

명세서

발명의 명칭: 수소화반응용 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 석유수지 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 니켈(Ni), 구리(Cu) 및 황(S)을 포함하는 니켈 분말촉매로서, 석유수지 색상을 개선하기 위해 수소화 반응에 첨가되는 수소화 반응용 니켈계 촉매에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 저급 올레핀(즉, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 부타디엔) 및 방향족 화합물(즉, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌)은 석유화학 및 화학산업에서 광범위하게 사용되는 기본적인 중간물질이다. 열 크래킹, 또는 스팀 열분해는 전형적으로 스팀의 존재 하에서, 그리고 산소의 부재 하에서, 이들 물질을 형성시키기 위한 공정의 주요 유형이다. 공급원료는 나프타, 케로센 및 가스 오일과 같은 석유 가스 및 증류물을 포함할 수 있다. 이 때, 나프타 등을 열분해 함으로써, 에틸렌, 프로필렌, 부탄 및 부타디엔을 포함한 C4 유분, 다이사이클로펜타다이엔(dicyclopentadiene, DCPD)을 포함하는 C5유분, 분해 가솔린(벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함), 분해 케로신(C9 이상 유분), 분해 증유(에틸렌 잔유(bottom oil)) 및 수소 가스와 같은 물질을 생성할 수 있고, 유분 등을 중합하여 석유수지를 제조할 수 있다.
- [4] 그러나, 석유수지는 일부에 불포화 결합을 포함하여 품질이 떨어질 수 있다. 이 때, 수소를 첨가하는 수소화 공정을 거치면 불포화 결합이 제거되어 색이 밝아지고 석유수지 특유의 냄새가 줄어드는 등 품질을 개선시킬 수 있다. 또한, 불포화 결합이 제거된 석유수지는 무색, 투명하여 water white수지로 불리며 열 및 자외선 안정성 등이 뛰어난 고급수지로 유통되고 있다.
- [5] C5 유분과 C9 유분 및 DCPD 등이 공중합된 석유수지는 방향족 함량에 따라 ethylene-vinyl acetate(EVA), styrene-isoprene-styrene(SIS), styrene-butadiene-styrene(SBS) 등과 같은 styrene 계열 고분자와의 상용성이 조절되는 특징을 갖는다. 따라서, 석유수지의 수소화 반응 시, 방향족 함량을 제어하며 water-white 수지로 만들기 위해서는 수지의 올레핀 부분을 선택적으로 수소화 하는 것이 필요시 된다.
- [6] 특히 방향족 불포화탄화수소에서 올레핀을 선택적으로 수소화하기 위해서는 팔라듐(Pd), 백금(Pt) 등의 귀금속 촉매를 사용하는 것으로 알려져 있으며, 팔라듐 촉매가 다른 금속 촉매에 비해 활성 및 선택성이 우수하여 선택적 수소화 촉매로 주로 사용되고 있다. 그러나 팔라듐 촉매는 수소화를 액상에서 실시하는 경우 팔라듐이 손실되고 Pd 착체 화합물이 형성된다는 문제가 있다. 반면, Ni 계열 촉매를 사용하는 경우 방향족이 함께 수첨되어 방향족 화합물의 선택적

수소화 반응에 사용하기 어려운 문제가 있다.

- [7] 독일공개특허공보 제 03049414호에서는 니켈 및 실리카겔 등의 무기지지체를 포함하는 촉매를 이용하여 사이클로옥타디엔 등의 불포화 유기화합물의 수소화반응을 수행함에 있어서, 환원도가 40 내지 77 인 수소화반응용 촉매가 개시되어 있지만 촉매의 구성 및 반응물이 상기에 한정되어 있어서 한계가 있다.
- [8] 미국 특허공보인 제 4956328호는 니켈, 지르코늄, 알루미늄을 SiO_2 를 포함하는 규조토 지지체에 담지한 촉매를 이용하여, 니트로벤젠의 수소화반응을 수행하는 것이 개시되어 있다. 다만 반응물 및 촉매의 구성이 상기로 한정되어 있는 점에서 한계가 있다.
- [9] 일본 특허 제 4958545호는 알루미늄나 상에 담지된 니켈 산화물 촉매를 황 함유제와 접촉시킨 촉매를 개시하며, 특히 방향족 또는 탄화수소의 수소화반응을 수행함에 있어 니켈-황을 담체에 담지시킨 촉매를 이용함이 개시가 되어 있지만, 이 역시 상기로 한정되어 있는 점에서 한계가 있다.
- [10] 마지막으로 비특허공개문헌인 RUSS.CHEM.BULL., INTERNATIONAL EDITION, VOL.65, NO.12, PP.2841-2844에는 니켈-황/실리카 촉매를 이용하여, 1,3-펜타디엔의 선택적 수소화 반응을 수행하는 것이 개시되어 있다. 이는 황을 첨가하여 1,3-펜타디엔의 수첨 선택도를 향상하는 것에 주된 목적이 있다.
- [11] 따라서, 상기 문제점을 극복하고 반응에 적합한 담체를 선택 및 석유수지 수소화 반응을 최적화하기 용이하고, 수소화 촉매로서 활성이 좋은 촉매의 개발이 절실히 요구된다.
- [12] (특허문헌 1) 독일특허공보 제 03049414호 (1981.09.17)
- [13] (특허문헌 2) 미국 특허공보인 제 4956328호 (1990.4.11)
- [14] (특허문헌 3) 일본등록특허공보 제 4958545호 (2012.3.30)
- [15] (특허문헌 4) (비특허문헌 4) RUSS.CHEM.BULL., INTERNATIONAL EDITION, VOL.65, NO.12, PP.2841-2844 (2016.11)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [16] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [17] 본 발명의 다른 목적은 석유수지의 품질을 개선하기 위하여 수소 첨가(수첨)반응용 니켈계 분말촉매를 제공하는 것이다.
- [18] 본 발명에 따른 수소첨가반응용 니켈계 분말촉매는 높은 환원도 및 석유수지의 수소화 반응 활성이 높은 수소화 촉매를 제공하는 것이다.
- [19] 본 발명의 다른 목적은 니켈(Ni) 환원도가 90% 이상으로 높은 촉매를 이용하여 C5, C9, 및 DCPD 등 유분을 주원료로 중합 제조한 석유수지의 불포화결합을 제거하여 무색, 무취, 열 안정성이 향상된 투명한 water-white 석유수지를 제공함을 목적으로 한다.
- [20] 특히, 수소화 반응은 불포화결합 중에서 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가

