



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2016년01월07일

(11) 등록번호 10-1583105

(24) 등록일자 2015년12월30일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*C01G 41/00* (2006.01) *B01J 23/888* (2006.01)  
*B01J 27/19* (2006.01) *C01G 53/00* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2011-7006081

(22) 출원일자(국제) 2009년07월29일  
 심사청구일자 2014년02월27일

(85) 번역문제출일자 2011년03월16일

(65) 공개번호 10-2011-0050519

(43) 공개일자 2011년05월13일

(86) 국제출원번호 PCT/FR2009/000941

(87) 국제공개번호 WO 2010/020714

국제공개일자 2010년02월25일

(30) 우선권주장

08/04642 2008년08월19일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문헌

JP2002336698 A

JP2002205964 A

JP2002167359 A

JP2000511820 A

(73) 특허권자

아이에프피 에너지스 누벨

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

(72) 발명자

봉뒤엘 오드리

프랑스 에프-69005 리옹 뤼 드 라브 파퐁 23

베르됭시니 파브리스

프랑스 에프-69007 리옹 푸르까드 뤼 마리-마들렌  
 6

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 14 항

심사관 : 장기완

(54) 발명의 명칭 수소화분해를 위한 텅스텐기반 베이컨시-케진-타입 헤테로폴리음이온

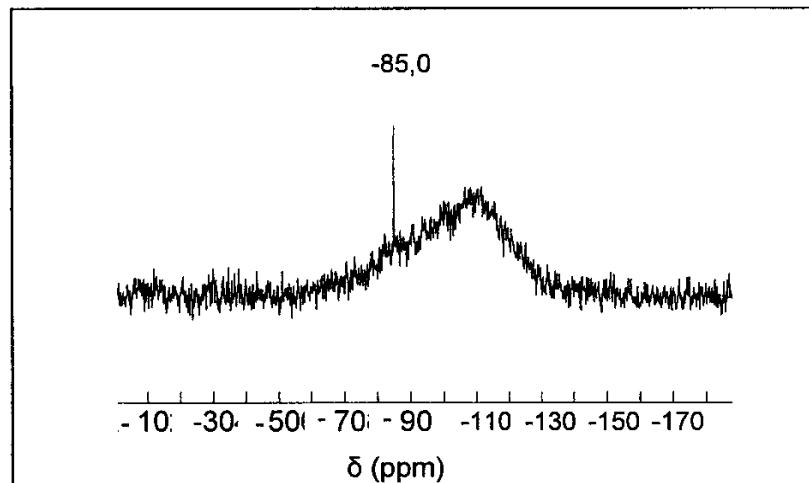
**(57) 요약**

본 발명은, 구조에 텅스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염으로 구성되고 하기 식

 $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$ 

를 갖는 헤�테로폴리화합물을 기술하는데, 상기 식에서, Ni 는 니켈이고; A 는 인, 규소 및 봉소에서 선택되며; W 는 텅스텐이고; O 는 산소이며; y = 0 또는 2; A 가 인이라면, x = 3.5; A 가 규소라면, x = 4; A 가 봉소라면, x = 4.5 이고, 나머지의 경우 x = m/2 + 2 이며, z 는 0 내지 36 의 수이고, 상기 헤�테로폴리화합물은 구조에서 텅스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않고, 상기 니켈 원자는 상기 화합물의 구조에서 반대이온 위치에 위치된다.

대 표 도 - 도1



(72) 발명자

벤 타엡 카리마

프랑스 애프-60280 마그뉘-레-꽁피네 앵빠스 드 프  
레 53

라모니에 까를

프랑스 애프-59280 아르망티에르 뤼 장 쥬르 43

푸르니에 미셸

프랑스 애프-59800 릴 뤼 네그리에 13

파엥 에드몽

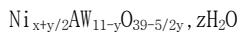
프랑스 애프-59144 젤랑 뤼 드 바베 비 12

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

구조에 텅스텐을 포함하는 라쿠나리 케긴 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염으로 구성되고 하기 식



을 갖는 헤테로폴리화합물로서, 상기 식에서

Ni 는 니켈이고;

A 는 인, 규소 및 봉소에서 선택되며;

W 는 텅스텐이고;

O 는 산소이며;

y = 0 또는 2;

A 가 인이라면, x = 3.5;

A 가 규소라면, x = 4;

A 가 봉소라면, x = 4.5 이고,

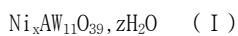
나머지의 경우 x =  $m/2 + 2$  이며,

z 는 0 내지 36 의 수이고, A 가 인이라면, m 은 3, A 가 규소라면, m 은 4, A 가 봉소라면, m 은 5 이고, 상기 헤�테로폴리화합물은 구조에서 텅스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않고, 상기 니켈 원자는 상기 화합물의 구조에서 반대이온 위치에 위치되는 헤�테로폴리화합물.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 헤�테로폴리화합물은 하기 식



를 갖고, 여기서

Ni 는 니켈이고;

A 는 인, 규소 및 봉소에서 선택된 기이며;

W 는 텅스텐이고;

O 는 산소이며;

x 는, A 가 인이라면 3.5, A 가 규소라면 4, A 가 봉소라면 4.5 이고,

z 는 0 내지 36 의 수인 헤�테로폴리화합물.

#### 청구항 3

제 2 항에 있어서, 상기 헤�테로폴리화합물은 식  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  을 갖는 화합물인 헤�테로폴리화합물.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서, 상기 헤�테로폴리화합물은 하기 식

$\text{Ni}_{x+1}\text{AW}_{9}\text{O}_{34}, \text{zH}_2\text{O}$  (II)

를 갖고, 여기서

Ni 는 니켈이고;

A 는 인, 규소 및 봉소에서 선택된 기이며;

W 는 텉스텐이고;

O 는 산소이며;

x 는, A 가 인이라면 3.5, A 가 규소라면 4, A 가 봉소라면 4.5 이고,

z 는 0 내지 36 의 수인 헤테로폴리화합물.

### 청구항 5

제 4 항에 있어서, 상기 헤테로폴리화합물은 식  $\text{Ni}_5\text{SiW}_9\text{O}_{34}$  을 갖는 화합물인 헤테로폴리화합물.

### 청구항 6

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 헤�테로폴리화합물 및 적어도 하나의 산성 다공성 미네랄 매트릭스를 포함하는 촉매.

### 청구항 7

제 6 항에 있어서, 상기 촉매는 벌크 촉매의 형태인 촉매.

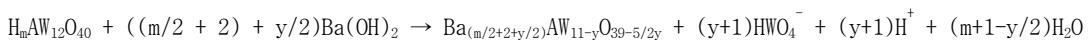
### 청구항 8

제 6 항에 있어서, 상기 촉매는 실리카-알루미나, 알루미노규산염, 결정질 또는 비결정질 매조구조 또는 비매조구조의 도핑된 알루미나, 및 비제올라이트 결정질 분자체의 카테고리에 의해 형성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 산성 다공성 미네랄 매트릭스에 의해 형성되는 담지된 촉매인 촉매.

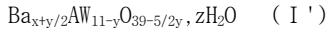
### 청구항 9

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 구조에 텉스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염에 의해 구성되는 상기 헤�테로폴리화합물의 제조 방법으로서,

1) 다음 식



에 따라 식  $\text{Ba}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}, \text{zH}_2\text{O}$  (I') 을 갖는 화합물을 형성하도록, 수산화바륨 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ) 의  $x+y/2$  당량이 첨가된 헤�테로폴리텅스텐산  $\text{H}_m\text{AW}_{12}\text{O}_{40}$  (여기서, A 는 인, 규소 및 봉소로부터 선택되고, H 는 수소, W 는 텉스텐, O 는 산소이고, m 은 A 가 인이라면 3, A 가 규소라면 4, A 가 봉소라면 5 임) 을 반응시킴으로써, 식



을 갖는 텉스텐 함유 케진 헤�테로폴리음이온 (여기서, Ba 는 바륨, A 는 인, 규소 및 봉소로부터 선택되고, W 는 텉스텐, O 는 산소, y 는 0 또는 2, x 는 A 가 인이라면 3.5, A 가 규소라면 4, A 가 봉소라면 4.5 이고, 나머지의 경우  $x = m/2 + 2$  이며, z 는 0 내지 30 의 수임) 을 합성하는 단계; 및

2) 상기 단계 1)로부터 유래하는 텉스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온으로부터, 이전에  $\text{Ni}^{2+}$  양이온으로 교환된 양이온 교환 수지에서의 이온 교환에 의해  $\text{Ba}^{2+}$  양이온을  $\text{Ni}^{2+}$  양이온으로 치환함으로써, 식  $\text{Ni}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}, \text{zH}_2\text{O}$  (I) 을 갖는 텉스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온의 니켈 염을 형성하는 단계

를 포함하는 헤�테로폴리화합물의 제조 방법.

**청구항 10**

제 9 항에 있어서, 상기 단계 1)에서 제조되는 텉스텐을 포함하는 캐긴 헤테로폴리음이온은 식  $Ba_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$ 을 갖는 헤테로폴리음이온이고, 텉스텐을 포함하는 캐긴 헤�테로폴리음이온의 니켈 염은 식  $Ni_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$ 을 갖는 화합물인 헤�테로폴리화합물의 제조 방법.

**청구항 11**

제 9 항에 있어서, 상기 단계 1)에서 제조되는 텉스텐을 포함하는 캐긴 헤�테로폴리음이온은 식  $Ba_{x+1}AW_{9}O_{34}, zH_2O$ 을 갖는 헤�테로폴리음이온이고, 텉스텐을 포함하는 캐긴 헤�테로폴리음이온의 니켈 염은 식  $Ni_{x+1}AW_{9}O_{34}, zH_2O$ 을 갖는 화합물인 헤�테로폴리화합물의 제조 방법.

**청구항 12**

수소화분해 방법으로서,

제 6 항의 촉매의 존재 하에서 상기 수소화분해 방법을 수행하는 것을 포함하는, 수소화분해 방법.

**청구항 13**

수소화전환 방법으로서,

제 6 항의 촉매의 존재 하에서 상기 수소화전환 방법을 수행하는 것을 포함하는, 수소화전환 방법.

**청구항 14**

수소화처리 방법으로서,

제 6 항의 촉매의 존재 하에서 상기 수소화처리 방법을 수행하는 것을 포함하는, 수소화처리 방법.

**발명의 설명****기술 분야**

[0001] 본 발명은, 구조에 텉스텐을 포함하는 라쿠나리 (lacunary) 캐긴 (Keggin) 타입 헤�테로폴리음이온 (heteropolyanion)의 니켈 염으로 구성되고 하기 식

[0002]  $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$

[0003] 를 갖는 헤�테로폴리화합물을 기술하는데, 상기 식에서

[0004] Ni 는 니켈이고;

[0005] A 는 인, 규소 및 봉소에서 선택되며;

[0006] W 는 텉스텐이고;

[0007] O 는 산소이며;

[0008] y = 0 또는 2;

[0009] A 가 인이라면, x = 3.5;

[0010] A 가 규소라면, x = 4;

[0011] A 가 봉소라면, x = 4.5 이고,

[0012] 나머지의 경우 x =  $m/2 + 2$  이며,

[0013] z 는 0 내지 36 의 수이고, A 가 인이라면, m 은 3, A 가 규소라면, m 은 4, A 가 봉소라면, m 은 5 이고, 상기 헤�테로폴리화합물은 구조에서 텉스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않고, 상기 니켈 원자는 상기 화합물의 구조에서 반대이온 위치에 위치된다.

[0014] 또한, 본 발명은 구조에 텅스텐을 포함하는 라쿠나리 캐인 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염으로 구성되는 상기 헤�테로폴리화합물을 제조하는 프로세스를 기술한다.

[0015] 또한, 본 발명은 상기 헤�테로폴리화합물을 포함하는 촉매, 및 상기 촉매를 채용하는 수소화분해, 수소화전환 및 /또는 수소화처리 프로세스에 관한 것이다.

[0016] 특히, 본 발명은 예컨대 방향족 및/또는 올레핀계 및/또는 나프텐계 및/또는 파라핀계 화합물, 및 가능하게는 금속 및/또는 질소 및/또는 산소 및/또는 황을 포함하는 탄화수소 공급물 (예컨대, 피셔 트롭스크 (Fischer-Tropsch) 프로세스로부터 유래하는 공급물을 포함한다) 의 수소화분해에 관한 것이다.

