



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2017년09월27일

(11) 등록번호 10-1782658

(24) 등록일자 2017년09월21일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 27/185 (2006.01) *B01J 21/04* (2006.01)
B01J 27/188 (2006.01) *B01J 27/19* (2006.01)
B01J 37/02 (2006.01) *C10G 49/04* (2006.01)
- (21) 출원번호 10-2012-7005798
- (22) 출원일자(국제) 2010년08월24일
 심사청구일자 2015년08월20일
- (85) 번역문제출일자 2012년03월05일
- (65) 공개번호 10-2012-0050470
- (43) 공개일자 2012년05월18일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2010/062282
- (87) 국제공개번호 WO 2011/023668
 국제공개일자 2011년03월03일
- (30) 우선권주장
 61/236,436 2009년08월24일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문현
 JP09155197 A*
 KR1020060100408 A*

*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

- (73) 특허권자
 알베마를 유럽 에스피알엘
 벨기에 비-1348 루뱅-라-노브 뒤 뒤 보스퀴 9 파
 그 상피피끄 드 엘엔엔
- (72) 발명자
 아이스보우츠-스피코바 소나
 네덜란드 앤엘-5253 비이 니우쿠이크 고우텐레겐
 슈트라트 1
 얀센 마르켈 아드리안
 네덜란드 앤엘-2151 제이엠 니우 펜네프 스텔렐러
 월트 65
- (74) 대리인
 특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 21 항

심사관 : 이소영

(54) 발명의 명칭 VI족 금속, VII족 금속, 인 및 첨가제를 포함하는 용액 및 촉매

(57) 요약

본 발명은 수성 매질 중 i) 적어도 하나의 인 화합물, ii) 적어도 하나의 VI족 금속 화합물, iii) 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 및 iv) a) 테트라에틸렌 글리콜, b) 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 첨가제를 함께 하여 일차 용액으로 형성하는 단계를 포함하는 용액 조성물의 형성 방법을 제공한다. VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비는 0.30:1 초과이며, 인 대 VI족 금속의 원자비는 적어도 약 0.33:1이다. 임의로 일차 용액은 약 40°C 초과의 온도로 가열되어 가열 용액을 형성한다. 가열 용액은 임의로 냉각되어 냉각 용액을 형성한다. 또한 상기 방법으로 형성되는 조성물, 이를 조성물로부터의 촉매 조성물의 형성 방법, 및 이들 방법으로 형성되는 촉매 조성물이 제공된다.

명세서

청구범위

청구항 1

침전물-결여 용액의 형성 방법에 있어서,

A) 수성 매질 중

i) 적어도 하나의 인 화합물,

ii) 적어도 하나의 VI족 금속 화합물,

iii) 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 및

iv) 첨가제로서,

a) 테트라에틸렌 글리콜,

b) 200 내지 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜,

c) 테트라에틸렌 글리콜 및 200 내지 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는

d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 200 내지 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및
(2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물

을 함께 용액으로 형성하는 단계,

여기서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비는 0.36:1 내지 0.6:1의 범위이며, 인 대 VI족 금속의 원자비는 0.38:1 내지 0.7:1 임;

B) 임의로, 상기 용액을 40°C 초과 온도로 가열하여 가열 용액을 형성하는 단계; 및

C) 임의로, 상기 가열 용액을 냉각하여 냉각 용액을 형성하는 단계

를 포함하는 방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서, 상기 인 대 VI족 금속의 원자비가 0.45:1 내지 0.7:1이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물이 VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비가 적어도 1.5:1인 양으로 존재하는 방법.

청구항 3

삭제

청구항 4

청구항 1에 있어서, 상기 인 화합물이 수용성 산성 인 화합물인 방법.

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

청구항 1에 있어서, 상기 VIII족 금속 화합물이 카보네이트, 수산화물, 또는 히드록시-카보네이트이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물이 산화물 또는 옥소산인 방법.

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

청구항 1에 있어서, 상기 첨가제가 평균 분자량이 200 내지 400 범위인 폴리에틸렌 글리콜, 또는 트리에틸렌 글리콜 및 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 평균 분자량이 200 내지 400 범위인 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물인 방법.

청구항 12

청구항 1에 있어서, 적어도 하나의 산기 및 히드록실기와 산기로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는 유기산이 포함되는 방법.

청구항 13

삭제

청구항 14

청구항 1, 2, 4, 7, 11 또는 12 중 어느 한 항에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴 및/또는 텅스텐이고/이거나 상기 VIII족 화합물이 니켈 또는 코발트 화합물인 방법.

청구항 15

삭제

청구항 16

VI족 금속, VIII족 금속, 인, 및

첨가제로서,

- a) 테트라에틸렌 글리콜,
- b) 200 내지 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜,
- c) 테트라에틸렌 글리콜 및 200 내지 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는
- d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 200 내지 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물

을 포함하는 청구항 1에 의해 형성된 침전물-결여 용액에 있어서,

상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 물에 대한 첨가제의 몰비가 0.36:1 내지 0.6:1의 범위이고, 인 대 VI족 금속의 원자비가 0.38:1 내지 0.7:1인 용액.

청구항 17

삭제

청구항 18

청구항 16에 있어서, 상기 인 대 VI족 금속의 원자비가 0.45:1 내지 0.7:1의 범위이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물이 VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비가 1.5:1 내지 6:1인 양으로 존재하는

용액.

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

청구항 16 또는 18에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴 및/또는 텅스텐이고/하거나 상기 VIII족 금속이 니켈 또는 코발트인 용액.

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

하기 단계를 포함하는, 촉매를 형성하고, 임의로 촉매를 살피드화하는 촉매의 형성 방법:

- I) 담체, 및 청구항 16의 용액을 함유하는 함침 용액을 함께 하여 함침 담체를 형성하는 단계; 및
- II) 함침 담체를 건조하는 단계; 및
- III) 임의로, 함침 담체를 소성하는 단계.

청구항 26

청구항 25에 있어서, 상기 I)이 단일 함침 단계를 포함하는 방법.

청구항 27

삭제

청구항 28

청구항 25에 있어서, 상기 담체가 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 내부에 실리카-알루미나가 분산된 알루미나, 알루미나-코팅 실리카, 또는 실리카-코팅 알루미나인 방법.

청구항 29

청구항 25에 있어서, 적어도 하나의 산기, 및 히드록실기와 산기로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는 적어도 하나의 유기산이 함침 용액 중에 존재하는 방법.

청구항 30

삭제

청구항 31

청구항 25, 26, 28 또는 29 중 어느 한 항에 따라 형성되는 촉매 조성물.

청구항 32

청구항 31에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴이고, 상기 몰리브덴이 몰리브덴 삼산화물로 계산되는 5 내지 40중량%의 양으로 존재하는 조성물.

청구항 33

탄화수소 공급물 및 청구항 31의 촉매 조성물을 접촉시키는 단계를 포함하는, 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황을 위한 방법.

청구항 34

제 1 항에 있어서, 상기 인 화합물이 오르토인산이고/이거나, 시트르산인 유기산이 포함되는 방법.

청구항 35

제 25 항에 있어서, 시트르산이 함침 용액 중에 존재하는 방법.

청구항 36

제 1 항에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 물에 대한 첨가제의 몰비는 0.4:1 내지 0.6:1의 범위인 방법.

청구항 37

제 16 항에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 물에 대한 첨가제의 몰비는 0.4:1 내지 0.6:1의 범위인 용액.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 VI족 금속, VIII족 금속, 및 인을 포함하는 농축 용액 및 상기 용액으로 제조된 촉매에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 수소화처리, 수소화탈황, 및/또는 수소화탈질소를 위한 다양한 촉매가 당분야에 공지되어 있고/있거나 시판된다. 이와 관련하여, EP 0601722에는 탄화수소 오일의 수소화탈황 및 수소화탈질소를 위한 촉매가 기재된다. 여기에서의 촉매는 알루미나 담체의 함침에 의해 형성되며; 함침 용액은 적어도 하나의 VI족 금속 원소, 적어도 하나의 VIII족 금속 원소, 인산, 및 첨가제를 함유한다. EP 0601722의 함침 용액에 있어서, 첨가제는 분자당 2 내지 10개 탄소수의 적어도 하나의 2가 또는 3가 알코올 및 이를 알코올의 에테르를 포함하며; 첨가제의 양은 VI족 금속 원소 및 VIII족 금속 원소의 전체 물에 대한 첨가제의 몰비가 0.05:1 내지 3:1 수준이 되는 정도이다. 그러나 EP 0601722에 따른 용액의 제조 동안, 첨가제:금속 비 0.22:1, 인 대 VI족 금속 비 0.60:1, 및 몰리브덴 농도 약 450g/L(MoO_3 로 표현됨)의 폴리에틸렌 글리콜-200을 함유하는 용액은 침전물을 함유하는 것이 관찰되었다. 대조적으로, 첨가제:금속 비 0.22:1, 인 대 VI족 금속 비 0.14:1, 및 몰리브덴 농도 약 450g/L(MoO_3 로 표현됨)의 폴리에틸렌 글리콜-200의 용액에서는 침전이 관찰되지 않았다.