더 높은 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매를 제공하는 것이다.

- [21] 또한, 본 발명에 따라 제조되는 촉매에 의하여 수소화된 석유수지는 APHA (American Public Health Association) 값이 30 이하를 갖도록 함을 목적으로 한다.

과제 해결 수단

- [22] 상술한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [23] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 담체를 포함한 총 건조된 촉매 100중량부에 대하여 니켈 40 내지 80 중량부, 구리 0.01 내지 5 중량부 및 황 1 내지 10 중량부를 포함하고, 실리카담체 10 내지 60중량부를 포함하는 수소화 반응용 촉매가 제공된다. 이 경우 상기 수소화 반응용 촉매의 환원도는 바람직하게는 90% 이상이 제공될 수 있다.
- [24] 본 발명의 다른 일 실시예에 따르면, 상기 니켈의 결정은 평균 크기가 3 내지 10 nm 일 수 있고, 촉매 입도 분포는 평균 입자크기가 3 내지 10 μ m이고, 1 μ m 이하 크기의 입자 비율 10% 이하인 것이 제공될 수 있다. 또한, 상기 촉매의 비표면적은 150 내지 300 m²/g인 것을 제공할 수 있다.
- [25] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 실리카담체는 비표면적이 200 내지 400 m²/g이고, 10 내지 30 nm 기공크기를 갖는 다공성의 담체일 수 있다.
- [26] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 니켈환원도는 H₂-TPR(Hydrogen-Temperature Program Reduction)에 의해 측정될 수 있고, 이 경우, 수소-화학흡착(H₂-chemisorption) 측정에 의해, 시료 무게당 수소 흡착량이 0.01 내지 0.3(mmol-H₂/g-Ni)이 제공될 수 있다.
- [27] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매의 광전자분석기(XPS, X-ray photoelectron Spectroscopy) 분석을 통해 159 ~ 166 eV 결합에너지(Bonding energy) 범위에서 Ni-S 결합에 의한 전자 흡수 peak 를 갖는 수소화촉매가 제공된다.
- [28] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 니켈은 상기 구리 및 황과 침전을 형성하여, 담체인 바람직하게는 실리카 담체에 담지되어 침적-침전(Deposition-Precipitation)되는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매가 제공된다.
- [29] 특히, 상기 수소화 반응은 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가 더 높은 것을 특징으로 하는 것을 제공한다.
- [30] 또한, 수소화반응의 반응물로 석유수지(hydrocarbon resin)인 것이 제공될 수 있고, 바람직하게는 다이사이클로펜타다이엔(dicylopentadiene, DCPD)을 포함하는 석유수지일 수 있다. 나아가 반응물로는 C9 유분을 포함하는 석유수지(hydrocarbon resin)일 수 있고, C5 유분을 포함하는 석유수지(hydrocarbon resin) 또한 제공될 수 있다. 이 경우, 상기 석유수지는 수소화 반응이 끝난 이후, APHA 값이 30 이하를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매를 제공한다.

