(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2012-0006429
(43) 공개일자 2012년01월18일

(51) Int. Cl.
B01J 27/19 (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)
C10G 45/02 (2006.01) *C10G 47/02* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2010-7025275
(22) 출원일자(국제출원일자) 2009년06월10일
심사청구일자 없음
(85) 번역문제출일자 2010년11월10일
(86) 국제출원번호 PCT/US2009/046917
(87) 국제공개번호 WO 2009/126973
국제공개일자 2009년10월15일

(71) 출원인
셸 인터나쇼나아레 레사아치 마아츠샤피 비이부이
네덜란드 왕국 헤이그시 2596 에이취아아르 카레르 반 부란트란 30
(72) 발명자
웰링턴, 스콧, 리
미국 텍사스 77401 벨레어 아스펜 스트리트 5109
반, 오핀더, 키샨
미국 텍사스 77450 케이티 크랜필드 코트 714
(74) 대리인
차윤근

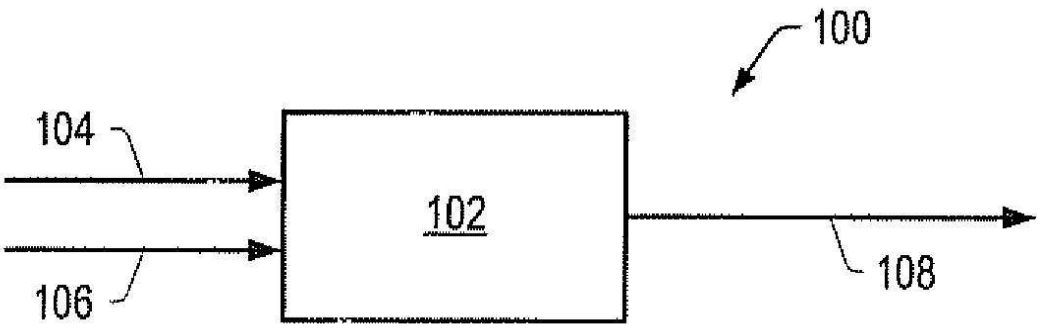
전체 청구항 수 : 총 14 항

(54) 선택된 기공 크기 분포를 가진 촉매, 이 촉매의 제조방법, 미정제 산물을 생산하는 방법, 이 방법으로부터 수득되는 산물, 및 수득된 산물의 용도

(57) 요 약

촉매 및 이 촉매의 제조방법이 기술된다. 촉매는 주기율표 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 포함하고, 중간 기공 직경이 105Å 내지 150Å 범위 내이고, 기공 크기 분포 내의 총 기공 수의 60%가 중간 기공 직경의 60Å 이내의 기공 직경을 갖고 기공 내 기공 부피의 적어도 50%가 최대 600 Å의 기공 직경을 보유하며 기공내 기공 부피의 5% 내지 25%가 1000Å 내지 5000 Å 사이의 기공 직경을 보유하는 기공 크기 분포를 보유한다. 이 촉매의 생산방법도 기술된다. 미정제 산물 및 이 미정제 산물로부터 제조된 산물도 기술된다.

대 표 도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 지지체와 공분쇄하여 금속/지지체 조성물을 생산하는 단계; 및

상기 금속/지지체 조성물을 315 내지 760 ℃ 범위의 온도에서 하소하여, 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위인 기공 크기 분포를 보유하고 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 60 Å 이내인 기공 직경을 보유하고 기공내 기공 부피의 적어도 50%가 기공 직경이 최대 600 Å이고 기공내 기공 부피의 5% 내지 25% 사이가 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 하소된 촉매를 수득하는 단계를 포함하고, 상기 기공 직경 및 기공 부피는 ASTM D4284법에 의해 측정된 값인, 촉매의 제조방법.

청구항 2

주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 함유하는 촉매로서, 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위이고 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 60 Å 이내인 기공 직경을 보유하고 기공내 촉매 기공 부피의 적어도 50%가 기공 직경이 최대 600 Å이고 기공내 촉매 기공 부피의 5% 내지 25% 사이가 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이이며, 상기 기공 직경 및 기공 부피는 ASTM D4284법에 의해 측정된 값인, 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 이중모드인 촉매.

청구항 4

제2항에 있어서, 지지체를 포함하며, 이 지지체가 0.0001g 내지 0.10g의 실리카 및 0.90g 내지 0.9999g의 알루미나를 포함하는 촉매.

청구항 5

탄화수소 공급물을 하나 이상의 촉매와 접촉시켜 미정제 산물을 함유하는 총 산물을 생산하는 단계를 포함하되, 상기 촉매 중 적어도 하나는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 함유하고, 상기 6열 내지 10열 금속 촉매는 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위이고 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 적어도 60 Å 이내인 기공 직경을 보유하고 기공내 기공 부피의 적어도 50%가 기공 직경이 최대 600 Å이고 기공내 기공 부피의 5% 내지 25% 사이가 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이이며, 상기 표면적은 ASTM D3663법에 의해 측정된 값이고 상기 기공 직경 및 기공 부피는 ASTM D4284법에 의해 측정된 값인, 미정제 산물을 생산하는 방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 미정제 산물이 25℃, 0.101 MPa에서 액체 혼합물인 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 탄화수소 공급물이 37.8℃에서 점도가 적어도 100cSt이고 미정제 산물이 25℃, 0.101MPa에서 액체 혼합물이며, 추가로 미정제 산물의 37.8℃에서의 점도가 ASTM D445법으로 측정했을 때 37.8℃에서 탄화수소 공급물 점도의 최대 90%이도록 접촉 조건을 조절하는 것을 포함하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 총 압력 최대 5 MPa 및 적어도 200 ℃의 온도에서 접촉 조건을 조절하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 미정제 산물이 미정제 산물 g당 최대 0.01g의 침전물 함량을 보유하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 미정제 산물을 하나 이상의 증류물 분획으로 분별 증류하고, 적어도 하나의 증류물 분획으로부터 수송 연료를 생산하는 것을 추가로 포함하는 방법.

청구항 11

제5항 내지 제10항 중 어느 한 항에 기재된 방법에 의해 생산된 미정제 산물.

청구항 12

ASTM D5708법에 의해 측정된 총 Ni/Fe/V 함량이 적어도 150 wtppm이고;

ASTM D5307법에 의해 측정된 잔류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.1g이며;

ASTM D5307법에 의해 측정된 증류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.1 g이고;

ASTM E385법에 의해 측정된 산소 함량이 탄화수소 조성물 g당 최대 0.1g이며;

ASTM D4530법에 의해 측정된 마이크로-탄소 잔류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.05 g이고, ASTM D445법에 의해 측정된 점도가 37.8℃에서 최대 100 cSt인 탄화수소 조성물.

청구항 13

제11항에 기재된 미정제 산물 또는 제12항에 기재된 탄화수소 조성물로부터 제조된 하나 이상의 증류물 분획을 함유하는 수송 연료.

청구항 14

제11항에 기재된 미정제 산물 또는 제12항에 기재된 탄화수소 조성물로부터 제조된 하나 이상의 증류 분획을 함유하는 희석제.

명 세 서

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 선택된 기공 크기 분포를 가진 촉매, 이 촉매의 제조방법, 미정제 산물을 생산하는 방법, 상기 방법으로부터 수득되는 산물, 및 수득된 산물의 용도에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 경제적인 수송을 불가능하게 하거나 통상의 설비를 이용하여 가공할 수 없게 하는 부적합한 성질이 하나 이상인 미정제물(crudes)은 보통 "불리한 미정제물"이라 한다. 불리한 미정제물은 이 불리한 미정제물이 통상의 수송 및/또는 처리 설비에 부적합하게 하는 높은 점도를 보유할 수 있다. 또한, 높은 점도의 불리한 미정제물은 추가로 수소 결핍 탄화수소를 포함할 수도 있다. 수소 결핍 탄화수소를 보유한 불리한 미정제물을 가공처리할 때에는 코크스 형성을 억제하기 위해, 특히 불리한 미정제물을 가공처리하는데 승온 및 고압이 사용되는 경우에는 일정한 양의 수소를 첨가해야 할 필요가 있을 수 있다. 하지만, 수소는 생산 및/또는 처리 설비로 수송하는데 비용이 많이 든다.