[0003] 지지체의 함침을 통해 수소화처리, 수소화탈황, 및/또는 수소화탈질소를 위한 촉매를 형성하는 경우, 통상 함침 용액 중의 침전 형성은 바람직하지 않다. 따라서 당분야에서는 계속 수소화처리, 수소화탈황, 및/또는 수소화탈질소를 위해 더 높은 활성을 갖는 촉매를 만드는, 침전 없는 함침 용액을 형성하고자 하고 있다.

발명의 개요

[0005] 본 발명은 VI족 금속, VIII족 금속, 및 인을 포함하는 용액을 제공하며, 이 용액은 더 높은 농도의 특정 첨가제를 가지고, 함침 용액의 특성을 여전히 가지면서(예로 용액은 지지체를 충분히 함침시킬 수 있고, 촉매 성분은 함침 용액의 용기에 부착하지 않음) 앞서 달성된 것보다 높은 농도의 인을 갖는 무침전 용액을 얻을 수 있다. 또한 본 발명에 의해 상기 용액의 형성 방법 및 상기 용액으로부터 제조된 촉매가 제공된다.

[0006] 본 발명의 하나의 구현에는 수성 매질 중에 하기를 함께 하여 일차 용액을 형성하는 단계를 포함하는 용액 조성물의 형성 방법이다:

- [0007] i) 적어도 하나의 인 화합물,
- [0008] ii) 적어도 하나의 VI족 금속 화합물,
- [0009] iii) 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 및
- [0010] iv) a) 테트라에틸렌 글리콜, b) 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 첨가제.
- [0011] VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비는 0.30:1 초과이며, 인 대 VI족 금속의 원자비는 적어도 약 0.33:1이다. 임의로 일차 용액은 약 40°C 초과의 온도로 가열되어 가열 용액을 형성한다. 가열 용액은 임의로 냉각되어 냉각 용액을 형성한다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 구현예는 상술된 방법으로 형성되는 용액 조성물이다. 본 발명의 또 다른 구현예는 본 발명의 조성물을 포함하는 합침 용액 및 담체를 함께 하는 단계를 포함하는 촉매의 형성 방법이다.
- [0013] 본 발명의 상기 및 기타 구현예 및 특징은 하기 설명 및 첨부되는 특허청구범위로부터 더 자명해질 것이다.
- 본 발명의 추가 상세한 설명**
- [0015] 본 명세서 전체에 걸쳐 사용되는 "용액 조성물" 및 "본 발명의 용액 조성물"이라는 어구는 VI족 금속, VIII족 금속, 인, 및 첨가제를 포함하는 용액으로 본원에 기재되는 조성물을 나타내며, 여기서 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비는 0.30:1 초과이다. 인 및 VI족 금속은 전형적으로 원자비가 적어도 약 0.33:1이며, VI족 금속 및 VIII족 금속은 일반적으로 원자비가 적어도 약 1.5:1이다.
- [0016] 본 명세서에 걸쳐서, "수소화 금속" 및 "수소화 금속들"이라는 어구는 VI족 금속 또는 금속들 및 VIII족 금속 또는 금속들을 총체적으로 나타낸다. 본 명세서에 걸쳐서 사용되는 "VI족 금속"이라는 용어는 VIB족 금속을 나타낸다.
- [0017] 본 명세서에 걸쳐서 사용되는 "VI족 금속 삼산화물로서," "VI족 금속 삼산화물로 보고되는," "VI족 금속 삼산화물로 계산되는,"이라는 어구 및 VI족 금속에 대해 이들의 일산화물로서 및 인에 대해 인 오산화물(P_2O_5)에 대해 유사한 어구는 VI족 금속, VIII족 금속, 또는 인의 양 또는 농도를 나타내며, 여기서 수치값은 달리 언급되지 않는 한 각각의 산화물에 대한 것이다. 예를 들어 니켈 카보네이트가 사용될 수 있지만, 용액 중 니켈의 농도는 니켈 산화물의 값으로 언급된다.
- [0018] 본 명세서 전역에서 달리 언급되지 않는 한, "첨가제"라는 용어는 a) 테트라에틸렌 글리콜, b) 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물을 나타낸다. 폴리에틸렌 글리콜은 통상 이들의 평균 분자량으로 불린다; 예를 들어 폴리에틸렌 글리콜 200은 약 200의 평균 분자량을 갖는다. 바람직한 폴리에틸렌 글리콜은 평균 분자량이 약 200 내지 약 400인 것들이며; 보다 바람직한 것은 평균 분자량이 약 200인 폴리에틸렌 글리콜이다. 바람직한 첨가제에는 폴리에틸렌 글리콜 200, 및 트리에틸렌 글리콜과 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물이 포함된다.
- [0019] 첨가제가 (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 경우, 글리콜 성분은 일반적으로 초기에 또는 가열 및/또는 냉각 이후에 용액이 침전을 갖지 않도록 하는 비율로 존재한다. 혼합물에 대한 또 다른 고려 사항은 더 높은 비율을 갖는 첨가제에 있어서, 촉매 건조 및 최적 설피드화 단계 동안 더 많은 첨가제가 보유되며, 이에 따라 상당한 비의 고비첨 글리콜(들)을 함유하는 혼합물이 바람직하다는 것이다. 일반적으로 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 폴리에틸렌 글리콜 대 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및/또는 트리에틸렌 글리콜의 몰비가 약 0.15:1 이상인 글리콜 혼합물이 바람직하다. 2성분 글리콜 혼합물에 대해 편리한 비의 예에는 1:1중량비 및 1:1몰비가 있다.
- [0020] 본 발명의 용액 조성물을 형성하기 위한 본 발명의 방법은 수성 매질 중, i) 적어도 하나의 인 화합물; ii) 적어도 하나의 VI족 금속 화합물; iii) 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물; 및 iv) a) 테트라에틸렌 글리콜, b)

약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 첨가제를 함께 하는 단계를 포함한다. VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 물에 대한 첨가제의 몰비는 함께 포함되는 성분의 양을 기준으로 0.30:1 초과이다. 일반적으로 성분들은 인 및 VI족 금속의 원자비가 적어도 약 0.33:1이고, VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비가 통상 적어도 약 1.5:1이 되도록 하는 양으로 존재한다.

[0021] VI족 금속은 몰리브덴, 텉스텐, 및/또는 크롬; 바람직하게는 몰리브덴 또는 텉스텐, 보다 바람직하게는 몰리브덴이다. VIII족 금속은 철, 니켈 및/또는 코발트, 바람직하게는 니켈 및/또는 코발트이다. 바람직한 금속 혼합물에는 니켈 및/또는 코발트 및 몰리브덴 및/또는 텉스텐의 조합이 포함된다. 촉매의 수소화탈황 활성이 강조되어야 하는 경우, 코발트 및 몰리브덴의 조합이 유리하고 바람직하다. 촉매의 수소화탈질소 활성이 강조되어야 하는 경우, 니켈 및 몰리브덴 및/또는 텉스텐의 조합이 유리하고 바람직하다. 또 다른 바람직한 수소화 금속의 조합은 니켈, 코발트 및 몰리브덴이다.

