 응고 방법, 틸테이블에서의 그레놀화 또는 당업자에게 공지된 임의의 다른 방법에 의해 실행될 수 있다.

[0091] 적어도 하나의 하소는, 유리하게는, 임의의 조제의 단계중 하나 이후에 실행될 수 있다. 하소 처리는 통상, 적어도 150 °C, 바람직하게는 적어도 300 °C, 더욱 바람직하게는 350 °C ~ 1000 °C 의 온도에서 공기중에서 실행된다.

[0092] VIB 족 원소, 및 백금 및 팔라듐을 제외한 VIII 족 원소, 및 인, 붕소, 규소로부터 선택된 원소, 및 선택적으로 VB 족 및 VIIB 족 원소가, 당업자에게 공지된 임의의 방법에 의해 매트릭스의 합성 도중에, 바람직하게는 기재의 성형 중, 또는 더 바람직하게는 기재의 성형 후에, 조제의 임의의 단계에서, 그 전체 또는 부분적으로 선택적으로 도입될 수 있다. 이들은 기재의 성형 후, 기재의 건조 및 하소 전후에 도입될 수 있다.

[0093] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, VIB 족 원소, 및 백금 및 팔라듐을 제외한 VIII 족 원소, 및 선택적으로 인, 붕소, 규소로부터 선택된 원소, 및 선택적으로 VB 족 및 VIIB 족 원소중 전체 또는 일부가, 기재의 성형 과정에서, 예컨대 IZM-2 제올라이트와 습식 알루미나 겔의 혼합 과정중 도입될 수 있다.

[0094] 본 발명의 바람직한 양태에 따르면, VIB 족 원소, 및 백금 및 팔라듐을 제외한 VIII 족 원소, 및 선택적으로 인, 붕소, 규소로부터 선택된 원소, 및 선택적으로 VB 족 및 VIIB 족 원소중 전체 또는 일부가, 성형 및 하소된 기재를 함침하는 하나 이상의 조작에 의해, 그리고 이들 원소의 전구체를 포함하는 용액에 의해 도입될 수 있다. 바람직하게는, 기재는 수용액에 함침된다. 기재는 바람직하게는, 당업자에게 잘 알려진 "건식" 함침 방법으로서 공지된 것에 의해 함침된다.

- [0095] 본 발명의 촉매가 백금 및 팔라듐을 제외한 VIII 족 금속을 포함한다면, VIII 족 금속은 바람직하게는, 성형 및 하소된 기재를 함침하는 하나 이상의 작업에 의해, VIB 족 이후 또는 이와 동시에 도입된다.
- [0096] 본 발명의 또다른 바람직한 양태에 따르면, 또한, 붕소 및 규소는 예컨대, 붕소염 및 실리콘형 규소 화합물을 포함하는 용액을 사용하면서 동시에 석출될 수 있다.
- [0097] 니오븀의 함침은 옥살산 및 선택적으로 옥살산 암모늄을 옥살산 니오븀 용액에 추가함으로써 용이해질 수 있다. 다른 화합물은, 당업자에게 잘 알려진 바와 같이, 용해도를 개선하고 니오븀의 함침을 용이하게 하기 위해서 사용될 수 있다.
- [0098] 적어도 하나의 도핑 원소, P 및/또는 B 및/또는 Si 가 도입되는 경우, 그의 분포 및 그의 위치는 카스테잉 마이크로프로브링 (Castaing microprobing)(다양한 원소의 분포 프로파일), 촉매 성분의 X 선 분석과 관련된 투과 전자 현미경법 또는 전자 마이크로프로브에 의해 촉매에 존재하는 원소의 분포를 맵화하는 기술과 같은 절차에 의해 판정될 수 있다.
- [0099] 압출물과 함께 균일한 C_{Mo} , C_{Ni} , C_W 및 C_P 농도를 나타내는 촉매를 조제한다. 또한, 코어 및 주변 C_{Mo} , C_{Ni} , C_W 및 C_P 농도가 상이한 것을 나타내는 촉매를 조제한다. 이들 촉매는 "접시형" 또는 "돔형" 분포 프로파일로서 공지된 것을 나타낸다. 다른 형식의 분포는, 활성상 원소가 표면에 분포되는 지각 분포 (crust distribution) 이다. 일반적으로 말해서, C_{Mo} , C_{Ni} , C_W 및 C_P 농도의 코어/에지비는 0.1 ~ 3 이다. 본 발명의 변형예에서, 이는 0.8 ~ 1.2 이다. 본 발명의 다른 변형예에서, C_P 농도의 코어/에지비는 0.3 ~ 0.8 이다.
- [0100] 예컨대, 사용될 수도 있는 몰리브덴 및 텅스텐 소스는, 산화물 및 수화물, 몰리브덴산 및 텅스텐산 및 이들의 염, 특히 몰리브덴산 암모늄, 암모늄헵타몰리브데이트 (ammonium heptamolybdate), 텅스텐산 암모늄, 포스포몰리브덴산 (phosphomolybdic acid), 포스포텅스텐산 (phosphotungstic acid) 및 이들의 염, 실리코몰리브덴산 (silicomolybdic acid), 실리코텅스텐산 (silicotungstic acid) 및 이들의 염이다. 바람직하게는, 몰리브덴산 암모늄, 암모늄헵타몰리브데이트 및 텅스텐산 암모늄과 같은 암모늄 염 및 산화물이 사용된다.
- [0101] 사용될 수도 있는 비희귀 VIII 족 원소의 소스는 당업자에게 잘 알려져 있다. 예컨대, 귀금속이 아닌 예시로서, 질산염, 황산염, 수산화물, 인산염, 예컨대 염화물, 브롬화물 및 불화물과 같은 할로겐화물, 및 예컨대, 아세트산염, 및 탄산염과 같은 카르복시산염이 사용된다.
- [0102] 바람직한 인 소스는 오르소인산 (H_3PO_4) 이지만, 이의 염 및 인산 암모늄과 같은 에스테르가 또한 적합하다. 인은 예컨대, 암모니아, 1 차 및 2 차 아민, 사이클릭 아민, 피리딘 족 및 퀴놀레인 (quinoline) 의 화합물 및 피롤 족의 화합물과 같은 질소를 함유하는 염기성 유기 화합물과 인산의 혼합물의 형태로 도입될 수도 있다. 텅스토포스포산 또는 텅스토몰리브덴산이 채용될 수 있다.
- [0103] 인 함량은, 본 발명의 범주를 벗어나지 않고, 예컨대 텅스텐-인 또는 몰리브덴-텅스텐-인과 같은 용해되고 및/또는 기재 상에 있는 혼합된 화합물을 형성하기 위해서 조절된다. 이들 혼합된 화합물은 헤테로폴리아니온 (heteropolyanion) 일수도 있다. 이들 화합물은 예컨대, 앤더슨 (Anderson) 헤테로폴리아니온일 수도 있다. P_2O_5 형태에서 연산된 인의 질량에 의한 함량은 0.01 ~ 5 중량 % 이며, 바람직하게는 0.1 ~ 4 중량 %, 더욱 바람직하게는 0.2 ~ 2 중량 %, 더욱 더 바람직하게는 0.2 ~ 1 중량 % 이다.
- [0104] 붕소 소스는 붕산, 바람직하게는 오르소붕산 (H_3BO_3), 암모늄 바이보레이트 또는 펜타보레이트, 붕소 산화물 또는 붕소 에스테르일 수도 있다. 붕소는, 예컨대, 암모니아, 1 차 및 2 차 아민, 사이클릭 아민, 피리딘 족 및 퀴놀레인의 화합물 및 피롤 족의 화합물과 같은 질소를 함유하는 염기성 유기 화합물과 붕산, 과산화수소의 혼합물의 형태로 도입될 수 있다. 붕소는, 예컨대, 물/알코올 혼합물에서 붕산의 용액에 의해 도입될 수도 있다.
- [0105] 수개의 규소 소스가 채용될 수도 있다. 이에 의해, 에틸 오르소 실리케이트 (ethyl orthosilicate)($Si(OEt)_4$), 실록산, 폴리실록산, 실리콘, 실리콘 에멀전, 암모늄 플루오로실리케이트 ($(NH_4)_2SiF_6$) 또는 나트륨 플루오로실리케이트 (Na_2SiF_6) 와 같은 할로겐화물의 실리케이트를 사용할 수 있다. 또한, 유리하게는 실리코몰리브덴산 및 이의 염, 실리코텅스텐산 및 이의 염이 채용될 수도 있다. 규소가, 예컨대 물/알코올 혼합물 용액에서 에틸 실리케이트와의 함침에 의해 첨가될 수도 있다. 규소는 예컨대