[0017] 수소화분해 프로세스의 목적은 본질적으로 중간 중류물 (middle distillate), 즉 적어도 150 °C 의 초기 비등점 및 잔류물의 초기 비등점 직전까지의 종점 (end point) (예컨대, 340 °C 미만 또는 심지어 370 °C 미만) 을 갖는 컷 (cut) 을 생성하는 것이다.

[0018] 또한, 본 발명은 오일 컷, 석탄으로부터 유래하는 컷, 또는 천연 가스로부터 생성되는 탄화수소와 같은 탄화수소 공급물의 수소화처리에 관한 것이다. 그러한 탄화수소 공급물은 질소 및/또는 황 및/또는 방향족 및/또는 올레핀계 및/또는 나프텐계 및/또는 파라핀계 화합물을 포함하고, 가능하게는 금속 및/또는 산소 및/또는 황을 포함한다. 용어 "수소화처리" 는 수소화 (hydrogenation), 수소화탈황, 수소화탈질, 수소화탈산소, 수소화탈방향족 및 수소화탈금속 반응을 의미한다.

## 배경기술

[0019] 중질 석유 공급물을 수소화분해하는 것은, 업그레이드하기 어려운 잉여 중질 공급물로부터 가솔린, 제트 연료 및 경질 가스 오일과 같은 더 경질의 분획을 생성할 수 있게 하는 매우 중요한 정제 프로세스이다. 또한, 일부 수소화분해 프로세스는 오일을 위한 우수한 베이스를 구성할 수 있는 매우 정제된 잔류물을 생성할 수 있다. 촉매 분해에 비해 촉매 수소화분해가 갖는 이점은 매우 양호한 품질의 중간 중류물, 제트 연료 및 가스 오일을 제공할 수 있다는 것이다. 대조적으로, 생성되는 가솔린은 촉매 분해로부터 얻어지는 것보다 훨씬 더 낮은 옥탄가를 갖는다.

[0020] 수소화분해는 3 개의 주된 요소, 즉 이용되는 작동 조건, 채용되는 촉매의 종류, 그리고 탄화수소 공급물의 수소화분해가 1 또는 2 단계로 행해질 수 있다는 사실로부터 적응성을 꺼내는 프로세스이다.

[0021] 수소화분해 프로세스에서 이용되는 수소화분해 촉매는 모두, 산 기능과 수소화탈수소 기능이 조합된 이중기능성 (bifunctional) 이다. 산 기능은, 할로겐화된 알루미나 (특히 플루오르화 또는 염소화된), 봉소 및 알루미늄 산화물의 조합, 비정질 메조포러스 알루미노규산염 및 제올라이트와 같이, 일반적으로 150 ~ 800 m<sup>2</sup>/g 이고 표면 산도 (superficial acidity) 를 갖는 표면 영역을 갖는 담지체 (supports) 에 의해 공급된다. 수소화 탈수소 기능은, 주기율표의 1 이상의 VIB족 금속에 의해, 또는 주기율표의 적어도 하나의 VIB족 금속과 적어도 하나의 VIII족 금속의 조합에 의해 공급된다.

[0022] 두 기능, 즉 산 기능과 수소화탈수소 기능 사이의 평형은 촉매의 활동도와 선택도를 지배하는 파라미터 중 하나이다. 약한 산 기능 및 강한 수소화탈수소 기능은, 일반적으로 고온 (390 °C ~ 400 °C 또는 그 이상) 에서 낮은 공급 공간 속도 (HSV, 시간당 촉매 단위 체적당 처리되는 공급물의 체적으로서 표현되고, 일반적으로 2 이하임) 로 작동하지만 중간 중류물에 대해 매우 양호한 선택도를 갖는 낮은 활동도 촉매를 생성한다. 대조적으로, 강한 산 기능 및 약한 수소화탈수소 기능은 매우 활동적인 촉매를 생성하지만, 중간 중류물에 대한 선택도는 불량하다.

[0023] 하나의 통상적인 수소화분해 촉매 종류는 예컨대 알루미노규산염과 같은 중간 산성 비정질 담지체에 기초한다. 이러한 시스템은 양질의 중간 중류물 및 가능하게는 기유 (base oil) 를 생성하는데 이용된다. 이들 촉매는 예컨대 2단계 프로세스에 이용된다.

[0024] 당업자가 직면한 문제는, 만족스러운 산업적 적용을 보장하면서 수소화분해 프로세스에서, 특히 중간 중류물에 대한 활동도 및 선택도의 측면에서 높은 촉매 성능을 획득하는 것이다. 따라서, 촉매의 조직상 (textural) 특성 및 촉매를 지지하는 다공성 매트릭스를 향상시킴으로써 양호한 성능을 달성할 수 있지만, 상기 촉매의 성능은 수소화 상 (hydrogenating phase) 의 본질에 연관되어 있다. 따라서, 수소화 활동도는 수소화탈질 (HDS), 수소화탈방향족 (HAD), 수소화탈황 (HDS) 반응 및 촉매의 안정성에 있어 매우 중요한 역할을 한다.

[0025] NiW 페어링 (pairing) 은 수소화분해의 중요 기능인 수소화탈질뿐만 아니라 방향족의 수소화를 위한 VIB족 및

VIII족 금속의 최적의 폐어링으로서 인식된다. 담지체에 통상적인 전구체 (precursor) (암모늄 메타텅스텐염 및 니켈 질산염) 를 이용하는 "종래의" 방법에서 침전되는 다량의 NiW 에도 불구하고 그리고 제조 단계에 관련된 파라메트릭 (parametric) 연구에도 불구하고, 1) 시트의 분산 및 2) 모폴러지 (morphology) 를 제어하는 것, 그리고 3) 그러한 담지체에서의 시트의 촉진 정도를 최적화하는 것을 성공하지 못하였는데, 이들은 활성 상 (active phase) 의 수소화 능력을 실질적으로 강화함에 있어, 따라서 수소화분해 프로세스에서 중간 중류물의 수율을 증가시킴에 있어 중요한 필수요소이다. 최근 수년에 걸친 과학적 도전 중 하나는 수소화분해를 위한 다양한 촉매 담지체에 침전되는 수소화 상을 최적화하는 것이다.

[0026] 이러한 문제를 극복하기 위해, 본 출원인은 예기치 않은 방식으로, 알루미노규산염 타입 담지체와 같은 중간 산성 비정질 담지체에 침전된 텡스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염으로부터 NiW 타입 산화물의 제조가 수소화 능력의 측면에서 이점을 가지며, 이로써 제조된 촉매가 수소화분해 프로세스에서 향상된 촉매 성능을 갖는다는 것을 증명하였다. 따라서, 본 출원인은 놀랍게도, 위에서 규정한 식  $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$  를 갖는 헤테로폴리화합물을 이용하면, 더 구체적으로는 식  $Ni_4SiW_{11}O_{39}$  및 식  $Ni_5SiW_9O_{34}$  를 갖는 헤테로폴리화합물을 이용하면, 수소화분해/수소화전환 및 수소화처리에서 예기치 않은 촉매 성능이 얻어짐을 발견하였다. 더 정확하게는, 본 발명은 W 를 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 상기 Ni 염을 제조하기 위한 프로세스 및 촉매의 제조 동안 상기 헤테로폴리음이온의 이용에 관한 것이다. 이 헤테로폴리음이온은 다양한 물리화학적 기술에 의해 결정된다.

[0027] 텡스텐의 화학적 성질 (chemistry) 의 부유함은, 침전될 원소의 치환 및 화합물의 정도가 더 큰 또는 더 적은 헤테로폴리텅스텐 종 (species) 이 제조될 수 있음을 의미한다. 따라서, 텡스텐 8면체의 응축 정도가 제어되고 니켈이 구조에 무한 결합되는 화학적 유닛을 수반한다. 실리카-알루미나 담지체의 함침용 용액의 제조에 사용되는 이러한 신규 재료는 위에서 언급한 3 가지 제한의 열쇠가 된다. 이러한 헤테로폴리음이온의 니켈 염의 이용은, 높은 금속 함량을 갖는 종의 양호한 분산에 대한 제한의 기원에 존재하는 것으로 인식되는 암모늄 이온의 존재가 회피될 수 있음을 의미한다. 제조 단계 동안 행해지는 후처리뿐만 아니라 담지체에 침전되는 상기 염의 이용은, 산화물 상태 및 황화물 상태에서, 따라서 디설파이드 (disulphide) 시트의 모폴러지에서 금속의 분산의 더 양호한 제어가 획득될 수 있음을 의미한다. 또한, 헤테로폴리텅스텐산염의 이용은 금속과 프로모터를 동일한 분자 내에 위치시킴으로써 금속-프로모터 상호작용을 촉진할 수 있고, 이는 황화된 촉매의 촉진 정도가 제어될 수 있고 따라서 활성 부위 (active site) 의 개수가 증가될 수 있다는 것을 의미한다.

[0028] 니켈 및 텡스텐을 포함하는 폴리응축 유닛이 공지되어 있으며, 균질상 산화 촉매에서의 적용을 위한  $[PNiW_{11}(H_2O)O_{39}]^{n-}$  (Santos I C M S 등, "Association of Keggin-type anions with cationic meso-substituted porphyrins: synthesis, characterization and oxidative catalytic studies", Journal of Molecular Catalyst, vol 231, 2005, pp35~45), 또는  $[SiNiW_{11}O_{39}]^{m-}$  (Niu J Y, Wang Z L, Wang J P, "Two one-dimensional monosubstituted heteropolytungstates based on Keggin anion units", Journal of Solid State Chemistry, vol 177, No 10 (2004), 3411) 을 언급할 수 있다.

[0029] 헤테로폴리 음이온의 중요성은 종래 기술에 이미 언급되어 있다. 일례로, 미국 문현 US-2 547 380 에는, 인몰리브덴산 또는 실리코몰리브덴산의 코발트 또는 니켈 염과 같은 VIII족 금속의 헤테로폴리산 염의 유익한 이용이 언급되어 있다. 그 특허에서, 헤테로폴리산은 인 또는 규소를 항상 포함하고, 규소는 구조의 중심 원자이다. 상기 화합물은 제한된 (VIII족 원소/VI족 원소) 원자비가 얻어진다는 단점을 갖는다. 일례로, 코발트 인몰리브덴산염의 식은 0.125 의 Co/Mo 비를 갖는다.

[0030] 프랑스 특허출원 FR-2 749 778 에는, 일반식  $M_xAB_{12}O_{40}$  의 헤테로폴리음이온의 중요성이 기재되어 있으며, 여기서 M 은 코발트 또는 니켈이고, A 는 인, 규소 또는 봉소이고, B 는 몰리브덴 또는 텡스텐이고, x 는, A 가 인이면 2 이상, A 가 규소이면 2.5 이상, A 가 봉소이면 3 이상이다. 상기 구조는, US-2 547 380 에 개시된 구조에 비해 더 큰 (VIII족 원소/VI족 원소) 원자비를 획득하므로 더 양호한 성능의 촉매를 생성한다는 이점을 갖는다.

비의 이러한 증가는, 예컨대 인몰리브덴산, 인텅스텐산, 실리코몰리브덴산 또는 실리코텅스텐산의 조성에서 획득되는 것처럼 6 의 표준값 (normal value) 보다 더 작은 원자비를 갖는 몰리브덴 또는 텡스텐의 적어도 일부의 존재에 의해 획득된다.