[0022] VI족 금속 화합물은 산화물, 옥소산, 또는 옥소 또는 폴리옥소 음이온의 암모늄염이다; 이들 VI족 금속 화합물은 금속이 몰리브덴 또는 텉스텐인 경우 공식적으로 +6 산화 상태이다. 산화물 및 옥소산이 바람직한 VI족 금속 화합물이다. 본 발명의 실시에 적합한 VI족 금속 화합물에는 크롬(III) 산화물, 암모늄 크로메이트, 암모늄 디크로메이트, 몰리브덴 삼산화물, 몰리브덴산, 암모늄 몰리브레이트, 암모늄 파라-몰리브레이트, 텉스텐 삼산화물, 텉스텐산, 암모늄 텉스텐 산화물, 암모늄 메타텅스테이트 수화물, 암모늄 파라-텅스테이트 등이 포함된다. 바람직한 VI족 금속 화합물에는 크롬(III) 산화물, 몰리브덴 삼산화물, 몰리브덴산, 암모늄 파라-텅스테이트, 텉스텐 삼산화물 및 텉스텐산이 포함된다. 임의의 둘 이상의 VI족 금속 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0023] VIII족 금속 화합물은 통상 산화물, 수산화물 또는 염이다. 적합한 VIII족 금속 화합물에는 철 산화물, 철 수산화물, 철 니트레이트, 철 카보네이트, 철 히드록시-카보네이트, 철 아세테이트, 철 시트레이트, 코발트 산화물, 코발트 수산화물, 코발트 니트레이트, 코발트 카보네이트, 코발트 히드록시-카보네이트, 코발트 아세테이트, 코발트 시트레이트, 니켈 산화물, 니켈 수산화물, 니켈 니트레이트, 니켈 카보네이트, 니켈 히드록시-카보네이트, 니켈 아세테이트, 및 니켈 시트레이트가 비제한적으로 포함된다. 바람직한 VIII족 금속 화합물에는 철 수산화물, 철 카보네이트, 철 히드록시-카보네이트, 코발트 수산화물, 코발트 카보네이트, 코발트 히드록시-카보네이트, 니켈 수산화물, 니켈 카보네이트, 및 니켈 히드록시-카보네이트가 포함된다. 둘 이상의 VIII족 금속 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다.

[0024] 본 발명의 실시에 있어서, 인 화합물은 전형적으로 수용성의 산성 인 화합물, 구체적으로는 산소화 무기 인 함유 산이다. 적합한 인 화합물의 예에는 메타인산, 피로인산, 인산, 오르토인산, 트리인산, 테트라인산, 및 인산 전구체, 예컨대 인산수소암모늄이 포함된다. 둘 이상의 인 화합물의 혼합물을 사용할 수 있다. 인 화합물은 액상 또는 고상 형태로 사용할 수 있다. 바람직한 인 화합물은 오르토인산(H_3PO_4)이다.

[0025] 전형적으로 첨가제 농도는 약 30g/L 내지 약 700g/L이다. 바람직하게는 첨가제 농도는 약 40g/L 내지 약 680g/L 범위, 보다 바람직하게는 약 50g/L 내지 약 650g/L 범위이다.

[0026] 이러한 방법에 있어서, 유기산이 임의로 포함된다. 임의의 유기산은 적어도 하나의 산기 및 히드록실기 및 산기로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는다. 즉, 최소한 유기산은 하나의 산기 및 하나의 히드록실기, 또는 두 개의 산기를 갖는다. 본원에서 사용되는 "산기"라는 용어는 -COOH 부분을 의미한다. 유기산은 바람직하게는 적어도 두 개의 카르복실산 부분을 가지며, 바람직하게는 적어도 약 3개의 탄소수를 갖는다. 때때로 유기산이 적어도 하나의 히드록실기를 갖는 것이 바람직하다. 적합한 유기산에는 시트르산, 글루콘산, 락트산, 말산, 말레산, 말론산, 옥살산, 타르타르산 등이 포함된다. 시트르산이 바람직한 유기산이다. 산 혼합물을 사용할 수 있다.

[0027] 본 발명의 용액 조성물을 형성하는 경우, VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비는 통상 적어도 약 1.5:1, 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 6:1 범위, 보다 바람직하게는 약 2:1 내지 약 5:1 범위이다. 인 대 VI족 금속의 원자비는 전형적으로 적어도 약 0.33:1, 바람직하게는 약 0.33:1 내지 약 0.8:1 범위, 보다 바람직하게는 약 0.38:1 내지 약 0.7:1 범위, 더욱 바람직하게는 약 0.45:1 내지 약 0.7:1 범위이다. 일반적으로 임의의 유기산이 존재하는 경우, 용액 중에 존재하는 VI족 및 VIII족 금속 성분의 전체 몰량에 대한 그 몰비는 적어도 약 0.01:1, 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 0.6:1 범위, 보다 바람직하게는 약 0.01:1 내지 약 0.4:1 범위이다. 이들 상대량에

있어서, 화합물의 혼합물을 사용하는 경우, 특정 유형 화합물의 총량이 비의 계산이 이용된다는 것이 이해된다.

[0028] 공정 중 성분의 조합은 주위 조건, 즉 실온 및 상압에서 수행될 수 있다. 약 95°C 초과 온도 및/또는 승압을 적용할 수 있으나(예로 열수 제조), 요구되는 것은 아니다. 성분들을 조합하는 경우, 일차 용액이 형성된다. 일차 용액 제조를 위한 권장 방법은 인 화합물, VI족 금속 화합물, VIII족 금속 화합물로부터 초기 용액을 제조한 후 첨가제를 초기 용액과 조합하여 일차 용액을 형성하는 것이다. 통상 초기 용액을 가열하여 성분을 확실히 용해시킨다.

[0029] 일차 용액을 임의의 가열 또는 임의의 냉각하지 않는 경우, 일차 용액이 용액 조성물이 된다. 일차 용액에 있어서, 상기 VI족 금속의 농도(또는 조성물 중에 둘 이상의 VI족 금속이 존재하는 경우 이들의 총 농도)는 종종 약 1.35mol/L 내지 약 5.9mol/L 범위, 바람직하게는 약 1.9mol/L 내지 약 4.2mol/L 범위이다. VI족 및 VIII족 금속 농도가 상기 범위의 상한에 가까운 용액을 형성하는 방법에 있어서, 임의의 유기산이 포함되는 경우에는 적어도 일부 임의의 유기산을 VIII족 금속 화합물의 첨가 이전 또는 이와 동시에 조합하는 것이 권장된다.

[0030] 임의의 가열 단계에 있어서, 일차 용액은 약 40°C 초과 온도로 가열되어 가열 용액을 형성한다. 승온으로 용해 속도를 증가시킬 수 있으며, 본 발명의 방법으로 형성되는 용액의 침전 특성에 영향을 미치는 것이 관찰되었다. 보다 구체적으로 내부에 침전을 가진 일차 용액의 일부 소화(가열)가 침전을 용해시키는 것으로 관찰되었다; 이들 용액에 있어서, 침전은 용액을 실온으로 냉각한 후 재형성되지 않았다. 소화(가열)를 위한 이러한 승온은 전형적으로 약 40°C 내지 약 95°C, 바람직하게는 약 50°C 내지 약 95°C, 및 보다 바람직하게는 약 60°C 내지 약 95°C 범위이다. 이러한 소화 효과는 첨가제 대 수소화 금속의 몰비가 약 0.35:1를 초과하는 성분으로 제조된 용액에 있어서 보다 자명하며, 이 용액은 소화 전에는 침전을 가졌으나 소화 및 냉각 후에는 갖지 않았다. 더 적은 양의 첨가제를 사용하여 용액을 소화시킬지 또는 소화가 필요하지 않은 정도로 더 많은 양의 첨가제를 사용할 것인지 여부는 보통 가열을 위한 시간 및 에너지 비용 대비 더 많은 양의 첨가제를 사용하는 재료 비용 간의 균형이다.

[0031] 가열 용액을 임의로 냉각하여 냉각 용액을 형성한다. 종종 가열 용액은 냉각 단계를 거친다. 냉각은 통상 주위(실) 온도로, 전형적으로 약 15°C 내지 약 25°C, 종종 약 17°C 내지 약 23°C 범위이다. 그러나 용액이 제조 후에 승온(예로 40°C 내지 50°C)에서 사용되는 경우, 그 온도가 용액이 가열 단계 동안 가열되는 온도 미만일 때에는 용액은 사용될 온도까지만 냉각되면 된다.

[0032] 상술된 방법에서 형성되는 본 발명의 조성물은 VI족 금속, VIII족 금속, 인, 및 a) 테트라에틸렌 글리콜, b) 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 첨가제를 포함하는 용액이다.

[0033] 본 발명의 조성물에 있어서, VI족 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비는 0.30:1 초과이다. VI족 금속 및 VIII족 금속의 몰비는 본 발명의 조성물 중에서 일반적으로 적어도 약 1.5:1이다. 인 및 VI족 금속의 원자비는 전형적으로 적어도 약 0.33:1이다. 이론에 구애되지 않고, 종들의 혼합물이 본 발명의 용액 조성물 중에 존재하는 것으로 여겨진다. 현재는 용액 중의 종들이 확실히 동정되지 않았다. 이와 관련하여, 예를 들어 몰리브덴 및 인을 함유하는 용액 중에 존재하는 종들에 대해서는 [J. Bergwerff, Ph.D. thesis, Utrecht University, The Netherlands, 2007, Chapter 2C]를 참고하라.

