



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2008년04월04일
(11) 등록번호 10-0819630
(24) 등록일자 2008년03월28일

(51) Int. Cl.

C01F 7/02 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2003-7006761

(22) 출원일자 2003년05월19일

심사청구일자 2006년11월17일

번역문제출일자 2003년05월19일

(65) 공개번호 10-2003-0082547

(43) 공개일자 2003년10월22일

(86) 국제출원번호 PCT/US2001/043922

국제출원일자 2001년11월19일

(87) 국제공개번호 WO 2002/42210

국제공개일자 2002년05월30일

(30) 우선권주장

09/717,753 2000년11월21일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US 5435986A

WO 95/31280A

WO 97/25275A

EP 0455307A

전체 청구항 수 : 총 15 항

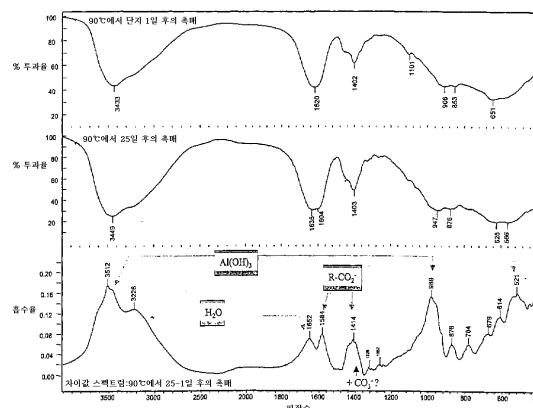
심사관 : 유기혁

(54) 새로운 알루미늄 트리하이드록사이드 상 및 이로부터 제조된 촉매

(57) 요약

본 발명은 알루미늄 트리하이드록사이드의 새롭게 발견된 상 및 이로부터 제조된 지지체 및 촉매에 관한 것이며, 또한 이러한 알루미늄 트리하이드록사이드의 새로운 상 및 그로부터 제조된 촉매를 제조하는 방법, 및 실리카-알루미나 지지체를 갖는 촉매의 활성 개선방법 및 재생방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(81) 지정국

국내특허 : 아랍에미리트, 안티구와바부다, 알바니아, 아르메니아, 오스트리아, 오스트레일리아, 아제르바이잔, 보스니아 헤르체고비나, 바베이도스, 불가리아, 브라질, 벨라루스, 벨리즈, 캐나다, 스위스, 중국, 콜롬비아, 코스타리카, 쿠바, 체코, 독일, 덴마크, 도미니카, 알제리, 에쿠아도르, 에스토니아, 스페인, 핀란드, 영국, 그라나다, 그루지야, 가나, 감비아, 크로아티아, 헝가리, 인도네시아, 이스라엘, 인도, 아이슬랜드, 일본, 케냐, 키르기즈스탄, 북한, 대한민국, 카자흐스탄, 세인트루시아, 스리랑카, 리베이라, 레소토, 리투아니아, 룩셈부르크, 라트비아, 모로코, 몰도바, 마다가스카르, 마케도니아공화국, 몽고, 말라위, 멕시코, 모잠비크, 노르웨이, 뉴질랜드, 오만, 필리핀, 폴란드, 포르투갈, 루마니아, 러시아, 수단, 스웨덴, 싱가포르, 슬로베니아, 슬로바키아, 시에라리온, 타지키스탄, 투르크멘, 터키, 트리니다드토바고, 탄자니아, 우크라이나, 우간다, 우즈베키스탄, 베트남, 세르비아 앤 몬테네그로, 남아프리카, 잠비아, 짐바브웨

AP ARIPO특허 : 가나, 감비아, 케냐, 레소토, 말라위, 모잠비크, 수단, 시에라리온, 스와질랜드, 탄자니아, 우간다, 잠비아, 짐바브웨

EA 유라시아특허 : 아르메니아, 아제르바이잔, 벨라루스, 키르기즈스탄, 카자흐스탄, 몰도바, 러시아, 타지키스탄, 투르크멘

EP 유럽특허 : 오스트리아, 벨기에, 스위스, 독일, 덴마크, 스페인, 프랑스, 영국, 그리스, 아일랜드, 이탈리아, 룩셈부르크, 모나코, 네덜란드, 포르투갈, 스웨덴, 핀란드, 사이프러스, 터키

OA OAPI특허 : 부르키나파소, 베닌, 중앙아프리카, 콩고, 코트디부아르, 카메룬, 가봉, 기니, 말리, 모리타니, 니제르, 세네갈, 차드, 토고, 기니 비사우, 적도 기니

특허청구의 범위

청구항 1

삭제

청구항 2

삭제

청구항 3

삭제

청구항 4

삭제

청구항 5

삭제

청구항 6

삭제

청구항 7

삭제

청구항 8

삭제

청구항 9

삭제

청구항 10

삭제

청구항 11

삭제

청구항 12

삭제

청구항 13

삭제

청구항 14

삭제

청구항 15

삭제

청구항 16

삭제

청구항 17

삭제

청구항 18

삭제

청구항 19

삭제

청구항 20

삭제

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

청구항 28

삭제

청구항 29

삭제

청구항 30

삭제

청구항 31

삭제

청구항 32

삭제

청구항 33

삭제

청구항 34

삭제

청구항 35

삭제

청구항 36

삭제

청구항 37

삭제

청구항 38

삭제

청구항 39

삭제

청구항 40

삭제

청구항 41

삭제

청구항 42

삭제

청구항 43

삭제

청구항 44

삭제

청구항 45

$2\theta = 18.15^\circ$ 내지 $2\theta = 18.50^\circ$ 사이, $2\theta = 36.1^\circ$ 내지 $2\theta = 36.85^\circ$ 사이, $2\theta = 39.45^\circ$ 내지 $2\theta = 40.30^\circ$ 사이, 및 $2\theta = 51.48^\circ$ 내지 $2\theta = 52.59^\circ$ 사이에 측정 가능한 X-선 회절 선을 갖고, $2\theta = 20.15^\circ$ 내지 $2\theta = 20.65^\circ$ 사이에 측정 가능한 X-선 회절 선을 갖지 않는 알루미늄 트리하이드록사이드 상의 알루미늄 트리하이드록사이드.

청구항 46

제 45 항에 있어서, 알루미늄 트리하이드록사이드 상이 추가로 $2\theta = 27.35^\circ$ 내지 $2\theta = 27.90^\circ$ 사이, $2\theta = 34.75^\circ$ 내지 $2\theta = 35.48^\circ$ 사이, 및 $2\theta = 62.40^\circ$ 내지 $2\theta = 63.80^\circ$ 사이에 측정 가능한 X-선 회절 선을 갖고; $2\theta = 18.70^\circ$ 내지 $2\theta = 18.90^\circ$ 사이, $2\theta = 20.15^\circ$ 내지 $2\theta = 20.65^\circ$ 사이, $2\theta = 37.35^\circ$ 내지 $2\theta = 37.75^\circ$ 사이, 및 $2\theta = 40.30^\circ$ 내지 $2\theta = 40.70^\circ$ 사이에 측정 가능한 피크를 갖지 않는 것을 특징으로 하는 알루미늄 트리하이드록사이드.

청구항 47

제 45 항의 알루미늄 트리하이드록사이드를 포함하는 촉매 전구체.

청구항 48

제 45 항의 알루미늄 트리하이드록사이드 또는 제 47 항의 촉매 전구체의 제조방법으로서:

- (a) 실리카 4wt% 내지 8wt%를 포함하는 실리카 코팅 비정형 알루미나를 포함하고, 여기서 상기 알루미나의 적어도 20 wt%는 비정형인 출발물질을 액체 담체 내의 킬레이트 시약 일정량 및 금속성 화합물과 접촉시켜 습윤화하는 단계;
- (b) 습윤화 동안 상기 습윤 출발물질을 숙성시키는 단계;
- (c) 100℃ 내지 230℃의 온도 및 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 조건 하에서 상기 숙성된 출발물질을 건조시키는 단계; 및
- (d) 상기 건조된 출발물질을 소성시키는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 49

제 48 항에 있어서, 킬레이트 시약이 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), N-하이드록시 에틸렌디아민테트라아세트산, 디암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라아민, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 사이클로헥산디아민테트라아세트산, 에틸렌글리콜-비스-(베타-아미노에틸에테르)-N,N'-테트라아세트산, 또는 테트라에틸렌펜타아민 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 50

제 48 항에 있어서, 킬레이트 시약의 양이 출발물질의 g당 0.1g 내지 1.0g인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 51

제 45 항의 알루미늄 트리하이드록사이드, 또는 제 47 항의 촉매 전구체로부터 산출된 지지체, 및 촉매적으로 활성인 양의 하나 이상의 금속, 금속성 화합물, 또는 이들의 배합물을 포함하고, 상기 하나 이상의 금속, 금속성 화합물, 또는 이들의 배합물은 주기율표 VIB족 및 VIII족의 촉매적으로 활성인 전이금속, 이들의 화합물 및 이러한 금속 및 화합물의 배합물 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 52

제 51 항에 있어서, 촉매가 인, 인 화합물, 및 이들의 배합물 중에서 선택되는 조촉매를 추가로 포함하는 것을 특징으로 하는 촉매.

청구항 53

제 51 항의 촉매와 탄화수소 물질을 접촉시키는 단계를 포함하는 탄화수소 물질의 처리방법.