[0003] 불리한 미정제물의 높은 점도를 감소시키는 상법은 불리한 미정제물을 승온 및 압력에서 촉매의 존재 하에 수소와 접촉시키는 것을 포함한다. 가공처리 동안 형성된 침전물(sediment)은 촉매의 다소 큰 기공 내에 축적할 수 있는 반면, 점도에 기여하는 큰 화합물 및/또는 침전물이 유입될 수 없는 촉매의 작은 기공에 존재하는 활성 금속과 공급물의 접촉에 의해 점도 및/또는 다른 성질이 감소한다. 종래 촉매의 단점은 수소 결핍 탄화수소를 가공처리하기 위해 상당량의 수소를 필요로 하고 촉매의 큰 기공들이 충전되기 시작한다는 점이다. 이에 따라, 촉매의 활성이 감소되고 촉매의 수명이 단축된다. 감소된 활성을 상쇄하고 및/또는 공급물의 부피당 처리율을 증가시키기 위해, 촉매는 상당량의 금속 및/또는 금속 배합물을 함유할 수 있다. 촉매에 금속이 더 많이 사용될수록 촉매의 기공은 충전되어져 기공 내의 공간을 차지한 금속으로 인해 기공 크기가 감소된 촉매가 초래된다. 더 많은 금속을 수용하기 위해, 기공 직경이 큰 촉매가 제조될 수 있지만, 기공 직경의 증가는 촉매의 표면적을 감

소시킬 수 있다.

[0004] 이에, 선택된 온도 및 최소 압력에서 불리한 미정제물의 점도를 감소시키는 방법 및/또는 촉매가 필요한 실정이다. 이러한 촉매는 승온 및 최소 압력에서 사용될 수 있다.

[0005] 미국 특허 4,225,421(Hensley); 5,928,499(Sherwood, Jr. et al.); 6,554,994(Reynolds et al.), 6,436,280(Harle et al.), 5,928,501(Sudhakar et al.), 4,937,222(Angevine et al.), 4,886,594(Miller), 4,746,419(Peck et al.), 4,548,710(Simpson), 4,525,472(Morales et al.), 4,499,203(Toulhoat et al.), 4,389,301(Dahlberg et al.), 및 4,191,636(Fukui et al.)은 미정제물 및/또는 불리한 미정제물을 가공처리하는 다양한 방법, 시스템 및 촉매에 대해 기술한다.

[0006] 미국 특허출원 공개번호 20050133414 내지 20050133418(Bhan et al.); 20050139518 내지 20050139522(Bhan et al.), 20050145543(Bhan et al.), 20050150818(Bhan et al.), 200501055908(Bhan et al.), 20050167320(Bhan et al.), 20050167324 내지 20050167332(Bhan et al.), 20050173301 내지 20050163303(Bhan et al.), 20060060510(Bhan), 20060231465(Bhan), 20060231456(Bhan), 20060234876(Bhan), 20060231457(Bhan) 및 20060234877(Bhan), 20070000810(Bhan et al.), 20070000808(Bhan), 20070000811(Bhan et al.), 및 미국 특허출원번호 11/866,909; 11/866,916; 11/866,921 내지 11/866,923; 11/866,926; 11/866,929 및 11/855,932(Bhan et al.)(2007년 10월 3일 출원)는 관련된 특허 출원으로, 미정제물 및/또는 불리한 미정제물을 가공처리하는 다양한 방법, 시스템 및 촉매에 대해 기술하고 있다.

[0007] 미국 특허 4,225,421(Hensley et al.)은 이중모드 기공 구조를 가진 촉매 및 금속 함유 탄화수소 스트림의 탈황 및 탈금속화에 있어서의 향상된 유효성에 대해 기술하고 있다. 이 촉매는 표면적이 140 내지 300 ㎡/g 사이이고, 질소흡착법으로 측정했을 때 기공 직경이 2 내지 200 Å인 기공이 촉매 기공 부피의 60 내지 95%이고, 기공 직경이 200 내지 600 Å인 기공이 촉매 기공 부피의 1 내지 15%, 기공 직경이 600 내지 10,000 Å인 기공이 촉매 기공 부피의 3 내지 30%이다. 작업 압력은 5.5 MPa 내지 20.7 MPa 범위이다. 작업 온도는 371 ℃ 내지 454℃ 범위이다. 표 1 내지 III에서, 촉매의 평균 기공 직경은 137 Å 내지 162 Å 범위이다.

[0008] 미국 특허 5,928,499(Sherwood, Jr. et al.)는 비등점이 1000 °F 이상인 성분 및 황, 금속 및 탄소 잔류물을 함유하는 탄화수소 공급물을, 특정 기공 크기 분포, 표면적 기준 중간 기공 직경 및 부피 기준 기공 모드를 보유하는 불균질 촉매를 이용하여 수소화처리하여, 비등점이 1000 °F 이상인 성분 함량이 감소되고 황, 금속 및 탄소 잔류물이 감소된 산물을 수득하는 방법을 개시한다. 이 촉매는 최종 촉매 기준으로 2.5 wt% 이하의 실리카를 함유하는 다공성 알루미나 지지체, 및 2.2 wt% 내지 6 wt%의 VIII족 금속 산화물, 7 wt% 내지 24 wt%의 VIB족 금속 산화물 및 바람직하게는 0.2 wt% 이하의 인 산화물을 함유한다. 이 촉매는 총 표면적이 215 내지 245 ㎡/g이고, 총 기공 부피가 0.82 내지 0.98 cc/g이며, 표면적 기준 중간 기공 직경이 91 내지 104 Å이고, 총 기공 부피의 22.0 내지 33.0%가 직경이 250 Å 이상인 거대기공으로 존재하고, 총 기공 부피의 67.0 내지 78.0%가 직경이 250 Å 이하인 미세기공으로 존재하는 기공 직경 분포인 것을 특징으로 할 수 있다. 기공 부피는 수은 기공률 측정법으로 측정했다. 작업 압력은 1800 내지 2500 psig(약 12 MPa 내지 17 MPa) 범위이다. 작업 온도는 700 내지 900°F(371 내지 384℃) 범위이다.

[0009] 미국 특허 5,221,656(Clark et al.)은 표면적이 220 ㎡ 이상이고, 반경이 약 600 Å 이상인 기공에서 기공 부피가 약 0.23 내지 0.30 cc/g이며, 600 Å 이하인 기공에서 평균 기공 반경이 약 30 내지 70 Å이고, 약 25 내지 50 Å 반경에서 최대인 증분성 기공 부피 곡선을 나타내는 수소화처리 촉매에 대해 기술하고 있다. 탄화수소 공급물은 약 13.8 MPa(2000 psig) 범위의 작업 압력과 421℃(790°F)의 온도에서 접촉한다.

[0010] 앞에서 개략한 바와 같이, 불리한 미정제물을 유용한 산물로 경제적으로 변환시키기 위한 방법 및 시스템의 개발을 위해 상당한 노력을 기울이고 있다. 즉, 고점도이어서 경제적 가치가 낮은 미정제물을 침전물 형성이 최소량인 촉매와 접촉시켜 점도가 감소한 미정제 산물로 변환시킬 수 있는 것이 유리할 것이다. 또한, 가공처리 동안 수소는 최소량으로 소비되는 것이 바람직할 것이다. 이후, 최종 미정제 산물은 종래 수소화처리 촉매에 의해 선택된 탄화수소 산물로 변환될 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명자들은 고점도의 탄화수소 공급물을 특정 촉매를 이용하여 침전물 형성을 낮게 유지하면서 점도는 감소된 미정제 산물로 변환시킬 수 있음을 발견했다. 결과적으로, 촉매는 유효수명이 연장될 수 있다. 또한, 이러한

변환은 수소의 최소 소비 하에 수행될 수 있는 것으로 발견되었다.

과제의 해결 수단

[0012] 따라서, 일부 양태에서, 본 발명은

[0013] 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 지지체와 공분쇄하여 금속/지지체 조성물을 생산하는 단계; 및

[0014] 상기 금속/지지체 조성물을 315 내지 760 ℃ 범위의 온도에서 하소하여, 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위인 기공 크기 분포를 보유하고 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 60 Å 이내인 기공 직경을 보유하고 기공 직경이 최대 600 Å인 기공이 촉매 기공 부피의 적어도 50%이고 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 기공이 촉매 기공 부피의 5% 내지 25% 사이인 하소된 촉매를 수득하는 단계를 포함하고, 상기 기공 직경 및 기공 부피는 ASTM D4284법에 의해 측정된 값인, 촉매의 제조방법을 제공한다.

[0015] 일부 양태에서, 본 발명은

[0016] 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 함유하는 촉매로서, 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위이고 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 60 Å 이내인 기공 직경을 보유하고 기공 직경이 최대 600 Å인 기공이 촉매 기공 부피의 적어도 50%이고 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 기공이 촉매 기공 부피의 5% 내지 25% 사이이며, 상기 기공 직경 및 기공 부피는 ASTM D4284법에 의해 측정된 값인, 촉매를 제공한다.