- [31] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수소화 반응용 촉매는 분말, 입자 및 과립형태에서 선택되는 적어도 하나 이상을 포함할 수 있으며, 바람직하게는 분말이 제공된다.
- [32] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a)담체를 포함한 총 건조된 촉매 100 중량부에 대하여 니켈 전구체 40 내지 80 중량부, 구리 전구체 0.01 내지 5 중량부 및 실리카 담체 10 내지 60 중량부를 용매에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; (b)상기 제1용액을 침전 용기에 넣고 교반하면서 60 내지 100°C로 승온하는 단계; (c)상기 승온 이후, 침전 용기에 pH조절제 및 황 전구체를 투입하여 2용액을 제조하고, 제 2용액을 제 1용액에 적가하여 침전물을 제조하는 단계; (d)상기 침전물을 세척 및 여과를 한 다음, 건조하여 건조물을 제조하는 단계; (e)상기 건조물을 수소 분위기에서 환원하여 환원물을 제조하는 단계를 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [33] 또한, 상기 (d) 단계 이후, 제조된 상기 건조물을 공기의 분위기에서 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 즉, 공기 분위기에서 소성하는 단계는 필요에 따라 선택적으로 제공이 가능하다.
- [34] 상기 수소 분위기의 온도는 200 내지 500 °C인 것이 제공될 수 있다. 상기 공기 분위기 역시 온도는 200 내지 500°C인 것이 제공될 수 있다.
- [35] 또한, 상기 환원물을 0.1 내지 20 % 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하는 단계를 더 포함할 수 있으며, 상기 환원물을 유기용매에 곧바로 침적하는 단계로 구성된 부동화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 상기 유기용매는 D40 Exxsol이 사용될 수 있으며, 공기를 차단할 수 있는 유기용매는 모두 사용 가능하다.
- [36] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계의 침전물의 제조 시 pH는 7 내지 9일 수 있고, 상기 (d) 단계의 가열 및 건조는 100 내지 200°C 에서 5 내지 24시간 진행될 수 있다.
- [37] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 제조방법에 따라 제조된 수소화 반응용 촉매의 존재 하에서 석유수지를 수소와 접촉시키는 수소화 방법이 제공된다. 이때 상기 반응물인 석유수지는 다이사이클로펜타다이엔(DCPD)을 포함할 수 있다.
- [38] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 석유수지는 수소와 접촉하여 수소화 반응이 끝난 후, APHA(American Public Health Association)값이 30이하를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [39] 본 발명에 따른 수소첨가(수첨)반응용 니켈계 촉매는 석유수지의 품질을 개선하는 효과를 제공한다. 특히, 환원도가 90% 이상인 촉매를 제공하는 효과가 있다.
- [40] 본 발명에 따른 촉매는 석유수지의 품질을 개선하는 효과를 제공한다. 석유수지의 불포화결합을 제거하여 무색, 무취, 열 안정성이 향상된 투명한

water-white 석유수지를 제공하는 효과가 있다.

- [41] 상기 불포화 결합 중에서도 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가 더 높은 것을 특징으로 하는 촉매를 제공하는 효과가 있다.

- [42] 나아가, 수소화된 석유수지는 APHA(American Public Health Association) 값이 30 이하로 제공하는 효과가 있다.

- [43] 본 발명에 따른 촉매는 침적-침전(Deposition-Precipitation, DP) 법으로 담체에 촉매조성물을 담지함으로써 반응에 적합한 입자 크기, 크기 분포, 표면적, 기공구조 등을 가진 니켈(Ni) 환원도가 90% 이상인 수소화 촉매 제조를 최적화하는데 용이한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [44] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 촉매의 광전자분석기(XPS, X-ray photoelectron Spectroscopy) 분석결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [45] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다.

- [46] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 참조하여 상세히 설명하기로 한다.

- [47] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수소화 촉매는 담체를 포함한 총 건조된 촉매 100 중량부에 대하여, 니켈 40 내지 80 중량부, 구리 0.01 내지 5 중량부 및 황 1 내지 10 중량부를 포함하고, 실리카 담체 10 내지 60 중량부를 포함하는 촉매가 제공되고, 상기 촉매는 니켈 환원도가 90% 이상인 것을 특징으로 한다.

- [48] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 다이사이클로펜타다이엔(dicylopentadiene, DCPD)을 주원료로 중합 제조한 석유수지의 품질을 개선하기 위해 수소첨가(수첨)반응용인 수소화 니켈계 촉매를 제공한다. DCPD 석유수지는 중합 후 남아있는 불포화결합(올레핀 및 방향족의 불포화결합)에 의하여 노란 색상, 악취, 공기중에 쉽게 산화되는 특징을 갖는다. 석유수지의 품질을 개선하기 위하여, 고온 고압의 조건(예를 들어, 250°C 90 bar)에서 니켈(Ni)촉매,

바람직하게는 니켈분말촉매를 사용하여, 수침반응을 하면 불포화 결합이 제거된 무색, 무취 그리고 열 안정성이 향상된 투명한 water-white 석유수지를 제조할 수 있다.