[0034] 본 발명의 용액 조성물에는 일반적으로 물이 관여되며 수용액으로 간주될 수 있으나, 적어도 일부 경우에 있어서 글리콜 첨가제(들)의 양은 물의 양을 초과한다.

[0035] 본 발명의 조성물인 용액에 있어서, 상기 VI족 금속은 몰리브덴, 텉스텐, 또는 크롬이다. 바람직하게는 VI족 금속은 몰리브덴 또는 텉스텐, 보다 바람직하게는 몰리브덴이다. VIII족 금속은 철, 니켈 및/또는 코발트, 바람직하게는 니켈 및/또는 코발트이다. 조성물 중 인 대 VI족 금속의 원자비는 전형적으로 적어도 약 0.33:1, 바람직하게는 약 0.33:1 내지 약 0.8:1, 보다 바람직하게는 약 0.38:1 내지 약 0.7:1, 더욱 바람직하게는 약 0.45:1 내지 약 0.7:1이다. VI족 금속 대 VIII족 금속의 원자비는 일반적으로 적어도 약 1.5:1, 바람직하게는 약 1.5:1 내지 약 6:1, 보다 바람직하게는 약 2:1 내지 약 5:1 범위이다. 첨가제 대 수소화 금속의 몰비는 약 0.30:1 초과, 바람직하게는 적어도 약 0.31:1, 보다 바람직하게는 적어도 약 0.33:1, 더욱 바람직하게는 적어도 약 0.35:1이다. 바람직하게는 첨가제 대 수소화 금속의 몰비는 약 0.30:1 내지 약 0.6:1 범위, 보다 바람직하게는 약 0.33:1 내지 약 0.6:1 범위, 더욱 바람직하게는 약 0.35:1 내지 0.6:1, 특히 0.4:1 내지 약 0.6:1

범위이다.

- [0036] 상술된 바와 같이 용액 조성물에 형성에 시약 혼합물을 사용하는 경우, 종들의 혼합물이 용액 중에 존재할 것이다. 예를 들어 몰리브덴 화합물 및 텉스텐 화합물을 사용하는 경우, 산물 용액에는 몰리브덴 및 텉스텐이 포함될 것이다. 또 다른 예에 있어서 코발트 화합물 및 니켈 화합물을 사용하는 경우, 산물 용액은 코발트 및 니켈을 포함할 것이다. 화합물의 VI족 금속들이 상이한 VII족 금속 화합물들 및 화합물의 VIII족 금속들이 상이한 VIII족 금속 화합물들의 시약 혼합물을 필요한 경우 용액 조성물 형성에 사용할 수 있다.
- [0037] 본 발명의 용액 조성물 중 종류들의 농도는 조성물에 있어서 중요하지 않지만, 용액의 추가 목적 용도를 위해 실제적인 농도로 작업하는 것이 종종 편리하다. 예를 들어 본 발명에 구현되는 바와 같이 이들 용액을 채용하여 촉매를 형성할 수 있다. 본 발명의 용액 조성물(첨가제가 존재함) 중 VI족 금속의 적합한 농도(또는 조성물 중에 둘 이상의 VI족 금속이 존재하는 경우 이들의 전체 농도)는 전형적으로 약 1.35mol/L 내지 약 5.9mol/L 범위, 바람직하게는 약 1.9mol/L 내지 약 4.2mol/L 범위이다.
- [0038] 바람직한 용액 농도는 VI족 금속이 삼산화물로 계산하여 약 5 내지 약 40중량%, 바람직하게는 약 15 내지 약 36 중량%의 양으로 존재하며; VIII족 금속이 일산화물로 계산하여 약 1 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 8중량%의 양으로 존재하고; 인이 P₂O₅로 계산하여 약 1 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 2 내지 약 9중량%의 양으로 존재하는 촉매를 제공한다.
- [0039] 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 방법에 있어서, 촉매는 담체 및 함침 용액을 함께 하여 함침 담체를 형성하고, 함침 담체를 건조하여 촉매를 형성함으로써 형성된다. 함침 용액은 본 발명의 용액 조성물을 포함한다. 함침 용액에 있어서, 바람직한 본 발명의 용액 조성물은 상술된 바와 같다.
- [0040] 본 명세서 전역에서, "담체"라는 용어는 고상 형태거나 예비 형상화된 담체를 나타낸다. 상기 담체는 수성 매질과 접촉되는 경우, 주로 고상으로 남아 있다. 이 용어는 수성 매질 중에서 거의 완전 용해되는 전구체 염, 예컨대 나트륨 알루미네이트를 나타내는 것이 아니다. 담체는 통상적 산화물, 예로 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 내부에 실리카-알루미나가 분산된 알루미나, 알루미나-코팅 실리카, 실리카-코팅 알루미나, 마그네슘, 지르코늄, 봉소, 및 티탄 뿐만 아니라 이들 산화물의 혼합물로 이루어질 수 있다. 적합한 담체에는 또한 전이 알루미나, 예를 들어 에타, 세타, 또는 감마 알루미나가 포함된다. 바람직한 담체에는 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 내부에 실리카-알루미나가 분산된 알루미나, 알루미나-코팅 실리카, 또는 실리카-코팅 알루미나, 특히 알루미나 또는 최대 약 20중량%의 실리카, 바람직하게는 최대 약 12중량%의 실리카를 함유하는 알루미나가 포함된다. 전이 알루미나, 예를 들어 에타, 세타, 또는 감마 알루미나를 포함하는 담체가 특히 바람직하며, 감마-알루미나 담체가 가장 바람직하다.
- [0041] 담체는 보통 구체 또는 압출물의 형태로 통상적 방식으로 채용된다. 적합한 유형의 압출물의 예는 문헌에 개시되어 있다; 예를 들어 U.S. 특허 번호 4,028,227을 참고하라. 실린더형 입자(중공형일 수도 아닐 수도 있음) 뿐만 아니라 대칭 및 비대칭 다중 로브형 입자(2, 3 또는 4개 로브)가 사용하기 매우 적합하다. 형상화 담체 입자는 전형적으로 약 400°C 내지 약 850°C 온도 범위에서 소성된다.
- [0042] 담체의 개구 부피(N₂ 흡착을 통해 측정)는 일반적으로 약 0.25 내지 약 1mL/g 범위일 수 있다. 비표면적은 일반적으로 약 50 내지 약 400m²/g(BET 방법을 이용하여 측정됨) 범위일 것이다. 일반적으로 N₂ 흡착으로 결정되는 촉매의 중간값 개구 직경은 약 7nm 내지 약 20nm 범위, 바람직하게는 약 9nm 내지 약 20nm 범위일 것이다. 바람직하게는 적어도 약 60%의 총 개구 부피가 중간값 개구 직경으로부터 대략 2nm 범위 내일 것이다. 상기 주어진 개구 크기 분포 및 표면적에 대한 수치는 1시간 동안 약 500°C에서 담체의 소성 후에 결정된다.
- [0043] 담체 함침 방법은 당업자에게 공지되어 있다. 바람직한 방법에는 공함침이 포함된다. 촉매를 형성하기 위한 본 발명의 방법에서는 단 하나의 함침 단계만이 필요하다. 함침 단계에 있어서, 일단 담체 및 함침 용액을 함께 모으고, 실질적으로 전체 함침 용액이 촉매에 의해 취해질 때까지 혼합물을 통상 균질화한다. 개구 부피 함침 또는 초기 습윤 함침으로 당분야에 알려진 이 기법에 있어서, 함침 용액은 촉매 개구에 의해 실질적으로 완전히 취해져서 화학물질을 효율적으로 사용하고 산물 내 먼지를 회피할 수 있게 한다.
- [0044] 함침 방법에 대해 매우 많은 수의 변형이 존재한다. 따라서 복수의 함침 단계를 적용하고, 침적될 하나 이상의 성분 전구체 또는 그 일부를 함유하는 함침 용액을 사용할 수 있다. 함침 기법 대신, 침지 방법, 분무 방법 등을 이용할 수도 있다. 다중 함침, 침지 등의 단계를 수행하는 경우, 건조 및/또는 소성은 함침 단계 사이에 수행될 수 있다. 그러나 단일 함침 단계가 더 빠르고 더 간단한 방법이어서 더 높은 생산 속도를 제공하고 비용이

적게 들기 때문에 바람직하다. 단일 함침은 또한 더 우수한 품질의 촉매를 제공하는 경향이 있다.