대, 물 현탁액에서 실리콘 또는 규산 형식 규소 화합물과의 함침에 의해 첨가될 수도 있다.

[0106] 사용될 수도 있는 VB 족 원소의 소스는 당업자에게 잘 알려져 있다. 예컨대, 사용될 수 있는 니오븀 소스는 디니오븀 펜톡사이드 (diniobium pentoxide)(Nb₂O₅), 니오븀산 (Nb₂O₅·H₂O), 니오븀 수산화물 및 폴리옥소니오베이트, 식 Nb(OR)₃의 니오븀 알콕사이드 (여기서, R1 은 알킬 라디칼임), 니오븀 옥살레이트 (NbO(HC₂O₄)₃), 암모늄 니오베이트와 같은 산화물일 수도 있다. 니오븀 옥살레이트 또는 암모늄 니오베이트가 바람직하게 사용된다.

[0107] 사용될 수 있는 VIIA 족 원소의 소스는 당업자에게 잘 알려져 있다. 예컨대, 불소 및 이온은 불화수소산 (hydrofluoric acid) 또는 이의 염의 형태로 도입될 수 있다. 이들 염은 알칼리 금속, 암모늄 또는 유기 화합물에 의해 형성된다. 후자의 경우, 염은 유리하게는 유기 화합물과 불화수소산 사이의 반응에 의한 혼합물에서 형성된다. 또한, 물에 불소 음이온을 방출시킬 수 있는 수소화 분해 가능한 (hydrolysable) 화합물, 예컨대, 암모늄 플루오로실리케이트 ((NH₄)₂SiF₆), 불화 규소 (SiF₄) 또는 불화규소나트륨 (Na₂SiF₆) 을 사용할 수도 있다. 불소는, 예컨대, 불화수소산 또는 불화암모늄 수용액에 의해 함침됨으로써 도입될 수 있다.

[0108] 본 발명에 따라 사용되는 촉매는 구 또는 압출물 형태이다. 그러나, 0.5 ~ 5 mm, 더 구체적으로는 0.7 ~ 2.5 mm 의 직경을 갖는 압출물 형태인 촉매가 유리하다. 이 형상은, 원통형 (중공 또는 중공이 아닐 수도 있음), 비틀린 원통형, 멀티로브형 (예컨대, 2, 3, 4 또는 5 로브 (lobe)) 이다. 원통형 형상이 바람직하게 사용되지만, 임의의 다른 형상이 사용될 수 있다. 본 발명에 따른 촉매는, 선택적으로 파쇄 분말, 태블릿, 링, 볼, 펠의 형태로 제조되어 채용될 수 있다.

[0109] 본 발명에 따르면, 본 발명의 촉매의 VIB 족 및/또는 VIII 족 금속이 황화물 형태로 존재하고, 황화 처리에 대해서는 후술한다.

[0110] 또한, 본 발명은 상기 촉매와 탄화수소 공급물의 수소화 분해를 위한 공정에 관한 것이다.

[0111] 수소화 분해 공정

[0112] 또한, 본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 탄화수소 컷의 처리 공정에 관한 것이다.

[0113] 더 자세하게는, 본 발명은 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 탄화수소 공급물의 수소화 처리 공정 뿐만 아니라 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정에 관한 것이다.

[0114] 본 발명에 따른 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정 및 수소화 처리 공정은, 수소의 존재하에, 200 °C 초과 의 온도에서, 1 MPa 초과 의 압력으로, 0.1 ~ 20 h⁻¹ 의 공간 속도로 작동되며, 도입되는 수소의 양은 수소의 리터/탄화수소의 리터의 체적비가 80 ~ 5000 ℓ/ℓ가 되도록 설정된다.

[0115] 본 발명에 따른 촉매는 유리하게는, 탄화수소 컷의 수소화 분해 및/또는 수소화 전환을 위해 사용된다.