- [49] 특히 본 발명의 일 실시예에 따르면, 구리(Cu), 황(S)을 포함한 Ni의 분말촉매를 DCPD 석유수지 수침반응에 사용할 경우, 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가 높은 장점을 가진다.
- [50] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 니켈의 결정은 평균 크기가 3 내지 10 nm 인 것을 특징으로 한다. 또한, 촉매 입도 분포는 평균 입자크기 3 내지 10 μ m이고, 1 μ m 이하 크기의 입자비율이 0 내지 10% 이하일 수 있다. 상기 촉매의 비표면적은 150 내지 300m²/g인 것을 제공한다. 니켈(Ni) 환원도가 90% 이상인 수소화 촉매는 이러한 물성을 가지게 됨으로써, 활성 및 촉매 수명 향상이 가능하고, 생성물과 촉매를 분리하는 공정의 효율 향상 효과를 최적으로 제공할 수 있다.
- [51] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 수소화 촉매는 니켈, 구리 및 황의 전구체 형태로 용매 중에 혼합되어 제조될 수 있고, 침전체를 사용하면 니켈, 구리, 및 황 성분이 용매에 현탁되어 있는 고체 담체에 침적될 수 있다.
- [52] 이 때 담체는 실리카담체가 바람직하며, 상기 실리카담체는 비표면적이 200 내지 400 m²/g이고, 10 내지 30 nm 기공크기를 갖는 다공성의 담체인 것을 특징으로 한다. 상기의 경우 니켈, 구리 및 황의 활성이 우수하게 나타나게 하는 효과를 제공한다.
- [53] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 촉매로서, 니켈은 상기 구리 및 황과 침전을 형성하여 실리카 담체에 담지되어 침적-침전(Deposition-Precipitation)되는 것을 특징으로 하는 니켈환원도가 90% 이상인 것을 특징으로 한다.
- [54] 또한, 공침법으로 제조되는 촉매에 대비하여, 입도분포가 균일한 실리카를 담체로 이용하는 DP법으로 촉매를 제조하는 경우, 입도가 조절된 담체에 촉매 조성물을 담지함으로써 반응에 적합한 입자 크기, 크기 분포, 표면적, 기공구조 등을 가진 촉매를 제조하기 용이한 장점이 있다.
- [55] 니켈 촉매는 수소화 반응에서 촉매활성이 우수한 특징이 있으나, 실리카담체에 담지되어 침적-침전(Deposition-Precipitation)되는 DP법에서는 높은 함량의 니켈을 담지하게 되면 니켈의 결정 크기가 커지고, 분산성이 떨어져서 활성이 낮아지는 문제점이 있다. 또한, 니켈의 함량이 낮을 경우 촉매의 활성이 떨어지는 문제점이 있다.
- [56] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소화 촉매는 니켈 촉매를 사용함에도 구리(Cu) 및 황(S)을 첨가함으로써 니켈 함량이 높고, 니켈 분산성이 높아 촉매활성이 우수한 높은 Ni 환원도를 얻을 수 있으며, DP법(deposition-precipitation method)으로 담지하여도 환원 후 니켈의 분산도가 높고 결정크기가 작아 수소화 반응에서 우수한 활성을 제공할 수 있다.

- [57] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 니켈이 상기 황과 침전을 형성하여 실리카담체에 담지된 경우, 황 1 내지 10 중량부 인 것을 특징으로 한다. 상기 범위 인 경우에는 수소화 반응에서 석유수지의 불포화결합을 제거하여 무색, 무취, 열적 안정성이 우수한 석유수지의 제공에 기여하며, 불포화결합 중에서 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도를 향상시키는 데 도움을 준다.
- [58] 또한, 니켈은 구리와 침전을 형성하여 실리카담체에 담지된 경우, 구리 0.01 내지 5 중량부 인 것을 특징으로 한다. 상기 범위인 경우, 니켈 환원을 용이하게 하며, 상대적으로 낮은 온도에서 높은 금속 환원도를 얻을 수 있는 효과를 제공할 수 있다.
- [59] 본 발명의 일 실시예에 따르면, H₂-TPR(Hydrogen-Temperature Program Reduction)에 의해 측정되는 니켈의 환원도가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매를 제공한다. H₂-TPR은 촉매입자의 환원능력을 평가하기 위한 것이다. 본 발명의 따른 니켈(Ni)환원도는 상기 분석법에 의하여, 90% 이상임에 비하여, 기존에 알려진 석유수지 수침반응용 분말형태의 니켈(Ni)계의 촉매의 니켈(Ni)환원도는 90% 를 넘지 않는다. 분석 방법을 통한 환원도 분석법은 다음과 같다.
- [60]

$$\text{환원도} = \frac{\text{②} - \text{①}}{\text{②}} \times 100$$

- [61] ① 촉매 TPR 그래프 밑넓이
- [62] ② 부동화층 제거 후 TPR 그래프 밑넓이
- [63]
- [64] ① 촉매 TPR 그래프 밑넓이 분석법
- [65] 1)촉매사용량
- [66] - 0.05g
- [67] 2)촉매 전처리
- [68] - He 을 30mL/min 흘리며, 300°C까지 10°C/min 의 속도로 승온
- [69] - H₂ 를 30mL/min 흘리며, 300°C에서 45 분 간 유지
- [70] - He 을 30mL/min 흘리며 30°C로 냉각분석
- [71] 3)H₂-TPR 분석
- [72] - 분석기체 : H₂/Ar 혼합기체
- [73] - 유량 : 30 mL(H₂/ Ar = 1.5/28.5)
- [74] - 온도 : 30°C 에서 810°C까지 5°C의 속도로 승온