청구항 54

제 51 항의 촉매 제조방법으로서:

- (a) 실리카 4wt% 내지 8wt%를 포함하는 실리카 코팅 비정형 알루미나 (여기서 상기 알루미나의 적어도 20wt%는 비정형임)를 포함하는 출발물질을 소정의 형태를 형성하는 단계;
- (b) 출발물질을 액체 담체 내에서 일정량의 킬레이트 시약 및 촉매적으로 활성인 양의 하나 이상의 금속, 금속성 화합물, 또는 이들의 배합물과 접촉시켜 습윤화하는 단계;
- (c) 습윤화 동안 상기 습윤 출발물질을 숙성시키는 단계;
- (d) 100℃ 내지 230℃의 온도 및 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 조건 하에서 상기 숙성된 출발물질을 건조시키는 단계; 및
- (e) 상기 건조된 출발물질을 소성시키는 단계를 포함하는 제조방법.

청구항 55

제 54 항에 있어서, 킬레이트 시약이 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA), N-하이드록시 에틸렌디아민테트라아세트산, 디암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산, 트리스(2-아미노에틸)아민, 트리에틸렌테트라아민, 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 사이클로헥산디아민테트라아세트산, 에틸렌글리콜-비스-(베타-아미노에틸에테르)-N,N'-테트라아세트산, 또는 테트라에틸렌펜타아민 중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 56

제 54 항에 있어서, 킬레이트 시약의 양이 출발물질의 g당 0.1g 내지 1.0g인 것을 특징으로 하는 제조방법.

청구항 57

실리카 4wt% 내지 8wt% 및 금속 또는 금속 화합물을 포함하는 실리카-알루미나 지지체 촉매(여기서 상기 알루미나의 적어도 20wt%는 비정형임)의 촉매 활성 개선방법으로서:

- (a) 액체 담체 내에서 킬레이트 시약과 접촉시켜 상기 촉매를 습윤화하는 단계;
- (b) 습윤화 동안 상기 습윤 촉매를 숙성시키는 단계;
- (c) 100℃ 내지 230℃의 온도 및 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 조건 하에서 상기 숙성된 촉매를 건조시키는 단계; 및
- (d) 상기 건조된 촉매를 소성시키는 단계를 포함하는 개선방법.

청구항 58

실리카 4wt% 내지 8wt% 및 금속 또는 금속 화합물을 포함하는 실리카-알루미나 지지체의 이미 사용된 촉매(여기서 상기 알루미나의 적어도 20wt%는 비정형임) 재생방법으로서:

- (a) 이전 사용 기간 동안 상기 촉매 상에 침착된 물질을 제거하는 단계;
- (b) 액체 담체 내에서 킬레이트 시약과 접촉시켜 상기 촉매를 습윤화하는 단계;
- (c) 습윤화 동안 상기 습윤 촉매를 숙성시키는 단계;
- (d) 100℃ 내지 230℃의 온도 및 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 조건 하에서 상기 숙성된 촉매를 건조시키는 단계; 및
- (e) 상기 건조된 촉매를 소성시키는 단계를 포함하는 재생방법.

청구항 59

탄화수소 물질의 처리에 맞춰 변형시킨 촉매 제조방법으로서:

- (a) 탄화수소 물질 내 함질소 화합물의 농도를 측정하는 단계;
- (b) 실리카 4wt% 내지 8wt%를 포함하는 실리카 코팅 비정형 알루미나를 포함하는 출발물질(여기서 상기 알루미나의 적어도 20wt%는 비정형임)을 선택하되, 상기 알루미나는 적절한 농도의 실리카를 가져서, 적절한 습윤화-숙성 온도에서 적절한 기간 동안 습윤화-숙성될 때 촉매 전구체를 형성하고, 상기 촉매 전구체는 $2\theta = 18.15^\circ$ 내지 $2\theta = 18.50^\circ$ 사이, $2\theta = 36.1^\circ$ 내지 $2\theta = 36.85^\circ$ 사이, $2\theta = 39.45^\circ$ 내지 $2\theta = 40.30^\circ$ 사이, 및 $2\theta = 51.48^\circ$ 내지 $2\theta = 52.59^\circ$ 사이에 측정 가능한 X-선 회절 선을 갖는 알루미늄 트리하이드록사이드 상을 포함하게 되고, 이 촉매 전구체로부터 제조된 촉매가 상기 탄화수소 물질을 처리하는 데 효과적이 되는 단계(여기서 실리카의 상기 적절한 농도 및 적절한 습윤화-숙성 온도 및 적절한 기간은 상기 함질소 화합물의 농도에 비례하여 선택된다);
- (c) 상기 출발물질을 소정의 형태로 형성하는 단계;
- (d) 상기 출발물질을 액체 담체 내에서 킬레이트 시약 및 일정량의 금속 화합물과 접촉시켜 습윤화하는 단계;
- (e) 습윤화 동안 (b)에서 선택된 온도로 (b)에서 선택된 기간 동안 상기 습윤 출발물질을 숙성시키는 단계;
- (f) 100℃ 내지 230℃의 온도 및 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 조건 하에서 상기 숙성된 출발물질을 건조시

키는 단계; 및

(g) 상기 건조된 출발물질을 소성시키는 단계를 포함하는 제조방법.

명세서

기술분야

- <1> 본 발명은 알루미늄 트리하이드록사이드(aluminum trihydroxide)의 새롭게 발견된 상에 관한 것이다. 본 발명은 또한 이러한 알루미늄 트리하이드록사이드의 새로운 상으로부터 제조된 촉매에 관한 것으로서, 이러한 촉매는 특별하게 제형되어 다수의 탄화수소 처리 조작을 위해 개선된 성능 특징을 제공할 수 있다. 본 발명은 또한 이러한 알루미늄 트리하이드록사이드의 새로운 상 및 이로부터 제조된 촉매의 제조방법, 및 실리카-알루미나 지지체를 갖는 촉매 활성의 개선방법에 관한 것이다.

배경기술

- <2> 알루미나-함유 지지체에 관한 기술, 다양한 촉매적으로 활성인 금속, 금속 화합물 및/또는 조촉매로 이러한 지지체를 함침하는 기술, 및 촉매로서 함침된 이러한 지지체의 다양한 용도는 광범위하며 상대적으로 잘 개발되어 있다. 이들 분야에 관한 다수의 설명적 개시 중 몇몇이 하기 미국 특허에서 언급될 수 있기 때문에, 이들 모두를 완전히 설명하는 것처럼 모든 목적에 대해서 본원에서 참조로 인용한다(미국 특허 2,838,444; 2,935,463; 2,973,329; 3,032,514; 3,058,907; 3,124,418; 3,152,865; 3,232,887; 3,287,280; 3,297,588; 3,328,122; 3,493,493; 3,623,837; 3,749,664; 3,778,365; 3,897,365; 3,909,453; 3,983,197; 4,090,874; 4,090,982; 4,154,812; 4,179,408; 4,255,282; 4,328,130; 4,357,263; 4,402,865; 4,444,905; 4,447,556; 4,460,707; 4,530,911; 4,588,706; 4,591,429; 4,595,672; 4,652,545; 4,673,664; 4,677,085; 4,732,886; 4,797,196; 4,861,746; 5,002,919; 5,186,818; 5,232,888; 5,246,569; 5,248,412 및 6,015,485).
- <3> 종래 기술은 촉매 활성을 개선하기 위한 이러한 촉매의 연속적인 변형 및 정제를 나타내고 있고, 어떤 경우에는 실제로 목적하는 높은 활성이 달성되었지만, 한층 높은 활성의 촉매에 대한 산업계의 끊임없는 요구가 여전히 있으며, 이는 본 발명에 의해 제공된다.
- <4> 보다 높은 활성의 촉매를 개발하기 위한 많은 노력은 지지체 상에 침착되는 금속의 촉매 활성을 향상시키는 지지체의 개발을 향해 있었다. 용도의 압도적 다수에 따라 지지체로 선택되는 물질은 알루미나, 가장 흔하게는 γ -알루미나이지만, 실리카-알루미나 복합체, 제올라이트(zeolites) 및 다양한 타 무기 산화물 및 그 복합체가 지지체 물질로 사용되어 왔고 또한 사용된다.
- <5> 알루미나의 경우, 다양한 연구자들이 적절한 금속이 적용될 때, 반응이 수소화탈황반응, 수소화탈금속반응, 수소화분해, 개질, 이성질체화 등에 관한 것 중 어느 것이든 간에 특정 원료 상에서 적합한 반응을 촉진하는 데 특히 적합한 다양한 표면적, 세공 부피 및 세공 크기 분포를 갖는 지지체의 제조방법을 개발해 왔다.
- <6> 대부분의 경우, γ -알루미나 지지체는 슈도-보에마이트(pseudo-boehmite)(AlOOH) 출발물질의 활성화(일반적으로 소성)에 의해 산출된다. 드문 경우, 이 지지체는 종래에 공지된 알루미늄 트리하이드록사이드(Al(OH)₃), 깁사이트(Gibbsite), 베이어라이트(Bayerite) 또는 노드스트랜다이트(Nordstrandite) 중 하나로부터 산출된다. 출발물질로 베이어라이트 또는 노드스트랜다이트가 사용될 때, 생성되는 탈수 알루미나는 보다 전형적인 γ -알루미나와는 상이한 구조를 가지고, 종종 η -알루미나로 언급되며; 깁사이트가 사용될 때, 알루미나 산물은 χ -알루미나일 수 있다. 이들 전이성 알루미나 각각은 보다 흔한 γ -알루미나와는 상이한 조직(다공도 및 표면적)을 갖는다. 그러나, 이들은 일반적으로 γ -알루미나보다 낮은 열 안정성을 가지며; 특정 탈수 및 소성 과정에서 이들 알루미나의 표면적 손실은 γ -알루미나가 겪는 것보다 훨씬 크다. 미국 특허 제 6,015,485호는 γ -알루미나 기반 지지체 상의 미세결정 알루미나의 동일계 합성에 의해 γ -알루미나 지지체 촉매의 조직을 향상시키는 방법을 교시한다. 이러한 교시로부터, 보다 높은 활성 촉매가 산출되어 왔다.
- <7> 보다 높은 활성 촉매에 대한 요구의 예로, 첫번째 단계 수소화분해 촉매의 보다 높은 활성에 대한 요구가 언급될 수 있다. 전형적인 수소화분해 공정에서, 일반적으로 귀금속 함침 실리카-알루미나/제올라이트인 수소화분해 촉매 존재 하에, 보다 높은 분자량의 탄화수소가 보다 낮은 분자량의 단편으로 전환된다. 최신의 수소화분해 촉매는 매우 높은 활성을 보유하며 많은 부피의 처리량을 분해할 수 있다. 그러나, 이러한 촉매는 황, 금속 및 질소 화합물과 같은 오염물질에 매우 민감하기 때문에, 분해 전에 이들을 탄화수소류로부터 제거해야 한다. 이러한 과정은 수소화탈질반응, 수소화탈황반응 및 수소화탈금속반응과 같은 첫번째 단계 수소화분해 공정에서 이루