[0031] 특허출원 FR-2 764 211 에는, 식  $M_xAB_{11}O_{40}M'C_{(Z-2x)}$  의 헤테로폴리음이온의 합성 및 이용이 기재되어 있으며, 여기

서 M은 코발트 또는 니켈이고, A는 인, 규소 또는 봉소이고, B는 폴리브텐 또는 텉스텐이고, M'은 코발트, 철, 구리 또는 아연이고, C는 H<sup>+</sup> 이온 또는 알킬암모늄 양이온, x는 0 내지 4.5의 값을 갖고, z는 7과 9 사이의 값을 갖는다. 따라서, 이 식은 FR-2 749 778에서 주장된 식에 해당하지만, 하나의 원자 M'이 하나의 원자 B로 치환되어 있다. 이 후자의 식은 0.5에 도달할 수 있는 VIII족 원소와 VI족 원소 사이의 원자비를 생성한다는 이점을 갖는다. 그러나, 그 경우 (VIII족 원소/VI족 원소) 비가 높더라도, 특히 FR-2 764 211에 기재된 제조 방법은 2 또는 십자어 3번의 교환을 필요로 하고, 따라서 2 또는 십자어 3번의 여과 (각 여과 단계에서 수율은 80%를 초과하지 않음)를 필요로 한다. 마지막으로, M 원자들 중 일부가 치환되고 반대이온으로서 치환되지 않는다는 사실이, 본 발명의 헤테로폴리화합물에 비해 FR-2 764 211의 발명의 화합물의 용해를 제한하고, 이는 동일한 개수의 B 및 M+M' 원자를 포함하지만, 원자 M 전부가 반대이온이고 8면체 환경에서 6개의 물 분자에 의해 둘러싸인다. 따라서, FR-2 764 211에 기재된 화합물은 동일한 B 원자 및 M 원자 함량에서 본 발명의 헤�테로폴리화합물보다 덜 가용성이다. 화합물이 동일한 담지체에 대해 덜 가용성이라면, 특히 FR-2 764 211의 화합물을 이용한 단일 함침 단계에서 본 발명의 화합물을 이용한 경우와 같은 양의 전구체를 침전시킬 수 없다. 수소화 활동도는 침전된 활성 상의 양에 직접 연관된다.

[0032] 본 발명의 일 이점은 상기 신규한 헤�테로폴리화합물의 합성 및 그 제조 모드의 독창성이고, 이는 이 화합물이 80% 이상의 수율에서 높은 Ni/W 비로 획득될 수 있음을 의미한다.

### 발명의 내용

[0033] 본 발명은, 구조에 텉스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤�테로폴리음이온의 니켈 염으로 구성되고 하기 식

[0034]  $\text{Ni}_{x+y/2}\text{AW}_{11-y}\text{O}_{39-5/2y}, \text{zH}_2\text{O}$  (I)

[0035] 를 갖는 헤�테로폴리화합물을 기술하는데, 상기 식에서

[0036] Ni는 니켈이고;

[0037] A는 인, 규소 및 봉소에서 선택되며;

[0038] W는 텉스텐이고;

[0039] O는 산소이며;

[0040] y = 0 또는 2;

[0041] A가 인이라면, x = 3.5;

[0042] A가 규소라면, x = 4;

[0043] A가 봉소라면, x = 4.5이고,

[0044] 나머지의 경우 x = m/2 + 2이며,

[0045] z는 0 내지 36의 수이고, A가 인이라면, m은 3, A가 규소라면, m은 4, A가 봉소라면, m은 5이고, 상기 헤�테로폴리화합물은 구조에서 텉스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않고, 상기 니켈 원자는 상기 화합물의 구조에서 반대이온 위치에 위치된다.

[0046] 본 발명에 따르면, 상기 헤�테로폴리화합물은 텉스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않는다. 니켈 원자는 구조에서 반대이온의 위치에 조직적으로 (systematically) 위치되고, 이것이 제조의 모드에 기인하는 것이 유리하다.

[0047] 바람직한 실시형태에 따르면, 구조에 텉스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤�테로폴리음이온의 니켈 염에 의해 구성되는 헤�테로폴리화합물은, 하기 식

[0048]  $\text{Ni}_x\text{AW}_{11}\text{O}_{39}, \text{zH}_2\text{O}$

[0049] 를 갖고, 여기서

[0050] Ni는 니켈이고;

[0051] A는 인, 규소 및 봉소에서 선택된 기 (group)이며;

- [0052] W 는 텉스텐이고;
- [0053] O 는 산소이며;
- [0054] x 는, A 가 인이라면 3.5, A 가 규소라면 4, A 가 봉소라면 4.5 이고,
- [0055] z 는 0 내지 36 의 수이고,
- [0056] 상기 헤테로폴리화합물은 구조에서 텉스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않고, 상기 니켈 원자는 상기 화합물의 구조에서 반대이온 위치에 위치된다.
- [0057] 상기 헤테로폴리화합물은 식  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  의 화합물인 것이 매우 바람직하다.
- [0058] 다른 바람직한 실시형태에 따르면, 구조에 텉스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염에 의해 구성되는 헤�테로폴리화합물은, 하기 식
- [0059]  $\text{Ni}_{x+1}\text{AW}_{9}\text{O}_{34} \cdot z\text{H}_2\text{O}$
- [0060] 를 갖고, 여기서
- [0061] Ni 는 니켈이고;
- [0062] A 는 인, 규소 및 봉소에서 선택된 기이며;
- [0063] W 는 텉스텐이고;
- [0064] O 는 산소이며;
- [0065] x 는, A 가 인이라면 3.5, A 가 규소라면 4, A 가 봉소라면 4.5 이고, z 는 0 내지 36 의 수이며, 상기 헤테로폴리화합물은 구조에서 텉스텐 원자의 치환으로 니켈 원자를 갖지 않고, 상기 니켈 원자는 상기 화합물의 구조에서 반대이온 위치에 위치된다.
- [0066] 상기 헤�테로폴리화합물은 식  $\text{Ni}_5\text{SiW}_{9}\text{O}_{34}$  의 화합물인 것이 매우 바람직하다.
- [0067] 본 발명의 상기 헤�테로폴리화합물은 유리하게는 수성 매체에 가용성이다. 상기 헤�테로폴리화합물은 유리하게는 단리 (isolate) 및 분석된다.
- [0068] 식 (I)의 헤테로폴리음이온은 고체 형태 또는 용액에서 유리하게 분석될 수 있다. 식 (I)의 헤테로폴리화합물의  $^{31}\text{P}$  NMR (P 핵 자기 공명),  $^{29}\text{Si}$  NMR (Si 핵 자기 공명), 및  $^{11}\text{B}$  NMR (B 핵 자기 공명)에 의한 분석 결과, 300 ~ 600 ppm의 전이 (transition)가 나타나지 않았다. 그러한 화학적 변위에서의 전이는 상자성인 니켈이 텉스텐 원자의 치환으로 구조에 들어갔다 (본 발명의 헤�테로폴리화합물의 경우에는 들어가지 않음)는 표시가 된다.
- [0069] 산성 다공성 담지체, 바람직하게는 산성 다공성 미네랄 매트릭스, 더 바람직하게는 알루미나에 희석된 알루미노규산염 또는 제올라이트 타입의 매트릭스를 함침하기 위해 상기 헤�테로폴리화합물의 수용액을 이용하면, 유리하게, 증가된 수소화 활동도를 갖는 수소화분해 촉매가 얻어진다.
- [0070] 따라서, 본 발명은 상기 헤�테로폴리화합물 및 선택적으로는 적어도 하나의 산성 다공성 미네랄 매트릭스를 포함하는 촉매를 또한 포함한다.
- [0071] 본 발명의 촉매의 본질적인 특징 중 하나는, 본 발명에 따른 헤�테로폴리화합물의 형태의 상기 니켈 및 텉스텐 원소의 (적어도 일부) 존재이다.
- [0072] 바람직한 일 실시형태에서, 촉매는 별크 형태이다. 이 경우, 유리하게는, 건조 상태에서, 총 촉매 질량 (mass)에 대한 중량%로서, 적어도 니켈 및 적어도 텉스텐을 포함하고 전술한 구조 (I)를 갖는 적어도 본 발명의 상기 헤�테로폴리화합물의 0.01 % ~ 100 %, 바람직하게는 0.05 % ~ 100 %, 더 바람직하게는 0.1 % ~ 100 %를 갖는다.
- [0073] 바람직한 제 2 실시형태에 따르면, 상기 촉매는 담지된 촉매이고, 상기 촉매는 실리카-알루미나, 알루미노규산염, 결정질 또는 비결정질 메조구조 (mesostructured) 또는 비메조구조의 도핑된 (doped) (B, F, P) 알루미나로부터 선택되는 적어도 하나의 산성 다공성 미네랄 매트릭스 (바람직하게는 비정질이거나 낮은 결정도를 가짐)에 의해 형성되고, 상기 도핑된 알루미나는 메조포러스 실리카, 실리칼라이트 (silicalite), 실리코알루미노포

스페이트, 알루미노포스페이트, 페로실리케이트, 티타늄 실리코알루미네이트, 보로실리케이트, 크로모실리케이트 및 전이금속 알루미노포스페이트 (코발트 포함) 와 같은 비제올라이트 결정질 분자체의 카테고리에 의해 형성되는 그룹으로부터 선택된다.

[0074] 위에서 언급한 화합물의 적어도 하나 외에, 산성 다공성 미네랄 매트릭스는 유리하게는, 카올리나이트, 안티고라이트, 크리소타일, 몬모렐로나이트, 베이엘라이트, 질석, 활석, 헥토라이트 (hectorite), 사포나이트 또는 라포나이트 (laponite) 와 같은 2:1 이팔면체 (dioctahedral) 층상규산염 (phyllosilicate) 또는 3:1 삼팔면체 (trioctahedral) 층상규산염 타입의 적어도 하나의 간단한 합성 또는 천연 클레이 (clay) 를 포함할 수 있다.

이들 클레이는 가능하게는 디라미네이트 (delaminate) 될 수 있다. 또한, 유리하게는 실리카-알루미나 및 클레이의 혼합물을 이용할 수 있다.

[0075] 위에서 언급한 화합물의 적어도 하나 외에, 매트릭스는 유리하게는, 결정질 알루미노규산염 타입, 합성 및 천연 제올라이트, 예컨대 Y 제올라이트, 플루오르화 Y 제올라이트, 희토류 함유 Y 제올라이트, 10X 제올라이트, L 제올라이트, 소공 (small pore) 모데나이트, 대공 모데나이트, 오메가, NU-10, ZSM-5, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-1, EU-2, EU-11, 베타 제올라이트 타입, 또는 A, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IZM-2 및 페리어라이트 제올라이트 타입의 분자체의 카테고리에 의해 형성되는 그룹으로부터 선택되는 적어도 하나의 화합물을 포함할 수 있다.

[0076] 바람직하게는 그리고 통상적으로 채용되는 제올라이트는 규소/알루미늄 (Si/Al) 프레임워크 비가 약 3 : 1 이상인 제올라이트를 포함한다.

[0077] 유리하게는, 포우지사이트 구조를 갖는 제올라이트가 이용되고, 특히 금속 양이온 (예컨대, 원자 번호 57 이상 71 이하의 알칼리 토금속의 양이온 및/또는 희토류 금속의 양이온) 으로 적어도 일부 교환된 형태 또는 수소 형태 ("제올라이트 분자체: 구조, 화학 및 이용 (Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry and Uses)", D W BRECK, J Wiley and Sons, 1973) 의 안정화 및 초안정화 (ultrastabilized) Y 제올라이트 (USY) 가 이용된다.

[0078] 바람직하게는, 담지된 촉매는 총 촉매 질량에 대해 0.01 중량% ~ 25 중량% 의 NiO, 바람직하게는 0.1 중량% ~ 10 중량% 의 NiO, 및 총 촉매 질량에 대해 4.99 중량% ~ 50 중량% 의 WO<sub>3</sub>, 바람직하게는 9.99 중량% ~ 40 중량% 의 WO<sub>3</sub>, 및 25 중량% ~ 95 중량% 의 적어도 하나의 산성 다공성 미네랄 매트릭스, 바람직하게는 50 중량% ~ 90 중량% 의 상기 매트릭스를 포함한다.

[0079] 상기 촉매는 유리하게는 IR, NMR 및 라만 (Raman) 분광법 및 X선 형광 원소 분석에 의해 분석된다.

## 기술 및 특징

[0080] [0081] 식 (I) 을 갖는 헤테로폴리화합물의 구조의 본질적인 특징, 다시 말해 상기 헤테로폴리화합물에서 니켈 원자의 상대이온 위치 및 응축 정도, 즉 상기 헤�테로폴리화합물에서의 W 8면체 또는 구조에서 텅스텐 8면체의 양은 <sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si, <sup>11</sup>B 에 의해 그리고 라만 및 X선 형광 분광법 (FX) 에 의해 결정될 수 있다.