- [75]
- [76] ② 부동화층 제거 후 TPR 그래프 밑넓이 분석법
- [77] 1) 촉매 사용량
- [78] - 0.05g
- [79] 2) 촉매 전처리
- [80] - He를 30mL/min 흘리며, 300°C까지 10°C/min 의 속도로 승온
- [81] - H₂를 30mL/min 흘리며, 300°C에서 45분 간 유지
- [82] - He를 30mL/min 흘리며, 400°C까지 10°C/min 의 속도로 승온
- [83] - O₂를 30mL/min 흘리며, 400°C에서 2시간동안 유지
- [84] - 60°C로 냉각
- [85] 3) H₂-TPR 분석
- [86] - 분석 기체 : H₂/Ar 혼합기체
- [87] - 유량 : 30 mL(H₂/Ar = 1.5/28.5)
- [88] - 온도 : 60°C 에서 810°C까지 5°C의 속도로 승온
- [89]
- [90] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 담체를 포함한 총 건조 중량100중량부에 대하여 니켈 40 내지 80 중량부, 구리 0.01 내지 5 중량부 및 황 1 내지 10 중량부를 포함하고, 실리카 담체 10 내지 60중량부를 포함하는 니켈계 촉매를 이용하여, 반응에 적합한 입자 크기, 크기 분포, 표면적, 기공구조 등을 가진 실리카 담체와 상기 전술한 최적화된 조합의 범위의 촉매를 제공한다. 이에 따른 촉매는 수소화 반응에서의 니켈(Ni) 환원도를 90% 이상으로 제공할 수 있다. 특히, 황(S)을 니켈과 함께 담지함으로써, 상기 수소화 반응은 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가 더 높은 것을 제공하는 효과가 있다. 올레핀계의 불포화 탄화수소에 수첨 반응 후, 방향족 일부분 포함하는 석유수지는 그렇지 않은 석유수지에 비해 에틸렌비닐아세테이트(EVA), 스티렌-이소프렌-스티렌(SIS) 등과 같은 베이스 폴리머와의 상용성 또한 높다.
- [91] 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 수소화 반응의 반응물은 납사로부터 얻어진 C5 또는 C9 유분, DCPD 유분 부산물 및 이들의 조합물로 이루어진 석유수지일 수 있으며 고리형 다이엔 및 벤젠 관능기로 구성될 수 있다. 다만 이에 제한되지 않는다.
- [92] 또한, 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매는 상기 석유수지의 수소화 반응이 끝난 이후, APHA값이 30이하를 갖는 것을 특징으로 한다. 석유수지의 색깔이 30 이하일 때, 석유수지의 색깔 및 냄새가 거의 사라진 water-white 수지가 되며, 이 때 잔류하는 올레핀 함량(NMR % area)은 0.1% 미만이게 된다. 따라서, 본 발명에 따른 수소화 반응용 촉매를 사용할 경우, 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도를 향상시키는 데 도움을 줄 수 있다.
- [93] 본 발명에 따른 촉매는 분말, 입자, 과립의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말의 형태이다.

- [94] 발명에 따른 상기 촉매는 수소-화학흡착(H_2 -chemisorption) 분석을 통해 촉매 무게당 수소 흡착량이 0.01 내지 0.3 (mmol- H_2 /g-촉매) 범위를 갖는다. H_2 -chemisorption 은Micromeritics 社 의 ASAP2020장비를 이용하여 분석하였다. 사용 시료는 0.25g이며, 분석 전 90°C에서 30분동안 승온하여 200°C에서 4시간동안 디개싱하였다. 분석 온도는 50°C이고, H_2 분위기의 300°C에서 전처리 하였다.
- [95] 본 발명에 따른 상기 촉매는 광전자분광기(XPS, X-ray photoelectron Spectroscopy) 분석을 통해 159 ~ 166 eV(결합에너지, Bonding energy) 범위에서 Ni-S 결합에 의한 전자 흡수 peak 를 갖는 것을 특징으로 한다.
- [96] XPS 는 원자 산화 상태를 분석할 수 있는 장비로, 산화상태는 결합하고 있는 원자의 종류에 따라 결합에너지 값이 달라진다. 시료의 표면에 특성 X 선을 입사하여 방출되는 광전자의 운동에너지(Kinetic Energy)를 측정함으로써 원자상의 결합에너지(Binding Energy)를 측정할 수 있다. XPS 는 Multilab 2000 장비를 이용하여 상온, 진공 분위기에서 측정하였다.
- [97] 본 발명의 일 실시예에 따르면, (a)담지를 포함한 총 건조된 촉매 100 중량부에 대하여 니켈은 40 내지80 중량부, 구리 0.01 내지 5 중량부 및 실리카 담체 10 내지 60 중량부를 용매에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; (b) 상기 제1용액을 침전 용기에 넣고 교반하면서 60 내지 100°C 로 승온하는 단계; (c)상기 승온 이후, 침전 용기에 pH조절제 및 황 전구체를 투입하여 2차용액을 제조하고, 제 2 용액을 제 1용액에 적가하여 침전물을 제조하는 단계; (d)상기 침전물을 세척 및 여과를 한 다음, 건조하여 건조물을 제조하는 단계; (e)상기 건조물을 수소 분위기에서 환원하여 환원물을 제조하는 단계를 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법이 제공되고, 상기 제조방법에 따라 제조되는 촉매의 경우 니켈환원도가 90% 이상인 수소화 반응용 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [98] 또한 (d) 단계 이후, 상기 건조물을 공기의 분위기에서 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다. 소성하는 단계는 반드시 제공되어야 하는 것은 아니며, 당업자가 필요에 따라 단계를 적절하게 선택할 수 있다. 이 경우는 온도는 200 내지 500°C 인 것을 제공할 수 있다. 상기 수소 분위기의 온도는 역시 200 내지 500°C 인 것을 제공할 수 있다. 이에 따른 소성 및 환원효과가 제공된다.
- [99] 나아가, 상기 환원물을 0.1 내지 20 % 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하는 단계 또는 유기 용매 및 석유수지가 포함된 용액에 침적하여 부동화하는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [100] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (a)단계의 니켈 공급원료 전구체로 니켈 및 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 등과 같은 금속 염들을 포함하며 가장 바람직하게는 황산염을 포함하는 황산니켈 전구체이다.
- [101] 또한 구리 및 황 공급원료 전구체로 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 또는 그 조합과 같은 금속 염들에 결합된 상태를 사용하며, 바람직하게는 황화나트륨, 황산구리가 제공된다. 나아가 탄산나트륨, 탄산수소나트륨 등의 침전제가 제공

될 수 있다.