[0116] 본 발명에 따른 촉매는, 탄화수소 공급물의 수소화 처리를 위해 사용될 수 있고; 상기 수소화 처리 공정은, 바람직하게는 니켈 및 텅스텐을 포함하는 제올라이트 또는 알루미늄-실리카-염기성 수소화 분해 촉매 상에서 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정의 상류에 배치되거나 또는 단독으로 배치될 수 있다.

[0117] 촉매의 침유

[0118] 본 발명 및 종래의 공급물의 주입에 따르면, 본 발명에 따른 공정에 사용되는 촉매는 처리될 공급물과의 접촉 이전에 금속 종을 황화물로 적어도 부분적으로 변형시키기 위해 침유 (sulphurization) 처리를 미리 받게된다.

침유에 의한 이러한 황산화 처리는 당업자에게 잘 알려져 있으며, 문헌, 현장, 즉 반응기, 또는 현장 밖에서 이미 개시된 임의의 처리 방법을 사용하여 달성될 수 있다.

[0119] 당업자에게 잘 알려진 종래의 침유 방법은, 일반적으로 유동층 반응 영역에서 황화 수소 (순수 또는 예컨대 수소/황화 수소 혼합물의 스트림 하) 의 존재 하에, 촉매를 150 ~ 800 °C, 바람직하게는 250 ~ 600 °C 의 온도 범위에서 가열하는 것으로 구성된다.

- [0120] 공급물
- [0121] 광범위한 공급물이 상기 기술된 본 발명에 따른 공정을 사용하여 처리될 수 있다. 일반적으로, 이들은 340 °C 초과와 비등점을 갖는 화합물의 적어도 20 체적 % 및 종종 적어도 80 체적 % 를 포함한다.
- [0122] 공급물은, 예컨대, LCO (접촉 분해 유닛으로부터 얻어진 경유), 상압 증류물, 감압 증류물, 예컨대, FCC (중질 유 분해 공정), 코커 또는 비스브레이킹 (viscosity breaking) 과 같은 전환 유닛 또는 원유 물질의 직접 증류에 의해 얻어진 경유 뿐만 아니라 윤활유 기유 (lubricating oil base) 의 용매 탈락화에 의해 얻어지거나 윤활유 기유의 방향족 추출 유닛으로부터 유래하는 공급물, 또는 AR (상압 잔사유(atmospheric residue)) 및/또는 RUV(감압 잔사유) 및/또는 탈아스팔트유에 의한 고정층 또는 유동층에서의 탈침유 또는 수소화 전환 공정으로부터 유래하는 증류물일 수도 있고, 또는 공급물은 탈아스팔트유일 수도 있고, 또는 전술한 공급물의 임의의 혼합물일 수도 있다. 전술한 기재는 임의의 제한을 포함하는 것은 아니다. 피셔-트롭스크 공정에 의해 얻어진 파라핀은 제외된다. 일반적으로, 공급물은 340 °C 초과, 바람직하게는 370 °C 초과와 비등점 (T₅) 을 가지며, 즉 공급물에 존재하는 화합물의 95 % 는 340 °C 초과, 바람직하게는 370 °C 초과와 비등점을 갖는다.
- [0123] 본 발명에 따른 공정에서 처리된 공급물의 질소 함량은, 통상, 500 중량 ppm 초과, 바람직하게는 500 ~ 10000 중량 ppm, 더 바람직하게는 700 ~ 4000 중량 ppm, 더욱 더 바람직하게는 1000 ~ 4000 중량 ppm 이다. 본 발명에 따른 공정에서 처리된 공급물의 황 함량은 통상, 0.01 ~ 5 중량 %, 바람직하게는 0.2 ~ 4 중량 %, 더 바람직하게는 0.5 ~ 3 중량 % 이다.
- [0124] 공급물은 선택적으로 금속을 포함할 수 있다. 본 발명에 따른 공정에서 처리된 공급물의 축적된 니켈 및 바나듐 함량은, 바람직하게는 1 중량 ppm 미만이다.
- [0125] 아스팔텐 함량은, 일반적으로 3000 중량 ppm 미만, 바람직하게는 1000 중량 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 200 중량 ppm 미만이다.
- [0126] 보호층 (guard bed)
- [0127] 공급물이 레진 및/또는 아스팔텐형 화합물을 포함한다면, 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 및/또는 수소화 처리 촉매와 상이한 촉매 또는 흡수층 이전에 공급물을 통과시키는 것이 유리하다. 본 발명에 따라 사용되는 촉매 또는 보호층은 구 또는 압출물의 형태이다. 그러나, 0.5 ~ 5 mm, 더 구체적으로는 0.7 ~ 2.5 mm 의 직경을 갖는 압출물 형태인 촉매가 유리하다. 이 형상은, 원통형 (중공 또는 중공이 아닐 수도 있음), 비틀린 원통형, 멀티로브형 (예컨대, 2, 3, 4 또는 5 로브), 환형이다. 원통형 형상이 바람직하게 사용되지만, 임의의 다른 형상이 사용될 수 있다.
- [0128] 공급물에서 오염물 및/또는 독성물질의 존재를 양호하게 하기 위해서는, 보호 촉매는, 다른 바람직한 실시형태에서, 그의 공극 분율을 증가시키기 위해서 더욱 특정한 기하학적 형상을 가질 수 있다. 이들 촉매의 공극 분율은 0.2 ~ 0.75 이다. 이들의 외경은 1 ~ 35 mm 사이에서 변경될 수 있다. 가능한 특정 형상의 예시는 (이것으로 제한하는 것은 아니지만), 중공 실린더, 중공 링, 라시히 (Raschig) 링, 세레이트 (serrated) 중공 링, 크레넬레이티드 (crenellated) 중공 링, 펜타-링 카트휠, 멀티 홀 실린더 등을 포함한다.
- [0129] 이들 촉매 또는 보호 층은 활성 또는 비활성 상에 의해 함침될 수도 있다. 바람직하게는, 촉매는 수소화-탈수소화 상에 의해 함침된다. 매우 바람직하게는, CoMo 또는 NiMo 상이 사용된다.
- [0130] 이들 촉매 또는 보호 층은 미세다공성을 나타낼 수 있다. 보호 층은 Norton-Saint-Gobain 에 의해 예컨대, MacroTrap® 보호층으로 시판되는 것일 수도 있다. 보호 층은 Axens 에 의해 ACT 패밀리: ACT077, ACT935, ACT961, 또는 HMC841, HMC845, HMC941 또는 HMC945 로 시판되는 것일 수도 있다. 특히, 가변 높이의 적어도 2 개의 상이한 층으로 이들 층을 포개는 것이 특히 유리하다. 가장 높은 공극 분율을 갖는 촉매가, 바람직하게는 접촉 반응기의 입구에서 제 1 접촉 층(들) 에 사용된다. 바람직하게는, 이들 촉매를 위해 적어도 2 개의 상이한 반응기를 사용할 수도 있다.
- [0131] 본 발명에 따른 바람직한 보호층은 HMC 및 ACT961 이다.
- [0132] 작업 조건