[0045] 본 발명의 용액 조성물을 이용한 담체의 함침으로 일산화물로 계산되는 VIII족 금속이 통상 약 1 내지 약 10중량%, 바람직하게는 약 3 내지 약 8.5중량%의 양으로 존재하는 촉매가 산출된다. 이들 촉매에 있어서, P₂O₅로 계산되는 인은 통상 약 1 내지 약 10중량%, 보다 바람직하게는 약 2 내지 약 9중량%의 양으로 존재한다. 촉매 중 VI족 금속이 몰리브덴인 경우, 몰리브덴 삼산화물로 계산되는 양이 약 35중량% 이하, 바람직하게는 약 15 내지 약 35중량%로 존재할 것이다.

[0046] 함침 단계 후, 함침 담체는 보통 건조되어 용매(통상 물)가 제거된다. 건조 단계는 공기 중에, 진공 하에, 또는 불활성 기체의 존재 하에 수행될 수 있다. 일반적으로 약 220°C 미만의 건조 온도가 권장된다. 함침 담체(수행되는 경우, 임의의 건조 후)는 임의로 약 220 내지 약 650°C, 바람직하게는 약 350 내지 약 600°C 범위 온도에서 소성된다.

[0047] 함침 담체의 건조는 적어도 일부 첨가제가 촉매 중에 존재하는, 즉 첨가제가 증발 또는 분해에 의해 완전 제거되지 않은 조건 하에 수행된다. 따라서 적용될 건조 조건은 첨가제가 끓거나 분해하는 온도에 의존한다; 분해에는 건조가 산소의 존재 하에 수행되는 연소가 포함될 수 있다. 본 발명의 이러한 방법에 있어서, 건조 단계는 함침 단계에서 촉매 내로 도입된 첨가제의 적어도 약 50%, 바람직하게는 적어도 약 70%, 보다 바람직하게는 적어도 약 90%가 건조 단계 이후 촉매 중에 여전히 존재하는 조건 하에 수행되어야 한다. 건조 단계 동안 가능한 많은 양의 첨가제를 촉매 중에 유지하는 것이 바람직하다; 그러나 건조 단계 동안 일부 첨가제의 증발을 항상 회피할 수 없다는 것이 이해된다. 약 220°C 미만의 건조 온도가 필요할 수 있다; 종종 약 120°C 미만의 온도가 권장되고 바람직하다.

[0048] 임의로 본 발명의 촉매를 설피드화 단계(처리)를 거쳐 금속 성분을 이들의 설피드로 전환시킬 수 있다. 더 높은 비점을 갖는 첨가제를 사용하는 경우, 설피드 단계 동안 더 많은 첨가제가 촉매 조성물의 일부로 보유되는 것이 관찰되었다. 본 명세서의 맵락에서, "설피드화 단계" 및 "설피드 단계"는 황 함유 화합물이 촉매 조성물에 첨가되고 촉매 중에 존재하는 적어도 일부의 수소화 금속 성분이 직접 또는 수소로의 활성화 처리 후에 설피드 형태로 전환되는 임의 공정 단계를 포함하려는 것이다. 적합한 설피드 방법은 당분야에 공지되어 있다. 설피드 단계는 촉매가 수소화처리 탄화수소 공급물 중 반응기의 외부 위치에서, 원 위치에서, 또는 반응기의 외부 위치 및 원 위치의 조합으로 수행될 수 있다.

[0049] 외부 위치 설피드 방법은 촉매가 수소화처리 탄화수소 공급물 중에서 사용될 반응기 외부에서 일어난다. 이러한 방법에 있어서, 촉매는 황 화합물, 예로 유기 또는 무기 폴리설피드 또는 황 원소와 반응기 외부에서 접촉되며, 필요한 경우 건조된다. 두번째 단계에 있어서, 재료를 반응기 내에서 임의로 공급물의 존재 하 승온에서 수소 기체로 처리하여 촉매를 활성화시킨다, 즉 촉매를 설피드화 상태로 만든다.

[0050] 원 위치 설피드 방법은 촉매가 수소화처리 탄화수소 공급물 중에 사용될 반응기 내에서 일어난다. 여기서 촉매는 설피드화 제제, 예컨대 수소 설피드 또는 우세 조건 하에서 수소 설피드로 분해 가능한 화합물과 혼합된 수소 기류에 승온에서 반응기 중에 접촉된다. 또한 우세 조건 하에서 수소 설피드로 분해 가능한 황 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물과 조합된 수소 기류를 사용하는 것도 가능하다. 후자의 경우, 촉매를 첨가된 설피드화 제제, 예컨대 디메틸디설피드를 포함하는 탄화수소 공급물(스파이크 탄화수소 공급물)과 접촉시켜 촉매를 설피드화 할 수 있고, 또한 공급물 중에 존재하는 황 성분이 촉매의 존재 하에 수소 설피드로 전환될 것이므로 임의의 추가 설피드화 제제 없이 황 함유 탄화수소 공급물을 사용하는 것도 가능하다. 다양한 설피드화 기법의 조합도 적용할 수 있다. 스파이크 탄화수소 공급물의 사용이 바람직 할 수 있다.

[0051] 본 발명의 촉매 조성물은 방법이 임의의 설피드화 단계를 포함하는지 여부와 무관하게 상술된 방법으로 제조되는 것들이다.

[0052] 본 발명의 촉매 조성물은 광범위한 탄화수소 공급물의 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황에 사용될 수 있다. 적합한 공급물의 예로는 중간 중류물, 케로, 나프타, 진공 기체 석유, 무거운 기체 석유 등이 포함된다.

[0053] 본 발명의 방법은 탄화수소 공급물의 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황을 위한 방법으로, 탄화수소 공급물 및 본 발명의 촉매를 접촉시키는 단계를 포함한다. 탄화수소 공급물의 수소화처리에는 수소화처리 조건에서 본 발명의 촉매 조성물 존재 하에 공급물을 수소로 처리하는 단계가 관여된다.

[0054] 통상적인 수소화처리 공정 조건, 예컨대 약 250 내지 약 450°C 범위의 온도, 약 5 내지 약 250bar 범위의 반응

기 입구 수소 분압, 약 0.1 내지 약 10vol./vol.hr 범위의 공간 속도, 및 약 50 내지 약 2000NL/L 범위의 H₂/공급물 비를 적용할 수 있다.

[0055] 하기 예는 예시를 위한 목적으로 제시되며, 본 발명의 범위를 제한하려는 것이 아니다.

실시예 1

[0057] 플라스크 중에 수중 NiCO₃ 분말(98.7g; 49중량% Ni)을 분산시켜 용액을 제조하여 교반 가능한 슬러리를 만들었다. 이어서 H₃PO₄(aq., 85%, 174.9g)를 슬러리에 첨가한 후 MoO₃(369.2g)을 첨가하였다. 슬러리가 41.9중량% MoO₃의 투명 용액이 될 때까지 슬러리를 92°C에서 가열하였다. 이것이 P:Mo 몰비가 0.58:1인 용액 A였다.

[0058] 11개의 15mL 플라스크 각각을 8.8g의 용액 A로 충전하였다. 다양한 양의 폴리에틸렌 글리콜-200을 각 플라스크에 첨가하였다; 그 양을 하기 표 1에 기재한다. 하나의 플라스크에는 폴리에틸렌 글리콜-200을 첨가하지 않고 비교 실험하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 9.27mL을 얻었다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전량(플라스크 중 고상 물질의 높이, mm)을 기록하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전량을 기록하였다. 플라스크를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각하였다. 1일 후 각 플라스크의 침전량을 다시 기록하였다. 결과를 표 1에 요약한다; 실험 1-6은 대조군이다.

표 1

실험	PEG-200의 양 ¹	첨가제:금속의 몰비 ²	가열 전	60°C에서	실온으로 냉각 후
1	0 g	0:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
2	0.395 g	0.06:1	침전-1 mm	침전 없음	침전-2.1 mm
3	0.79 g	0.12:1	침전-3 mm	침전 없음	침전-3.0 mm
4	1.185 g	0.18:1	침전-3 mm	침전 없음	침전-1.2 mm
5	1.58 g	0.24:1	침전-2 mm	침전 없음	침전-1.5 mm
6	1.975 g	0.3:1	침전-1 mm	침전 없음	침전-0.6 mm
7	2.37 g	0.36:1	침전-0.3 mm	침전 없음	침전 없음
8	2.765 g	0.42:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
9	3.16 g	0.48:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
10	3.555 g	0.54:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
11	3.95 g	0.6:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음

¹폴리에틸렌 글리콜-200.

²여기서 "금속"이란 용어는 수소화 금속을 나타낸다.