- [102] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (c) 단계의 침전물의 제조는 7 내지 10의 pH 일 수 있다. 촉매 전구체의 침전은 염기 첨가 또는 전기화학적 수단으로 pH 7 이상의 환경에서 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 pH 7 내지 9 일 수 있다. 이 때, 염기 첨가를 위해 염기성 화합물을 첨가할 수 있으며, 염기성 첨가물은 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산수소나트륨, 암모니아 또는 그 수화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 그 수화물을 포함할 수 있다.
- [103] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 (d) 단계의 건조는 100 내지 200°C 에서 5 내지 24시간이 제공된다. 상기의 범위에서 침전물이 포함하는 수분을 제거하는 효과가 제공된다.
- [104] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수소화 반응은 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가 더 높은 것을 특징으로 한다.
- [105] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 제조방법으로 제조된 수소화 반응용 촉매의 존재 하에서 석유수지(hydrocarbon resin)를 수소와 접촉시키는 수소화 방법이 제공된다.
- [106] 석유수지를 수소화 할 때 온도는 100 내지 400 °C, 바람직하게는 200 내지 300 °C일 수 있고, 압력은 1 내지 200 bar, 바람직하게는 30 내지 100 bar일 수 있다. 수소화 시간은 주로 온도, 촉매의 양 및 수소화 정도에 따라 달라질 수 있다.
- [107] 그리고, 수소화반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으나, 바람직하게는 연속교반반응기(CSTR) 또는 루프 반응기 내에서 수행될 수 있다. 아울러, 환원온도는 전술한 바와 같이 200 내지 500 °C, 바람직하게는 350 내지 450 °C에서 최적의 활성을 나타낼 수 있다.
- [108] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 상기 수소화 반응에서 반응물인 석유수지는 다이사이클로펜타다이엔(dicylopentadiene, DCPD)를 포함하는 것을 특징으로 할 수 있다. 또한, C5 유분을 포함하는 석유수지를 제공할 수 있고, 나아가 C9 유분을 포함하는 석유수지를 제공할 수 있다.
- [109] 또한, 상기 석유수지는 수소와 접촉하여 수소화 반응이 끝난 이후, APHA값이 30이하를 갖는 것을 특징으로 한다. APHA color는 Hazen scale 또는 Cobalt(Pt/Co) scale 이라고 하며, American Public Health Association에서 이름을 가져 온 색깔 표준분석 방법(ASTM D1209)으로 수첨 석유수지의 색깔은 APHA값으로 분석한다. 석유수지의 색깔이 30 이하일 때, 석유수지의 색깔 및 냄새가 거의 사라진 water-white 수지가 되며, 이 때 잔류하는 올레핀 함량(NMR % area)은 0.1% 미만이게 된다.
- [110] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [111] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히

기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[112]

[113] 실시예

[114] 실시예 1

[115] 300m²/g의 표면적과 28nm의 기공크기를 갖는 다공성 실리카 분말 40 g, 황산니켈 491 g, 황산구리 6 g 및 증류수 2000 mL를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 262g과 황화나트륨 19.1g이 포함된 용액 1500 mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.6 이며, 이를 약 15 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 100°C에서 12시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 공기 분위기에서 400 °C의 온도로 소성하였다. 다시 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400°C의 온도로 환원하였다. 환원 후 분말을 1% 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다.

[116] 부동화된 촉매의 니켈 함량은 촉매의 중량을 기준으로 65.7%, 황 중량은 3.1%, 구리 중량은 0.79%이며, 니켈 결정의 평균 크기는 5.8nm로 측정되었다. BET 비표면적 220 m²/g, 전체기공부피 0.28 m³/g, 기공평균 크기 5.1 nm를 가진다. 수소 흡착량은 0.021 mmol H₂/g-촉매이다. H₂-TPR로 분석한 Ni 환원도는 96.6%이다. XPS 분석을 통해 163.1 eV 를 중심으로 하는 흡수 피크를 갖는다. 이에 대한 결과를 [도 1]에 나타내었다.

[117] 촉매의 활성 테스트를 위한 수첨반응은 230°C의 온도에서 진행하였다.

[118] 실시예 2

[119] 수첨촉매의 황/니켈 중량비 4.3%가 되도록 침전제인 탄산나트륨 262g, 황화나트륨 17g이 포함된 용액 1500 mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.7 이었다. 세척 및 여과, 건조 등 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[120] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 63.3%, 황 중량은 2.7%, 구리 중량은 0.87%이며, 니켈 결정의 평균 크기는 4.8nm로 측정되었다. BET 비표면적 220 m²/g, 전체기공부피 0.28 m³/g, 기공평균 크기 5.1 nm를 가진다. 수소 흡착량은 0.039 mmol H₂/g-촉매이다. H₂-TPR로 분석한 Ni 환원도는 92.9%이다. XPS 분석을 통해 162.9 eV 를 중심으로 하는 흡수 피크를 갖는다. 이에 대한 결과를 [도 1]에 나타내었다.