- [0133] 온도, 압력, 수소 재생율, 시간 체적 속도와 같은 작업 조건은, 공급물의 특성, 원하는 생성물 및 처리기가 소유하는 설비의 품질의 함수로서 가변적일 수도 있다. 수소화 분해/수소화 전환 또는 수소화 처리 촉매는, 수소의 존재하에, 진술한 공급물과 함께, 200 °C 초과, 종종 250 ~ 480 °C, 유리하게는 320 ~ 450 °C, 바람직하게는 330 ~ 435 °C의 온도에서, 1 MPa 초과, 종종 2 ~ 25 MPa, 바람직하게는 3 ~ 20 MPa의 압력으로, 0.1 ~ 20 h⁻¹, 바람직하게는 0.1 ~ 6 h⁻¹, 더 바람직하게는 0.2 ~ 3 h⁻¹의 공간 속도로 접촉되며, 도입되는 수소의 양은 수소의 리터/탄화수소의 리터의 체적비가 80 ~ 5000 l/l, 종종 100 ~ 2000 l/l가 되도록 설정된다.
- [0134] 본 발명에 따른 공정에 사용된 이들 작업 조건은, 일반적으로, 패스 당 전환율을, 340 °C 미만, 바람직하게는 370 °C 미만의 비등점을 가지며, 달성되는 15 중량 % 초과, 더 바람직하게는 20 ~ 95 중량 %를 갖는 생성물이 되게 한다.
- [0135] 실시형태
- [0136] 본 발명에 따른 촉매를 구현하는 수소화 분해 및/또는 수소화 전환 공정은 완전한 수소화 분해로부터 고압 수소화 분해에 이르는 범위까지 압력과 전환 필드를 포함한다. 용어 "완전한 수소화 분해"는, 수소화 분해가 일반적으로 40 % 미만인 중등의 (moderate) 전환율을 유발하고, 일반적으로 2 ~ 6 MPa의 저압에서 기능하는 것을 의미한다.
- [0137] 본 발명의 촉매는, 전환되지 않은 분류물의 액체 재생에 의해 또는 액체 재생 없이, 선택적으로는 본 발명의 촉매의 상류에 위치한 수소화 정제 (hydrorefining) 촉매와 관련하여 1 단계 수소화 분해 계획으로 공지된 하나 이상의 반응기에서 단독의 또는 복수의 고정층 접촉 층들에서, 단독으로 사용될 수도 있다.
- [0138] 본 발명의 촉매는, 전환되지 않은 분류물의 액체 재생에 의해 또는 액체 재생 없이, 선택적으로는 본 발명의 촉매의 고정층 또는 유동층 반응기 상류에 위치한 수소화 정제 촉매와 관련하여 1 단계 수소화 분해 계획으로 공지된 단독의 또는 하나 이상의 유동층 반응기에서 단독으로 사용될 수도 있다.
- [0139] 유동층은, 안정적인 촉매의 활동도를 유지하기 위해서 소모된 촉매의 제거 및 신규의 촉매의 추가에 의해 작동된다.
- [0140] "1 단" 공정
- [0141] 1 단 수소 분해로 공지된 것은, 특히, 수소화 분해 촉매가 제올라이트를 포함하는 경우라면, 상기 공급물이 수소화 분해 촉매를 적절하게 보내기 이전에 공급물의 집중식 수소화 디아조화 (hydrodeazotation) 및 탈 침유 (desulphurization)를 실행하도록 의도된 일반적으로 집중식 수소화 정제를 우선적으로 포함한다. 공급물의 집중식 수소화 정제는, 불충분하게 유지되어 더욱 활성의 수소화 분해 촉매 상에서 보충되어야만 하는 공급물의 경질 분류물로의 단지 제한적인 전환을 유발한다. 그러나, 촉매의 2 가지 형식 사이에서 어떠한 분리도 발생하지 않는 것에 유의하여야 한다. 반응기의 출구에서의 모든 유출물은 수소화 분해 촉매상에 적절하게 분사되고, 이후에 단지 형성된 생성물이 분리된다. 관류 (once-through) 수소화 분해로 불리는 이러한 수소화 분해의 변형은 공급물의 더욱 집중적인 전환의 관점에서 반응기를 향한 전환되지 않은 분류물의 재생을 나타내는 변형예를 갖는다.
- [0142] 고정층 "1 단" 공정
- [0143] 낮은 실리카 함량을 갖는 촉매를 위해서, 촉매의 조성에 포함된 기재의 중량에 의한 실리카 함량은 5 ~ 30 %, 바람직하게는 5 ~ 20 %이다.
- [0144] 높은 실리카 함량을 갖는 촉매를 위해서, 촉매의 조성에 포함된 기재의 중량에 의한 실리카 함량은 20 ~ 80 %, 바람직하게는 30 ~ 60 %이다.
- [0145] 본 발명에 따른 촉매가, 예컨대 Y 제올라이트 수소화 분해 제올라이트 촉매의 상류에 사용된다면, 상기에서 규정된 바와 같이 실리카의 중량에 의한 낮은 함량을 갖는 촉매를 사용하는 것이 유리할 것이다. 또한, 유리하게는, 수소화 정제 촉매와 조합하여 사용될 수 있으며, 수소화 정제 촉매는 본 발명의 촉매의 상류에 위치된다.