[0017] 일부 양태에서, 본 발명은

[0018] 탄화수소 공급물을 하나 이상의 촉매와 접촉시켜 미정제 산물을 함유하는 총 산물을 생산하는 단계를 포함하되, 상기 촉매 중 적어도 하나는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 함유하고, 상기 6열 내지 10열 금속 촉매는 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위이고 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 적어도 60 Å 이내인 기공 직경을 보유하고 기공 직경이 최대 600 Å인 기공이 촉매 기공 부피의 적어도 50%이고 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 기공이 촉매 기공 부피의 5% 내지 25% 사이이며, 상기 기공 직경 및 기공 부피가 ASTM D4284법에 의해 측정된 값인, 미정제 산물을 생산하는 방법을 제공한다.

[0019] 또한, 본 발명은 전술한 방법에 의해 생산된 미정제 산물을 제공한다.

[0020] 일부 양태에서, 본 발명은

[0021] ASTM D5708법에 의해 측정된 총 Ni/Fe/V 함량이 적어도 150 wtppm이고;

[0022] ASTM D5307법에 의해 측정된 잔류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.1g이며;

[0023] ASTM D5307법에 의해 측정된 증류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.1 g이고;

[0024] ASTM E385법에 의해 측정된 산소 함량이 탄화수소 조성물 g당 최대 0.1g이며;

[0025] ASTM D4530법에 의해 측정된 마이크로-탄소 잔류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.05 g이고, ASTM D445법에 의해 측정된 점도가 37.8℃에서 최대 100 cSt인 탄화수소 조성물을 제공한다.

[0026] 일부 양태에서, 본 발명은 상기 미정제 산물 또는 본 명세서에 기술된 미정제 산물로부터 제조된 하나 이상의 증류 분획을 함유하는 수송 연료를 제공한다.

[0027] 일부 양태에서, 본 발명은 상기 미정제 산물 또는 본 명세서에 기술된 미정제 산물로부터 제조된 하나 이상의 증류물 분획을 함유하는 희석제를 제공한다.

[0028] 또 다른 양태에서, 특정 양태의 특징은 다른 양태의 특징과 배합될 수 있다. 예를 들어, 한 양태의 특징은 다른 임의의 양태의 특징과 배합될 수 있다.

[0029] 또 다른 양태에서, 본 명세서에 기술된 특정 양태에는 추가 특징이 부가될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0030] 본 발명은 다음 도면에 의해 예시된다:

도 1은 접촉 시스템의 일 양태를 나타낸 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0031] 본 명세서에 사용된 용어들은 다음과 같이 정의된다.

[0032] "ASTM"은 미국 표준 시험 및 재료를 의미한다.

[0033] "API 비중"은 15.5℃(60°F)에서 API 비중을 의미한다. API 비중은 ASTM D6822법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0034] 탄화수소 공급물 및 미정제 산물의 원자 수소 백분율 및 원자 탄소 백분율은 ASTM D5291법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0035] "이중모드 촉매"는 기공 부피의 적어도 대부분이 기공 직경의 2개의 통계적 분포에 분포되어 있고, 기공 부피 대 기공 직경 플롯에서 각 통계적 분포가 유의적인 피크를 나타내는 촉매를 의미한다. 예를 들어, 이중모드 촉매는 기공부피의 30%가 기공 직경이 50 Å 내지 100 Å 사이(피크가 80Å에서 나타남)인 기공 내에 분포되어 있고, 기공 부피의 25%가 기공 직경이 300 Å 내지 350 Å 사이(피크가 320 Å에서 나타남)인 기공에 분포되어 있을 수 있다.

[0036] 탄화수소 공급물, 총 산물 및/또는 미정제 산물의 비등점 분포는 다른 언급이 없는 한 ASTM D5307법에 의해 측정되는 바와 같다.

[0037] "C_5 아스팔텐"은 n-펜탄에 불용성인 아스팔텐을 의미한다. C_5 아스팔텐 함량은 ASTM D2007법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0038] "C_7 아스팔텐"은 n-헵탄에 불용성인 아스팔텐을 의미한다. C_7 아스팔텐 함량은 ASTM D3279법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0039] "X열 금속(들)"은 주기율표의 X열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 X열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 의미하며, 여기서 X는 주기율표의 열 번호(예컨대, 1 내지 12)에 해당한다. 예를 들어, "6열 금속(들)"은 주기율표의 6열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 의미한다.

[0040] "X열 원소(들)"는 주기율표의 X열의 하나 이상의 원소 및/또는 주기율표의 X열의 하나 이상의 원소의 하나 이상의 화합물을 의미하고, 여기서 X는 주기율표의 열 번호(예컨대, 13-18)에 해당한다. 예를 들어, "15열 원소(들)"는 주기율표의 15열의 하나 이상의 원소 및/또는 주기율표의 15열의 하나 이상의 원소의 하나 이상의 화합물을 의미한다.

[0041] 본 출원의 범위에서 주기율표의 금속의 중량, 주기율표의 금속 화합물의 중량, 주기율표의 원소의 중량, 또는 주기율표의 원소 화합물의 중량은 금속의 중량 또는 원소의 중량으로 계산한다. 예를 들어, 촉매 g 당 0.1 g의 MoO_3가 이용된다면 촉매에 존재하는 몰리브덴 금속의 계산된 중량은 촉매 g당 몰리브덴 금속 0.067g이다.

[0042] "공분쇄"는 적어도 2종의 물질이 기계적, 물리적 힘을 통해 혼합되도록 적어도 2종의 물질을 함께 접촉, 배합 또는 분쇄하는 것을 의미한다. 공분쇄는 종종 실질적으로 균일한 혼합물 또는 균질 혼합물을 형성할 수 있다. 공분쇄는 임의의 공지된 압출, 성형 정제화, 압착, 펠릿화 또는 텀블링법에 의해 압출물 입자, 구상, 환형, 정제형, 원기둥형, 불규칙 압출물 또는 느슨하게 결합된 응집물로 압출 또는 형성될 수 있는 페이스트를 생산하는 물질의 접촉을 포함한다. 공분쇄는 형성된 고체가 액체 또는 기체 내에 침지되어 액체 또는 기체로부터 성분을 흡수/흡착하는 함침 방법을 포함하지 않는다.

[0043] "함량"은 기질(예컨대, 탄화수소 공급물, 총 산물, 또는 미정제 산물)에 존재하는 성분의 중량을 의미하는 것으로, 기질의 총 중량을 기준으로 중량 분율 또는 중량 백분율로 표현된다. "wtppm"은 중량 기준으로 백만분의 부를 의미한다.

[0044] "증류물"은 비등점 분포가 0.101 MPa에서 182℃(360°F)와 343℃(650°F) 사이인 탄화수소를 의미한다. 증류물 함량은 ASTM D5307법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0045] "헤테로원자"는 탄화수소의 분자 구조에 함유된 산소, 질소 및/또는 황을 의미한다. 헤테로원자 함량은 산소에 대해서는 ASTM E385법으로, 총 질소에 대해서는 D5762법으로, 황에 대해서는 D4294법으로 측정한다. "총 염기성 질소"는 pKa가 40 이하인 질소 화합물을 의미한다. 염기성 질소("bN")는 ASTM D2896법에 의해 측정되는 값과 같

다.

[0046] "탄화수소 공급물/총 산물"은 가공처리 동안 촉매와 접촉하는 혼합물을 의미한다.

[0047] "수소 급원"은 수소의 급원을 의미하고, 탄화수소 공급물 및 촉매의 존재 하에 반응하여 수소를 제공하는 화합물 및/또는 화합물들 및/또는 수소 기체를 포함한다. 수소 급원은 탄화수소(예컨대, C_1 내지 C_4 탄화수소, 예컨대 메탄, 에탄, 프로판 및 부탄), 물 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 질량 밸런스는 제공된 수소의 총 양을 평가하기 위해 수행될 수 있다.

[0048] "LHSV"는 촉매의 총 부피당 액체 공급물의 부피 속도를 의미하며, 시간(h^{-1})으로 표현한다. 촉매의 총 부피는 본 명세서에 기술된 바와 같이 접촉 구역에 있는 모든 촉매 부피의 총합으로 계산한다.

[0049] "액체 혼합물"은 표준 온도 및 압력(25℃, 0.101MPa, 이하 "STP"라 언급함)에서 액체인 하나 이상의 화합물을 포함하는 조성물, 또는 STP에서 고체인 하나 이상의 화합물과 STP에서 액체인 하나 이상의 화합물의 배합물을 포함하는 조성물을 의미한다.

[0050] "유기산 금속 염에 존재하는 금속"은 알칼리 금속, 알칼리 토금속, 아연, 비소, 크롬 또는 이의 배합물을 의미한다. 유기산 금속염에 존재하는 금속의 함량은 ASTM D1318법에 의해 측정된 값이다.