[0082] 핵 자기 공명 (NMR) 은 비제로 (non-zero) 스핀의 핵을 포함하는 분자의 구조 분석을 위한 분광 기술이다. 표적 핵의 공명 진동수는 화학적 환경에 의해 직접 영향을 받고, 이러한 이유로 인해, 스펙트럼으로부터 시작하여, 구조를 구성하거나 또는 적어도 구조에 관한 부분적인 정보를 얻을 수 있다. 가장 널리 이용되는 핵은 <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N지만, NMR 분석은 핵 <sup>31</sup>P, <sup>29</sup>Si, <sup>11</sup>B 또는 심지어 <sup>183</sup>W 에 적용될 수 있다.

[0083] 라만 분광법은, 분자 구조를 결정할 수 있고 비정질 또는 결정질 시스템을 연구할 수 있으며 특히 작은 구조에 민감하므로 헤테로폴리이온의 특성화에 완전히 적합한 비제한적인 분석 기술이다.

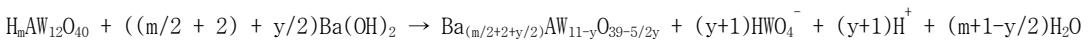
[0084] 수소화 상을 구성하는 원소의 분포 및 위치측정 (localization) 은 카스테잉 마이크로프로브 (Castaing microprobe) (다양한 원소의 분포 프로파일), 촉매 성분의 X선 분석과 관련된 투과 전자 현미경검사법과 같은 기술을 이용함으로써, 또는 전자 마이크로프로브에 의해 촉매에 존재하는 원소의 분포 맵을 형성함으로써 결정될 수 있다. 이러한 기술을 통해, 본 발명의 촉매를 구성하는 규소를 포함하는 위계적 (hierarchical) 조직화된 다공성을 갖는 비정질 재료의 합성 후에 추가된 이러한 외인성 원소의 존재를 밝힐 수 있다. 텅스텐, 니켈, 및 원소 P, B 및 Si 에 의해 구성되는 그룹의 분포 및 위치측정이 이러한 기술을 이용하여 결정

될 수 있다.

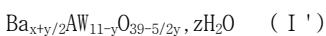
[0085] 본 발명의 촉매의 전체 조성은 분말 상태의 촉매에서의 X선 형광 (XF)에 의해 또는 촉매의 산 공격 후 원자 흡수 (AA)에 의해 결정될 수 있다.

[0086] 다른 태양에서, 본 발명은 구조에 텅스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 니켈 염에 의해 구성되는 상기 헤테로폴리화합물의 제조 프로세스에 관한 것이으로서, 상기 프로세스는

1) 다음 식



[0089] 예 따라 식  $Ba_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$  (I')을 갖는 화합물을 형성하도록, 수산화바륨 ( $Ba(OH)_2$ )의  $x+y/2$  당량이 첨가된 헤테로폴리텅스텐산  $H_mAW_{12}O_{40}$  (여기서, A는 인, 규소 및 봉소로부터 선택되고, H는 수소, W는 텅스텐, O는 산소이고, m은 A가 인이라면 3, A가 규소라면 4, A가 봉소라면 5임)을 반응시킴으로써, 식



[0090] 을 갖는 텅스텐 함유 케진 헤�테로폴리음이온 (여기서, Ba는 바륨, A는 인, 규소 및 봉소로부터 선택되고, W는 텅스텐, O는 산소, y는 0 또는 2, x는 A가 인이라면 3.5, A가 규소라면 4, A가 봉소라면 4.5이고, 나머지의 경우  $x = m/2 + 2$ 이며, z는 0 내지 36의 수임)을 합성하는 단계; 및

[0092] 2) 상기 단계 1)로부터 유래하는 텅스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온으로부터, 이전에  $Ni^{2+}$  양이온으로 교환된 양이온 교환 수지에서의 이온 교환에 의해  $Ba^{2+}$  양이온을  $Ni^{2+}$  양이온으로 치환함으로써, 식  $Ni_{x+y/2}AW_{11-y}O_{39-5/2y}, zH_2O$  (I)을 갖는 텅스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온의 니켈 염을 형성하는 단계를 포함한다.

[0093] 제조 프로세스의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 1)에서 제조되는 텅스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온은 식  $Ba_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$ 을 갖는 헤�테로폴리음이온이고, 텅스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온의 니켈 염은 식  $Ni_xAW_{11}O_{39}, zH_2O$ 을 갖는 화합물이다.

[0094] 제조 프로세스의 바람직한 실시형태에 따르면, 단계 1)에서 제조되는 텅스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온은 식  $Ba_{x+1}AW_9O_{34}, zH_2O$ 을 갖는 헤�테로폴리음이온이고, 텅스텐을 포함하는 케진 헤�테로폴리음이온의 니켈 염은 식  $Ni_{x+1}AW_9O_{34}, zH_2O$ 을 갖는 화합물이다.

[0095] 본 발명의 상기 헤�테로폴리화합물의 제조 프로세스의 단계 1)에서, 위에서 규정된 헤�테로폴리텅스텐산  $H_mAW_{12}O_{40}$ 이 유리하게는 물과 접촉과 동시에 용해된다.

[0096] 염기성 화합물인 수산화바륨의 도입은, 유리하게는, 용액을 텔 산성으로 만들고 초기 헤�테로폴리텅스텐산의 텅스텐 8면체를 디콘텐스 (decondense) 하게 하여,  $AW_{11}O_{39}^{2x-}$  또는  $AW_9O_{34}^{2(x+1)-}$  화합물을 형성하는데, 여기서 A는 각각, 초기 헤�테로폴리텅스텐산이  $H_3PW_{12}O_{40}$ 일 때에는 인이고, A는 초기 헤�테로폴리텅스텐산이  $H_4SiW_{12}O_{40}$ 일 때에는 규소이고, A는 초기 헤�테로폴리텅스텐산이  $H_5BW_{12}O_{40}$ 일 때에는 봉소이다. 그러면, 헤�테로폴리음이온 구조가  $Ba^{2+}$  이온을 유리하게 둘러싸서, 음전하를 보상한다. 식 (I')을 갖는 화합물은 유리하게는, 즉시 또는 용액의 농도에 의존하지 않고 석출된다. 그러면, 용액은 유리하게 여과되고, 식 (I')을 갖는 화합물이 유리하게 단리된다.

[0097] 본 발명의 상기 헤�테로폴리화합물의 제조 프로세스의 단계 2)는, 화합물 (I')로부터 식 (I)의 화합물을 획득하기 위해,  $Ba^{2+}$  양이온 전부를  $Ni^{2+}$  양이온으로 치환하는 것에 관한 것이다. 식 (I')의 화합물은 유리하게는 희망하는 농도에서 용액 내로 취해진다.

[0098] 단계 2)에서의 이온 교환은, 용액 중 식 (I') 및 (II')을 갖는 화합물에서 반대이온 위치에 있는  $Ba^{2+}$  이온이 이온 교환 수지에 의해 배출되는 동일한 전하를 갖는 동등한 양의 다른 이온 (이 경우  $Ni^{2+}$  양이온)에 의해 대체되도록 이온 교환 수지에의 흡착에 의해 상기 용액으로부터 유리하게 제거되게 하는 프로세스이다. 반대

전하를 갖는 이온, 이 경우 식  $AW_{11}O_{39}^{2x-}$  또는  $AW_9O_{34}^{2(x+1)-}$  (여기서 A는 인, 규소 또는 봉소임)의 음이온이 영향을 받지 않고, 상기 라쿠나리 케진 타입 음이온 구조가 완전히 보존된 채로 유지된다.

[0099] 교환을 가속하기 위해, 이온 교환 수지는 유리하게는, 용액과의 최대 접촉 표면을 갖도록 미세 분할되고, 따라서 이온 교환 수지는 극미세 입자 (grain)의 형태로 이용된다.

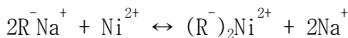
[0100] 바람직하게는, 이용되는 양이온 교환 수지는 산성 양이온 교환 수지로서, 그 기능기가 유리하게는 술폰산염의 음이온  $-SO_3^-$ , 카르복실레이트의 음이온  $-CO_2^-$ , 아미노디아세테이트의 음이온  $-N(CH_2CO_2^-)_2$ , 포스포네이트의 음이온  $-PO_3^{2-}$ , 또는 포스피네이트의 음이온  $>PO_2^-$  타입 등인 산성 양이온 교환 수지이다.

[0101] 바람직하게는, 강산성 술폰기 양이온 교환 수지가 이용된다. 따라서, 수지는 이 경우 디비닐벤젠에 의해 가교결합 (cross-link) 된 폴리스티렌 술폰산염의 형태인 것이 유리하다. 이 수지는 다양한 양이온 사이의 친화력의 차이 ( $H^+ < Na^+ < Ni^{2+} < Ba^{2+}$ )로 선택되는 것이 유리하다. 일반적으로, 동일한 종류의 수지에서 여러 이온 사이의 친화력의 차이를 증가시키고자 하는 경우, 수지의 가교결합을 증가시키는 것이 필요하다고 관찰되었다.

[0102] 상기 제조 프로세스의 단계 2)에 따르면, 상기 양이온 교환 수지는  $Ni^{2+}$  양이온으로 예비교환된다.

[0103] 실제로, 일반적으로 양자가 가해진 형태 ( $H^+$ ) 또는  $Na^+$  형태로 공급되는 상업적 수지를, 농축 식염수를 이용하여 도입되는  $Ni^{2+}$ 으로 치환하는 것이 필요하다. 일반적으로, 양이온의 친화력은 전하와 함께 자연적으로 증가하고, 따라서 수지는 다음과 같은 순서의 친화력을 갖는다:  $H^+ < Ni^{2+} < Na^+ < Ni^{2+}$ . 따라서, 위에서 언급한 교환은 쉽다. 단계 2 (식 (I') 및 (II')을 갖는 화합물의  $Ba^{2+}$  이온의 교환)는 단지 수지가  $Ni^{2+}$  이온으로 완전히 교환되는 때 실제로 행해진다.

[0104] 제 1 교환 반응 (단계 2의 반응을 위한 수지를 형성함)은 유리하게는 다음과 같이 나타낼 수 있는데,



[0106] 여기서  $R^-$ 는 술폰산염 부위, 예컨대  $SO_3^-$ 를 나타낸다.

[0107] 따라서, 제 2 단계 동안 행해지는 교환 반응은 유리하게는 다음과 같이 나타낼 수 있고,



[0109] 여기서  $R^-$ 는 술폰산염 부위, 예컨대  $SO_3^-$ 를 나타낸다.

[0110] 그리고, 이온 교환 수지를 떠나는 용액은 유리하게는, 적어도 하나의 산성 다공성 미네랄 매트릭스에 의해 형성된 적어도 하나의 담지체를 직접 함침시키는데 이용될 수 있고, 또는 선택적으로는, 용액을 농축시키기 위해 증발을 거칠 수 있다.

[0111] 그리고, 본 발명의 담지된 촉매는, 니켈의 위치 및 견조 상태에서 촉매의 텅스텐 8면체의 응축 정도에 관한 본질적인 특징이 획득되는 한, 당업자에게 공지되어 있는 임의의 방법을 이용하여 제조될 수 있다.

[0112] 본 발명에 따르면, 본 발명의 담지된 촉매는 2단계로 제조된다. 제 1 단계는 위에서 규정된 구조에 텅스텐을 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온을 갖는 니켈 염에 의해 구성되는 헤테로폴리화합물의 제조 프로세스를 이용하여 식 (I)을 갖는 의도하는 헤�테로폴리음이온에 해당하는 염을 제조하는 것으로 구성되고, 제 2 단계는 담지체에서의 함침으로 구성된다.

[0113] 따라서, 담지된 촉매를 획득하기 위한 담지체에서의 헤�테로폴리음이온의 도입은, 유리하게는, 당업자에게 공지된 임의의 기술을 이용하여 종래 방식으로 담지체의 형성 전에, 담지체의 형성 동안에, 또는 담지체의 형성 후에 행해질 수 있다. 바람직하게는, 헤�테로폴리음이온은 견조 함침이라는 잘 알려진 기술을 이용하여 이용하여 담지체에 도입되는데, 이 기술에서, a) 담지체 (예컨대, 상업적 알루미노규산염)가 유리하게는, 희망하는 양의 헤�테로폴리음이온, 및 선택적으로는 다른 형태로 도입되는 몰리브덴 및/또는 텅스텐, 및 선택적으로는 다

른 형태로 도입되는 VIII족 다른 원소를 포함하는 수용액으로 함침되고, b) 습한 (moist) 고형물이 유리하게는 10 °C ~ 80 °C 의 온도에서 습한 분위기에 두어지고, c) 단계 b) 에서 얻어진 고형물이 유리하게는, 감압하에서 또는 그렇지 않으면 50 °C ~ 300 °C 의 온도에서 건조되고, d) 단계 c) 에서 얻어진 고형물이 산화성 분위기 (예컨대, 공기 또는 산소), 중성 분위기 (예컨대, 질소 또는 아르곤), 환원성 분위기 (예컨대, 수소) 에서 300 °C ~ 1,000 °C, 더 정확하게는 300 °C ~ 550 °C 의 온도에서 1 ~ 24 시간 동안, 바람직하게는 2 ~ 6 시간 동안 하소 (calcine) 된다.