[121] 촉매의 활성 테스트를 위한 수첨반응은 230°C의 온도에서 진행하였다.

[122] 실시예 3

[123] 수첨촉매의 황/니켈 중량비 3.8%가 되도록 침전제인 탄산나트륨 262g, 황화나트륨 15g이 포함된 용액 1500 mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.5 이었다. 세척 및 여과, 건조 등 나머지 방법은 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였다.

[124] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 60.8%, 구리 중량은

0.8%, 황의 중량은 2.3%이며, 니켈 결정의 평균 크기는 4.7 nm로 측정되었다. BET 비표면적 230 m²/g, 전체기공부피 0.29 m³/g, 기공평균 크기 4.9 nm를 가진다. 수소 흡착량은 0.053 mmol H₂/g-촉매이다. H₂-TPR로 분석한 Ni 환원도는 94.3%이다. XPS 분석을 통해 163.2 eV 를 중심으로 하는 흡수 피크를 갖는다. 이에 대한 결과를 [도 1]에 나타내었다.

[125] 활성 테스트를 위한 수침반응은 230°C의 온도에서 진행하였다.

[126]

[127] 비교예 1

[128] 황을 포함하지 않는 전형적인 수침 촉매를 제조하였다. 실시예 1과 동일한 방법으로 제조하였으며, 황화나트륨은 사용하지 않았다.

[129] 부동화된 촉매의 니켈 함량은, 촉매의 중량을 기준으로 62.3%, 황 중량은 0.3%, 구리 중량은 0.76%이며, 니켈 결정의 평균 크기는 4.9nm로 측정되었다. BET 비표면적 220 m²/g, 전체기공부피 0.31 m³/g, 기공평균 크기 5.6 nm를 가진다. H₂-TPR로 분석한 Ni 환원도는 83.4%이다. 수소 흡착량은 0.56 mmol H₂/g-촉매이다.

[130] 촉매의 활성 테스트를 위한 수침반응은 230°C의 온도에서 진행하였다.

[131]

[132] 하기의 표1에서는 실시예 1 내지 3 및 비교예 1의 촉매 조성물 내 구성성분을 나타낸 것이다.

[133] [표1]

구분	단위	실시예1	실시예2	실시예3	비교예 1
Ni crystallite size	nm	5.8	4.8	4.7	4.9
Nickel(Ni)	wt.%	65.7	63.3	60.8	62.3
Copper(Cu)	wt.%	0.79	0.87	0.80	0.76
Sulfur(S)	wt.%	3.1	2.7	2.3	0.3
Silicon(Si)	wt.%	9.2	9.8	9.0	9.3
S/Ni	(wt/wt)%	4.7	4.3	3.8	0.5
Cu/Ni	(wt/wt)%	1.20	1.38	1.31	1.21
BET specificSurface area	m ² /g	220	220	230	220
Total poreVolume	cm ³ /g	0.28	0.28	0.29	0.31
Mean pore diameter	nm	5.1	5.1	4.9	5.6
The degree of reduction	%	96.6	92.9	94.3	83.4
Average particle size(d50)	μm	5.1	6.1	4.8	5.7
d90	μm	11.9	17.1	10.5	12.9
d10	μm	1.6	1.9	1.6	2.1
수소 흡착량	(mmol H ₂ /g-촉매)	0.021	0.039	0.053	0.56
XPS 흡수 픽	eV	163.1	162.9	163.2	-

[134] 실험예 1 촉매의 활성테스트(Activity Test)

[135] Hollow shaft 교반기를 포함하고 1600 rpm의 교반속도를 갖는 300ml 오토클레이브를 이용하였다. 비수침 석유수지를 Exxsol™ D40에 30중량%로 용해한 용액 75g을 230°C, H₂ 90 bar에서 석유수지 질량 대비 1 내지 2% 촉매 (Catal/DCPD resin)를 첨가하여 1시간 수소화하였으며, 수침 후 석유수지 용액의 색깔은 ASTM D1209로 측정하였다.

[136] 석유수지 내 올레핀 함량에 크게 비례하는 석유수지의 색깔(APHA 값, 용액의 색을 표현하는 기준)은 수침 전 750이고 방향족 함량(Aromaticity)은 18%이다.

[137] Aromaticity는 ¹H NMR으로 분석하였다.

[138] [표2]

구분	반응온도(°C)	Catalyst(kg-cat/kg-resin)	Aromaticity(%)	APHA
실시예 1	230	0.02	13.5	4
실시예 2	230	0.02	10.2	5
실시예 3	230	0.02	8.6	4
비교예 1	230	0.01	0.9	4

[139] 상기 표 2에 기재된 조건으로, 실시예 1에 따라서, 수첨반응을 한 결과를 표 2에 나타내었다.

[140] 비교예 1의 수첨반응 결과는 올레핀 뿐만 아니라 Aromaticity를 함께 수첨함으로써 수첨된 석유수지의 Aromaticity 함량이 조절되지 못한다.