어진다. 이러한 공정에 이용되는 수소화처리 촉매는 전형적으로 VIB족 및 VIII족 금속의 배합물로 함침시킨 알루미늄 기질이다. 그러나, 최신의 수소화처리 촉매는 수소화분해 촉매에 의해 처리될 수 있는 것처럼 많은 부피의 처리량을 처리할만큼 충분히 활성적이지 않다. 그에 따라, 첫번째 단계 수소화분해 공정은 수소화분해 공정 전반에 걸쳐 병목을 형성하는데, 이는 예를 들면 수소화분해 단위에 비례하는 수소화처리 단위의 크기로 보상되어야 한다.

<8> 발명의 개시

<9> 본 발명에 따른 한 양상에서, 산성, 수성 환경에서 비정형 알루미늄-풍부 실리카-알루미늄 분말로부터 제조된 형성 및 소성된 실리카-알루미늄 지지체를 고온-숙성시킴으로써 산출된 알루미늄 트리하이드록사이드의 새롭게 발견된 상을 제공한다. 본원에서 "카메넷사이트(Kamenetsite)"로 명명된 이 새롭게 발견된 알루미늄 트리하이드록사이드는 X-선 회절 분석에 의해서 3개의 종래에 공지된 상인 겐자이트, 베이어라이트 및 노드스트랜다이트와 구별될 수 있다. 건조 및 소성 시에, 카메넷사이트는 타 지지체와는 조직적으로 및 구조적으로 상이한 물질을 형성한다. 이러한 물질로부터 제조된 촉매는 다수의 수소화처리 및 비-수소화처리 반응에서 예외적으로 높은 촉매 활성을 나타낸다. 실제로, 카메넷사이트의 산출에 사용된 숙성 조건의 적절한 조정에 의해, 촉매의 최종 조직을 특정 촉매 용도에 맞춰 변형시킬 수 있다. 동일한 활성 금속 및 활성 금속 적재량을 함유한 촉매가 상이한 카메넷사이트-함유 지지체 전구체로부터 산출된 미세결정 알루미늄 입자의 크기 및 농도에 따라 어떤 석유 원료를 상이하게 처리하는 증거가 있다.

<10> 본 발명에서는 또한 비정형 알루미늄-풍부 실리카-알루미늄 분말로부터 카메넷사이트를 제조하는 방법이 제공된다. 이러한 방법은 종래 특허(미국 특허 제 6,015,485호)에 교시된 것과 유사한 공정 단계를 수반한다. 그러나, 본 발명에서는 출발물질이 '485에 사용된 것과 상이하고, 공정의 산물은 산출된 미세결정 알루미늄 입자의 크기와 농도에 의해서 및 산출된 지지체로부터 제조된 촉매의 성능에 있어서 구별된다.

<11> 또다른 양상에서, 본 발명은 카메넷사이트에 기초하고 주기율표 VIB족 및 VIII족의 하나 이상의 금속으로 함침시킨 지지체를 포함하는 고효율 촉매를 제공한다.

<12> 상기 촉매에 추가하여, 본 발명은 또한 실리카-알루미늄 및 비정형 알루미늄을 포함하고 하나 이상의 촉매적으로 활성인 금속으로 함침시킨 미립자의 다공성 지지체를 포함하는 촉매 조성물의 활성을 개선하는 방법을 하기 단계와 같이 제공한다:

<13> (1) 촉매 조성물을 액체 담체 내에서 킬레이트 시약과 접촉시켜 습윤화하는 단계;

<14> (2) 습윤화 동안 상기 습윤 기질을 숙성시키는 단계;

<15> (3) 상기 숙성된 기질을 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 온도 및 조건 하에서 건조시키는 단계; 및

<16> (4) 상기 건조된 기질을 소성시키는 단계.

<17> 이러한 방법은 실리카-알루미늄 및 비정형 알루미늄을 함유하는 미립자의 다공성 지지체를 포함하는 기존의 촉매에 쉽게 적용될 수 있거나, 또는 하나 이상의 촉매적으로 활성인 금속 및/또는 이의 화합물로 실리카-알루미늄 및 비정형 알루미늄을 함유하는 지지체를 함침함과 동시에 및/또는 함침에 이은 촉매 제조 공정에 이용될 수 있다. 또한, 상기 방법은 실리카-알루미늄 및 비정형 알루미늄을 함유하는 미립자의 다공성 지지체를 포함하는 소비된 촉매의 활성을 재생 중에 개선하는 데 이용될 수 있는데, 여기서 소비된 촉매는 함탄소 침착물을 제거한 후 상기 단계 (1)과 같이 습윤화시키고, 단계 (2), (3) 및 (4)를 차례로 실시한다.

<18> 제시된 순서대로 이들 단계를 수행함으로써, 숙성 단계의 온도 및 시간 조건을 적용할 때, 적어도 실리카-알루미늄, 비정형 알루미늄, 킬레이트 시약 및 수성 산 사이에서 상호작용이 일어나, 카메넷사이트의 출현을 초래한다고 사료된다(임의의 특정 이론에 한정된 없이). 이러한 반응의 산물을 건조 및 소성하는 즉시 알루미늄의 미세결정 상을 산출된 미세결정 알루미늄 입자의 크기 및 농도에 의해서 미국 특허 제 6,015,485호에서 산출된 것과 구별할 수 있다. 촉매 표면의 미세결정 크기는 투과형 전자현미경을 수반하는 잘 공지된 기술을 통해서 측정할 수 있다.

<19> 이러한 미세결정 상의 출현과 동시에, 촉매의 표면적 증가 또한 이루어진다. 또한, 바람직한 양태에서, 구조는 탈착 등온선을 사용한 질소 다공도 측정법으로 측정할 때 세공 크기 40Å 이하, 및 더 바람직하게는 20Å 내지 40Å 범위의 첫번째 영역에서 최대 다공도를 나타낸다.

<20> 생성되는 고효율 촉매는 앞서 인용한 다수의 참조문헌에서 상술한 것처럼 광범위하게 다양한 분야의 용도로 쓰

인다. 특히 바람직한 용도는 수소화탈질반응, 수소화탈황반응 및 수소화탈금속반응의 첫번째 단계 수소화분해 촉매이다.

<21> 본 발명의 상기 특징과 타 특징 및 이점은 하기 상세한 설명을 통해 당업자에게 보다 쉽게 이해될 것이다.

발명의 상세한 설명

<25> A. 새로운 알루미늄 트리하이드록사이드 상(카메넷사이트)

<26> 출발물질

<27> 카메넷사이트의 제조를 위한 바람직한 출발물질은 적어도 20wt%의 비정형 알루미나를 함유하는 실리카-알루미나 분말이다. 측정 가능한 농도의 카메넷사이트는 실리카 4wt% 정도 및 잔여량의 알루미나(이중 적어도 약 20wt%는 비정형 알루미나임)를 포함하는 분말 및 실리카 8wt% 정도 및 잔여량의 알루미나(이중 적어도 약 30wt%는 비정형 알루미나임)를 포함하는 분말로부터 제조될 수 있다. 바람직하게는, 출발물질은 실리카 약 5wt% 내지 약 7wt% 및 잔여량의 알루미나(이중 비정형 알루미나가 약 20wt% 내지 약 50wt%임)를 함유한다.

<28> 제조방법

<29> 본 발명의 새로운 알루미늄 하이드록사이드 상은 하기 단계에 의해 제조될 수 있다:

<30> (1) 출발물질을 액체 담체 및 금속 화합물의 산성 용액 내에서 킬레이트 시약과 접촉시켜 습윤화하는 단계;

<31> (2) 습윤화 동안 목적하는 양의 카메넷사이트를 산출하는 조건(즉, 숙성 온도 및 지속기간의 조합), 바람직하게는 50℃보다 높은 온도에서 1일 내지 10일 동안 상기 습윤 출발물질을 숙성시키는 단계;

<32> (3) 상기 숙성된 출발물질을 액체 담체가 실질적으로 휘발되는 온도 및 조건 하에서 건조시키는 단계; 및

<33> (4) 상기 건조된 출발물질을 소성시키는 단계.

<34> 이 방법에서 사용하기에 적절한 킬레이트 시약은 전이금속 및 알루미늄과 보다 안정한 복합체를 형성하는 공지된 시약을 포함하고, 그 결과, 이에 관한 고안정성 상수를 갖는다. 본 발명에서 사용하기에 특히 바람직한 시약은 에틸렌디아민테트라아세트산(EDTA) 및 예를 들면 N-하이드록시 에틸렌디아민테트라아세트산 및 디암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산을 포함하는 그 유도체이다. 또한 적절한 시약은 트리스(2-아미노에틸)아민 및 트리에틸렌테트라아민이다. 타 후보물질로는 디에틸렌트리아민펜타아세트산, 사이클로헥산디아민테트라아세트산, 에틸렌글리콜-비스-(베타-아미노에틸에테르)-N,N'-테트라아세트산, 테트라에틸렌펜타아민 등이 포함된다. 타 킬레이트 시약의 적절성은 출발물질 시료를 본 발명에 따라 처리하고, 이어서 시료의 건조 및 소성 전에 적절한 미세결정 크기의 카메넷사이트가 형성되었는지 그렇지 않은지를 투과형 전자현미경 또는 X-선 회절로 측정함으로써 당업자에 의해 쉽게 결정될 수 있다.