[0059]

실시예 2

[0061] 플라스크 중에 수중 NiCO₃ 분말(73.0g; 49중량% Ni)을 분산시켜 용액을 제조하여 교반 가능한 슬러리를 만들었다. 이어서 H₃PO₄(aq., 85%, 31.43g)를 슬러리에 첨가한 후 MoO₃(273.12g)을 첨가하였다. 슬러리가 46.4중량% MoO₃의 투명 용액이 될 때까지 슬러리를 92°C에서 가열하였다. 이것이 P:Mo 몰비가 0.14:1인 용액 B였다. 본 실시예의 모든 발명 실험에서는 본원에 기재된 바와 같이 더 많은 H₃PO₄를 첨가하였다.

[0062] 8개의 30mL 플라스크(실험 a 내지 h) 각각을 상이한 양의 용액 A 또는 B로 충전하였다(하기 표 2 참고). 일부 플라스크에는 추가 H₃PO₄(aq., 85중량%)를 첨가하였다; 그 양을 하기 표 2에 기재한다. 추가 H₃PO₄를 해당 용액 내로 혼합하였다. 이어서 0.22몰의 폴리에틸렌 글리콜-200/(Mo + Ni의 몰)을 각 플라스크에 첨가하였다(양에 대해서는 표 2 참고). 폴리에틸렌 글리콜-200을 용액 내로 혼합한 후, 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 19.25mL를 얻었다. 각 플라스크를 다시 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 기록하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전의 존재를 기록하였다. 결과를 표 2에 요약한다; 실험 a-d는 대조군이다.

표 2

실험	용액	용액의 양	PEG-200의 양 ^{1,2}	추가 H ₃ PO ₄ (85%)	P:Mo 몰비	가열 전	60°C에서
a	B	18.39 g	3.35 g	0.00 g ³	0.14:1	침전 없음	침전 없음
b	B	18.6 g	3.39 g	0.47 g	0.21:1	침전	침전 없음
c	B	18.74 g	3.41 g	0.77 g	0.25:1	침전	침전 없음
d	B	18.87 g	3.44 g	1.07 g	0.29:1	침전	침전 없음
e	B	19.01 g	3.46 g	1.37 g	0.33:1	침전	침전 없음
f	B	19.15 g	3.49 g	1.68 g	0.37:1	침전	침전
g	B	19.3 g	3.51 g	2.00 g	0.41:1	침전	침전
h	A	22 g	3.63 g	0.00 g ⁴	0.58:1	침전	침전

¹폴리에틸렌 글리콜-200.
²모든 실험에서 첨가제:금속의 몰비는 0.22:1였다; "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.
³전체 H₃PO₄는 용액 B에서 유래된다.
⁴전체 H₃PO₄는 용액 A에서 유래된다.

[0063]

실시예 3

[0065]

폴리에틸렌 글리콜-200/(Mo + Ni의 몰)가 0.44몰인 것을 제외하고는 실시예 2에 기재된 실험을 반복하였다. 이들 실험(i 내지 p)을 하기 표 3에 요약한다; 실험 i-1은 대조군이다.

표 3

실험	용액	용액의 양	PEG-200의 양 ^{1,2}	추가적 H ₃ PO ₄ (85%)	P:Mo의 몰비	실온
i	B	18.39 g	6.7 g	0.00 g ³	0.14:1	침전 없음
j	B	18.6 g	6.78 g	0.47 g	0.21:1	침전 없음
k	B	18.74 g	6.82 g	0.77 g	0.25:1	침전 없음
l	B	18.87 g	6.88 g	1.07 g	0.29:1	침전 없음
m	B	19.01 g	6.92 g	1.37 g	0.33:1	침전 없음
n	B	19.15 g	6.98 g	1.68 g	0.37:1	침전 없음
o	B	19.3 g	7.02 g	2.00 g	0.41:1	침전 없음
p	A	22 g	7.26 g	0.00 g ⁴	0.58:1	침전

¹폴리에틸렌 글리콜-200.
²모든 실험에서 첨가제:금속의 몰비는 0.44:1였다; "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.
³전체 H₃PO₄는 용액 B에서 유래된다.
⁴전체 H₃PO₄는 용액 A에서 유래된다.

[0066]

[0067]

표 2 및 3의 결과는 0.22몰의 폴리에틸렌 글리콜-200/(Mo + Ni의 몰)에서는 실온에서 P:Mo 몰비 약 0.21:1에서 침전이 형성되기 시작함을 보여준다. 60°C에서는 P:Mo 몰비 약 0.37:1에서 침전이 형성되기 시작한다. 폴리에틸렌 글리콜-200을 2배로 증량한 실시예 3에서는 P:Mo 몰비 약 0.58:1에서 침전이 형성되기 시작한다.

[0068]

실시예 4

[0069] 플라스크 중에 수중 NiCO_3 분말(40.26g; 48.8중량% Ni)을 분산시켜 용액을 제조하여 교반 가능한 슬러리를 만들었다. 이어서 약 30%의 H_3PO_4 (aq., 85%, 71.1g)를 슬러리에 첨가한 후 MoO_3 (100% MoO_3 ; 150 g)을 첨가하였다. 이어서 슬러리를 30분 동안 92°C에서 가열한 후 잔여 H_3PO_4 를 첨가하였다. 828g의 MoO_3/L (~5.75몰 MoO_3/L)를 함유하는 투명 용액을 수득할 때까지 가열을 계속하였다. 용액의 최종 부피는 약 181mL이었다. 이것이 P:Mo 몰비가 0.6:1인 용액 C였다.

[0070] 6개의 15mL 플라스크 각각을 12.0g의 용액 C로 충전하였다. 다양한 양의 폴리에틸렌 글리콜-300을 각 플라스크에 첨가하였다; 양은 하기 표 4에 기재된다. 하나의 플라스크에는 폴리에틸렌 글리콜-300을 첨가하지 않고 비교 실험하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 10mL를 얻었다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각하였다. 1일 후, 플라스크를 다시 침전의 존재를 확인하였다. 결과를 표 4에 요약한다; 실험 1-5는 대조군이다.

표 4

실험	PEG-300의 양 ¹	첨가제:금속의 몰비 ²	가열 전	60°C에서	실온으로 냉각 후
1	0 g	0:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
2	1.41 g	0.1:1	침전	-	-
3	2.77 g	0.2:1	침전	-	-
4	3.47 g	0.25:1	침전	침전	침전
5	4.44 g	0.32:1	침전	침전	침전
6	5.49 g ³	0.4:1	침전 없음	-	-

¹폴리에틸렌 글리콜-300.
²여기서, "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.
³최종 부피는 10.9mL이었다.

[0071]

실시예 5

[0072] 7개의 15mL 플라스크 각각을 12.0g의 용액 C(실시예 4에 기재된 대로 제조)로 충전하였다. 다양한 양의 폴리에틸렌 글리콜-400을 각 플라스크에 첨가하였다; 양은 하기 표 5에 기재된다. 하나의 플라스크에는 폴리에틸렌 글리콜-400을 첨가하지 않고 비교 실험하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 10mL를 얻었다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각하였다. 1일 후, 플라스크를 다시 침전의 존재를 확인하였다. 결과를 표 5에 요약한다; 실험 1-6은 대조군이다.

표 5

실험	PEG-400의 양 ¹	첨가제:금속 의 몰비 ²	가열 전	60°C에서	실온으로 냉각 후
1	0 g	0:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
2	1.84 g	0.1:1	침전	-	-
3	2.75 g	0.15:1	침전	-	-
4	3.67 g	0.20:1	침전	-	-
5	4.45 g	0.24:1	침전	침전	침전
6	5.49 g ³	0.30:1	침전	-	-
7	8.30 g ⁴	0.45:1	미량 침전	-	-

¹폴리에틸렌 글리콜-400.
²여기서, "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.
³최종 부피는 10.9mL이었다.
⁴최종 부피는 13.4mL이었다.

[0074]

실시예 6

[0076]

5개의 15mL 플라스크 각각을 12.0g의 용액 C(실시예 4에 기재된 대로 제조)로 충전하였다. 폴리에틸렌 글리콜-300 및 트리에틸렌 글리콜(TEG)의 50:50(중량 기준) 혼합물의 다양한 양을 각 플라스크에 첨가하였다; 양은 하기 표 6에 기재된다. 하나의 플라스크에는 폴리에틸렌 글리콜-300 및 트리에틸렌 글리콜(TEG)을 첨가하지 않고 비교 실험하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 10mL를 얻었다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각하였다. 1일 후, 플라스크를 다시 침전의 존재를 확인하였다. 결과를 표 6에 요약한다; 실험 1-3은 대조군이다.