- [0146] 본 발명에 따른 촉매가, 상이한 접촉 층에서 동일한 반응기 또는 상이한 반응기에서, 알루미나-실리카-계 또는 제올라이트-계 수소화 분해 촉매의 상류에 사용된다면, 전환은, 일반적으로 (또는 바람직하게는) 50 중량 % 미만이고, 바람직하게는 40 중량 % 미만이다.
- [0147] 본 발명에 따른 촉매는 제올라이트 촉매의 상류 또는 하류에 사용될 수 있다. 제올라이트 촉매의 하류에서, PAH 가 분해될 수 있다. 용어 "PAH" 는 특히, J.Scherzer 에 의한 "Hydrocracking, Science and Technology", Editions M. Dekker Incorporated, 1996 의 연구에서 기재된 바와 같은, 다환방향족 (polyaromatic) 탄화수소를 의미한다.
- [0148] 유동층 "1 단" 공정
- [0149] 본 발명에 따른 촉매는 하나 이상의 반응기(들) 에서만 사용될 수 있다. 이러한 유형의 공정 내에서, 복수 개의 반응기(들)이 직렬로 사용될 수도 있고, 이 유동층 반응기(들)는 적어도 하나의 고정층 또는 유동층 수소화 정제 촉매를 포함하는 하나 이상의 반응기(들)에 선행하는 본 발명에 따른 촉매를 포함한다.
- [0150] 본 발명에 따른 촉매가 수소화 정제 촉매의 하류에 사용되면, 이러한 수소화 정제 촉매에 의해 야기되는 공급물의 분류물의 전환은, 일반적으로(또는 바람직하게는) 30 중량 % 미만이고, 바람직하게는 25 중량 % 미만이다.
- [0151] 중간 분리를 갖는 고정층 "1 단" 공정
- [0152] 본 발명에 따른 촉매는, 수소화 정제 영역, 예컨대 핫 플래쉬 (hot flash) 에 의한 암모니아의 부분 제거를 허용하는 영역, 및 수소화 분해 촉매를 포함하는 영역을 구비하는 1 단 수소화 분해 공정으로서 공지된 것에 사용될 수 있다. 중간 증류물 및 선택적으로 기유의 생성을 위한 1 단에서 탄화수소 공급물 수소화 분해를 위한 이러한 공정은, 적어도 하나의 제 1 수소화 정제 반응 영역 및 제 1 반응 영역의 적어도 일부의 수소화 분해가 작동되는 적어도 하나의 제 2 반응 영역을 포함한다. 또한, 이 공정은 제 1 영역을 나가는 유출물로부터 암모니아의 불완전한 분리를 포함한다. 이러한 분리는, 유리하게는 중간 핫 플래쉬에 의해 실행된다. 제 2 반응 영역에서 작동하는 수소화 분해는 공급물에 존재하는 양보다 적은 암모니아의 양의 존재 하에, 바람직하게는, 질소의 1500 중량 ppm 미만, 더 바람직하게는 1000 중량 ppm 미만, 더욱 더 바람직하게는 800 중량 ppm 에서 실행된다. 본 발명의 촉매는 바람직하게는, 본 발명의 촉매의 상류에 위치된 수소화 정제 촉매와 결합되거나 결합되지 않고 수소화 분해 반응 영역에서 사용된다.
- [0153] 또한, 본 발명에 따른 촉매는, 하나 이상의 접촉 층(들), 하나 이상의 반응기(들) 에서 본 발명에 따른 촉매의 상류에 위치된 종래의 수소화 정제 촉매와 조합하여 또는 단독으로, 제 1 의 전환 예비처리 반응 영역에서 사용될 수 있다.
- [0154] 낮은 활동도 촉매 상에서 예비 수소화 정제를 갖는 "1 단" 수소화 분해 공정
- [0155] 본 발명에 따른 촉매는,
- [0156] - 프랑스 특허 제 2 840 621 에서 규정된 표준 활동도 시험에서 나타내는 적어도 하나의 수소화 정제 촉매에 의해 10 질량 % 미만의 사이클로헥산 전환율로 공급물이 접촉되는 제 1 수소화 정제 반응 영역, 및
- [0157] - 표준 활동도 시험에서 나타내는 적어도 하나의 수소화 분해 촉매에 의해 10 질량 % 초과와 사이클로헥산 전환율로 수소화 정제 단계로부터 얻어진 유출물의 적어도 일부가 접촉되는 제 2 수소화 분해 반응 영역을 포함하는 수소화 분해 공정에 사용될 수 있다.
- [0158] 수소화 정제 촉매의 접촉 체적의 비율은, 일반적으로 총 접촉 체적의 20 ~ 45 % 이다.
- [0159] 제 1 반응 영역으로부터 얻어진 유출물은 적어도 부분적으로, 바람직하게는 그 전체가 상기 공정의 제 2 반응 영역에 도입된다. 기체의 중간 분리가 상기 기재된 바와 같이 실행될 수 있다.
- [0160] 제 2 반응 영역의 출구에서의 유출물은 최종 분리 (예컨대, 감압 증류물이 선택적으로 후속되는 상압 증류물에 의한) 로서 공지된 처리를 받게 되어 기체를 분리한다. 중간 증류물 생성의 관점에서, 그의 비등점은 일반적으로 340 °C 초과이며, 본 발명에 따른 공정의 제 2 반응 영역의 적어도 부분적으로 재생된 상류, 바람직하게

는 알루미늄-실리카-계 수소화 분해 촉매의 상류에 있을 수 있는, 기본적으로 생성물을 포함하는 적어도 하나의 잔류 액체 분류물이 얻어진다.

[0161] 340 °C 미만, 또는 370 °C 미만의 비등점을 갖는 생성물로의 전환은 적어도 50 중량 % 이다.

[0162] "2 단" 공정

[0163] 주어진 단계에서, 2 개의 반응 영역 사이에서 중간 분리를 갖는 2 단 수소화 분해 계획으로서 공지된 것에서, 본 발명의 촉매는 하나 또는 양자의 반응기에 사용될 수 있고, 본 발명의 촉매의 상류에 위치한 수소화 정제 촉매와 결합되거나 결합되지 않는다.