[0051] "마이크로-탄소 잔류물"("MCR") 함량은 기질의 증발 및 열분해 후 남은 탄소 잔류물의 양을 의미한다. MCR 함량은 ASTM D4530법으로 측정되는 값과 같다.

[0052] "탄화수소 공급물 중의 몰리브덴 함량"은 공급물에 존재하는 몰리브덴 함량을 의미한다. 몰리브덴 함량은 공급물에 존재하는 무기 몰리브덴 및 유기몰리브덴의 양을 포함한다. 탄화수소 공급물에 존재하는 몰리브덴 함량은 ASTM D5807법에 의해 측정된 값이다.

[0053] "단일모드 촉매"는 기공 부피의 적어도 대부분이 기공 직경의 하나의 통계적 분포에 분포되고 있고, 이 통계적 분포는 기공 부피 대 기공 직경 플롯에 표현했을 때 유의적인 피크를 나타내는 촉매를 의미한다. 예를 들어, 단일모드 촉매는 자체 기공 부피의 50%가 70Å 내지 300 Å 사이(피크는 150Å에서)의 기공 직경을 가진 기공을 보유할 수 있다.

[0054] "나프타"는 비등점 분포가 0.101MPa에서 38℃(100°F) 내지 182℃(360°F) 사이인 탄화수소 성분을 의미한다. 나프타 함량은 ASTM D5307법으로 측정되는 값과 같다.

[0055] "Ni/V/Fe 함량"은 니켈, 바나듐, 철 또는 이의 배합물의 함량을 의미한다. Ni/V/Fe 함량은 무기 니켈, 바나듐 및 철 화합물 및/또는 유기니켈, 유기바나듐 및 유기철 화합물을 포함한다. Ni/V/Fe 함량은 ASTM D5708법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0056] "Nm^3/m^3"은 탄화수소 공급물의 m^3당 기체의 노르말 m^3를 의미한다.

[0057] "비압축성 기체"는 STP에서 기체인 성분 및/또는 성분의 혼합물을 의미한다.

[0058] "P(해교) 값" 또는 "P-값"은 탄화수소 공급물에 존재하는 아스팔텐의 응집 경향을 나타내는 수치 값을 의미한다. P-값은 ASTM D7060법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0059] "주기율표"는 국제 순수 및 응용 화학 협회(IUPAC)에서 지정한 바와 같은(2003년 11월) 주기율표를 의미한다.

[0060] "기공 직경", "중간 기공 직경" 및 "기공 부피"는 ASTM D4284법(140° 인 접촉각에서 수은 기공률 측정법)으로 측정되는 바와 같은 기공 직경, 중간 기공 직경 및 기공 부피를 의미한다. 이러한 값을 측정하는 데에는 micromeritics® A9220 기구(Micromeritics Inc., Norcross, Georgia, U.S.A.)를 이용할 수 있다.

[0061] "잔류물"은 ASTM D5307법에 의해 측정되는 바와 같은 비등점 분포가 538℃(1000°F) 이상인 성분을 의미한다.

[0062] "침전물"은 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물에 불용성인 불순물 및/또는 코크스를 의미한다. 침전물은 ASTM D4807법에 의해 측정되는 바와 같다. 또한, 침전물은 문헌[Van Kernoort et al., Jour. Inst. Pet., 1951, p. 596-604]에 기술된 바와 같이 셀 고온 여과 검사(Shell Hot Filtration Test, "SHFST")로 측정할 수도 있다.

[0063] "SCFB"는 탄화수소 공급물의 배럴당 기체의 표준 ft^3을 의미한다.

[0064] 촉매의 "표면적"은 ASTM D3663법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0065] "VGO"는 비등점 분포가 0.101MPa에서 343℃(650°F) 및 538℃(1000°F) 사이인 탄화수소를 의미한다. VGO 함량은 ASTM D5307법에 의해 측정되는 값과 같다.

[0066] "점도"는 37.8℃(100°F)에서의 동점도를 의미한다. 점도는 ASTM D445법을 이용하여 측정한 값과 같다.

[0067] 본 출원의 상황에서, 검사된 기질의 성질에서 수득되는 값이 검사 방법의 범위 밖이면 그 검사 방법은 상기 성질을 검사하기 위해 변형 및/또는 재조정될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

[0068] "탄화수소 공급물"은 탄화수소를 포함하는 공급물을 의미한다. 탄화수소 공급물은 미정제물, 불리한 미정제물, 안정화된 미정제물, 정유소 공정으로부터 수득되는 탄화수소, 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 정유소 공정에서 수득되는 탄화수소 공급물의 예로는 롱 잔유(long residue), 숏 잔유(short residue), 나프타, 가스오일 및/또는 538℃(1000°F) 이상에서 비등하는 탄화수소, 또는 이의 혼합물을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다.

[0069] 한 양태에서, 탄화수소 공급물은 미정제 공급물이라고도 불리는 미정제물이다. 미정제물 또는 미정제 공급물은 탄화수소 함유 구성물로부터 생산 및/또는 레토르트 처리되고, 특정 비등점 분포를 보유하는 다수의 성분을 생산하는 처리 설비에서 아직 증류 및/또는 분별 증류(예컨대, 상압 증류 장치 또는 진공 증류 장치에서)되지 않은 탄화수소 공급물을 의미한다. 미정제물은 고체, 반고체 및/또는 액체일 수 있다. 미정제물은 예컨대 석탄, 비투멘, 타르샌드 또는 원유를 포함할 수 있다. 미정제물 또는 미정제 공급물은 안정화된 미정제 공급물이라고도 불리는 안정화된 미정제물로 안정화될 수 있다. 안정화는 미정제물로부터 비응축성 기체, 물, 염 또는 이의 배합물을 제거하여 안정화된 미정제물을 형성하는 것을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 이러한 안정화는 종종 생산 부위 및/또는 레토르트 처리 부위 또는 그 부근에서 일어날 수 있다.

[0070] 안정화된 미정제물은 특정 비등점 범위 분포를 가진 다수의 성분을 생산하는 처리 설비에서 증류 및/또는 분별 증류된 적이 없다(예컨대, 나프타, 증류물, VGO 및/또는 윤활유). 증류에는 상압증류법 및/또는 진공증류법이 포함되나, 이에 국한되는 것은 아니다. 미증류 및/또는 미분별된 안정화된 미정제물은 탄소수가 4 이상인 성분을 미정제물 g당 적어도 0.5g 성분 양으로 포함할 수 있다. 안정화된 미정제물의 예로는 총 미정제물, 탑핑된 미정제물, 탈염된 미정제물, 탈염 탑핑된 미정제물 또는 이의 배합물을 포함한다.

[0071] "탑핑된"은 비등점이 0.101MPa에서 35℃(1atm에서 95°F) 이하인 성분의 적어도 일부가 제거되도록 처리된 미정제물을 의미한다. 탑핑된 미정제물은 탑핑된 미정제물 g당 상기 성분의 함량이 최대 0.1g, 최대 0.05g 또는 최대 0.02g일 수 있다.

[0072] 일부 안정화된 미정제물은 안정화된 미정제물이 수송 운반체(예컨대, 파이프라인, 트럭 또는 배)에 의해 통상의 처리 설비로 수송될 수 있게 하는 성질을 갖고 있다. 다른 미정제물은 불리하게 만드는 부적합한 성질을 하나 이상 보유한다. 불리한 미정제물은 수송 운반체 및/또는 처리 설비에 허용될 수 없을 수 있어, 불리한 미정제물의 경제적 가치를 저하시킬 수 있다. 경제적 가치는 불리한 미정제물을 포함하는 저장소가 생산, 수송 및/또는 처리하기에 지나치게 고가로 생각되는 정도일 수 있다.

[0073] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제물 또는 불리한 미정제물의 성질은 매우 다양할 수 있다.

[0074] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 점도가 37.8℃에서 적어도 10 cSt, 적어도 100 cSt, 적어도 1000 cSt, 또는 37.8℃에서 적어도 2000 cSt일 수 있다.

[0075] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 API 비중이 최대 19, 최대 15 또는 최대 10일 수 있다. 또한, API 비중이 적어도 5일 수 있다.

[0076] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 총 Ni/V/Fe 함량을 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.00002g 또는 적어도 0.0001 g의 Ni/V/Fe으로 보유할 수 있다.

[0077] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 총 헤테로원자 함량이 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.005g의 헤테로원자일 수 있다.