<35> 이용되는 킬레이트 시약의 양은 카메넷사이트를 산출하는 데 있어서 결정적이지는 않지만, 산출되는 양에 영향을 끼친다. 액체 담체에서의 용해도, 촉매 지지체의 타입 및 지지체 상에 함침된 또는 함침되기 위한 금속과 같은 다수의 요인에 따라 광범위하게 다양한 양의 킬레이트 시약이 이용될 수 있다. 일반적으로, 출발물질은 출발물질의 g당 킬레이트 시약 0.01-1.0g 범위의 양인 킬레이트 시약을 함유하는 액체 담체에 의해 습윤화되어야 한다.

<36> 출발물질은 침지 또는 분무와 같은 임의의 일반적인 방법에 의해 습윤화될 수 있다. 킬레이트 시약의 적당한 침윤을 보장하기 위해, 침지 뒤에 흡수되는 기간이 있는 것이 바람직하다. 바람직한 액체 담체는 물 또는 물/암모니아 용액이다.

<37> 습윤 출발물질의 숙성에 필요한 시간은 숙성 중 온도의 함수이다. 실온에서는, 습윤 기질을 적어도 30일, 더 바람직하게는 적어도 60일 동안 숙성시키는 것이 바람직하다. 온도가 상승하면, 요구되는 숙성 시간은 감소한다. 80℃에서는, 습윤 출발물질을 적어도 2일, 더 바람직하게는 적어도 3일 동안 숙성시키는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 숙성은 20℃ 내지 90℃ 범위의 온도에서 이루어진다.

<38> 이어서, 숙성된 출발물질을 액체 담체가 실질적으로 제거될 때까지 건조시킨다. 처음에는 천천히 건조시키고 이어서 100℃ 내지 250℃ 범위의 높은 온도로 빠르게 건조시키는 것이 바람직하다. 바람직하게는, 강제 공기 히터를 이용하여 한 시간 미만의 바람직한 시간 동안 빠르게 건조시킨다.

<39> 이어서 상기 건조된 출발물질을 당업자에 잘 공지되어 있는 조건 하에서 소성시킨다. 그러나, 바람직하게는 소

성은 2단계로 일어나는데, 첫번째의 보다 낮은 온도 단계의 온도는 임의의 잔류 킬레이트 시약을 없애버리거나 분해하기에 충분하지만, 킬레이트 시약을 연소시켜 함탄소 침착물을 형성할 만큼 높지는 않은 정도이다. 이 첫 번째 단계의 온도는 특히 킬레이트 시약에 따라 다양하지만, 전형적으로는 250℃ 내지 350℃ 범위 내 온도가 충분할 것이다. 일단 임의의 잔류 킬레이트 시약이 실질적으로 제거되면, 이어서 촉매가 일반적으로 이용되는 보다 높은 보통의 온도 조건 하에서 소성될 수 있다.

<40> B. 촉매

<41> 카메넷사이트-함유 촉매의 제조방법

<42> 전술한 카메넷사이트 제조과정이 최종 촉매를 산출하기 위해 변용될 수 있다. 우선 출발물질은 당업자에 공지된 방법에 의해서 목적하는 지지체 형태로 형성할 수 있다. 이어서 형성되고 소성된 지지체를 촉매적으로 활성인 적절한 금속으로 함침하기 전이나 함침하는 동시에 및/또는 함침 후에 킬레이트 시약/액체 담체로 습윤화한 다음, 전술한 단계 (2) 내지 (4)를 실시한다. 함침된 지지체를 킬레이트 시약의 액체 담체 및 함침 금속의 산성 용액으로 습윤화하는 동안 숙성 단계가 일어나도록 보장하는 것이 매우 중요하다.

<43> 촉매적으로 활성인 금속

<44> 본 발명은 예를 들면 인용된 다수의 참조문헌에 의해 설명된 것처럼 당업자에 잘 공지되어 있는 광범위하게 다양한 하나 이상의 촉매적으로 활성인 금속으로 함침된 촉매에 적용할 수 있다. 본 발명의 맥락에서, "촉매적으로 활성인 금속"은 금속 화합물뿐 아니라 금속 그 자체도 포함한다. 촉매적으로 활성인 금속에 추가해서, 촉매는 또한 인, 주석, 실리카 및 티타늄(이들의 화합물을 포함하여)과 같은 잘 공지되어 있는 하나 이상의 조촉매로 함침될 수 있다.

<45> 전형적으로는, 촉매적으로 활성인 금속은 VIB족 금속, VIII족 금속 및 이들의 배합물로 구성된 그룹 중에서 선택된 전이금속이다. 물론 금속(들), 조촉매(들) 및 사용량의 구체적인 선택은 촉매의 목적하는 최종 용도에 달려있으며, 이들 변수는 최종 용도에 기초하여 당업자에 의해 쉽게 조정될 수 있다. 그 구체적인 예로 하기 반응이 언급될 수 있다(wt%는 전체 촉매 중량에 기초함):

<46> 수소화처리 조작

<47> 수소화탈질반응 NiO 및/또는 CoO로 계산한 Ni 및/또는 Co, 및 바람직하

<48> 계는 Ni 7wt%까지의 양

<49> MoO₃ 및/또는 WO₃로 계산한 Mo 및/또는 W, 바람직하게는

<50> Mo 35wt%까지의 양

<51> 선택적으로는 P₂O₅로 계산한 P, 및 바람직하게는 P를 포

<52> 함하는 10wt%까지의 양

<53> 수소화탈황반응 NiO 및/또는 CoO로 계산한 Ni 및/또는 Co, 및 바람직하

<54> 계는 Co 9wt%까지의 양

<55> MoO₃ 및/또는 WO₃로 계산한 Mo 및/또는 W, 바람직하게는

<56> Mo 35wt%까지의 양

<57> 선택적으로는 P₂O₅로 계산한 P, 및 바람직하게는 P를 포

<58> 함하는 10wt%까지의 양

<59> 수소화탈금속반응 선택적으로는 NiO 및/또는 CoO로 계산한 Ni 및/또는 Co,

<60> 및 바람직하게는 Ni 및/또는 Co를 포함하는 5wt%까지의

<61> 양

- <62> MoO₃ 및/또는 WO₃로 계산한 Mo 및/또는 W, 바람직하게는
- <63> Mo 20wt%까지의 양
- <64> 선택적으로는 P₂O₅로 계산한 P, 및 바람직하게는 P를 포
- <65> 함하는 10wt%까지의 양
- <66> 수소화전환 NiO 및/또는 CoO로 계산한 Ni 및/또는 Co, 및 바람직하
- <67> 게는 Ni 5wt%까지의 양
- <68> MoO₃ 및/또는 WO₃로 계산한 Mo 및/또는 W, 바람직하게는
- <69> Mo 20wt%까지의 양
- <70> 선택적으로는 P₂O₅로 계산한 P, 및 바람직하게는 P를 포
- <71> 함하는 6wt%까지의 양
- <72> 수소화분해 NiO 및/또는 CoO로 계산한 Ni 및/또는 Co, 및 바람직하
- <73> 게는 Ni 5wt%까지의 양
- <74> MoO₃ 및/또는 WO₃로 계산한 Mo 및/또는 W, 바람직하게는
- <75> Mo 20wt%까지의 양
- <76> 선택적으로는 P₂O₅로 계산한 P, 및 바람직하게는 P를 포
- <77> 함하는 10wt%까지의 양
- <78> 수소화/탈수소화 원소에 기초하여 계산한 귀금속, 및 바람직하게는 Pt 또
- <79> 는 Rh와 배합된 Pt 2wt%까지의 양
- <80> 개질 원소에 기초하여 계산한 귀금속, 및 바람직하게는 Pt 또
- <81> 는 Re 및/또는 Ir, 및/또는 Sn과 같은 또다른 귀금속과
- <82> 배합된 Pt 2wt%까지의 양
- <83> 비-수소화처리 조각
- <84> 이성질체화 원소에 기초하여 계산한 귀금속, 및 바람직하게는 Pt 또
- <85> 는 또다른 귀금속과 배합된 Pt 2wt%까지의 양
- <86> 클로스 공정 NiO 및/또는 CoO로 계산한 Ni 및/또는 Co, 및 바람직하
- <87> (Claus process) 게는 Ni 5wt%까지의 양
- <88> MoO₃ 및/또는 WO₃로 계산한 Mo 및/또는 W, 바람직하게는
- <89> Mo 20wt%까지의 양
- <90> 선택적으로는 P₂O₅로 계산한 P, 및 바람직하게는 P를 포
- <91> 함하는 6wt%까지의 양
- <92> 상기 촉매는 적절한 최종 용도에 대한 요구에 따라 적절한 성분으로 지지체를 함침한 다음, 다양한 건조, 황화 및/또는 소성 단계를 거쳐 제조된다. 이러한 촉매 제조는 일반적으로 앞서 인용한 다수의 참조문헌에 의해 설명된 것과 같이, 당업자에 잘 공지되어 있고, 추가 세부사항은 참조문헌을 참조하거나 그 주제에 관한 다수의 일반적인 타 참조문헌을 이용할 수 있다.