[0164] 2 단 수소화 분해는, "1 단" 공정에서와 같이 공급물의 수소화 정제를 실행하지만 또한 일반적으로 약 40 ~ 60 %의 전환을 얻도록 의도된 제 1 단계를 포함한다. 제 1 단계로부터의 유출물은 이후 전환되지 않은 분류물의 전환 생성물을 분리하도록 의도되고 이른바 중간 분리로 불리는 분리 (증류)를 받게 된다. 2 단 수소화 분해 공정의 제 2 단계에서는, 제 1 단계 중에 전환되지 않은 공급물의 분류물만이 처리된다. 이러한 분리는, 2 단 수소화 분해 공정이 제 1 공정에서보다 중간 증류물 (케로신 + 디젤)에 대해 더 선택적일 수 있다. 사실, 전환 생성물의 중간 분리는 전환 생성물이 수소화 분해 촉매 상의 제 2 단계에서 나프타 및 가스로 "초과 분해 (overcracking)" 되는 것을 방지한다. 게다가, 제 2 단계에서 처리된 공급물중 처리되지 않은 분류물은 소량의 NH₃ 뿐만 아니라 일반적으로 20 중량 ppm 미만 또는 10 중량 ppm 미만의 유기 질소를 포함하는 화합물을 함유하는 것에 유의해야 한다.

[0165] 1 단 공정으로서 공지된 경우에 기술된 고정층 또는 유동층 접촉 층의 구성은 본 발명에 따른 촉매가 종래의 수소화 정제 촉매와 조합하여 또는 단독으로 사용되는지의 여부에 관계없이, 2 단 계획으로서 공지된 제 1 단에서 사용될 수 있다.

[0166] 1 단 공정으로서 공지된 것 및 2 단 수소화 분해 공정의 제 1 단을 위해, 본 발명에 따른 바람직한 촉매는, 비회귀 VIII 족 원소에 기초한 도핑된 촉매, 더 바람직하게는 니켈 및 텅스텐계 촉매이며, 바람직한 도핑 원소는 인이다.

[0167] 2 단 수소화 분해 공정의 제 2 단계에서 사용된 촉매는, 바람직하게는 VIII 족의 귀금속에 기초한 도핑된 촉매, 더 바람직하게는 백금 및/또는 팔라듐에 기초한 촉매이며, 바람직한 도핑 원소는 인이다.

[0168] 본 발명에 따른 탄화수소 공급물의 수소화 처리/수소화 정제

[0169] 본 발명에 따른 촉매는, 천연 가스로부터 생성된 탄화수소 또는 석탄으로부터 얻어진 컷, 석유 컷과 같은 탄화수소를 포함하는 공급물의 수소화 처리 및 수소화 정제를 위해, 더욱 상세하게는, 방향족계 및/또는 올레핀계 및/또는 나프텐계 및/또는 파라핀계 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물의 수소 첨가 처리, 수소화 탈침유, 수소화 디아조테이션 (deazotation), 수소화 탈산소화, 수소화 탈방향족화 및 수소화 탈금속화에 사용되고, 상기 공급물은 선택적으로, 금속 및/또는 질소 및/또는 산소 및/또는 황을 포함한다.

[0170] 더욱 상세하게는, 수소 첨가 공정에 채용된 공급물은, 휘발유, 경유, 감압 경유 (vacuum gas oil), 상압 잔사유 (atmospheric residue), 감압 잔사유, 상압 증류물, 감압 증류물, 중유, 오일, 왁스 및 파라핀, 폐유 (used oil), 탈아스팔트 잔사유 또는 원유, 열적 또는 접촉 전환 공정으로부터 유래된 공급물 및 이들의 혼합물이다. 이들 공급물은 황, 산소 및 질소 및/또는 적어도 하나의 금속과 같은 이종 원자를 포함한다.

[0171] 전술한 바와 같이, 본 발명의 촉매는 다수의 수소화 정제 또는 수소화 처리 분야에 사용될 수 있다. 이들 공정에 적용될 수 있는 작업 조건은 통상: 200 ~ 450 °C, 바람직하게는 250 ~ 440 °C의 온도에서, 1 ~ 25 MPa, 바람직하게는 1 ~ 18 MPa의 압력으로, 0.1 ~ 20 h⁻¹, 바람직하게는 0.2 ~ 5 h⁻¹의 공간 속도, 80 ~ 5000 ℓ/ℓ, 종종 100 ~ 2000 ℓ/ℓ인, 액체 공급물의 체적당 정상의 온도와 압력 조건 하에서 측정된 수소의 체적으로 표현되는 수소/공급물 비이다.

[0172] 실시예

[0173] 실시예 1- 본 발명에 따른 촉매에 사용된 IZM-2 제올라이트의 조제

[0174] 본 발명에 따른 촉매에 사용된 IZM-2 제올라이트의 조제는, 먼저 그의 구조제, 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디브로마이드를 조제한다. 50g 의 1,6-디브로모헥산 (0.20 몰, 99 %, Alfa Aesar) 이 50 g 의 N-메틸피페리딘 (0.51 몰, 99%, Alfa Aesar) 및 200 ml 의 에탄올을 담고 있는 1 ℓ 의 플라스크에 첨가된다. 반응 매체가 5 시간 동안 교반되고 가열된다. 혼합물은 그 후에 대기 온도로 냉각되고 여과된다. 혼합물은 300 ml 의 냉간 디에틸에테르 안으로 부어진 후에, 형성된 석출물이 여과되고 100 ml 의 디에틸에테르로 세척된다. 얻어진 고형물은 에탄올/에테르 혼합물에서 재결정화된다. 얻어진 고형물은 12 시간 동안 진공 건조된다. 71 g 의 백색 고형물 (즉, 수율 80 %) 이 얻어진다. 생성물은 기대 ¹H NMR 스펙트럼을 갖는다. ¹H NMR (D₂O, ppm/TMS): 1.27 (4H, m); 1.48 (4H, m); 1.61 (4H, m); 1.70 (8H, m); 2.85 (6H, s); 3.16 (12H, m).