표 6

실험	PEG-300의 양 ¹	TEG의 양 ²	첨가제 ³ :금속 ⁴ 의 몰비	가열 전	60°C에서	실온으로 냉각 후
1	0 g	0 g	0:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
2	1.26 g	1.26 g	0.27:1	침전	침전	침전
3	1.38 g	1.38 g	0.30:1	침전	침전	침전
4	1.91 g	1.91 g	0.41:1	침전	침전 없음	침전 없음
5	2.25 g	2.25 g	0.49:1	침전	침전 없음	침전 없음

¹폴리에틸렌 글리콜-300.
²트리에틸렌 글리콜(TEG).
³첨가제 몰 = 폴리에틸렌 글리콜-300의 몰 + 트리에틸렌 글리콜(TEG)의 몰.
⁴여기서, "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.

[0077]

실시예 7

[0079]

5개의 15mL 플라스크 각각을 12.0g의 용액 C(실시예 4에 기재된 대로 제조)로 충전하였다. 폴리에틸렌 글리콜-400 및 트리에틸렌 글리콜(TEG)의 50:50(중량 기준) 혼합물의 다양한 양을 각 플라스크에 첨가하였다; 양은 하기 표 7에 기재된다. 하나의 플라스크에는 폴리에틸렌 글리콜-400 및 트리에틸렌 글리콜(TEG)을 첨가하지 않고 비교 실험하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 10mL를 얻었다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전의 존재를 확인하였다. 이

어서 플라스크를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각하였다. 1일 후, 플라스크를 다시 침전의 존재를 확인하였다. 결과를 표 7에 요약한다; 실험 1-4는 대조군이다.

표 7

실험	PEG-400의 양 ¹	TEG의 양 ²	첨가제 ³ :금속 ⁴ 의 몰비	가열 전	60°C에서	실온으로 냉각 후
1	0 g	0 g	0:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
2	0.74 g	0.74 g	0.15:1	침전	침전	침전
3	1.24 g	1.24 g	0.25:1	침전	침전	침전
4	1.76 g	1.76 g	0.35:1	침전	침전	침전
5	2.24 g	2.24 g	0.45:1	침전	침전	침전 없음

¹폴리에틸렌 글리콜-400.
²트리에틸렌 글리콜(TEG).
³첨가제의 몰 = 폴리에틸렌 글리콜-400의 몰 + 트리에틸렌 글리콜(TEG)의 몰.
⁴여기서, "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.

[0080]

[0081] 실시예 8 (비교)

[0082]

5개의 15mL 플라스크 각각을 12.0g의 용액 C(실시예 4에 기재된 대로 제조)로 충전하였다. 다양한 양의 폴리에틸렌 글리콜-600을 각 플라스크에 첨가하였다: 양은 하기 표 8에 기재된다. 하나의 플라스크에는 폴리에틸렌 글리콜-600을 첨가하지 않고 비교 실험하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 10mL을 얻었다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어두고, 다시 침전의 존재를 확인하였다. 이어서 플라스크를 오븐에서 꺼내고 실온으로 냉각하였다. 1일 후, 플라스크를 다시 침전의 존재를 확인하였다. 결과를 표 8에 요약한다.

표 8

실험	PEG-600의 양 ¹	첨가제:금속 ² 의 몰비	가열 전	60°C에서	실온으로 냉각 후
1	0 g	0:1	침전 없음	침전 없음	침전 없음
2	1.38 g	0.05:1	침전	침전	침전
3	2.75 g	0.10:1	침전	침전	침전
4	4.21 g	0.15:1	침전	침전	침전
5	4.48 g	0.16:1	침전	침전	침전

¹폴리에틸렌 글리콜-600.
²여기서, "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.

[0083]

[0084] 실시예 9

[0085]

플라스크 중에 교반 가능한 혼탁액을 만들기 충분한 물을 NiCO_3 분말(NiCO_3 중 49중량% Ni, 90.93g)을 첨가하여 용액을 제조하였다. 이어서 H_3PO_4 (aq., 85%, 39.12g)를 혼탁액에 첨가한 후 약 40%의 MoO_3 (MoO_3 의 총량: 340g)을 첨가하였다. 혼탁액이 더 교반성이 좋아질 때까지 혼탁액을 92°C에서 가열하고, 잔여 MoO_3 를 적가하였다. 92°C에서 약 30분 후, 투명 용액을 수득하였다. 이 용액의 최종 부피는 약 400mL였다. 생성 용액의 농도는 850g MoO_3 /L(~5.90몰 Mo/L), 142g NiO /L(~1.89몰 Ni/L), 및 60.2g P_2O_5 /L(~0.85몰 P/L)이었다. 이것이 P:Mo 몰비가 0.14:1인 용액 D였다. 본 실시예의 모든 발명 실험에 있어서, 본원에 기재된 대로 더 많은 H_3PO_4 를 첨가하였다;

추가 H_3PO_4 의 첨가 후, 모든 실험에서 P:Mo 몰비는 0.55:1이었다.

[0086] 6개의 15mL 플라스크 각각을 3.04mL의 용액 D로 충전하였다. 용액 조성물에 물의 첨가, 이어서 시트르산(50중량% 용액; 1.319g/mL) 첨가 후, H_3PO_4 (85중량%; 1.71g/mL)첨가에 의해 변화시키고, 마지막으로 폴리에틸렌 글리콜-200(PEG-200, 100중량%; 1.128g/mL)를 용액에 첨가하였다. 각 플라스크에 물을 첨가하여 최종 부피 7mL을 얻었다. 첨가한 H_3PO_4 , 폴리에틸렌 글리콜-200, 및 시트르산의 양을 표 9에 기재한다. 각 플라스크를 진탕하고 1일 후 침전의 존재를 확인하였다; 모든 플라스크에 침전이 함유되었다. 이어서 플라스크를 1일 동안 60°C 오븐에 넣어둔 뒤, 오븐에서 꺼내어 실온으로 냉각하였다. 1일 후, 플라스크를 다시 침전의 존재 및 침전량(플라스크 중 고상 물질의 높이; mm)을 확인하였다. 결과를 표 9에 요약한다; 실험 1-4는 대조군이다.

표 9

실험	H_3PO_4 의 양 ¹	PEG-200의 양 ²	첨가제:금속 ³ 의 몰비	시트르산의 양	가열 전	가열 및 실온으로 냉각 후
1	0.49mL	0.56mL	0.14:1	0	침전	침전-8 mm
2	0.49mL	0.56mL	0.14:1	1.04mL	침전	침전-13 mm
3	0.49mL	1.12mL	0.28:1	0	침전	침전-10 mm
4	0.49mL	1.12mL	0.28:1	1.04mL	침전	침전-13 mm
5	0.49mL	2.24mL	0.55:1	0	침전	침전 없음
6	0.49mL	2.24mL	0.55:1	1.04mL	침전	침전 없음

¹용액 D에 존재하는 것에 부가하여.
²폴리에틸렌 글리콜-200.
³여기서, "금속"이라는 용어는 수소화 금속을 나타낸다.

[0087]

[0088] 명세서 또는 본원의 특허청구범위에서 화학명 또는 화학식으로 나타내는 성분들은 단수로 나타내든 복수로 나타내든 무관하게 화학명 또는 화학 유형(예로 또 다른 성분, 용매 등)으로 나타내는 또 다른 성분과 접촉되기 전에 존재하는 대로 확인된다. 변화, 전이 및/또는 반응은 본 명세서에 따라 필요한 조건 하에서 지정 성분들을 함께 가져옴으로써 발생하는 자연적 결과이기 때문에, 만약 존재하는 경우 어떠한 화학적 변화, 전이 및/또는 반응이 생성 혼합물 또는 용액 중에 일어나느냐는 중요한 것이 아니다. 따라서 성분들은 목적하는 동작을 수행하거나 목적하는 조성물을 형성하는 것과 연관되어 함께 가져올 성분으로 확인된다.

[0089]

본 발명은 본원에 언급되는 재료 및/또는 절차를 포함하거나, 이들로 구성되거나 또는 본질적으로 구성될 수 있다.