[0114] 최종 촉매에서 니켈 및 텉스텐 함량을 증가시키기 위해, 다중 함침을 실시하는 것이 가능하다. 이 경우, 촉매를 처음 함침시키기 전에, 촉매는 유리하게는 위에서 전술한 바와 동일한 조건 하에서 건조되고, 선택적으로는 전술한 바와 동일한 조건 하에서 하소된다. 그리고 나서, 식 (I) 의 헤테로폴리음이온을 갖는 수용액으로 두 번째 함침되는 것이 유리하다. 그리고 나서, 다중 함침이 필요한 횟수만큼 반복될 수 있다.

[0115] 본 발명의 촉매는 유리하게는 분말, 분쇄와 채질 그리고 압밀된 분말, 펠릿, 과립, 태블릿 (tablet), 링, 비드, 훨, 구 또는 압출물의 형태, 바람직하게는 분쇄와 채질 그리고 압밀된 분말, 구 또는 압출물의 형태로 제조되고 이용될 수 있다. 그러나, 촉매가 0.5 ~ 5 mm, 더 구체적으로는 0.7 ~ 2.5 mm 의 직경을 갖는 압출물의 형태인 것이 유리하다. 형상은 원통형 (중공이거나 또는 중공이 아닐 수 있음), 비틀린 원통형, 멀티로브형 (multilobes) (예컨대, 2, 3, 4 또는 5 로브), 또는 링형이다. 원통형 형상이 이용되는 것이 바람직하지만, 임의의 다른 형상이 채용될 수도 있다.

[0116] 본 발명은 수소화분해, 수소화전환 및/또는 수소화처리 프로세스에서 상기 헤테로폴리화합물을 포함하는 상기 촉매의 이용에도 또한 관련된다.

[0117] 수소화분해의 분야에서 이용되는 촉매는 산 기능 (담지체에 의해 제공됨) 및 수소화탈수소 기능 (금속 황화물에 의해 제공됨) 이 조합된 이중기능성 촉매이다. 산 기능은 이성화 (isomerization) 및 분해 반응에 참여하는 한편, 수소화탈수소 기능은 수소화처리 반응, 즉 HDN, HDS 및 HAD (수소화탈방향족) 에 적절히 참여한다.

[0118] 모든 수소화분해 반응은 금속 수소화탈수소 부위를 수반하는 수소화 반응 또는 탈수소화 반응을 채용하는 단계로 개시된다.

[0119] 따라서, 파라핀 분해의 제 1 단계는 탈수소화 반응을 통해 파라핀으로부터 올레핀을 생성함으로써 개시된다.

[0120] 방향족 고리 분해의 제 1 단계는, 벤젠 고리가 수소화된 때 동일한 고리보다 분해되기 더 어려우므로, 방향족 고리의 수소화에 의해 개시된다.

[0121] 진공 증류물 (VD) 의 수소화분해는 선택적으로 우수한 품질의 중간 증류물 (가스 오일 및 케로센) 이 얻어지는 중요 프로세스이다. 산성 부위의 강도 및 개수와 수소화 기능의 질 사이의 균형의 선택은 촉매의 선택도를 결정하는 것이다. 따라서, 강한 수소화 기능과 함께 약한 분해 기능은 연속적인 분해를 방지하고 중간 증류물을 향한 더 큰 선택도를 허용한다. 비교적으로, 약한 수소화 기능과 함께 강한 분해 기능은 연속적인 분해 및 경질 컷 또는 심지어 가스의 생성에 유리하다.

[0122] 마지막으로, 중간 증류물 컷의 질은 수소화탈수소 기능 및 방향족 고리를 수소화하고 H/C 비를 증가시키는 능력에 크게 의존한다. 특히, 20 % 초과하지 않는 방향족의 제한된 양에 의해 케로센의 발연점 (SP > 25 mm) 이 설정된다. 낮은 방향족 함량에 의해 가스 오일의 세탄가 (cetane index) (CI ≥ 51) 가 또한 설정되고, 이것이 없으면 상세한 설명에 합치되지 않는다.

[0123] 이러한 모든 이유로 인해, 수소화분해 촉매의 설계 동안, 당업자는 가능한 한 강한 수소화 기능을 생성하려 한다.

#### 본 발명에 따른 탄화수소 공급물의 처리 프로세스

[0125] 본 발명의 촉매는 유리하게는, 일반적으로 수소의 존재 하에서, 200 °C 이상의 온도 및 1 MPa 이상의 압력에서 행해지는 탄화수소 컷의 처리에 이용되며, 이때 시간당 공간속도가 0.1 ~ 20 h<sup>-1</sup> 이고 수소의 리터/탄화수소의 리터 체적비가 80 ~ 5,000 ℓ / ℓ 가 되도록 수소의 양이 도입된다.

[0126] 본 발명의 촉매는 유리하게는, 탄화수소 컷의 수소화분해 및/또는 수소화전환을 위해 이용된다.

[0127] 본 발명의 촉매는, 단독으로 이용되는 또는 수소화분해/수소화전환 프로세스의 상류의, 탄화수소 공급물의 수소

화처리를 위해 이용될 수 있다.

**[0128] 촉매의 황화 (sulphurization)**

공급물의 주입 전에, 본 발명의 촉매는 황화물 타입 촉매를 획득하기 위해, 건조 상태에서 또는 하소된 상태에서, 바람직하게는 황화 처리를 거치고, 상기 황화 처리에 의하면 처리될 공급물과 접촉되기 전에 금속 종을 황화물로 적어도 일부 변형시킬 수 있다. 이러한 황화 활성화 처리는 당업자에게 잘 알려져 있으며, 문헌에 기재된 임의의 처리 방법을 원위치에서 (*in situ*) (즉, 반응기 내에서) 또는 원위치 밖에서 (*ex situ*) 이용하여 행해질 수 있다. 황 균원은 유리하게는, 원소 황, 탄소의 황화물, 황화수소, 황함유 탄화수소, 예컨대 디메틸설파이드, 디메틸디설파이드, 메르캅탄, 티오펜 화합물, 티올, 폴리설파이드, 예컨대 디-*tert*이오노닐폴리설파이드 또는 ATOFINA 의 TPS-37, 단독으로 또는 위에서 언급한 황함유 화합물과의 혼합물로서 이용되는, 황이 풍부한 오일 컷, 예컨대 가솔린, 케로센 또는 가스 오일일 수 있다. 황의 바람직한 균원은 황화수소 또는 황함유 탄화수소, 예컨대 디메틸디설파이드이다. 잘 알려진 종래 황화 방법 중 하나는, 일반적으로 황단층 반응 구역에서, 황화 수소 (순수 황화수소, 또는 예컨대 수소/황화수소 혼합물의 스트립) 의 존재 하에서, 촉매를 150 °C ~ 800 °C, 바람직하게는 250 °C ~ 600 °C 의 온도로 가열하는 것으로 구성된다.

**[0130] 공급물**

매우 다양한 공급물이 유리하게는 전술한 본 발명의 프로세스를 이용하여 처리될 수 있고, 일반적으로, 공급물은 340 °C 초과의 비등점을 갖는 화합물의 적어도 20 체적% 및 종종 적어도 80 체적% 를 포함한다.

공급물은, 유리하게는, LCO (경질 사이를 오일 (촉매 분해 유닛으로부터 유래하는 경질 가스 오일)), 상압 증류물, 감압 증류물, 예컨대, 스트레이트 런 (straight run) 증류로부터 또는 FCC, 코킹 또는 비스브레이킹 (visbreaking) 과 같은 전환 유닛으로부터 유래하는 가스 오일뿐만 아니라, 윤활 기유로부터의 방향족의 추출 유닛으로부터, 또는 용매 탈왁스화 윤활 기유로부터, 또는 AR (상압 잔사유 (atmospheric residue)) 및/또는 VRs (감압 잔사유) 및/또는 탈아스팔트유의 탈황 또는 수소화전환을 위한 고정층 또는 유동층 프로세스로부터 유래하는 증류물로부터 유래하는 공급물일 수 있고, 또는 공급물은 탈아스팔트유일 수도 있고, 또는 공급물은 유리하게는 피셔-트롭스크 프로세스로부터 유래하는 파라핀에 의해 구성되거나 또는 석물유에 의해 구성될 수 있고 또는 위에서 언급한 공급물의 임의의 혼합물일 수도 있다. 상기한 리스트는 제한적인 것이 아니다.

일반적으로, 공급물은 340 °C 초과, 바람직하게는 370 °C 초과의 비등점 (T5) 을 가지며, 즉 공급물에 존재하는 화합물의 95 % 가 340 °C 초과, 바람직하게는 370 °C 초과의 비등점을 갖는다.

본 발명의 프로세스에서 처리된 공급물의 질소 함량은 통상적으로 500 중량ppm 초과, 바람직하게는 500 ~ 10,000 중량ppm, 더 바람직하게는 700 ~ 4,000 중량ppm, 보다 더 바람직하게는 1,000 ~ 4,000 중량ppm 이다.

본 발명의 프로세스에서 처리된 공급물의 황 함량은 통상적으로 0.01 ~ 5 중량%, 바람직하게는 0.2 ~ 4 중량 %, 더 바람직하게는 0.5 ~ 3 중량% 이다.

유리하게는, 공급물은 선택적으로 금속을 포함할 수 있다. 본 발명의 프로세스에서 처리된 공급물의 누적 니켈 및 바나듐 함량은 바람직하게는 1 중량ppm 미만이다.

아스팔텐 함량은 일반적으로 3,000 중량ppm 미만, 바람직하게는 1,000 중량ppm 미만, 보다 더 바람직하게는 200 중량ppm 미만이다.

**[0136] 보호층 (guard bed)**

공급물이 수지 및/또는 아스팔텐 타입 화합물을 포함하는 경우, 수소화분해 또는 수소화전환 촉매와는 상이한 촉매 또는 흡착제의 층에 공급물을 처음에 통과시키는 것이 유리하다.

본 발명에서 사용되는 촉매 또는 보호층은 구 또는 압출물의 형태이다. 그러나, 촉매가 0.5 ~ 5 mm, 더 구체적으로 0.7 ~ 2.5 mm 의 직경을 갖는 압출물 형태인 것이 유리하다. 형상은 원통형 (중공이거나 또는 중공이 아닐 수 있음), 비틀린 원통형, 멀티로브형 (예컨대, 2, 3, 4 또는 5 로브), 링형이다. 원통형 형상이 이용되는 것이 바람직하지만, 임의의 다른 형상이 채용될 수도 있다.

[0139] 공급물 내 오염물질 및/또는 독성물질의 존재를 보완하기 위해, 다른 바람직한 실시형태에서, 보호 촉매는 그의 공극 분율을 증가시키도록 더 특별한 기하학적 형상을 가질 수 있다. 이 촉매의 공극 분율은 0.2 ~ 0.75이다. 이 촉매의 외경은 1 ~ 35 mm 일 수 있다. 비제한적인 가능한 특정 형상으로, 중공 원통, 중공 링, 라시히 (Raschig) 링, 중공 치형 (toothed) 링, 중공 크레널레이티드 (crenellated) 링, 펜타링 카트휠 (pentairing cartwheel), 다중 구멍 실린더 등을 언급할 수 있다.

[0140] 이 촉매는 활성 상에 의해 함침되거나 또는 함침되지 않을 수 있다. 바람직하게는, 촉매는 수소화탈수소 상으로 함침된다. 더 바람직하게는, CoMo 또는 NiMo 상이 이용된다.