[141] 반면 실시예 1 내지 3을 이용한 경우, APHA 값은 동일하지만, 올레핀을 우선적으로 수첨하기 때문에, Aromaticity 함량을 선택적으로 조절 가능함을 확인할 수 있었다. 또한, 석유수지의 색깔이 30 이하일 때 water-white 수지가 되며, 이 때 잔류하는 올레핀 함량(NMR % area)은 0.1% 미만인 점에 비추어 실시예 1 내지 3에 따른 경우 수소화 반응을 통해 water-white 석유수지를 제공할 수 있는 우수한 촉매가 가능함 또한 확인이 가능하다.

[142] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된 실시예에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.

[143] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

청구범위

- [청구항 1] 담체를 포함한 총 건조 중량 100 중량부에 대하여, 니켈 40 내지 80 중량부, 구리 0.01 내지 5 중량부, 황 1 내지 10 중량부 및 실리카담체 10 내지 60 중량부를 포함하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 2] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화 반응용 촉매는 니켈환원도가 90% 이상인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 3] 제 1 항에 있어서,
상기 니켈의 결정은 평균 크기가 3 내지 10 nm 인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 4] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매 입도 분포는 평균 입자크기가 3 μm 내지 10 μm 이고, 1 μm 이하 크기의 입자비율이 0 내지 10 vol% 이하인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 5] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매의 비표면적은 150 내지 300 m^2/g 인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 6] 제 1 항에 있어서,
상기 실리카담체는 비표면적이 200 내지 400 m^2/g 이고, 10 내지 30nm 기공크기를 갖는 다공성의 담체인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 7] 제 1 항에 있어서,
상기 니켈은 상기 구리, 황과 침전을 형성하여 실리카담체에 담지되어 침적-침전(Deposition-Precipitation)되는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 8] 제 1 항에 있어서,
상기 니켈환원도는 H_2 -TPR(Hydrogen-Temperature Program Reduction)에 의해 측정되는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 9] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매는 수소-화학흡착(H_2 -chemisorption) 측정에 의해, 시료 무게당 수소 흡착량이 0.01 내지 0.3($\text{mmol-H}_2/\text{g}$ -촉매)인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 10] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매의 광전자분광기(XPS, X-ray photoelectron Spectroscopy) 분석을 통해 159 ~ 166 eV(결합에너지, Bonding energy) 범위에서 Ni-S 결합에 의한 전자 흡수 peak 를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 11] 제 1 항에 있어서,

- 상기 수소화 반응은 방향족 대비 올레핀에 대한 선택도가 더 높은 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 12] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화 반응의 반응물은 석유수지(hydrocarbon resin)인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 13] 제 12 항에 있어서,
상기 석유수지는 수소화 반응이 끝난 이후, APHA값이 30이하를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 14] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화 반응의 반응물은 다이사이클로펜타다이엔(dicyclopentadiene, DCPD)를 포함하는 석유수지(hydrocarbon resin)인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 15] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화 반응의 반응물은 C5 유분을 포함하는 석유수지(hydrocarbon resin)인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 16] 제 1 항에 있어서,
상기 수소화 반응의 반응물은 C9 유분을 포함하는 석유수지(hydrocarbon resin)인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 17] 제 1 항에 있어서,
상기 촉매는 분말, 입자 및 과립형태에서 선택되는 적어도 하나 이상인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 18] (a) 담지를 포함한 총 건조된 촉매 100 중량부에 대하여 니켈은 40 내지 80 중량부, 구리 0.01 내지 5 중량부 및 실리카 담체 10 내지 60 중량부를 용매에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계;
(b) 상기 제1용액을 침전 용기에 넣고 교반하면서 60 내지 100°C 로 승온하는 단계;
(c) 상기 승온 이후, 침전 용기에 pH조절제 및 황 전구체를 투입하여 제 2용액을 제조하고, 제 2용액을 제 1용액에 적가하여 침전물을 제조하는 단계;
(d) 상기 침전물을 세척 및 여과 한 다음, 건조하여 건조물을 제조하는 단계; 및
(e) 상기 건조물을 수소 분위기에서 환원하여 환원물을 제조하는 단계를 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 19] 제 18 항에 있어서,
상기 수소 분위기의 온도는 200 내지 500°C 인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 20] 제 18 항에 있어서,
상기 (d) 단계 이후, 제조된 건조물은 공기 분위기에서 소성하는 단계를

- 더 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 21] 제 20 항에 있어서,
상기 공기 분위기의 온도는 200 내지 500°C 인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 22] 제 18 항에 있어서,
상기 환원물을 0.1 내지 20 % 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하는 단계를 더 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 23] 제 18 항에 있어서,
상기 환원물을 유기용매에 침적시켜 부동화하는 단계를 더 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 24] 제 18 항에 있어서,
상기 (c) 단계의 침전물의 제조 시 pH는 7 내지 9인 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 25] 제 18 항에 있어서,
상기 (d) 단계의 가열 및 건조는 100 내지 200°C 에서 5 내지 24시간 하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 26] 상기 제 18 항 내지 제 25 항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 수소화 반응용 촉매의 존재 하에서 석유수지를 수소와 접촉시키는 수소화 방법.
- [청구항 27] 제 26 항에 있어서,
상기 석유수지는 다이사이클로펜타다이엔(dicylopentadiene, DCPD)를 포함하는 것을 특징으로 하는 수소화 방법.
- [청구항 28] 제 26 항에 있어서,
상기 석유수지는 수소와 접촉하여 수소화 반응이 끝난 이후, APHA값이 30이하를 갖는 것을 특징으로 하는 수소화 방법.