[0090]

본원에서 사용되는 본 발명의 조성물 또는 본 발명의 방법에 채용되는 성분의 양을 수식하는 "약"이라는 용어는, 예를 들어 농축액 또는 실생활에서의 사용 용액 제조에 사용되는 전형적인 측정 및 액상 취급 절차를 통해; 이를 절차에서의 비고의적 실수를 통해; 조성물 제조 또는 방법 수행에 채용되는 성분들의 제조, 공급처 또는 순도 차이를 통해 일어날 수 있는 수치량의 변화를 나타낸다. 약이라는 용어는 또한 특정 초기 혼합물로부터 생성되는 조성물에 대한 상이한 평형 조건으로 인해 다른 양을 포함한다. "약"이라는 용어로 수식되건 되지 않건 간에, 특히청구범위에는 해당 양들의 등가분이 포함된다.

[0091]

달리 나타내지 않는 한, "하나" 또는 "한 개의" 물품이 본원에서 사용되는 경우 해당 물품이 나타내는 것을 하나의 성분만을 설명하거나 청구하고자 제한하는 것이 아니며 제한하는 것으로 간주되어서는 안된다. 그 보다는 "하나" 또는 "한 개의" 물품이 본원에서 사용되는 경우 문맥에서 달리 나타내지 않는 한 하나 이상의 해당 성분을 포함하려는 것이다.

[0092]

본 발명은 그 실시에 있어 상당히 변형될 수 있다. 따라서 상기 설명은 제한을 위한 것이 아니며 본 발명을 상술된 특정 예시분에 제한하려는 것으로 간주되어서는 안된다.

[0093]

본 발명은 또한 하기 항목들에 관한 것이다:

[0094]

1. 용액 조성물의 형성 방법에 있어서,

- [0095] A) 수성 매질 중 i) 적어도 하나의 인 화합물, ii) 적어도 하나의 VI족 금속 화합물, iii) 적어도 하나의 VIII족 금속 화합물, 및 iv) a) 테트라에틸렌 글리콜, b) 약 200 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의 모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 첨가제를 함께 일차 용액으로 형성하는 단계, 여기서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비는 0.30:1 초과이며, 인 대 VI족 금속의 원자비는 적어도 약 0.33:1임;
- [0096] B) 임의로, 상기 일차 용액을 약 40°C 초과 온도로 가열하여 가열 용액을 형성하는 단계; 및
- [0097] C) 임의로, 상기 가열 용액을 냉각하여 냉각 용액을 형성하는 단계
- [0098] 를 포함하는 방법.
- [0099] 2. 상기 1에 있어서, 상기 인 대 VI족 금속의 원자비가 적어도 약 0.33:1 내지 약 0.8:1이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물이 VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비가 적어도 약 1.5:1인 양으로 존재하는 방법.
- [0100] 3. 상기 1 또는 2에 있어서, 상기 인 대 VI족 금속의 원자비가 약 0.38:1 내지 약 0.7:1의 범위이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물이 VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비가 약 1.5:1 내지 약 6:1인 양으로 존재하는 방법.
- [0101] 4. 상기 1 내지 3 중 어느 하나에 있어서, 상기 인 화합물이 수용성 산성 인 화합물인 방법.
- [0102] 5. 상기 1 내지 4 중 어느 하나에 있어서, 상기 인 화합물이 오르토인산인 방법.
- [0103] 6. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 VIII족 금속 화합물이 카보네이트, 수산화물, 또는 히드록시-카보네이트인 방법.
- [0104] 7. 상기 1 내지 5 중 어느 하나에 있어서, 상기 VIII족 금속 화합물이 카보네이트, 수산화물, 또는 히드록시-카보네이트이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물이 산화물 또는 옥소산인 방법.
- [0105] 8. 상기 1 내지 7 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 적어도 약 0.31:1인 방법.
- [0106] 9. 상기 1 내지 8 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 약 0.31:1 내지 약 0.6:1의 범위인 방법.
- [0107] 10. 상기 1 내지 9 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 적어도 약 0.36:1인 방법.
- [0108] 11. 상기 1 내지 10 중 어느 하나에 있어서, 상기 첨가제가 평균 분자량이 약 200 내지 약 400 범위인 폴리에틸렌 글리콜, 또는 트리에틸렌 글리콜 및 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 평균 분자량이 약 200 내지 약 400 범위인 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물인 방법.
- [0109] 12. 상기 1 내지 11 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 산기 및 히드록실기와 산기로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는 유기산이 포함되는 방법.
- [0110] 13. 상기 1 내지 12 중 어느 하나에 있어서, 상기 유기산이 시트르산인 방법.
- [0111] 14. 상기 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴 및/또는 텉스텐이고/이거나 상기 VIII족 화합물이 니켈 또는 코발트 화합물인 방법.
- [0112] 15. 상기 1 내지 13 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴이고/이거나 상기 VIII족 화합물이 코발트 화합물 및/또는 니켈 화합물인 방법.
- [0113] 16. VI족 금속, VIII족 금속, 인, 및
- [0114] a) 테트라에틸렌 글리콜, b) 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜, c) 테트라에틸렌 글리콜 및 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜의 혼합물, 또는 d) (1) 테트라에틸렌 글리콜 및/또는 약 200 내지 약 400 범위의 평균 분자량을 갖는 폴리에틸렌 글리콜 및 (2) 하나 이상의

모노에틸렌 글리콜, 디에틸렌 글리콜, 및 트리에틸렌 글리콜의 혼합물인 첨가제

[0115] 를 포함하는 상기 1 내지 15 중 어느 하나에 의해 형성된 조성물에 있어서,

[0116] 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 0.30:1 초과이고, 인 대 VI족 금속의 원자비가 적어도 약 0.33:1인 조성물.

[0117] 17. 상기 16에 있어서, 상기 인 대 VI족 금속의 원자비가 적어도 약 0.38:1 내지 약 0.7:1인 조성물.

[0118] 18. 상기 16에 있어서, 상기 인 대 VI족 금속의 원자비가 약 0.33:1 내지 약 0.8:1의 범위이고/이거나 상기 VI족 금속 화합물 및 VIII족 금속 화합물이 VI족 금속 및 VIII족 금속의 원자비가 약 1.5:1 내지 약 6:1인 양으로 존재하는 조성물.

[0119] 19. 상기 16 내지 18 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 적어도 약 0.31:1인 조성물.

[0120] 20. 상기 16 내지 19 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 약 0.31:1 내지 약 0.6:1의 범위인 조성물.

[0121] 21. 상기 16 내지 20 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속 및 VIII족 금속의 전체 몰에 대한 첨가제의 몰비가 적어도 약 0.36:1인 조성물.

[0122] 22. 상기 16 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴 및/또는 텉스텐이고/이거나 상기 VIII족 금속이 니켈 또는 코발트인 조성물.

[0123] 23. 상기 16 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴이고/이거나 상기 VIII족 금속이 코발트 및/또는 니켈인 조성물.

[0124] 24. 상기 16 내지 21 중 어느 하나에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴이고 상기 VIII족 금속이 코발트 또는 니켈인 조성물.

[0125] 25. 하기 단계를 포함하는 촉매의 형성 방법:

[0126] I) 담체, 및 상기 16 내지 24 중 어느 하나의 조성물을 포함하는 함침 용액을 함께 하여 함침 담체를 형성하는 단계; 및

[0127] II) 함침 담체를 건조하는 단계; 및

[0128] III) 임의로, 함침 담체를 소성하는 단계.

[0129] 26. 상기 25에 있어서, 상기 I)이 단일 함침 단계를 포함하는 방법.

[0130] 27. 상기 25 또는 26에 있어서, 촉매의 설퍼드화 단계를 추가로 포함하는 방법.

[0131] 28. 상기 25 내지 27 중 어느 하나에 있어서, 상기 담체가 실리카, 알루미나, 실리카-알루미나, 내부에 실리카-알루미나가 분산된 알루미나, 알루미나-코팅 실리카, 또는 실리카-코팅 알루미나인 방법.

[0132] 29. 상기 25 내지 28 중 어느 하나에 있어서, 적어도 하나의 산기, 및 히드록실기와 산기로부터 선택되는 적어도 하나의 작용기를 갖는 적어도 하나의 유기산이 함침 용액 중에 존재하는 방법.

[0133] 30. 상기 29에 있어서, 상기 유기산이 시트르산인 방법.

[0134] 31. 상기 25 내지 30 중 어느 하나로 형성되는 촉매 조성물.

[0135] 32. 상기 31에 있어서, 상기 VI족 금속이 몰리브덴이고, 상기 몰리브덴이 몰리브덴 삼산화물로 계산되는 약 5 내지 약 40중량%의 양으로 존재하는 조성물.

[0136] 33. 탄화수소 공급물 및 상기 31의 촉매를 접촉시키는 단계를 포함하는, 수소화처리, 수소화탈질소, 및/또는 수소화탈황을 위한 방법.