[0141] 이 촉매는 대공극을 가질 수 있다. 보호층은 Norton-Saint-Gobain 에 의해 판매되는 것, 예컨대 MacroTrap ® 보호층일 수 있다. 보호층은 Axens 에 의해 판매되는 ACT 카테고리: ACT077, ACT935, ACT961 또는 HMC841, HMC845, HMC941 또는 HMC945 일 수 있다.

[0142] 다른 높이를 갖는 적어도 2 개의 층으로 이들 촉매를 중첩시키는 것이 특히 유리하다. 가장 높은 공극 분율을 갖는 촉매는, 바람직하게는, 촉매 반응기로의 입구에서 제 1 촉매 층(들)에 이용된다. 이들 촉매를 위해 적어도 2 개의 다른 반응기를 이용하는 것이 또한 유리할 수 있다.

[0143] 본 발명에서 이용하기에 바람직한 보호층은 HMC 및 ACT961 이다.

#### 작업 조건

[0145] 온도, 압력, 수소 재순환율 또는 시간당 공간 속도와 같은 작업 조건은 공급물의 특성, 원하는 생성물의 품질 및 정제기 (refiner) 에서 이용가능한 설비의 함수로서 폭넓게 달라질 수 있다. 수소화분해/수소화전환 또는 수소화처리 촉매는 유리하게는, 일반적으로 수소의 존재 하에서 200 °C 초과, 종종 250 ~ 480 °C, 유리하게는 320 ~ 450 °C, 바람직하게는 330 ~ 435 °C 의 온도 및 1 MPa 초과, 종종 2 ~ 25 MPa, 바람직하게는 3 ~ 20 MPa 의 압력에서, 0.1 ~ 20 h<sup>-1</sup>, 바람직하게는 0.1 ~ 6 h<sup>-1</sup>, 더 바람직하게는 0.2 ~ 3 h<sup>-1</sup> 의 시간당 공간 속도로 전술한 공급물과 접촉되며, 도입되는 수소의 양은 수소의 리터/탄화수소의 리터 체적비가 80 ~ 5,000 ℓ / ℓ, 통상적으로 100 ~ 2,000 ℓ / ℓ 가 되도록 설정된다.

[0146] 본 발명의 프로세스에서 이용되는 이러한 작업 조건은 일반적으로, 340 °C 미만, 바람직하게는 370 °C 미만의 비등점을 갖는 생성물로의 패스 당 전환율 15 % 초과, 더 바람직하게는 20 ~ 95 % 에 도달할 수 있다.

#### 의행

[0148] 본 발명의 촉매를 채용하는 수소화분해 및/또는 수소화전환 프로세스는 부드러운 (mild) 수소화분해로부터 고압 수소화분해까지 압력 및 전환 분야를 커버한다. 용어 "부드러운 수소화분해" 는, 일반적으로 40 % 미만인 중등 (moderate) 전환율이 얻어지고 일반적으로 2 ~ 6 MPa 의 낮은 압력에서 작업이 이루어지는 수소화분해를 의미한다.

[0149] 본 발명의 촉매는, 유리하게는, 전환되지 않은 분획의 액체 재순환을 갖는 또는 갖지 않는, 이른바 "1회통과 (once-through)" 수소화분해 배치로, 1 이상의 반응기에서 단일 또는 여러 고정 촉매층에서 단독으로, 가능하게는 본 발명의 촉매의 상류에 위치된 수소화정제 (hydrorefining) 촉매와 공동으로, 이용될 수 있다.

[0150] 본 발명의 촉매는, 전환되지 않은 분획의 액체 재순환을 갖는 또는 갖지 않는, 이른바 "1회 통과" 수소화분해 배치로, 1 이상의 유동층 반응기에서 단독으로, 가능하게는 본 발명의 촉매의 상류에 위치된 고정층 또는 유동 층 반응기에 위치된 수소화정제 촉매와 공동으로, 이용될 수도 있다.

[0151] 유동층은, 촉매의 활동도를 안정하게 유지하기 위해, 사용된 촉매의 매일 제거 및 새로운 촉매의 추가로 작동된다.

[0152] 2 반응 구역 사이의 중간 분리를 갖는 이른바 "2단계" 수소화분해 배치에서는, 주어진 단계에서, 본 발명의 촉매가 본 발명의 촉매의 상류에 위치되는 수소화정제 촉매와 공동으로 또는 함께 하나의 반응기 또는 쌍방의 반응기에서 이용될 수 있다.

1회통과 프로세스

[0153] 1회통과로 불리는 수소화분해는 우선 그리고 일반적으로, 적절한 수소화분해 촉매 (특히 상기 촉매가 제올라이트를 포함하는 경우)로 공급물이 보내지기 전에 공급물의 집중식 (intense) 수소화탈질 및 탈황을 실행하게 하려는 집중식 수소화정제를 포함한다. 이러한 공급물의 집중식 수소화정제는 단지 공급물의 경질 분획으로의 제한적인 전환을 야기하고, 이는 여전히 불충분하므로 더 활성인 수소화분해 촉매로 완료되어야 한다. 그러나, 2 가지 촉매 종류 사이에 어떠한 구분도 수반되지 않음에 유의해야 한다. 반응기 출구로부터의 모든 유출물은 수소화분해 촉매에 적절히 분사되고, 그리고 나서 형성된 생성물이 단지 분리된다. 수소화분해의 이 버전, 즉 1회통과 수소화분해는 전환되지 않은 분류물이 공급물의 더 집중적인 전환을 위한 반응기로 재순환되는 변형을 갖는다.

고정층 1회통과 프로세스

[0156] 낮은 실리카 함량을 갖는 촉매의 경우, 촉매의 조성에서 담지체의 실리카의 중량 함량은 5 ~ 30 %, 바람직하게는 5 ~ 20 % 이다.

[0157] 높은 실리카 함량을 갖는 촉매의 경우, 촉매의 조성에서 담지체의 실리카의 중량 함량은 20 ~ 80 %, 바람직하게는 30 ~ 60 % 이다.

[0158] 본 발명의 촉매가 제올라이트 수소화분해 촉매 (예컨대, Y 제올라이트에 기초한 촉매)의 상류에 이용되는 경우, 위에서 규정된 것처럼 낮은 실리카 중량 함량을 갖는 촉매가 채용되는 것이 유리하다. 또한, 유리하게는, 수소화정제 촉매와 공동으로 이용될 수 있고, 수소화정제 촉매는 본 발명의 촉매의 상류에 위치된다.

[0159] 본 발명의 촉매가 동일한 반응기의 별개 촉매 층에서 또는 별개 반응기에서, 알루미나-실리카 또는 제올라이트에 기초한 수소화분해 촉매의 상류에서 이용되는 경우, 전환율은 일반적으로 (또는 바람직하게는) 50 중량% 미만이고, 바람직하게는 40 중량% 미만이다.

[0160] 본 발명의 촉매는 유리하게는 제올라이트 촉매의 상류 또는 하류에서 이용될 수 있다. 제올라이트 촉매의 하류에서, 본 발명의 촉매는 J.Scherzer 의 "수소화분해, 과학 및 기술" (출판사 M. Dekker Inc, 1996 년)에 기재된 바와 같이, 특히 폴리방향족 탄화수소를 분해할 수 있다.

유동층 1회통과 프로세스

[0162] 본 발명의 촉매는 유리하게는 단독으로 또는 1 이상의 반응기에서 이용될 수 있다.

[0163] 이러한 프로세스의 정황에서, 여러 반응기가 유리하게는 직렬로 이용될 수 있고, 적어도 하나의 고정층 또는 유동층 수소화정제 촉매를 포함하는 1 이상의 반응기가 본 발명의 촉매를 포함하는 유동층 반응기(들)보다 앞서게 된다.

[0164] 본 발명의 촉매가 수소화정제 촉매의 하류에서 이용되는 경우, 상기 수소화정제 촉매에 의해 야기되는 공급물의 분획의 전환율은 일반적으로(또는 바람직하게는) 30 중량% 미만이고, 바람직하게는 25 중량% 미만이다.

중간 분리를 갖는 고정층 "1회통과" 프로세스

[0166] 본 발명의 촉매는, 수소화정제 구역, 예컨대 핫 플래시 (hot flash)에 의한 암모니아의 일부 제거를 위한 구역, 및 수소화분해 촉매를 포함하는 구역을 포함하는 1회통과 수소화분해 프로세스에서 이용될 수 있다. 중간 중류물 및 가능하게는 기유의 생성을 위한 탄화수소의 1회통과 수소화분해를 위한 이러한 프로세스는, 수소화정제를 포함하는 적어도 하나의 제 1 반응 구역, 및 제 1 반응 구역으로부터의 유출물의 적어도 일부의 수소화분해가 행해지는 적어도 하나의 제 2 반응 구역을 포함한다. 또한, 이 프로세스는 제 1 구역에서 나오는 유출물로부터 암모니아의 불완전한 분리를 포함한다. 이 분리는 유리하게는 중간 핫 플래시를 이용하여 행해진다. 제 2 반응 구역에서 행해지는 수소화분해는, 공급물에 존재하는 양보다 더 적은 양의 암모니아의 존재 하에서, 바람직하게는 질소의 1,500 중량ppm 미만, 더 바람직하게는 1,000 중량ppm 미만, 보다 더 바람직하게는 800 중량ppm에서 행해진다. 본 발명의 촉매는 본 발명의 촉매의 상류에 위치된 수소화정제 촉매와 공동으로 또는 함께 수소화분해 반응 구역에서 이용되는 것이 바람직하다. 본 발명의 촉매는 제올라이트 촉

매의 상류 또는 하류에서 이용될 수 있다. 제올라이트 촉매의 하류에서, 특히 폴리방향족 탄화수소 또는 폴리방향족 탄화수소 전구체를 전환시키기 위해 이용될 수 있다.

[0167] 본 발명의 촉매는 유리하게는, 전환 예비처리를 위한 제 1 반응 구역에서 단독으로 또는 1 이상의 반응기에서 1 이상의 촉매 층에서 본 발명의 촉매의 상류에 위치된 종래의 수소화정제 촉매와 공동으로 이용될 수 있다.

[0168] 약한 산성 촉매를 통한 예비 수소화정제를 갖는 1회통과 수소화분해 프로세스

[0169] 본 발명의 촉매는, 유리하게는,

[0170] - 공급물이, 표준 활동도 시험에서 10 중량% 미만의 시클로헥산 전환율을 갖는 적어도 하나의 수소화정제 촉매와 접촉하게 되는, 제 1 수소화정제 반응 구역, 및

[0171] - 수소화정제 단계로부터 유래하는 유출물의 적어도 일부가, 표준 활동도 시험에서 10 중량% 초과의 시클로헥산 전환율을 갖는 적어도 하나의 제올라이트 수소화분해 촉매와 접촉하게 되는, 제 2 수소화분해 반응 구역

[0172] 을 포함하는 수소화분해 프로세스에서 이용될 수 있고, 본 발명의 촉매는 두 반응 구역 중 적어도 하나에 존재 한다.

[0173] 수소화정제 촉매의 촉매 체적의 비는 일반적으로 총 촉매 체적의 20 ~ 45 % 를 나타낸다.

[0174] 제 1 반응 구역으로부터 유래하는 유출물의 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 상기 프로세스의 제 2 반응 구역에 도입된다. 가스의 중간 분리가 전술한 바와 같이 행해질 수 있다.

[0175] 제 2 반응 구역에서 나오는 유출물은 가스를 분리하기 위해 "최종" 분리 (예컨대, 선택적으로는 상압 증류가 뒤 따르는 감압 증류에 의해) 를 거친다. 일반적으로 340 °C 초과의 비등점을 갖는 생성물을 본질적으로 함유하는 적어도 하나의 잔류물 액체 분획이 획득되고, 이는, 중간 증류물을 생성하기 위해, 본 발명의 프로세스의 제 2 반응 구역의 적어도 일부 상류에서, 바람직하게는 알루미나-실리카에 기초한 수소화분해 촉매의 상류에서 재순환될 수 있다.

[0176] 340 °C 미만 또는 370 °C 미만의 비등점을 갖는 생성물로의 전환율은 적어도 50 중량% 이다.