[0078] 일부 양태에서, 탄화수소 공급물은 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.001g의 산소 함유 화합물을 보유하고, 미정제 산물은 탄화수소 공급물의 최대 90%의 산소 함유 화합물을 보유하며, 여기서 산소는 ASTM E385법에 의해 측정된다.

[0079] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 잔류물 함량이 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.01g의 잔류물일 수 있다. 일부 양태에서, 탄화수소 또는 미정제 공급물은 공급물 g당 적어도 0.2g의 잔류물, 적어도 0.3g의 잔류물,

적어도 0.5g의 잔류물 또는 적어도 0.9g의 잔류물을 포함할 수 있다.

[0080] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.005g, 적어도 0.01g 또는 적어도 0.02g의 황 함량을 보유할 수 있다.

[0081] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 C_5 아스팔텐 함량이 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.04g 또는 적어도 0.08g의 C_5 아스팔텐; 및/또는 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.02g 또는 적어도 0.04g의 C_7 아스팔텐을 보유할 수 있다.

[0082] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 MCR 함량이 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.002g의 MCR일 수 있다.

[0083] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 유기산 금속염 중의 금속 함량이 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.00001g의 금속일 수 있다.

[0084] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 또한 몰리브덴 함량이 적어도 0.1 wtppm일 수 있다.

[0085] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 전술한 성질 중 임의의 종류의 조합을 보유할 수 있다.

[0086] 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 0.101MPa에서 비등점 분포가 95℃ 내지 200℃ 사이인 탄화수소를 공급물 g당 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있고; 0.101MPa에서 비등점 분포가 200℃ 내지 300℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있고; 0.101MPa에서 비등점 분포가 300℃ 내지 400℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있으며; 0.101MPa에서 비등점 분포가 400℃ 내지 650℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있다.

[0087] 추가 양태에서, 탄화수소 공급물, 예컨대 미정제 공급물은 0.101MPa에서 비등점 분포가 최대 100℃인 탄화수소를 공급물 g당 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있고; 0.101MPa에서 비등점 분포가 100℃ 내지 200℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있으며; 0.101MPa에서 비등점 분포가 200℃ 내지 300℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있고; 0.101MPa에서 비등점 분포가 300℃ 내지 400℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있으며; 0.101MPa에서 비등점 분포가 400℃ 내지 650℃ 사이인 탄화수소를 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있다.

[0088] 일부 탄화수소 공급물 또는 미정제 공급물은 비등점이 높은 성분 외에, 비등점 분포가 0.101MPa에서 최대 100℃인 탄화수소를 공급물 g당 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있다. 일반적으로, 불리한 미정제물은 상기 탄화수소의 함량이 불리한 미정제물 g당 최대 0.2g 또는 최대 0.1g이다.

[0089] 일부 탄화수소 공급물 또는 미정제 공급물은 비등점 분포가 0.101MPa에서 적어도 200℃인 탄화수소를 공급물 g당 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있다.

[0090] 일부 탄화수소 공급물 또는 미정제 공급물은 비등점 분포가 적어도 650℃인 탄화수소를 공급물 g당 적어도 0.001g, 적어도 0.005g 또는 적어도 0.01g 포함할 수 있다.

[0091] 본 발명에 기술된 방법에 의해 처리될 수 있는 미정제물의 예로는 세계적으로 다음과 같은 지역에서 유래되는 원유를 포함한다: 미국 멕시코만 및 남캘리포니아, 캐나다 타르 샌드, 브라질 산토스 및 캄포스 바신, 이집트 수에즈만, 채드, 영국 북해, 앙고라 근해, 중국 발해만, 베네수엘라 술리아, 말레이시아 및 인도네시아 수마트라.

[0092] 불리한 미정제물의 처리는 불리한 미정제물의 성질을 미정제물의 수송 및/또는 처리가 허용가능할 정도로 향상시킬 수 있다.

[0093] 탄화수소 공급물은 본 명세서에 기술된 바와 같이 탑핑될 수 있다. 본 명세서에 기술된 바와 같이 탄화수소 공급물의 처리로부터 수득되는 미정제 산물은 일반적으로 수송 및/또는 처리에 적합하다. 본 명세서에 기술된 바와 같이 생산된 미정제 산물의 성질은 탄화수소 공급물보다 서부텍사스 중질유(West Texas Intermediate) 미정제물의 대응 성질에 더 가깝거나, 또는 탄화수소 공급물보다 브렌트유(Brent) 미정제물의 대응 성질에 더 가까워서 탄화수소 공급물의 경제적 가치를 향상시킨다. 이러한 미정제 산물은 적은 전처리 또는 전처리 없이 정제될 수 있어, 정제 효율을 향상시킨다. 전처리로는 탈황, 탈금속화 및/또는 불순물을 제거하는 상압증류를 포함한다.

[0094] 예를 들어, 일부 양태에서, 탄화수소 공급물로부터 유기금속 화합물 및/또는 금속의 적어도 일부의 제거는 탄화수소 공급물이 다른 촉매와 접촉하기 전에 수행한다. 예를 들어, 탄화수소 공급물에 존재하는 소량의 유기몰리브덴 및/또는 유기구리(예컨대, 최대 50 wtppm, 최대 20 wtppm 또는 최대 10 wtppm)는 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉 후에 촉매의 활성을 감소시킬 수 있다.

[0095] 반응기에 침전물 또는 불용성 성분의 축적은 접촉 구역의 압력 변화를 초래할 수 있어, 탄화수소 공급물이 원하는 유속으로 접촉 구역을 통과할 수 없게 한다. 예를 들어, 접촉 구역의 유입 압력은 출발 압력에 비해 단기간 동안 급증할 수 있다. 압력의 급증은 촉매의 막힘을 시사할 수 있다. 단기간 동안 적어도 3 MPa, 적어도 5 MPa, 적어도 7 MPa 또는 적어도 10 MPa의 압력 변화는 촉매 막힘을 시사할 수 있다. 본 명세서에 기술된 양태에 따른 탄화수소 공급물의 처리는 탄화수소 공급물을 하나의 접촉 구역 및/또는 2 이상의 접촉 구역의 조합에서 촉매(들)와 접촉시키는 것을 포함할 수 있다. 접촉 구역에서, 탄화수소 공급물의 적어도 하나의 성질은 하나 이상의 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉에 의해 탄화수소 공급물의 동일 성질에 상대적으로 변화될 수 있다. 일부 양태에서, 접촉은 수소 급원의 존재 하에 수행한다. 일부 양태에서, 수소 급원은 수소 기체이다. 일부 양태에서, 수소 급원은 특정 접촉 조건 하에서 반응하여 탄화수소 공급물 내의 화합물(들)에 비교적 소량의 수소를 제공하는 1종 이상의 탄화수소이다.

[0096] 도 1은 접촉 구역(102)을 포함하는 접촉 시스템(100)의 모식도이다. 탄화수소 공급물은 탄화수소 공급물 도관(104)을 통해 접촉 구역(102)의 상류로 유입된다. 접촉 구역은 반응기, 반응기 일부, 반응기의 다수 부위 또는 이의 조합일 수 있다. 접촉 구역의 예로는 적층형 층 반응기, 고정 층 반응기, 에뷸레이팅(ebullating) 층 반응기, 연속 교반 탱크 반응기("CSTR"), 유동 층 반응기, 스프레이 반응기 및 액체/액체 접촉기를 포함한다. 하나 이상의 접촉 구역의 형태는 본 발명에 참고 인용된 미국 특허출원 공개번호 20050133414(Bhan et al.)에 기술되어 있다. 특정 양태에서, 접촉 시스템은 근해 설비에 위치하거나 근해 설비에 연결되어 있다. 접촉 시스템(100)에서 촉매(들)와 탄화수소 공급물의 접촉은 연속공정 또는 단회 공정일 수 있다.

[0097] 접촉 구역은 하나 이상의 촉매(예컨대, 2종의 촉매)를 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 2종의 촉매 중 제1 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉은 탄화수소 공급물의 점도를 감소시킬 수 있다. 이어서 점도가 감소된 탄화수소 공급물과 제2 촉매의 접촉은 금속 함량 및/또는 헤테로원자 함량을 감소시킨다. 다른 양태에서, 미정제 산물은 잔류물 함량, MCR 함량 또는 이러한 성질들의 조합이 하나 이상의 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉 후에 탄화수소 공급물의 동일 성질 대비 10% 이상 변화한다.

[0098] 특정 양태에서, 접촉 구역에 존재하는 촉매의 부피는 접촉 구역에 존재하는 탄화수소 공급물 총 부피의 10 vol% 내지 60 vol%, 20 vol% 내지 50 vol% 또는 30 vol% 내지 40 vol% 범위이다. 일부 양태에서, 촉매와 탄화수소 공급물의 슬러리는 접촉 구역에 존재하는 탄화수소 공급물 100g 당 0.001 g 내지 10 g, 0.005 g 내지 5 g, 또는 0.01 g 내지 3 g의 촉매를 포함할 수 있다.