[0175] 본 발명에 따른 촉매에 사용되는 IZM-2 고형물이 하기의 방식에 의해 후속 조제된다: Aldrich 에 의해 판매 중인 상표명 Ludox AS-40 으로 알려진 20.269 g 의 실리카 콜로이드 부유물이 0.32 g 의 소듐 알루미늄에이트 (Carlo Erba), 0.634 g 의 소듐 하이드록사이드 (Prolabo), 9.95 g 의 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산 디브로마이드 및 68.82 g 의 탈이온수로 구성된 용액 안으로 통합된다. 혼합물의 물 조성은 다음과 같다: SiO₂: 0.0125 의 Al₂O₃; 0.08 의 Na₂O; 0.17 의 1,6-비스(메틸피페리디늄)헥산; 33.33 의 H₂O. 혼합물은 30 분 동안 힘차게 교반된다. 균질화 다음에, 혼합물은 오토클래브 (autoclave) 안으로 이송된다. 오토클래브는 9 일 동안 170 °C 에서 교반 (250 rpm) 하면서 가열된다. 얻어진 결정화 생성물은 여과되고, (중성 pH 를 얻기 위해서) 탈이온수로 세척되고, 이후 밤새 100 °C 에서 건조된다. 이후, 하소가 실시된 머플 노 안으로 고형물이 도입된다: 하소 사이클은, 200 °C 까지의 온도 상승, 2 시간 동안 200 °C 에서 유지되는 스테이지, 550 °C 까지의 온도 상승 이후에 8 시간 동안 550 °C 에서 유지되는 스테이지, 그 다음 대기 온도로 복귀되는 것을 포함한다. 하소된 고형물은 X-선 회절에 의해 분석되었고 IZM-2 고형물로 구성되는 것으로 확인되었다.

[0176] 실시예 2 : 본 발명에 따른 촉매에서 사용된 H-IZM-2 제올라이트를 포함하는 기재의 조제

[0177] IZM-2 제올라이트를 포함하는 본 발명에 따른 촉매 기재는 동일한 기재에 기초하여 다양한 촉매를 조제할 수 있도록 대량으로 생성되었다. 실시예 1 에서 조제된 IZM-2 제올라이트는 29.8 의 총 Si/Al 원자비와 0.25 의 Na/Al 원자비를 갖는다.

[0178] 이러한 IZM-2 제올라이트는 10 N 의 NH₄NO₃ 용액에서 대략 100 °C 에서 각각의 교환을 위해 4 시간에 걸쳐 4 개의 이온 교환을 받는다. 이렇게 형성된 고형물은 NH₄-AZM-2 로 나타내고, 29.8 의 Si/Al 비와 0.013 의 Na/Al 비를 갖는다.

[0179] IZM-2 제올라이트를 포함하는 본 발명에 따른 촉매 기재는 하기의 방식에 의해 생성된다: 19.5 g 의 NH₄-AZM-2 제올라이트가 초미세 평탄 보에마이트 또는 Condea Chemie GmbH 에 의해 판매 중인 상표명 SB3 알려진 알루미늄 젤로 이루어진 80.5 g 의 매트릭스와 혼합된다. 이후, 이러한 분말 매트릭스는 66 중량 % 의 질산 (건식 젤의 g 당 7 중량 % 의 산) 을 포함하는 수용액과 혼합되고, 이후 15 분 동안 혼합된다. 이후, 혼합된 페이스는 1.2 mm 의 직경을 갖는 다이를 통해 압출된다. 이후, 압출물이 공기중에서 2 시간 동안 500 °C 에서 하소된다. 500 °C 에서의 하소 후에, 제올라이트는 H-IZM-2 양자 형태이며, Al-IZM-2 기재는 종료된다.

[0180] 실시예 3: IZM-2 제올라이트를 포함하는 본 발명에 따른 촉매의 조제

[0181] 실시예 2 에서 조제된 기재 압출물은 암모늄 헵타몰리브데이트와 질산 니켈의 혼합물 용액에 건식 함침되고, 최종적으로 반응기에서 현장에서 550 °C 에서 공기중에서 하소된다. 얻어졌던 NiMo-Al-IZM-2 촉매의 중량에 의한 산화물 함량은 표 2 에 기재되어 있다.

[0182] 실시예 2 로부터의 기재 압출물은 암모늄 헵타몰리브데이트, 질산 니켈 및 오르소인산의 혼합물 용액에 건식 함침되고, 최종적으로 반응기에서 현장에서 550 °C 에서 공기중에서 하소된다. NiMoP-Al-IZM-2 촉매의 중량에

의한 산화물 함량은 표 2 에 기재되어 있다.

[0183] 이후, 불소가 약 1 중량 % 불소를 석출시키는 방식으로 회석된 불화수소산 용액의 함침에 의해 이 촉매에 추가된다. 120 ℃ 에서 밤새 건조되고 건조 공기중에서 2 시간 동안 550 ℃ 에서 하소된 후에, NiMoPF-Al-IZM-2 촉매가 얻어진다. 얻어졌던 NiMoPF-Al-IZM-2 촉매의 중량에 의한 산화물 함량은 표 2 에 기재되어 있다.

표 2

본발명에 따른 Al-IZM-2 촉매의 특징

촉매	NiMo-Al-IZM-2	NiMoP-Al-IZM-2	NiMoPF-Al-IZM-2
MoO ₃ (중량 %)	14.1	13.4	13.3
NiO (중량 %)	3.2	3.1	3.0
P ₂ O ₅ (중량 %)	—	4.1	4.1
총 SiO ₂ (중량 %)	14.7	14.1	14.1
F (중량 %)	—	—	1.0
Al ₂ O ₃ 대부분을 위해 구성된 100% 보충물 (중량 %)	68.0	65.3	64.5

[0184]

실시예 4 : IZM-2 제올라이트 및 실리카-알루미나를 포함하는 기재의 조제

[0185]

[0186]

2 중량 % 의 SiO₂ 와 98 중량 % 의 Al₂O₃ 의 조성을 갖는 실리카-알루미나 분말을 공침 (co-precipitation) 에 의해 제조하였다. 실시예 1 로부터 NH₄-IZM-2 제올라이트와 이 실리카-알루미나를 포함하는 수소화 분해 촉매 기재가 이후 제조되었다. 이를 위해, 실시예 1 로부터 19.7 중량 % 의 NH₄-IZM-2 제올라이트가 사용되어, 상기 조제된 실리카-알루미나로 구성된 80.3 중량 % 의 매트릭스와 혼합된다. 이 분말 혼합물은 이후, 66 % 질산 (건조 젤의 g 당 7 중량 % 의 산) 를 포함하는 수용액과 혼합되고, 이후 15 분동안 혼합되었다. 혼합 종료시, 얻어진 페이스트는 1.4 mm 의 직경을 갖는 원통형 오리피스를 갖춘 다이를 통과하였다. 압출물이 이후 공기중에서 120 ℃ 로 밤새 건조되었으며, 공기중에서 2 시간 동안 550 ℃ 로 하소되었다.