- <93> 촉매 재생
- <94> 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 방법은 예-형성 촉매에 적용할 수 있을 뿐 아니라, 동일한 방식으로 촉매 재생에도 적용할 수 있다. 구체적으로는, 잘 공지되어 있는 절차를 통해 소비된 촉매로부터 함탄소 물질을 제거한 후, 이어서 이러한 촉매를 전술한 것과 동일한 방식으로 단계 (1) 내지 (4)에 의해 처리한다.
- <95> 특정 조작에 맞춰 변형한 촉매
- <96> 숙성 단계 중의 온도 및 시간의 신중한 선택에 의해, 카메넷사이트의 농도 및 미세결정 크기와 그 최종 세공 구조가 변형될 수 있다. 이어서 변형된 촉매는 예를 들면, 경유 한쌍의 수소화탈황반응에 대해 상이한 반응을 나타낸다. 본 발명의 촉매를 변형시키는 하나의 가능한 방법이 하기 실시예 9에서 논의된다. 실시예 9는 본 발명에서 생겨난 가능성을 설명하는 것이며 임의의 방법으로 제한하려는 것은 아니다. 당업자는 이러한 타 기회를 인식할 수 있다.
- <97> C. 카메넷사이트의 특징화
- <98> 새롭게 발견된 알루미늄 트리하이드록사이드 상 결정의 구리 K α 방사선을 사용한 X-선 회절 분석은 이 물질이 3개의 이미 공지된 알루미늄 트리하이드록사이드 상과 상이함을 확인시켜준다. 하기 표 1에 제시한 것처럼, 카메넷사이트는 깁사이트의 메이저 피크와 동일하고 노드스트랜다이트 및 베이어라이트의 메이저 피크와 매우 가까운 각인 $2\theta = 18.33^\circ$ 에서 매우 강한 피크를 나타낸다. 그러나, 나머지 회절 패턴에 따르면, 카메넷사이트는 타 상들이 피크를 나타내지 않았던 회절각에서 유의적인 피크를 나타내고 타 상들이 피크를 나타냈던 각에서 피크를 나타내지 않는다. 카메넷사이트 회절 선의 위치는 본원에서 1%(95% 신뢰수준)의 상대 정밀성 및 10%(95% 신뢰수준)의 상대 정밀성에 대한 상대 강도로 인용되었다.

표 1

<99>

	상대 강도			
회절 선 $2\theta, ^\circ$	카메넷사이트(1)	깁사이트(2)	노드스트랜다이트(2)	베이어라이트(2)
18.33	100	100	--	--
18.50	--	--	100	--
18.80	--	--	--	100
20.25-20.55	--	36	30	70
27.63	3	--	--	--
35.12	5	--	--	--
36.47	25	--	--	--
37.55	--	--	30	--
39.76	--	--	30	--
39.87	38	--	--	--
40.50	--	--	--	100
52.09	33	--	--	--
63.12	6	--	--	--

(1) 새로운 상의 농도 증가를 가리키며, 숙성과 함께 커지는 모든 회절 선을 나타냈다.
(2) 깁사이트, 노드스트랜다이트 및 베이어라이트에 대해서는 단지 메이저 회절 선만 나타냈다.

<100> 카메넷사이트 미세결정 크기 및 $2\theta = 18.33^\circ$ 에서의 X-선 회절 선의 통합 강도 둘다 표 2에 제시한 것처럼 숙성 온도 및 숙성 기간의 증가에 따라 증가한다.

표 2

<101>	숙성 온도, $^\circ\text{C}$	숙성 기간, 일	미세결정 크기, A	$2\theta = 18.33^\circ$ 에서의 선의 통합 강도, 카운트
	90	1	35	1972
		2	48	2354
		3	55	3086
		5	61	3510
		7	64	4039
		10	72	4438
	80	1	23	2165
	75	3	24	1246

<102> 높은 온도까지 가열된 카메넷사이트-함유 물질의 열중량 분석(TGA) 및 X-선 회절은 약 250°C , $2\theta = 18.33^\circ$ 에서 메이저 피크를 나타내지 않는다. 250°C 는 알루미늄 트리하이드록사이드를 전이 알루미늄으로 변환시키는 온도로 공지되어 있기 때문에, 이들 데이터는 새로운 물질이 알루미늄 트리하이드록사이드의 구별되는 새로운 상임을 확인시켜준다.

<103> 또한, 90°C , 1일 숙성 및 25일 숙성된 저온 건조 산물에 대한 퓨리에 변환 적외선(FTIR) 분광 분석을 실시한다. 이들 스펙트럼은 도 1에 나타나 있다. 25일 숙성된 물질 내 카메넷사이트의 증가된 존재량은 도 1 아래쪽의 "차이값" 스펙트럼에 나타난 것처럼, 25일 숙성된 물질 스펙트럼에서 1일 숙성된 물질 스펙트럼을 빼는 것으로서 확실하게 나타난다. 차이값 스펙트럼 내 3512, 989, 및 521 파장수에서의 FTIR 밴드는 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 의 존재를 확인시켜준다. 비교를 위해, 보에마이트, 베이어라이트, 깁사이트 및 노드스트랜다이트의 FTIR 스펙트럼을 도 2에 나타냈다.

<104> 출발물질 내 실리카 없이 산출된 물질과의 비교

<105> 본 발명의 방법에 의해 산출된 물질 내 카메넷사이트의 출현은 출발물질이 실리카를 약 4wt% 미만으로 함유할 경우에는 쉽게 나타나지 않는다. 그러나, 본 발명의 방법의 산물 내 함유된 카메넷사이트 양의 간접 측정을 가능하게 하는 상관관계가 발견되었다. 이 상관관계는 산물 내 카메넷사이트의 양과 질소 흡수량에 의해 측정되는 다공도로 결정되는 조직과의 관계에 관한 것이다. 이 상관관계의 보외에 기초하여, 카메넷사이트의 적은 양이 출발물질로 실리카 없는 알루미늄을 사용하여 산출된 물질 내에 아마도 존재한다고 결론짓는 것이 가능하다. 이러한 실리카 없는 알루미늄으로부터 산출된 물질 내 카메넷사이트에 대한 이들 보외값을 나타내는 데이터는 실시예 D 및 E에 제시되어 있다.

실시예

<106> 이상과 같은 본 발명은 이하 본 발명을 제한하는 것이 아니고 설명하기 위한 구체적인 실시예를 통해 보다 상세하게 설명되어질 것이다.

<107> 시험 조건

<108> 본 발명에 제시된 촉매의 성능을 미국 특허 제 6,015,485호에 기재된 촉매 및 표준 정제 촉매와 비교하는 데 사용한 시험 조건은 다음과 같다:

<109> 시험 타입 A

<110>	원료: 북미 정제장치용 직류 경유	
	황, wt%	1.25
	총 질소, ppm	65
	밀도, g/cc	0.848
	방향족화합물, wt%	8.63

이원방향족화합물, wt%	2.63
증류온도, °C	
초기	114.5
50%	286.7
95%	368.9
시험조건:	
온도, °C	343
압력, kPa(psig)	4,169(590)
가스속도, m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1(1000)
액체 시간당 공간 속도(LHSV), hr ⁻¹	2

<111> 시험 타입 B

원료: 유럽 정제장치용 직류 경질 아라비아 경유	
황, wt%	1.77
총 질소, ppm	183
밀도, g/cc	0.863
방향족화합물, wt%	12.94
이원방향족화합물, wt%	4.46
증류온도, °C	
초기	175
50%	290.6
95%	366.7
시험조건:	
온도, °C	360
압력, kPa(psig)	4,155(588)
가스속도, m ³ /m ³ (SCF/B)	178.1(1000)
액체 시간당 공간 속도(LHSV), hr ⁻¹	1, 2 및 3

<113> 시험 타입 C₁, C₂, C₃

원료: 경유 배합물	
황, wt%	1.637
총 질소, ppm	401
밀도, g/cc	0.887
시험 조건:	
온도, °C	C ₁ =343; C ₂ =357; C ₃ =371
압력, kPa(psig)	4,755(675)
가스속도, m ³ /m ³ (SCF/B)	213.7(1200)
액체 시간당 공간 속도(LHSV), hr ⁻¹	2.7

<115> 시험 타입 D

원료: 직류/경질 순환 경유 배합물	
황, wt%	0.8
총 질소, ppm	196
밀도, g/cc	0.889
시험 조건:	
온도, °C	349
압력, kPa(psig)	4,100(580)

가스속도, $\text{m}^3/\text{m}^3(\text{SCF/B})$	178.1(1000)
액체 시간당 공간 속도(LHSV), hr^{-1}	2.0

<117> 시험 타입 E_1 , E_2

원료: 직류/경질 순환 경유 배합물	
황, wt%	0.508
총 질소, ppm	760
밀도, g/cc	0.859
시험 조건:	
온도, $^{\circ}\text{C}$	$E_1=343$; $E_2=385$
압력, kPa(psig)	4,928(700)
가스속도, $\text{m}^3/\text{m}^3(\text{SCF/B})$	178.1(1000)
액체 시간당 공간 속도(LHSV), hr^{-1}	2.4

<119> 시험 타입 F

원료: 직류 경질 아라비아 경유	
황, wt%	1.005
총 질소, ppm	251
밀도, g/cc	0.864
시험 조건:	
온도, $^{\circ}\text{C}$	363
압력, kPa(psig)	4,100(580)
가스속도, $\text{m}^3/\text{m}^3(\text{SCF/B})$	178.1(1000)
액체 시간당 공간 속도(LHSV), hr^{-1}	3.0

<121> 실시예 1

<122> 본 실시예는 본 발명의 촉매 시료를 제조하는 방법을 설명한 것이다.