[0099] 접촉 구역에서 접촉 조건은 온도, 압력, 수소 급원 흐름, 탄화수소 공급물 흐름 또는 이의 조합을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 일부 양태에서 접촉 조건은 특정 성질을 가진 미정제 산물을 생산하도록 조절된다. 접촉 구역의 온도는 50 ℃ 내지 500 ℃ 범위, 바람직하게는 100 ℃ 내지 450 ℃ 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 접촉 구역의 온도는 350 ℃ 내지 450 ℃, 360 ℃ 내지 440 ℃, 또는 370 ℃ 내지 430 ℃ 범위일 수 있다. 탄화수소 공급물의 LHSV는 일반적으로 0.1 h^{-1} 내지 30 h^{-1}, 0.4 h^{-1} 내지 25 h^{-1}, 0.5 h^{-1} 내지 20 h^{-1}, 1 h^{-1} 내지 15 h^{-1}, 1.5 h^{-1} 내지 10 h^{-1}, 또는 2 h^{-1} 내지 5 h^{-1} 범위이다. 일부 양태에서, LHSV는 적어도 5 h^{-1}, 적어도 11 h^{-1}, 적어도 15 h^{-1} 또는 적어도 20 h^{-1} 이다. 접촉 구역에서 수소의 부분압은 0.1 MPa 내지 8 MPa, 1 MPa 내지 7 MPa, 2 MPa 내지 6 MPa 또는 3 MPa 내지 5 MPa 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 수소의 부분압은 최대 7 MPa, 최대 6 MPa, 최대 5 MPa, 최대 4 MPa, 최대 3MPa 또는 최대 3.5 MPa일 수 있다. 일부 양태에서, 수소의 부분압은 접촉 구역의 총 압력과 동일하다.

[0100] 수소 급원이 기체(예컨대, 수소 기체)로서 공급되는 양태에서, 기체성 수소 급원 대 탄화수소 공급물의 비(20℃ 온도와 1.013 bar 압력의 정상 조건에서 측정했을 때, Nm^3/m^3 이라고도 지칭됨)는 일반적으로 촉매(들)와 접촉하는 0.1 Nm^3/m^3 내지 100,000 Nm^3/m^3 범위, 0.5 Nm^3/m^3 내지 10,000 Nm^3/m^3, 1 Nm^3/m^3 내지 8,000 Nm^3/m^3, 2 Nm^3/m^3 내지 5,000 Nm^3/m^3, 5 Nm^3/m^3 내지 3,000 Nm^3/m^3 또는 10 Nm^3/m^3 내지 800 Nm^3/m^3 범위이다. 일부 양태에서, 수소 급원은 운반체 기체(들)와 배합되고 접촉 구역을 통해 재순환된다. 운반체 기체는 예컨대, 질소, 헬륨 및/또는 아르곤일 수 있다. 운반체 기체는 접촉 구역(들)에서 탄화수소 공급물의 흐름 및/또는 수소 급원의 흐름을 촉진할 수 있다. 또한, 운반체 기체는 접촉 구역(들)에서 혼합을 향상시킬 수 있다. 일부 양태에서, 수

소 급원(예컨대, 수소, 메탄 또는 에탄)은 운반체 기체로 사용되고 접촉 구역을 통해 재순환될 수 있다.

[0101] 수소 급원은 탄화수소 공급물 도관(104)을 통해 탄화수소 공급물과 함께 접촉 구역(102)으로 유입되거나 또는 기체 도관(106)을 통해 별도로 유입될 수 있다. 접촉 구역(102)에서, 탄화수소 공급물과 촉매의 접촉은 미정제 산물, 및 일부 양태에서는 기체를 포함하는 총 산물을 생산한다. 일부 양태에서, 운반체 기체는 탄화수소 공급물 및/또는 수소 급원과 도관(106)에서 배합된다. 총 산물은 접촉 구역(102)에서 배출되어 다른 가공 구역, 저장 용기 또는 이의 조합으로 도관(108)을 통해 수송될 수 있다.

[0102] 일부 양태에서, 총 산물은 가공 기체 및/또는 가공처리 동안 형성된 기체를 함유할 수 있다. 이러한 기체로는 예컨대 황화수소, 이산화탄소, 일산화탄소, 과량의 기체성 수소 급원, 및/또는 운반체 기체를 포함할 수 있다. 필요하다면, 과량의 기체는 총 산물에서 분리되고 접촉 시스템(100)으로 재순환되고, 정제되어 다른 가공 구역, 저장 용기 또는 이의 조합으로 수송될 수 있다. 일부 양태에서, 공정 동안 생산된 기체는 총 산물의 최대 10 vol%, 총 산물의 최대 5 vol%, 또는 생산된 총 산물의 최대 1 vol%이다. 일부 양태에서, 촉매와 공급물의 접촉 동안 최소량 또는 검출불가능한 양의 기체가 생산된다. 이러한 경우에, 총 산물은 미정제 산물이라 생각된다.

[0103] 일부 양태에서, 미정제물(탑핑 또는 비-탑핑된 것)은 접촉 구역(102)에서 하나 이상의 촉매와 접촉하기 전에 분리된다. 분리 공정 동안, 미정제물의 적어도 일부는 당업계에 공지된 기술(예, 스파징, 막 분리, 감압)에 의해 분리되어 탄화수소 공급물을 생산한다. 예를 들어, 미정제물로부터 물이 적어도 부분적으로 분리될 수 있다. 다른 예에서는 비등점 분포가 95 ℃ 이하 또는 100 ℃ 이하인 성분이 미정제물로부터 적어도 부분적으로 분리되어 탄화수소 공급물을 생산할 수 있다. 일부 양태에서는 불리한 미정제물로부터 나프타의 적어도 일부 및 나프타보다 더 휘발성인 화합물이 분리된다.

[0104] 일부 양태에서, 미정제 산물은 탄화수소 공급물과 동일하거나 상이한 미정제물과 배합된다. 예를 들어, 미정제 산물은 점도가 다른 미정제물과 배합되어 점도가 미정제 산물의 점도와 미정제물의 점도 사이인 배합된 산물을 생산할 수 있다. 다른 예에서, 미정제 산물은 TAN, 점도 및/또는 API 비중이 다른 미정제물과 배합되어, 이러한 선택된 성질이 미정제 산물과 미정제물 사이인 산물을 생산한다. 배합된 산물은 수송 및/또는 처리에 적합할 수 있다. 일부 양태에서, 불리한 미정제물은 탄화수소 공급물이 되기 위해 분리된다. 탄화수소 공급물은 그 다음 하나 이상의 촉매와 접촉하여 탄화수소 공급물의 선택된 성질을 변화시켜 총 산물을 형성한다. 총 산물의 적어도 일부 및/또는 총 산물로부터 미정제 산물의 적어도 일부는 불리한 미정제물의 적어도 일부 및/또는 다른 미정제물과 배합되어 원하는 성질을 가진 산물을 제공할 수 있다.

[0105] 일부 양태에서, 미정제 산물 및/또는 배합된 산물은 정유소로 수송되어 증류 및/또는 분별증류되어 하나 이상의 탄화수소 분획을 생산한다. 탄화수소 분획은 수송 연료, 윤활유 또는 화학제품과 같은 시판 제품으로 가공처리될 수 있다. 불리한 미정제물 및/또는 탄화수소 공급물, 총 산물 및/또는 미정제 산물의 배합 및 분리는 본 발명에 참고인용된 미국 특허출원 공개번호 20050133414(Bhan et al.)에 기술되어 있다.

[0106] 일부 양태에서, 미정제 산물은 총 몰리브덴 함량이 총 탄화수소 공급물의 최대 90%, 최대 50%, 최대 10%, 최대 5% 또는 최대 3%이다. 특정 양태에서, 미정제 산물은 총 몰리브덴 함량이 0.001 wtppm 내지 1 wtppm 범위, 0.005 wtppm 내지 0.1 wtppm 범위, 또는 0.01 내지 0.05 wtppm 범위이다.

[0107] 일부 양태에서, 미정제 산물은 탄화수소 공급물의 최대 90%, 최대 50%, 최대 10%, 최대 5% 또는 최대 3%의 구리 함량을 보유한다. 특정 양태에서, 미정제 산물은 총 구리 함량이 0.001 wtppm 내지 1 wtppm 범위, 0.005 wtppm 내지 0.1 wtppm 범위 또는 0.01 내지 0.05 wtppm 범위이다.