[0187]

[0188]

실시예 5 : IZM-2 제올라이트 및 실리카-알루미나를 포함하는 본 발명에 따른 촉매의 조제

[0189]

실리카-알루미나와 실시예 3 으로부터 IZM-2 제올라이트를 포함하는 기재 압출물은 암모늄 헵타몰리브데이트, 질산 니켈 및 오르소인산의 혼합물 수용액에 건식 함침되고, 공기중에서 120 ℃ 로 밤새 건조되며, 최종적으로 550 ℃ 에서 공기중에서 하소된다. 얻어졌던 NiMoP-SiAl-IZM-2 촉매의 중량에 의한 산화물 함량은 표 3 에 기재되어 있다.

[0190]

이후, 불소가 약 1 중량 % 불소를 석출시키는 방식으로 회석된 불화수소산 용액의 함침에 의해 이 촉매에 추가된다. 120 ℃ 에서 밤새 건조되고 건조 공기중에서 2 시간 동안 550 ℃ 에서 하소된 후에, NiMoPF-SiAl-IZM-2 촉매가 얻어진다. 얻어졌던 NiMoPF-SiAl-IZM-2 촉매의 중량에 의한 산화물 함량은 표 3 에 기재되어 있다.

표 3

본발명에 따른 SiAl-IZM-2 촉매의 특징

촉매	NiMoP-SiAl-IZM-2	NiMoPF-SiAl-IZM-2
MoO ₃ (중량 %)	13.4	13.3
NiO (중량 %)	2.9	3.0
P ₂ O ₅ (중량 %)	4.2	4.1
F (중량 %)	—	0.9
SiO ₂ (중량 %)	15.6	15.4
Al ₂ O ₃ 대부분을 위해 구성된 100% 보충물 (중량 %)	63.9	63.3

[0191]

[0192]

실시예 6 : 감압 증류물의 수소화 분해 촉매의 비교

[0193]

앞선 실시예에서 기재된 촉매 조제는 고전환의 수소 분해 조건 (60 ~ 100 %) 하에 사용된다. 석유 공급물은 표 4 에 기재된 주요한 특징을 갖는 수소화 처리된 감압 증류물이다.

표 4

사용된 공급물의 성능

밀도 (20/4)	0.869
황 (중량 ppm)	502
질소 (중량 ppm)	10
시뮬레이트된 증류	
초기 지점	298 °C
10 % 지점	369 °C
50 % 지점	427 °C
90 % 지점	481 °C
종료 지점	538 °C

[0194]

[0195]

이 공급물은 알루미나에 석출된 VIB 족 원소 및 VIII 족 원소를 포함하는 Axens 에 의해 시판중인 HRK558 촉매

에서 감압 증류물의 수소화 처리에 의해 얻어졌다.

[0196] 제 2 수소화 분해 단계에서 존재하는 H_2S 및 NH_3 의 분압을 시플레이트하기 위해서 공급물에, 0.6 중량 % 의 아닐린 및 2 중량 % 의 디메틸 디설파이드가 첨가되었다. 이렇게 조제된 공급물은 촉매가 80 ml 도입되는 공급물의 상승 운동 (상향식) 에 의해, 고정층 반응기를 포함하는 수소화 분해 시험 유닛에 분사되었다. 촉매는 n 헥산/DMS + 아닐린의 혼합물에 의해 320 °C 까지 침유처리된다. 현지내 (in situ) 또는 현지의 (ex situ) 임의의 침유 방법이 적합함에 유의해야 한다. 침유가 실행되면, 표 4 에 개시된 공급물이 변형될 수 있다. 시험 유닛의 작업 조건은 표 5 에 기재되어 있다:

표 5

촉매의 시험 조건

총 압력	9 Mpa
촉매	80 cm ³
온도	360 – 420 °C
수소 유량	80 l/h
공급물 유량	80 cm ³ /h

[0197]

[0198] 접촉 성능 수준은 온도로서 표현되었으며, 이 온도는 70 % 의 원유 전환의 정도 및 휘발유 및 제트 연료 (케로신) 수율에 의해 가능케 한다. 이들 접촉 성능 수준은 안정화 주기, 일반적으로 적어도 48 시간이 경화한 후 촉매에서 측정되고 관찰된다.

[0199] 원유 전환 (CC) 은 다음과 같다:

[0200] $CC = \text{유출물의 "380 °C 마이너스" 의 중량 \%}$

[0201] 여기서, "380 °C 마이너스" 는 380 °C 이하의 온도에서 증류되는 분류물을 나타낸다.

[0202] 휘발유 수율 (27 ~ 150)(이하, Pet 수율이라 함) 은 유출물에서 27 ~ 150 °C 의 비등점을 갖는 화합물의 중량 % 와 같다. 제트 연료 수율 (케로신, 150 ~ 250, 이하, 케로 수율이라 함) 은 유출물에서 150 ~ 250 °C 의 비등점을 갖는 화합물의 중량 % 와 같다. 경유 수율 (250 ~ 380) 은 유출물에서 250 ~ 380 °C 의 비등점을 갖는 화합물의 중량 % 와 같다.

[0203] 반응 온도는 70 중량 % 와 같은 원유 전환 (CC) 을 얻기 위한 방식으로 고정된다. 하기 표 6 은 전술한 실시예에 기재된 촉매를 위한 반응 온도와 경질 및 중질 증류물 수율을 기재한다.

표 6

수소 분해 촉매의 촉매 활동도

	T (°C)	Pet 수율 (중량 %)	케로 수율 (중량 %)	경유 수율 (중량 %)
NiMo-Al-IZM-2	375	30.7	20.2	16.2
NiMoP-Al-IZM-2	374	30.1	21.4	17.5
NiMoPF-Al-IZM-2	373	30.8	20.7	16.1
NiMoP-SiAl-IZM-2	372	32.3	18.3	15.5
NiMoPF-SiAl-IZM-2	373	31.9	17.6	14.2

[0204]

[0205]

표 6 은, IZM-2 제올라이트를 포함하며 본 발명의 공정에서 사용하기 위해 조제되고 본 발명에 따른 공정에서 사용되는 촉매가 활성이며, 또한, 촉매 모두가 380 °C 마이너스로의 전환을 위해 70 중량 % 의 전환 수준이 증류물 고수율 등을 얻게 할 수 있게 하는 온도로 유도되는 것을 나타낸다.