<123> 6wt% 실리카가 코팅된 알루미늄 입자를 포함하는 분말을 혼련하고, 3분엽 형태로 압출시킨 뒤, 건조시키고 통상의 수단으로 소성시켰다. 6wt% 실리카-알루미나 분말에 대한 세부사항은 공개 문헌에 기술되어 있다[McMillan M., Brinen, J.S., Carruthers, J.D. and Haller, G.L., "A ^{29}Si NMR Investigation of the Structure of Amorphous Silica-Alumina Supports", Colloids and Surfaces, 38(1989) 133-148]. 여기에서 사용한 분말은 상기 문헌에 기술된 다공도 안정성의 기준을 충족하였다.

<124> 실리카-알루미나 지지체 95.6g을 용액 "A" 100ml로 초기 습도에 이르기까지 함침시켰다. 본 명세서에서 용액 "A"로 표시한 용액은 다음과 같은 2가지 용액의 혼합물로 이루어진 것이다: 다우 버센(Dow Versene) 테트라암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산 용액(EDTA로서 38.0%) 65.3g에 수산화암모늄 용액(28wt%) 11.3g을 첨가하여 만든 용액 "C"와 용액 "D". 용액 "D"는 수산화암모늄 용액(28wt%) 4.37g을 용액 "E" 41.0g에 첨가하여 제조하였다. 본 명세서에서 용액 "E"로 표시한 용액은 희석한 인산 용액(H_3PO_4 23.0g(86.0wt%) 및 탈이온수 475g) 500g에 탄산코발트 고체 137g을 첨가하고 이 혼합물을 55 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 뒤 Climax MoO_3 300g을 첨가하여 제조하였다. 이 혼합물을 그 다음 1.5시간 동안 교반하에 98 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열하였고, 이 때 혼합물을 완전하게 용해시키기 위하여 질산 용액(70wt%) 100g을 첨가하였다. 본 명세서에 용액 "E"로 표시한, Co/Mo 중량비가 0.258이 되도록 코발트와 몰리브덴 화합물을 함유하고 pH가 약 0.6인 상기 인산 용액을 그 다음 실온으로 냉각시킨 후, 이 용액 41.0g을 본 명세서에 용액 "D"로 표시한 용액을 제조하는데 사용하였다.

<125> 습윤 환(pill)을 2시간 동안 방치한 뒤 230 $^{\circ}\text{C}$ 의 오븐에서 얇은 층으로 1시간 동안 건조시켰다. 건조된 산물

122.6g을 용액 "E"의 용기에 침지시키고 이 용액 360g을 순환시켜 상기 환을 세척하였다. 습윤 환을 그 다음 원심분리하여 과량의 용액으로부터 분리한 후 밀봉된 병에 넣어 75℃로 설정된 오븐에서 3일 동안 유지시켰다. 이 물질을 그 다음 230℃에서 20분 동안 급속 건조하여 30 내지 32wt%의 LOI가 되게 액체 담체를 휘발시킨 다음, 공기 중에서 1시간 동안 500℃로 소성하여 본 명세서에서 촉매 C-2로 표시한 본 발명의 촉매를 수득하였다. 촉매 C-2는 Co 5.97wt%, Mo 19.7wt% 및 P 0.77wt%를 함유하고 표면적이 305m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 3344 카운트였다.

<126> 다시, 지지체 100g 부를 다우 버센 디암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산 용액(EDTA로서 40.0wt%) 62.5g과 본 명세서에서 용액 "F"로 표시한 용액 77.59g을 포함하는 용액으로 초기 습도까지 습윤화시켰다. 용액 "F"는 MoO₃ 329g, Co(OH)₂ 100.0g 및 구연산 일수화물 282.6g을 탈이온수 695g에 첨가한 뒤 실온에서부터 80℃까지 가열하여 제조하였다. 그 다음, 이 용액의 모든 성분이 완전히 용해될 때까지 약 1시간 동안 비등가열한 뒤 실온으로 냉각시켰다. 용액 "F"는 Co/Mo 중량비가 0.292이고 pH가 약 0.6인 코발트와 몰리브덴 화합물을 포함하였다. 습윤 환은 1시간 동안 침지시킨 다음 230℃의 건조기에서 얇은 층으로 1시간 동안 건조시켰다.

<127> 건조된 환을 그 다음 용액 "F" 300g에 침지시킨 후, 이 용액을 환 상으로 1시간 동안 순환시켰다. 습윤 환을 원심분리하여 용액으로부터 분리한 후 밀봉된 병에 넣어 75℃로 설정된 오븐에서 3일 동안 유지시켰다. 이 물질을 그 다음 230℃에서 1시간 동안 급속 건조시켜 30 내지 32wt%의 LOI가 되게 액체 담체를 휘발시킨 후, 1시간 동안 500℃로 소성하여 본 명세서에서 촉매 D-2로 표시한 본 발명의 촉매를 수득하였다. 촉매 D-2는 Co 4.11wt%와 Mo 16.3wt%를 함유하고 표면적이 347m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 4320 카운트였다.

<128> 또 다시, 지지체 100g 부를 다우 버센 디암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산 64.7g을 함유하는 용액(EDTA로서 40.0wt%)과 본 명세서에서 용액 "G"로 표시한 용액 82.3g을 포함하는 용액으로 초기 습도까지 습윤화시켰다. 용액 "G"는 MoO₃ 300g과 CoCO₃ 137.5g을 탈이온수 575g에 첨가한 뒤 교반하에 70 내지 80℃까지 가열한 다음, 구연산 일수화물 225.0g을 서서히 첨가하여 제조하였다. 그 다음, 이 용액의 모든 성분이 완전히 용해될 때까지 30분 동안 비등가열한 뒤 냉각시켰다. Co/Mo 중량비가 0.321인 코발트와 몰리브덴 화합물을 포함하는 용액 "G"는 pH가 약 2.0이었다. 습윤 환은 1시간 동안 방치한 다음 230℃로 설정된 오븐에서 얇은 층으로 1시간 동안 건조시켰다.

<129> 건조된 환을 그 다음 용액 "G" 300g에 침지시킨 후, 이 용액을 환 상으로 1시간 동안 순환시켰다. 습윤 환을 원심분리하여 용액으로부터 분리한 후 밀봉된 병에 넣어 75℃로 설정된 오븐에서 3일 동안 유지시켰다. 이 물질을 그 다음 230℃에서 1시간 동안 급속 건조시켜 30 내지 32wt%의 LOI가 되게 액체 담체를 휘발시킨 후, 500℃에서 1시간 동안 소성하여 본 명세서에서 촉매 E-2로 표시한 본 발명의 촉매를 수득하였다. 촉매 E-2는 Co 4.53wt%와 Mo 14.6wt%를 함유하고, 표면적이 310m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 1082 카운트였다.

<130> 실시예 2(비교예)

<131> 본 실시예는 미국 특허 제 6,025,485호에 기재된 촉매 시료의 제조방법에 대하여 설명한 것이다.

<132> 출발물질에 실리카를 함유하지 않는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 지지체를 제조하였다.

<133> 이 지지체 일부를 촉매 C-2와 동일한 방식으로 처리하여 촉매 C-1을 수득하였다. 촉매 C-1은 Co 4.67wt%, Mo 18.1wt% 및 P 0.61wt%를 함유하고, 표면적이 280m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 195 카운트였다.

<134> 상기 지지체의 다른 일부를 촉매 D-2와 동일한 방식으로 처리하여 촉매 D-1을 수득하였다. 촉매 D-1은 Co 4.08wt% 및 Mo 14.7wt%를 함유하고, 표면적이 230m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 100 카운트 미만이었다.

<135> 실시예 3(비교예)

<136> 본 실시예는 본 발명의 촉매를 제조하기 위하여 출발물질에 불충분한 실리카와 최저로 충분한 실리카를 넣어 본 발명의 방법으로 제조한 2가지 촉매의 제조방법에 대하여 설명한 것이다.

<137> 출발물질에 2wt% 실리카를 함유하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 지지체를 제조하였다. 이 지지체를 촉매 E-2와 동일한 방식으로 처리하여 촉매 E-1을 수득하였다. 촉매 E-1은 Co 5.91wt% 및 Mo 19.7wt%를 함유하고, 표면적이 215m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 300 카운트였다.

<138> 출발물질에 촉매 E-1에서 사용했던 2wt% 보다는 많지만 바람직한 함량(6wt%) 보다는 적은 3.7wt%의 실리카를 첨가한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 절차를 사용하여 제2의 지지체를 제조하였다. 이 지지체를 촉매 D-2와

동일한 방식으로 처리하여 촉매 D-3을 수득하였다. 촉매 D-3은 Co 4.08wt% 및 Mo 15.7wt%를 함유하고, 표면적이 245m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 1880 카운트였다.

<139> 실시예 4

<140> 본 실시예는 촉매 C-2의 성능을 촉매 C-1 및 종래의 방법으로 제조한 정제 표준 촉매("표준물")와 비교한 것이다.

<141> 각 촉매는 시험 타입 A로 처리하였다. 그 결과는 표 3에 제시하였다.

표 3

촉매	S _{산물} , wppm	RVA(1)
표준물	330	100
C-1	175	143
C-2	91	202
(1) 상대적 부피 활성(RVA)은 산물 중의 황 농도로부터 측정된 촉매의 속도 상수의 비이다.		

<143> 이 시험은 본 발명의 촉매 C-2가 다른 두 촉매 중 어떤 것보다도 황 제거능이 더 뛰어나다는 것을 입증하고 있다.

<144> 실시예 5

<145> 본 실시예는 촉매 D-2의 성능을 촉매 D-1 및 종래의 방법으로 제조한 정제 표준 촉매("표준물")와 비교한 것이다.

<146> 각 촉매는 시험 타입 B로 처리하였다. 그 결과는 표 4에 제시하였다.