[0177] "2단계" 프로세스

[0178] 2단계 수소화분해는, "1회통과" 프로세스에서와 같이, 공급물의 수소화정제를 행하려 하지만 또한 일반적으로 대략 40 ~ 60 % 의 전환율을 달성하는 제 1 단계를 포함한다. 그리고 나서, 제 1 단계로부터 유래하는 유출물은 통상 중간 분리로 불리는 분리 (증류) 를 거치는데, 이는 전환되지 않은 분획으로부터 전환 생성물을 분리하려는 것이다. 2단계 수소화분해 프로세스의 제 2 단계에서는, 단지 제 1 단계 동안 전환되지 않은 공급물의 분획만 처리된다. 이 분리는, 2단계 수소화분해 프로세스가 1회통과 프로세스보다 중간 증류물 (케로센 + 디젤) 에 대해 더 선택적일 수 있다. 실제로, 전환 생성물의 중간 분리는 수소화분해 촉매를 통한 제 2 단계에서 나프타 및 가스로의 "과분해 (over-cracking)" 를 방지한다. 또한, 제 2 단계에서 처리된 공급물 중 전환되지 않은 분획이 매우 소량의 NH<sub>3</sub> 뿐만 아니라 일반적으로 20 중량ppm 미만 또는 심지어 10 중량ppm 미만의 유기 질소함유 화합물을 포함하는 것에 유의해야 한다.

[0179] 고정층 또는 유동층 촉매 층의 동일한 구성은, 촉매가 단독으로 또는 종래의 수소화정제 촉매와 공동으로 사용되는지 여부에 상관없이, 2단계 배치의 제 1 단계에서 이용될 수 있다. 본 발명의 촉매는 제올라이트 촉매의 상류 또는 하류에서 이용될 수 있다. 제올라이트 촉매의 하류에서, 특히 폴리방향족 탄화수소 또는 폴리방향족 탄화수소 전구체를 전환시킬 수 있다.

### 도면의 간단한 설명

[0180] 도 1 은 Ni<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> 를 포함하는 용액의 <sup>29</sup>Si NMR 스펙트럼을 보여준다.

도 2 는 Ni<sub>7/2</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> 를 포함하는 용액의 <sup>31</sup>P NMR 스펙트럼을 보여준다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

### 6) 예

[0181] 이하의 예는 본 발명의 범위를 제한함이 없이 본 발명을 보여준다.

#### 예 1: 약 0.36 원자의 Ni/W 비 및 0.09 원자의 Si/W 비를 갖는 담지된 NiSiW 촉매 (비교예)

[0182] 수성 매체에서, 코겔법 (co-gel method)에 의해 합성된 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (380 m<sup>2</sup>/g)에 몰리브덴 및 코발트를 건식 공동함침시켰다. 텅스텐 전구체 염은 암모늄 메타텅스텐염 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 4H<sub>2</sub>O 이었고, 니켈 전구체 염은 니켈 질산염 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 이었다. 로도실 (rhodorsil)의 형태로 규소 전구체를 공급하였다. 0.36 원자/원자의 Ni/W 몰비에 따르도록 니켈의 양을 조정하였고, 0.09 원자/원자의 Si/W 몰비를 따르도록 규소의 양을 조정하였으며, 담지체로부터 유래하는 규소 원자는 이 계산에 명확히 고려하지 않았다.

12 시간 숙성 후, 압출물을 120 °C에서 밤새 건조시킨 후, 2 시간 동안 450 °C 공기 중에서 하소시켰다.

이러한 비황화 NiW/SiAl 촉매의 경우, 산화텅스텐 함량은 16.8 % 이었고, 산화니켈 함량은 2.1 % 이었으며, 이는 0.39 원자/원자의 실제 Ni/W 비에 해당한다. 이 촉매 A는 본 발명에 따르지 않았다.

#### 예 2: 약 0.32 원자의 Ni/W 비 및 0.09 원자의 P/W 비를 갖는 담지된 NiWP 촉매 (비교예)

[0183] 수성 매체에서, 코겔법에 의해 합성된 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (380 m<sup>2</sup>/g)에 몰리브덴 및 코발트를 건식 공동함침시켰다. 텅스텐 전구체 염은 암모늄 메타텅스텐염 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>W<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 4H<sub>2</sub>O 이었고, 니켈 전구체 염은 니켈 질산염 Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, 6H<sub>2</sub>O 이었고, P 전구체는 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 이었다. 0.32 원자/원자의 Ni/W 몰비에 따르도록 니켈의 양을 조정하였고, 0.09 원자/원자의 P/W 몰비를 따르도록 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>의 양을 조정하였다. 12 시간 숙성 후, 압출물을 120 °C에서 밤새 건조시킨 후, 2 시간 동안 450 °C 공기 중에서 하소시켰다. 이러한 비황화 NiWP/SiAl 촉매의 경우, 산화텅스텐 함량은 16.7 % 이었고, 산화니켈 함량은 1.7 % 이었고, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>의 양은 0.5 % 이었으며, 이는 0.32 원자/원자의 실제 Ni/W 비 및 0.1의 P/W 비에 해당한다. 이 촉매 B는 산업적 촉매의 표본이고, 본 발명에 따르지 않았다.

#### 예 3: 약 0.36 원자의 Ni/W 비 및 0.09 원자의 Si/W 비를 갖는 담지된 NiSiW 촉매 (본 발명에 따른 예)

[0184] 실리코팅스텐산 0.1 mol/l 용액 (물 200 mL에 (H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, 13H<sub>2</sub>O 63.86 g의 형태로 도입된) H<sub>4</sub>SiW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> 58.76 g, pH = 0.6)에 4 당량의 수산화바륨 (Ba(OH)<sub>2</sub>, 8H<sub>2</sub>O 25.75 g의 형태로 도입된 Ba(OH)<sub>2</sub> 13.98 g, pH = 6.25)을 첨가하였다. 헤테로폴리음이온의 바륨 염이 석출되었다. 이것을 회수하여, 공기 스트림 중 프릿 (frit)에서 건조시켰다. 획득되는 생성물 Ba<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>의 질량은 55.92 g 이었고, 즉 85 %의 수율이었다.

생성물 Ba<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> 55.92 g을 탈이온수 170 mL의 용액에 넣었다. 그 용액을 45 °C까지 약간 가열하여, 헤테로폴리음이온의 바륨 염을 용해시켰다. 용해된 염의 농도는 0.1 mol/l였다.

[0185] 그리고 나서, 제조된 용액을 양이온 교환 수지 위로 전달하였다. 용액을 한 방울씩 첨가하였다. 이 수지는 약 585 μm의 균일한 과립계량 (granulometric) 분포를 갖는 높은 산성의 상업적 수지 Dowex Marathon C 이었다. 골격은 DVB에 의해 가교결합된 스티렌 겔에 의해 형성되었다. 기능기는 술폰산염 SO<sub>3</sub><sup>-</sup> 이었다.

[0186] 이는 Na<sup>+</sup> 형태로 받아진다. Ni<sup>2+</sup>에 의한 Ba<sup>2+</sup>의 교환 전에, 수지는 포화된 NiSO<sub>4</sub> 용액을 이용하여 Ni<sup>2+</sup> 형태에 위치되었다. 일단 수지가 Ni<sup>2+</sup> 형태에 위치되면, 수지 92 mL를, 10 mL 내부 반지름을 갖는 스테인리스강 칼럼 내에 위치시켰다. 그러자, 층의 높이는 450 mL였다. 이 칼럼을 45 °C로 가열된 오븐 내에 위치시켜, 교환 단계 동안 염이 용해되도록 하였다. 45 °C로 가열된 용액 170 mL가 칼럼 내를 통과하였다. 일단 사체적 (dead volume)에 해당하는 용액의 처음 49 mL를 지나면, 농도 0.1 mol/l로 Ni<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>를 포함하는 용액 160 mL을 회수하였다. Ba<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub> 종이 단지 미량 존재하였다. 그리고 나서, 용액을 일부 증발시켜 농축시켰다. 용액 내 Ni<sub>4</sub>SiW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>의 최종 농도는 0.16 mol/l였다. 그리고 나서, 획득된 이 용액 100 mL을, 코겔법에 의해 합성된 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (380 m<sup>2</sup>/g)에 함침시켰다. 12 시간 숙성 후, 압출물을 120 °C에서 밤새 건조시킨 후, 2 시간 동안 450 °C 공기 중에서 하소시켰다.

[0190] 이러한 비황화 NiW/SiAl 촉매의 경우, 산화텅스텐 함량은 17.1 % 이었고, 산화니켈 함량은 1.9 % 이었으며, 이는 0.36 원자/원자의 실제 Ni/W 비에 해당한다. 이 촉매 T1은 본 발명에 따른다.

[0191] 예 4: 약 0.32 원자의 Ni/W 비 및 0.09 원자의 P/W 비를 갖는 담지된 NiPW 촉매 (본 발명에 따른 예)

[0192] 인팅스텐산 0.1 mol/l 용액 (물 180 ml에  $(\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40})_{13}\text{H}_2\text{O}$  56.9 g의 형태로 도입된)  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  52.7 g, pH = 0.5)에 3.5 당량의 수산화바륨 ( $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  23.06 g의 형태로 도입된)  $\text{Ba}(\text{OH})_2$  12.52 g, pH = 4.96)을 첨가하였다. 헤테로폴리음이온의 바륨 염이 석출되었다. 이것을 회수하여, 공기 스트림 중 프릿에서 건조시켰다. 획득되는 생성물  $\text{Ba}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 의 질량은 50.4 g 이었고, 즉 88 %의 수율이었다. 생성물  $\text{Ba}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  50.4 g을 탈이온수 160 ml의 용액에 넣고, 45 °C까지 약간 가열하여, 헤테로폴리음이온의 바륨 염을 용해시켰다. 용해된 염의 농도는 0.1 mol/l 였다.

[0193] 그리고 나서, 제조된 용액을 양이온 교환 수지 위로 전달하였다. 용액을 한 방울씩 첨가하였다. 이 수지는 약 585  $\mu\text{m}$ 의 균일한 과립계량 분포를 갖는 높은 산성의 상업적 수지 Dowex Marathon C 이었다. 콜격은 DVB에 의해 가교결합된 스티렌 겔에 의해 형성되었다. 기능기는 솔fon산염  $\text{SO}_3^-$  이었다. 이는  $\text{Na}^+$  형태로 받아진다.  $\text{Ni}^{2+}$ 에 의한  $\text{Ba}^{2+}$ 의 교환 전에, 수지는 포화된  $\text{NiSO}_4$  용액을 이용하여  $\text{Ni}^{2+}$  형태에 위치되었다. 일단 수지가  $\text{Ni}^{2+}$  형태에 위치되면, 수지 75 ml를, 10 mm 내부 반지름을 갖는 스테인리스강 칼럼 내에 위치시켰다. 그러자, 층의 높이는 369 mm 였다. 이 칼럼을 45 °C로 가열된 오븐 내에 위치시켜, 교환 단계 동안 염이 용해되도록 하였다. 45 °C로 가열된 용액 160 ml이 칼럼 내를 통과하였다. 일단 사체적에 해당하는 용액의 처음 41 ml를 지나면, 농도 0.1 mol/l로  $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 를 포함하는 용액 150 ml을 회수하였다.  $\text{Ba}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$  종이 단지 미량 존재하였다. 그리고 나서, 용액을 일부 증발시켜 농축시켰다. 용액의 최종 농도는 0.16 mol/l 였다. 그리고 나서, 획득된 이 용액 100 ml을, 코겔법에 의해 합성된 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (380 m<sup>2</sup>/g)에 함침시켰다. 12시간 숙성 후, 압출물을 120 °C에서 밤새 건조시킨 후, 2시간 동안 450 °C 공기 중에서 하소시켰다.

[0194] 이러한 비황화 NiW/SiAl 촉매의 경우, 산화텅스텐 함량은 16.9 % 이었고, 산화니켈 함량은 1.8 % 이었고  $\text{P}_2\text{O}_5$  함량은 0.5 % 이었으며, 이는 0.32 원자/원자의 실제 Ni/W 비 및 0.1의 P/W 비에 해당한다. 이 촉매 T2는 본 발명에 따른다.

[0195] 예 5: 본 발명에 따른 예에 대한 함침 용액 및 건조 상태의 촉매의 분석

[0196] 예 3 및 예 4에서 제조된  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$  및  $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 를 각각 포함하는 함침 용액을, 예 3의 경우  $^{29}\text{Si}$  NMR에 의해 그리고 예 4의 경우  $^{31}\text{P}$  NMR에 의해 분석하였다. 스펙트럼을 도 1 및 도 2에 각각 나타내었다.