[0108] 일부 양태에서, 미정제 산물은 유기산 금속염에 존재하는 금속의 총 함량이 탄화수소 공급물에 존재하는 유기산 금속염에 존재하는 총 금속 함량의 최대 90%, 최대 50%, 최대 10% 또는 최대 5%이다. 일반적으로 금속염을 형성하는 유기산으로는, 카르복시산, 티올, 이미드, 설폰산 및 설포네이트가 포함되나, 이에 국한되는 것은 아니다. 카르복시산의 예로는 나프텐산, 페난트렌산 및 벤조산이 포함되나, 이에 국한되는 것은 아니다. 금속염의 금속부로는 알칼리 금속(예컨대, 리튬, 나트륨 및 칼륨), 알칼리토금속(예컨대, 마그네슘, 칼슘 및 바륨), 12열 금속(예컨대, 아연 및 카드뮴), 15열 금속(예컨대, 비소), 6열 금속(예컨대, 크롬) 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0109] 특정 양태에서, 미정제 산물은 유기산 금속염에 존재하는 금속의 총 함량이 미정제 산물 g당 0.1 wtppm 내지 50 wtppm 범위, 3 wtppm 내지 20 wtppm 또는 10 wtppm 내지 1 wtppm 범위이다.

[0110] 특정 양태에서, 접촉 조건 하에서 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉으로부터 생산되는 미정제 산물의 API 비중은 탄화수소 공급물의 API 비중 대비 2 이상, 3 이상, 5 이상 또는 10 이상 증가한다. 특정 양태에서, 미정제 산물

의 API 비중은 7 내지 40, 10 내지 30 또는 12 내지 25 범위이다.

[0111] 특정 양태에서, 미정제 산물은 탄화수소 공급물의 점도의 최대 90%, 최대 80% 또는 최대 70%의 점도를 보유한다. 일부 양태에서, 미정제 산물의 점도는 최대 1000, 최대 500 또는 최대 100 cSt이다.

[0112] 일부 양태에서, 미정제 산물은 미정제 산물의 최대 0.1 중량%의 침전물 함량을 보유한다. 미정제 산물의 침전물 함량은 미정제 산물의 0.0001 내지 0.1 중량%, 0.001 내지 0.05 중량% 또는 0.005 내지 0.01 중량% 범위일 수 있다.

[0113] 일부 양태에서, 미정제 산물의 황 함량은 탄화수소 공급물의 황 함량의 최대 90%, 최대 80% 또는 최대 70%이다. 일부 양태에서, 미정제 산물의 황 함량은 미정제 산물의 g당 적어도 0.02g이다. 미정제 산물의 황 함량은 미정제 산물 g당 0.001 내지 0.1 g 범위, 0.005 내지 0.08 g 범위 또는 0.01 내지 0.05 g 범위일 수 있다.

[0114] 일부 양태에서, 미정제 산물의 질소 함량은 탄화수소 공급물의 질소 함량의 70% 내지 130%, 80% 내지 120% 또는 90% 내지 110% 범위이다.

[0115] 일부 양태에서, 미정제 산물은 미정제 산물g 당 적어도 0.02g의 질소 함량을 보유한다. 일부 양태에서, 미정제 산물의 질소 함량은 미정제 산물 g당 0.001g 내지 0.1g, 0.005g 내지 0.08g, 또는 0.01 내지 0.05g 범위일 수 있다.

[0116] 일부 양태에서, 미정제 산물은 분자 구조 내에 미정제 산물 g당 0.05 g 내지 0.15g 또는 0.09g 내지 0.13g의 수소를 포함한다. 미정제 산물은 분자 구조 내에 미정제 산물 g당 0.8g 내지 0.9g 또는 0.82g 내지 0.88g의 탄소를 포함할 수 있다. 미정제 산물의 원자 수소 대 원자 탄소의 비(H/C)는 탄화수소 공급물의 원자 H/C 비의 70% 내지 130%, 80% 내지 120% 또는 90% 내지 110% 범위 내일 수 있다. 미정제 산물의 원자 H/C 비가 탄화수소 공급물 원자 H/C 비의 10% 내지 30% 이내란, 공정에서 수소의 흡수 및/또는 소비가 비교적 적고, 및/또는 수소가 동일계에서 생산된다는 것을 시사한다.

[0117] 미정제 산물은 비등점이 일정 범위인 성분을 포함한다. 일부 양태에서, 미정제 산물은 미정제 산물 g당, 비등점 분포가 0.101MPa에서 최대 100℃인 탄화수소를 0.001g 이상, 또는 0.001 내지 0.5g; 비등점 분포가 0.101MPa에서 100 내지 200℃ 사이인 탄화수소를 0.001g 이상, 또는 0.001 내지 0.5g; 비등점 분포가 0.101MPa에서 200 내지 300℃ 사이인 탄화수소를 0.001g 이상, 또는 0.001 내지 0.5g; 비등점 분포가 0.101MPa에서 300 내지 400℃ 사이인 탄화수소를 0.001g 이상, 또는 0.001 내지 0.5g; 및 비등점 분포가 0.101MPa에서 400 내지 538℃ 사이인 탄화수소를 0.001g 이상, 또는 0.001 내지 0.5g 포함한다.

[0118] 일부 양태에서, 미정제 산물은 미정제 산물 g 당, 비등점 분포가 0.101MPa에서 최대 100℃인 탄화수소를 0.001g 이상 포함하고(또는) 비등점 분포가 0.101MPa에서 100 내지 200℃ 사이인 탄화수소를 0.001g 이상 포함한다.

[0119] 일부 양태에서, 미정제 산물은 증류물 함량이 탄화수소 공급물의 증류물 함량의 적어도 110%, 적어도 120% 또는 적어도 130%이다. 미정제 산물의 증류물 함량은 미정제 산물 g당, 0.00001g 내지 0.6g(0.001-60wt%), 0.001g 내지 0.5g(0.1-50wt%) 또는 0.01g 내지 0.4g(1-40wt%) 범위일 수 있다.

[0120] 특정 양태에서, 미정제 산물은 0.101 MPa에서 343 내지 538℃에서 비등하는 VGO 함량이 탄화수소 공급물의 VGO 함량의 70 내지 130%, 80 내지 120% 또는 90 내지 110% 범위이다. 일부 양태에서, 미정제 산물은 미정제 산물g당 0.00001g 내지 0.8g 범위, 0.001g 내지 0.7g, 0.01g 내지 0.6g 또는 0.1g 내지 0.5g 범위의 VGO 함량을 보유한다.

[0121] 일부 양태에서, 미정제 산물은 탄화수소 공급물의 잔류물 함량의 최대 90%, 최대 80% 또는 최대 50%의 잔류물 함량을 보유한다. 미정제 산물은 미정제 산물 g당, 0.00001g 내지 0.8g 범위, 0.001g 내지 0.7g 범위, 0.01g 내지 0.6g 범위, 0.05g 내지 0.5g 범위, 또는 0.1 내지 0.3g 범위의 잔류물 함량을 보유할 수 있다.

[0122] 일부 양태에서, 미정제 산물은 탄화수소 공급물의 총 C_5 및 C_7 아스팔텐 함량의 최대 90%, 최대 80%, 최대 75% 또는 최대 50%의 총 C_5 및 C_7 아스팔텐 함량을 보유한다. 다른 양태에서, 탄화수소 공급물의 C_5 아스팔텐 함량은 탄화수소 공급물의 C_5 아스팔텐 함량의 적어도 10%, 적어도 30% 또는 적어도 40%이다. 특정 양태에서, 탄화수소 공급물은 탄화수소 공급물 g당, 총 C_5 및 C_7 아스팔텐 함량이 0.001g 내지 0.2g 범위, 0.01 내지 0.15g 범위 또는 0.05g 내지 0.15g 범위이다.

[0123] 특정 양태에서, 미정제 산물은 MCR 함량이 탄화수소 공급물의 MCR 함량의 최대 95%, 최대 90% 또는 최대 80%이

다. 일부 양태에서, 비교적 안정한 MCR 함량을 유지하면서 탄화수소 공급물의 C_5 아스팔텐 함량이 감소하면 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성이 증가할 수 있다.

[0124] 미정제 산물은 일부 양태에서, 미정제 산물 g당 0.0001g 내지 0.20g, 0.005g 내지 0.15g 또는 0.01g 내지 0.010g의 MCR을 보유한다.

[0125] 일부 양태에서, 미정제 산물은 총 Ni/Fe/V 함량이 적어도 150 wtppm이고; 잔류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.1g이며; 증류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.1g이고, 산소 함량이 탄화수소 조성물 g당 최대 0.1g이고; 마이크로-탄소 잔류물 함량이 탄화수소 조성물 g당 적어도 0.05g이며 점도가 37.8℃에서 최대 100 cSt인 탄화수소 조성물이다.