표 4

촉매	S _{산물} , wppm	RVA(1)
표준물	350	100
D-1	350	117
D-2	350	143
(1) 상대적 부피 활성(RVA)은 산물 중의 350wppm 황 함량을 달성하는데 필요한 LHSV의 비이다.		

<148> 이 시험은 산물 중의 바람직한 황 수준을 달성하는 데 필요한 촉매 양이 다른 두 촉매 중 어떤 것 보다도 본 발명의 촉매 D-2인 경우, 더 적게 사용될 수 있음을 입증하고 있다.

<149> 실시예 6

<150> 본 실시예는 촉매 E-2의 성능을 촉매 E-1 및 종래의 방법으로 제조한 정제 표준 촉매("표준물")와 비교한 것이다.

<151> 각 촉매는 시험 타입 B로 처리하였다. 그 결과는 표 5에 제시하였다.

표 5

촉매	S _{산물} , wppm	RVA(1)
표준물	350	100
E-1	350	102
E-2	350	124
(1) 상대적 부피 활성(RVA)은 산물 중의 350wppm 황 함량을 달성하는데 필요한 LHSV의 비이다.		

- <153> 이 시험은 산물 중의 바람직한 황 수준을 달성하는 데 필요한 촉매 양이 다른 두 촉매 중 어떤 것 보다도 본 발명의 촉매 E-2인 경우, 더 적게 사용될 수 있음을 입증하고 있다. 본 시험은 또한 본 발명의 촉매 제조 절차에 불충분한 실리카를 함유하는 출발물질의 사용이 표준 정제 촉매 보다 효과가 떨어지는 촉매, 즉 촉매 E-1을 산출한다는 것을 입증한다.
- <154> 실시예 7
- <155> 본 실시예는 최종 촉매에 Ni과 Co가 모두 포함되어 있는 본 발명의 촉매 시료의 제조방법을 설명하나, 이 제조 방법에서는 유의적으로 상이한 숙성 조건이 이용된다.
- <156> 실시예 1에 기술한 실리카-알루미나 지지체 100g을 용액 "K" 152.4g으로 초기 습도에 이르기까지 함침시켰다. 본 명세서에서 용액 "K"로 표시한 용액은 다음과 같은 2가지 용액의 혼합물로 이루어진다: 다우 버셀 디암모늄 에틸렌디아민테트라아세트산 용액(EDTA로서 40wt%) 99.54g에 니켈 아세테이트 고체 6.66g(Ni 금속 23.58wt%)을 첨가하여 제조한 용액 "L" 68.0g과 상기 실시예 1에 기술한 용액 "F" 84.4g.
- <157> 습윤 환은 전술한 바와 같이 2시간 동안 방치한 뒤 230℃의 오븐에서 얇은 층으로 1시간 동안 건조시켰다. 건조된 산물 143.8g을 그 다음 용액 "F"의 용기에 침지시키고 이 용액 317g을 순환시켜 상기 환을 세척하였다. 습윤 환을 그 다음 원심분리하여 과량의 용액으로부터 분리한 후 밀봉된 병에 넣어 75℃로 설정된 오븐에서 3일 동안 유지시켰다. 이 물질을 그 다음 230℃에서 20분 동안 급속 건조하여 30 내지 32wt%의 LOI가 되게 액체 담체를 휘발시킨 후, 공기 중에서 1시간 동안 500℃로 소성하여 본 명세서에서 촉매 A로 표시한 본 발명의 촉매를 수득하였다. 촉매 A는 Co 4.3wt%, Mo 17.0wt% 및 Ni 0.68wt%를 함유하고, 표면적이 347m²/g이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 2670 카운트였다.
- <158> 다시, 촉매 A와 동일한 방식으로 제조하나 75℃에서 3일 동안 숙성시키는 대신 90℃에서 7일 동안 숙성시켰다. 이 촉매는 본 명세서에서 촉매 B라고 하였다. 촉매 B는 Co 4.24wt%, Mo 16.8wt% 및 Ni 0.68wt%를 함유하고, 표면적이 340m²/g 이며 추정되는 카메넷사이트 강도가 6138 카운트였다.
- <159> 실시예 8
- <160> 본 실시예는 조작 조건이 강화될 때 본 발명의 촉매 활성이 정제 표준 촉매의 활성에 비해 개선는 것을 입증하는 것이다.
- <161> 촉매 A 및 종래의 방법으로 제조한 정제 표준 촉매("표준물")는 조작 온도를 C₁에서 C₃으로 증가시킨 것을 제외하고는 동일하게 시험 타입 C₁, C₂ 및 C₃으로 각각 처리하였다. 이 시험 결과는 표 6에 제시하였

표 6

<162>

촉매	시험 타입					
	C ₁		C ₂		C ₃	
	RVA-HDS(1)	S _{산물}	RVA-HDS(1)	S _{산물}	RVA-HDS(1)	S _{산물}
표준물	100	797	100	420	100	209
A	132	584	144	261	159	112

(1) 상대적 부피 활성(RVA)은 산물 중의 황 농도로부터 측정되는 촉매의 속도 상수의 비이다.

- <163> 조작 온도를 343℃에서 357℃로 다시 371℃로 증가시켰을 때 상대적 부피 활성의 증가가 뚜렷하였다. 이 데이터는 조작 조건이 강화될 때 정제 표준 촉매에 비해 본 발명의 촉매 성능이 증가하는 것을 입증한다.
- <164> 실시예 9
- <165> 본 실시예는 예상되는 조작 조건에 따라 본 발명에 제시된 촉매가 변형되는 성질을 설명한 것이다.
- <166> 촉매 A, 촉매 B 및 종래의 방법으로 제조한 정제 표준 촉매("표준물")를 시험 타입 D, E₁ 및 E₂로 각각 처리하였

다. 시험 타입 D의 원료에는 보통의 질소 농도(196wppm)를 첨가한 반면, 시험 타입 E₁ 및 E₂의 원료에는 높은 질소 함량(760wppm)을 첨가하였다.

본 실시예에서는 본 발명에 제시된 촉매 A의 성능을 전구체 물질 중의 카메넷사이트 농도를 보다 증가시켜 제조한 촉매 B의 성능과 비교하였다. 이와 같은 카메넷사이트 농도의 증가는 숙성 단계 중의 온도 및 시간을 증가시켜 달성하였다. 이와 같은 증가된 숙성 조건은 카메넷사이트의 농도와 미세결정의 크기를 증가시켰다. 카메넷사이트의 변화에 따라 최종 촉매의 세공 구조는 유의적인 변화를 나타냈다. 이와 같이 변형된 촉매는 단 하나의 경유에 대한 수소화탈황반응 중의 온도 증가에 대하여 매우 상이한 반응을 나타냈다. 이는 다음과 같은 표 7에 제시한 시험 결과에서 확인할 수 있다.

표 7

촉매	시험 타입					
	D		E ₁		E ₂	
	RVA-HDS(1)	S _{산물}	RVA-HDS(1)	S _{산물}	RVA-HDS(1)	S _{산물}
표준물	100	224	100	313	100	51
A	123	159	121	234	100	55
B	130	143	128	213	131	34

(1) 상대적 부피 활성(RVA)은 산물 중의 황 농도로부터 측정된 촉매의 속도 상수의 비이다.

이 표에는 최소한의 종류로 산업 표준 대조 촉매, 전구체 물질에 보통 농도의 카메넷사이트를 나타내도록 제조한 본 발명의 촉매인 촉매 A 및 전구체 물질에 고농도의 카메넷사이트를 나타내는 촉매인 촉매 B로 이루어진 3가지 촉매를 기재하였다. 각 촉매는 시험 타입 D, E₁ 및 E₂에 기재된 바와 같이 2가지 직류/경질 순환 경유 배합물을 사용하여 일정한 온도와 압력에서 타 촉매와 함께 시험하였다.

시험 타입 D 하에서, 본 발명의 두 촉매는 표준물보다 더 활성적이었으며, 카메넷사이트 함량이 높은 촉매가 보통인 촉매에 비해 약간 더 활성적이었다(130 대 123 RVA). 이와 유사한 결과가 시험 타입 E₁에서도 얻어졌다. 하지만, 시험 타입 E₂에서 3가지 촉매에 대하여 처리 조건을 변화시킨 경우에는 카메넷사이트 함량이 높은 촉매는 그 성능의 이점을 유지하였으나 보통인 촉매는 성능이 저하되었다.

특정 이론으로 한정시키고자 하는 것은 아니지만, 카메넷사이트 함량이 높은 물질로 제조한 촉매는 통상적으로 제조한 촉매에 비하여 촉매의 단위 부피당 보다 많은 활성 부위를 갖게 되는 것으로 사료된다. 전술한 실시예에서 본 발명의 두 촉매는 시험 타입 E₂ 동안 온도 증가에 대하여 상이하게 반응하였다. 시험 타입 E 원료와 시험 타입 D 경유의 주요 차이는 합질소 분자의 농도였다.

이러한 시험들의 저압 및 낮은 수소 처리 속도 조건하에서 합질소 분자의 제거는 완전하지 못하다. 또한, 전환되지 않은 합질소 분자는 경유의 부분적인(불완전한) 수소화탈황반응 동안 수소첨가된(염기성) 질소 분자가 된다. 이러한 분자는 탈황 촉매의 보다 산성인 부위에 흡착하여 탈황 촉매의 활성을 감소시키는 것으로 알려져 있다. 따라서, 합질소 분자가 보다 많이 제거되고(촉매 B) 유용한 HDS 부위가 보다 많은 촉매가 남은 합질소 분자의 "동적 유독 효과"를 감소시키고, 이에 의해 촉매의 보다 높은 수소화탈황반응 활성을 유지할 것이라는 설명이 합리적일 것이다. 따라서, 이 데이터는 원료 중의 상이한 농도의 합질소 분자에 따라 본 발명의 촉매가 최적의 성능을 갖도록 변형될 수 있음을 시사한다.