[0197] 도 1은  $\text{Ni}_4\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}$ 를 포함하는 용액의  $^{29}\text{Si}$  NMR 스펙트럼을 보여준다.

[0198] 도 2는  $\text{Ni}_{7/2}\text{PW}_{11}\text{O}_{39}$ 를 포함하는 용액의  $^{31}\text{P}$  NMR 스펙트럼을 보여준다.

[0199] 두 경우에, 300과 600 ppm 사이에서 어떠한 신호도 볼 수 없음이 증명되었고, 이는 Ni가 W 원자를 대신하는 종이 제조되었음을 나타낸다. 한편, 만약 Ni가 구조에 들어가면,  $^{29}\text{Si}$  NMR의 -85.0 ppm 및  $^{31}\text{P}$  NMR의 -11.48에서 관찰되는 신호가 존재하지 않는다.

[0200] 마지막으로, 예 3 및 예 4에서 제조된 촉매는 건식 상태에서 라만 분광법에 의해 특징지워졌다. 표 1은 헤테로폴리음이온의 터미널 (terminal) W-O 결합의 주 밴드 (principal band) 및 특징을 보여준다. 1000  $\text{cm}^{-1}$  미만의 파수 (wave number)를 갖는 이들 밴드가 라쿠나리 헤테로폴리화합물의 특징이다. 예 3 및 예 4의 W에 기초한 라쿠나리 케긴 타입 HPA의 Ni 염의 기원 (origin)에서 실리코팅스텐산 ( $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ , 케긴 타입 HPC) 및 인팅스텐산 ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ , 케긴 타입 HPC)의 파수는 각각 1011  $\text{cm}^{-1}$  및 1000  $\text{cm}^{-1}$ 의 파수를 갖는다.

[0201]

건식 상태에서 예 3 및 예 4에서 제조된 촉매의 라만 분광법에 의해 확인된 주 밴드

촉매	촉매의 특징	주 밴드의 파수 ( $\text{cm}^{-1}$ )
T1, 건식	NiSiW: Ni/W = 0.36, 17.1 % $\text{WO}_3$ (본 발명에 따름)	988
T2, 건식	NiPW: Ni/W = 0.36, 16.9 % $\text{WO}_3$ (본 발명에 따름)	984

[0202]

예 6: 아닐린의 존재 하에서 툴루엔 (모델 방향족 분자) 수소화 시험

[0203]

아닐린의 존재 하에서의 툴루엔의 수소화 시험은,  $\text{H}_2\text{S}$ 의 존재 하에서 그리고 수소 압력에서 별크 또는 담지된 황화 촉매의 수소화 활동도를 평가하기 위한 것이다. 촉매의 산 기능을 특징짓는 이성화는, 낮은 온도에서 아닐린의 존재에 의해 및/또는 더 높은 온도에서  $\text{NH}_3$  (아닐린의 분해로부터 유래함)의 존재에 의해 억제된다. 아닐린 및/또는  $\text{NH}_3$ 은 산-염기 반응을 통해 담지체의 산성 부위와 반응할 것이다. 그러면, 담지체의 산도의 특징적인 이성화 반응은 존재하지 않는다.

[0204]

결과를 바꿀 수 있는 다른 촉매 시험 공구를 이용함으로써 비교를 왜곡하지 않기 위하여, 동일한 촉매 시험 유닛에서 4 개의 촉매를 비교하였다.

[0205]

고정 횡단층 반응기의 가스 상에서 촉매 시험을 행하였다. 시험은 2 개의 별개 상, 황화 및 촉매 시험으로 분해될 수 있다. 시험은 60 bar에서 행해졌다.

[0206]

황화:

[0207]

촉매는 유체가 상부로부터 저부로 이동하는 Catatest 타입 (Vinci Technologies 제조) 파일럿 (pilot) 유닛의 횡단 고정층 투브 반응기에서 원위치에서 동적으로 황화되었다. 촉매를 황화시키는데 기여한 탄화수소 공급물을 이용하여, 공기로의 개방없이 압력 하에서 황화 직후에 수소화 활동도를 측정하였다. 황화 공급물은 시험의 그것과 동일하였다.

[0208]

촉매 시험:

[0209]

시험 공급물은 디메틸디설파이드 (DMDS), 툴루엔, 시클로헥산 및 아닐린으로 구성되었다.

[0210]

350 °C의 온도에서 동일한 체적 (4  $\text{cm}^3$ )의 촉매에 대해, 안정화된 촉매 활동도를 측정하였다.

[0211]

시험의 작업 조건은 다음과 같다 (완전한 증발 및 완전 기체 법칙을 가정함):

[0212]

$P_{\text{tot}} = 60 \text{ bar}$  및  $T = 350 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서.

[0213]

$P_{\text{pH}_2} = 36.62 \text{ bar}$ ;

[0214]

$P_{\text{pNH}_3} = 0.09 \text{ bar}$ ;

[0215]

$P_{\text{pH}_2\text{S}} = 2.16 \text{ bar}$ ;

[0216]

$P_{\text{pトル루엔}} = 3.75 \text{ bar}$ ;

[0217]

$P_{\text{p시클로헥산}} = 15.22 \text{ bar}$ ;

[0218]

$HSV = 1 \text{ } \ell / \ell / \text{h}$ ;

[0219]

$H_2/\text{공급물} = 450$ .

[0220]

유출물 샘플을 가스 크로마토그라피로 분석하였다. 수소화 활동도 (HA)에 의해, 우리가 채용한 조건 하에서 1차 반응인 툴루엔 전환을 나타내었다. 이 툴루엔 전환은 촉매의 수소화 기능을 특징짓는다.

$$HA_{1차} = \log_e \frac{100}{(100 - \%HYD_{톨루엔})}$$

[0221]

여기서,  $\%HYD_{톨루엔}$  은 전환된 톨루엔의 분획에 해당한다.

[0223]

촉매 성능을 표 2 에 나타내었다. 촉매 성능은, 촉매 B 를 100 으로 한 상대 활동도로서 표현되어 있다.

표 2

[0224]

본 발명의 촉매의 상대 수소화 활동도 (촉매 B 를 100 으로 한 상대 활동도로서 표현되어 있음)

촉매	B 에 대한 수소화 활동도 (HA)
A (본 발명에 따르지 않음)	97
B (본 발명에 따르지 않음)	100
T1 (본 발명에 따름)	135
T2 (본 발명에 따름)	129

[0225]

표 2 는, 식에 관해서는 유사하지만, W 를 포함하는 라쿠나리 케진 타입 헤테로폴리음이온의 Ni 염을 이용하지 않고 종래 기술을 이용하여 제조되는 촉매에 비해, 본 발명의 헤테로폴리화합물  $Ni_4SiW_{11}O_{39}$  및  $Ni_{7/2}PW_{11}O_{39}$  로부터 제조된 촉매 (각각 촉매 T1 및 T2) 에서 획득되는 수소화 능력의 큰 증가를 보여준다.

[0226]

예 7: 고압에서 수소화처리된 감압 종류물의 수소화분해에 있어 촉매 C1, C2, C3 및 C4 의 평가

[0227]

고압 감압 종류물 수소화분해 조건 (14 MPa) 하에서 촉매 A, B, T1 및 T2 (이들의 제조는 예 1, 2, 3 및 4 에 기재되어 있음) 를 이용하였다. 이용한 공급물은 수소화처리된 공급물이었다. 배치는 수소화처리 촉매가 촉매 A, B, T1 및 T2 와 연관된 것으로 시뮬레이팅되었다.

[0228]

미리 수소화처리된 공급물의 주된 특징을 표 3 에 나타내었다.

표 3

[0229]

수소화처리된 감압 종류물의 특징

15 °C 에서의 밀도	0.896
황 (wt%)	0.08 (2.1 % 에서 보충됨)
질소 (증량ppm)	280 (1350 ppm 에서 보충됨)
시뮬레이팅된 종류	
10 % 포인트	366 °C
50 % 포인트	442 °C
90 % 포인트	520 °C

[0230]

촉매 시험 유닛은 상승류 모드의 고정층 반응기를 포함하였다. 본 발명의 촉매 (A, B, T1, T2) 40 mL 를 반응기에 도입하였다. 촉매는 반응 전에 원위치 황화 단계를 거쳤다. 촉매는, DMDS 의 2 중량% 로 보충되는 스트레이트 런 가스 오일을 이용하여, 14 MPa 및 350 °C 에서 황화되었다. 일단 황화가 완료되면, 전술한 공급물이 변형될 수 있다.

[0231]

하기 조건 하에서 촉매 시험을 행하였다:

[0232]

전체 압력: 14 MPa;

[0233]

수소 유량: 주입된 공급물 1ℓ 당 기체 수소 1,000 ℓ;

[0234]

시간당 공간 속도 (HSV)  $0.75 \text{ h}^{-1}$ ;

[0235]

온도: 반응기 출구에서 60 % 순 전환율에 도달하는데 요구되는 온도.

- [0236] 370 °C 미만의 비등점을 갖는 생성물로의 순 전환 (NC 370 °C로 표기)은 다음과 같이 구하였다.
- [0237]  $NC\ 370\ °C = [(370\ °C\ 유출물\ 의\ %) - (370\ °C\ 공급물\ 의\ %)] / [100 - (370\ °C\ 공급물\ 의\ %)]$
- [0238] 여기서, 370 °C 유출물의 % = 370 °C 미만의 비등점을 갖는 화합물의 중량에 의한 함량이다.
- [0239] 중간 중류물 (150 ~ 370 °C 컷)에 대한 그로스 (gross) 선택도 (GS MD로 표기함)는 다음과 같이 구하였다:
- [0240]  $GS\ MD = [(150\sim370\ °C\ 유출물\ 의\ 분획)] / [(370\ °C\ 유출물\ 의\ %)]$ .
- [0241] 촉매 성능은 370 °C 미만의 비등점을 갖는 생성물로의 60 % 순 전환율에 도달하는데 요구되는 온도로서 그리고 중간 중류물 (150 ~ 370 °C 컷)에 대한 그로스 선택도에 의해 표현되었다. 전환 및 선택도는 시뮬레이팅된 중류 결과를 이용하여 표현되었다.
- [0242] 아래 표 4에, 본 발명의 촉매에 대한 370 °C로의 60 % 그로스 전환율을 획득하는데 필요한 반응 온도 및 그로스 선택도를 기록하였다.

표 4

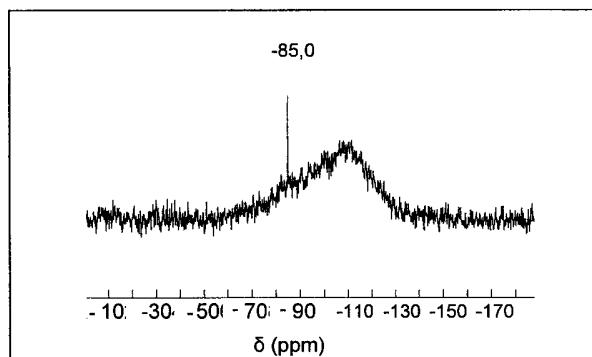
고압 수소화분해에 대한 촉매 결과

촉매	HSV (h <sup>-1</sup> )	60 % NC 370 °C를 획득하는데 필요한 온도	GS MD (wt%)
A	0.75	406 °C	81.7
B	0.75	405 °C	81.9
T1	0.75	402 °C	82.6
T2	0.75	403 °C	82.5

- [0244] 따라서, 이상의 예는 탄화수소 공급물의 수소화분해를 행함에 있어 본 발명의 촉매 (T1, T2)의 이용의 중요성을 보여준다. 본 발명의 촉매는 중간 중류물에 대한 선택도의 손실없이 공급물의 훨씬 더 높은 전환율을 생성할 수 있다. 신규 구조, 즉 W을 포함하는 라큐나리 케인 타입 헤테로폴리음이온의 Ni 염의 이용으로 인한 활성 상의 향상된 수소화 능력은, 더 많은 방향족 고리가 수소화될 수 있고 따라서 더 분해가능한 그리고 분해된 분자가 생성되어 전환이 향상됨을 의미한다. 또한, 주어진 전환에 대해, 수소화 기능이 강해질수록, 분자가 덜 과도분해되고, 가솔린 및 가스가 더 적게 생성되고, 따라서 중간 중류물에 대한 선택도가 증가하게 된다.

## 도면

### 도면1



도면2