실시예 10

본 실시예는 실리카-알루미나에 "충분한" 수준의 실리카를 사용하여 제조한 촉매와 실리카-알루미나 지지체에 "최저로 충분한" 수준의 실리카를 사용하여 제조한 촉매의 성능을 비교한 것이다. 촉매 D-2를 표준 시험인 시험 타입 F에서 촉매 D-3 및 종래의 방법으로 제조한 정제 표준 촉매("표준물")와 비교하였다.

표 8

촉매	S _{산물} , wppm	RVA(1)
표준물	212	100
D-2	117	140
D-3	161	117

(1) 상대적 부피 활성(RVA)은 산물 중의 황 농도로부터 측정된 촉매의 속도 상수의 비이다.

이 시험은 본 발명의 촉매 제조 절차에 최저로 충분한 실리카를 함유한 출발물질의 사용이 실리카-알루미나 지지체에 충분한 실리카를 사용하여 제조한 촉매, 즉 촉매 D-2 만큼 활성적이지는 못하나 표준 정제 촉매 보다는 효과적인 촉매인 촉매 D-3을 생산한다는 것을 입증한다.

도면의 간단한 설명

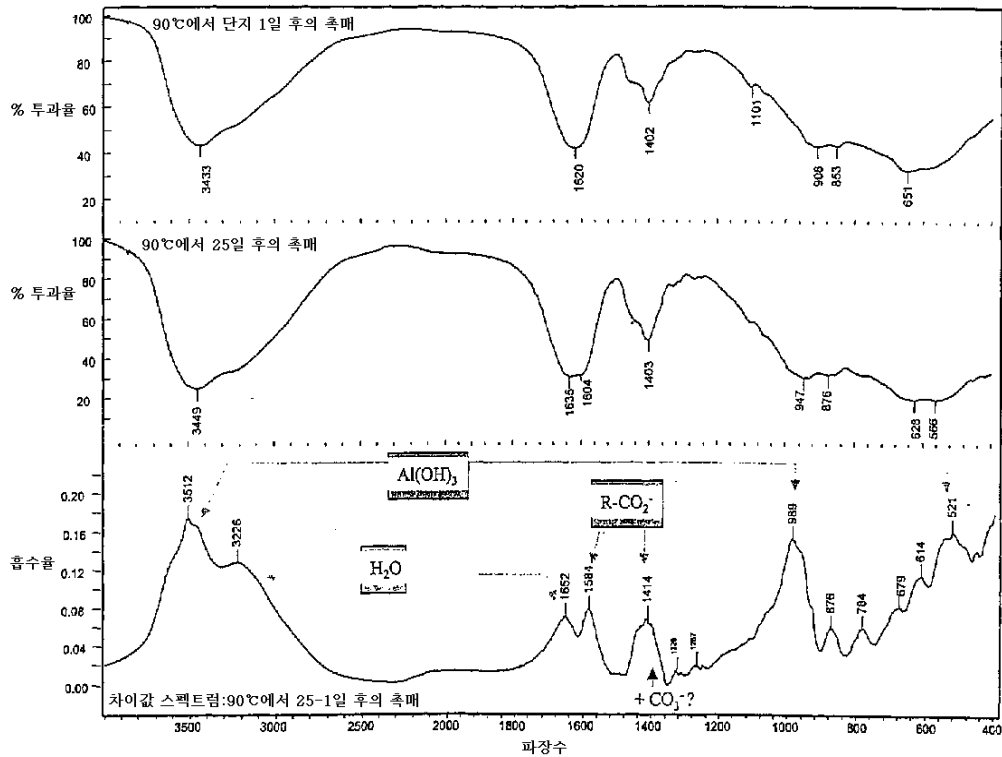
도 1은 90℃에서 1일 동안 및 25일 동안 숙성시킨 본 발명의 알루미늄 트리하이드록사이드의 FTIR 스펙트럼, 및 25일 숙성된 물질 스펙트럼에서 1일 숙성된 물질 스펙트럼을 뺀 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.

도 2는 보에마이트, 베이어라이트, 집자이트 및 노드스트랜다이트의 FTIR 스펙트럼을 나타낸다.

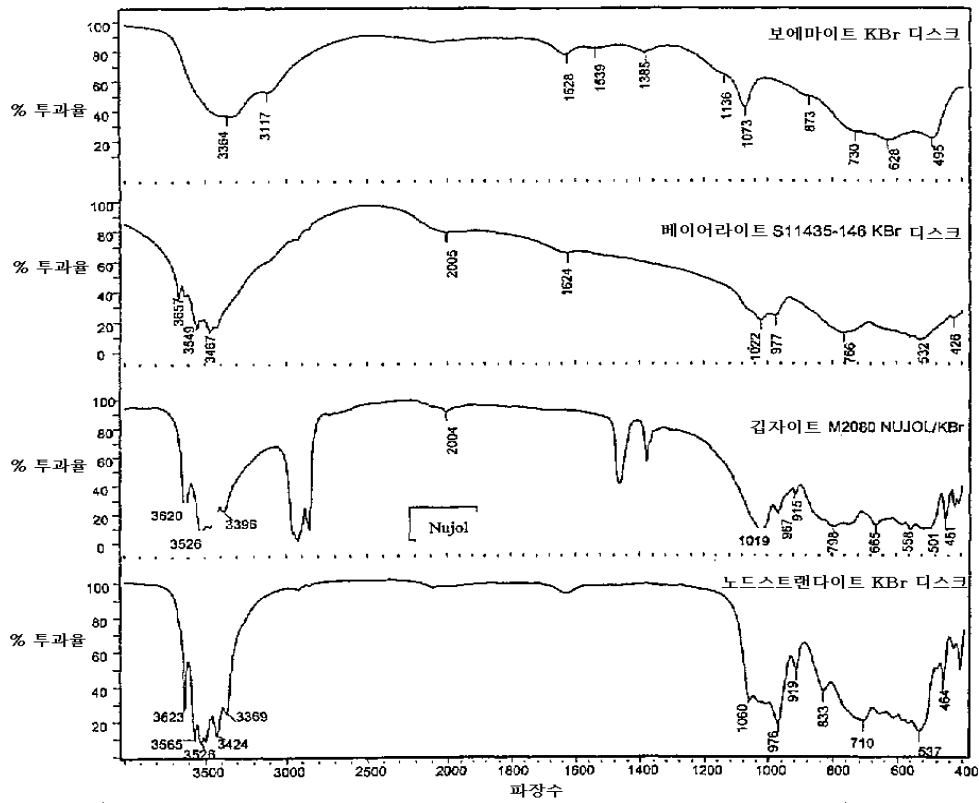
도 3은 90℃에서 25일 동안 숙성시킨 시료의 22시간 스캔 X-선 회절 패턴을 나타낸다. 표시된 선이 카메넷사이트에 대한 것이다. 5Å d-간격의 아래쪽에 존재하는 몇몇의 표시되지 않은 선은 오븐-건조 시료에 존재하는 유기 종 때문이다. 또한 γ -알루미나 지지체 및 활성 금속 산화물에 기인할 수 있는 광범위한 회절선이 나타나 있다.

도면

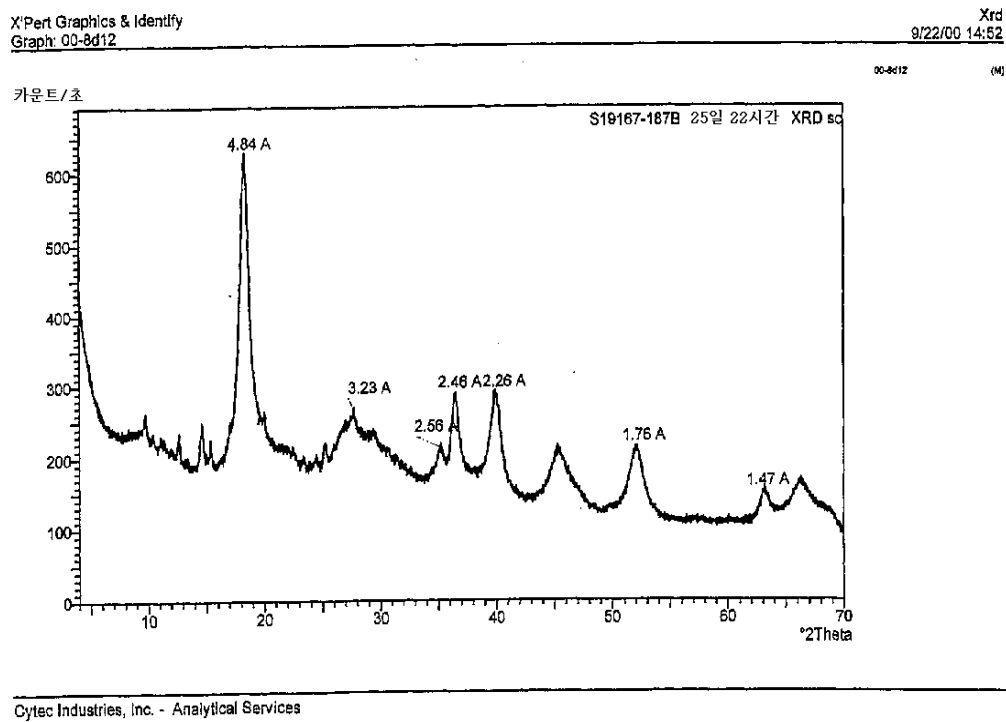
도면1



도면2



도면3



Cytec Industries, Inc. - Analytical Services