[0126] 일부 양태에서, 미정제 산물은 미정제 산물 g당 0g보다 많고 0.01g보다 적은 총 촉매, 0.000001g 내지 0.001g, 또는 0.00001g 내지 0.0001g의 총 촉매를 포함한다. 미정제 산물에 존재하는 촉매는 수송 및/또는 처리 동안 미정제 산물의 안정화에 도움을 줄 수 있다. 미정제 산물에 존재하는 촉매는 부식을 저해하고, 마모를 저해하며 (또는) 미정제 산물의 수(水) 분리능을 증가시킬 수 있다. 본 명세서에 기술된 방법은 처리 동안 미정제 산물에 본 명세서에 기술된 하나 이상의 촉매를 첨가하도록 구성될 수 있다.

[0127] 탄화수소 공급물에 Ni/V/Fe 및/또는 황의 양을 크게 변화시킴이 없이 탄화수소 공급물에 존재하는 하나 이상의 성분(예컨대, 잔류물 및/또는 점도)을 오로지 선택적으로 감소시켜야 할 필요가 있을 수 있다. 이러한 방식에서, 접촉 동안 수소 흡수는 다른 성분의 감소가 아닌 잔류물 감소 시에 "집중"될 수 있다. 이러한 수소는 탄화수소 공급물의 다른 성분을 감소시키는 데에는 적게 사용되기 때문에, 공정 동안 사용된 수소의 양은 최소화될 수 있다. 예를 들어, 불리한 미정제물은 많은 잔류물을 보유하지만, 처리 및/또는 수송 사양을 충족하는 허용 Ni/V/Fe 함량을 보유할 수 있다. 이러한 탄화수소 공급물은 Ni/V/Fe를 감소시킴이 없이 잔류물을 감소시켜 더욱 효과적으로 처리될 수 있다.

[0128] 일부 양태에서, 본 명세서에 기술된 온도와 압력에서 본 명세서에 기술된 촉매를 이용한 탄화수소 공급물의 접촉은 점도가 37.8℃에서 최대 100 cSt이고, 총 Ni/Fe/V 함량이 적어도 150 wtppm이며, 잔류물 함량이 미정제 산물 g당 적어도 0.1g이고, 증류물 함량이 미정제 산물 g당 적어도 0.1g이고, 산소 함량이 미정제 산물 g당 최대 0.1g이며, 마이크로-탄소 잔류물 함량이 미정제 산물 g당 적어도 0.05g인 미정제 산물을 생산한다.

[0129] 본 발명의 하나 이상의 양태에 사용된 촉매는 지지체 위에 하나 이상의 벌크 금속 및/또는 하나 이상의 금속을 포함할 수 있다. 금속은 원소 형태이거나 금속의 화합물 형태일 수 있다. 본 명세서에 기술된 촉매는 전구체로서 접촉 구역에 도입될 수 있고, 이후 접촉 구역에서 활성형 촉매가 될 수 있다(예컨대, 황 및/또는 황 함유 탄화수소 공급물을 전구체와 접촉시킬 때).

[0130] 일부 양태에서, 탄화수소 공급물의 성질을 변화시키는데 사용되는 촉매로는 지지체 상에 하나 이상의 6열 내지 10열의 금속을 포함한다. 6열 내지 10열 금속(들)으로는 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 코발트, 니켈, 루테늄, 팔라듐, 로듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 이의 혼합물을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 촉매는 촉매 g당 적어도 0.0001g, 적어도 0.001g, 적어도 0.01g 또는 0.0001g 내지 0.6g 범위, 0.001g 내지 0.3g 범위, 0.005g 내지 0.1g 또는 0.01g 내지 0.08g 범위의 6열 내지 10열 금속(들)의 총 함량을 보유할 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 6열 내지 10열 금속(들) 외에 15열 원소(들)를 포함한다. 15열 원소의 예는 인을 포함한다. 촉매는 15열 원소의 총 함량이 촉매 g당 0.000001g 내지 0.1g 범위, 0.00001g 내지 0.06g 범위, 0.00005g 내지 0.03g 범위 또는 0.0001g 내지 0.001g 범위일 수 있다.

[0131] 특정 양태에서, 촉매는 6열 금속(들)을 포함한다. 6열 금속(들)으로는 크롬, 몰리브덴, 텅스텐 또는 이의 혼합물을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 촉매는 촉매 g당 6열 금속(들)의 총 함량이 적어도 0.00001g, 적어도 0.01g, 적어도 0.02g 및/또는 0.0001g 내지 0.6g, 0.001g 내지 0.3g, 0.005g 내지 0.1g, 또는 0.01g 내지 0.08g 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 촉매 g당 0.0001g 내지 0.06g의 6열 금속(들)을 포함한다. 일부 양태에서, 6열 금속(들)의 화합물은 삼산화몰리브덴 및/또는 삼산화 텅스텐과 같은 산화물을 포함한다. 특정 양태에서, 촉매는 6열 금속 또는 6열 화합물만을 포함한다. 한 양태에서, 촉매는 몰리브덴 및/또는 산화몰리브덴만을 포함한다. 한 양태에서, 6열 내지 10열 금속 촉매는 촉매 g당 적어도 0.1g의 몰리브덴을 포함한다.

[0132] 일부 양태에서, 촉매는 7열 내지 10열의 하나 이상의 금속과 6열 금속(들)의 배합물을 포함한다. 7열 내지 10열 금속(들)으로는 망간, 테크네튬, 레늄, 철, 코발트, 니켈, 루테늄, 팔라듐, 로듐, 오스뮴, 이리듐, 백금 또는 이의 혼합물을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 촉매는 촉매 g당 6열 내지 10열 금속(들)의 총 함량이 적어도 0.0001g, 적어도 0.001g, 적어도 0.01g, 또는 0.0001g 내지 0.6g, 0.001g 내지 0.3g, 0.005g 내지 0.1g

또는 0.01g 내지 0.08g 범위일 수 있다. 한 양태에서, 7열 내지 10열 금속의 적어도 하나는 니켈 및/또는 코발트를 포함한다.

[0133] 일부 양태에서, 촉매는 6열 내지 10열 금속(들) 외에 15열 원소(들)를 포함한다. 일부 양태에서, 촉매는 촉매 g당 최대 0.03g, 최대 0.02g 또는 0.01g의 7열 내지 10열 금속을 보유한다. 일부 양태에서, 촉매는 7열 내지 10열 금속을 포함하지 않는다.

[0134] 6열 금속 대 7열 내지 10열 금속의 몰비는 0.1 내지 20 범위, 1 내지 10 범위 또는 2 내지 5 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 6열 금속(들)과 7열 내지 10열의 하나 이상의 금속과의 배합물 외에 15열 원소(들)를 포함한다. 다른 양태에서, 촉매는 6열 금속(들) 및 10열 금속(들)을 포함한다. 촉매에 존재하는 총 10열 금속 대 총 6열 금속의 몰비는 1 내지 10 범위 또는 2 내지 5 범위일 수 있다.

[0135] 일부 양태에서, 촉매는 6열 금속(들) 외에 15열 원소(들)를 포함한다. 15열 원소의 예로는 인을 포함한다. 촉매는 촉매 g당 0.000001g 내지 0.1g 범위, 0.00001g 내지 0.06g 범위, 0.00005g 내지 0.03g 범위 또는 0.0001g 내지 0.001g 범위의 15열 원소의 총 함량을 보유할 수 있다.

[0136] 일부 양태에서, 6열 내지 10열 금속(들)은 지지체와 혼합되어 촉매를 형성한다. 특정 양태에서, 15열 원소(들)와 함께 6열 내지 10열 금속(들)은 지지체와 혼합되어 촉매를 형성한다. 금속(들) 및/또는 원소(들)가 지지되는 양태에서, 촉매의 중량은 총 지지체, 총 금속(들) 및 총 원소(들)를 포함한다. 일부 양태에서, 지지체는 내화성 산화물, 다공성 탄소계 재료, 제올라이트 또는 이의 배합물을 포함한다. 내화성 산화물은 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 지지체는 크리테리언 캐털리스츠 앤드 테크놀로지스 엘피(미국 텍사스 휴스턴)와 같은 제조업체에서 입수할 수 있다. 다공성 탄소계 재료는 활성탄 및/또는 다공성 흑연을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 제올라이트의 예로는 Y-제올라이트, 베타 제올라이트, 모데나이트 제올라이트, ZSM-5 제올라이트 및 페리어라이트 제올라이트를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 제올라이트는 제올리스트(미국 펜실베니아 밸리 포지)와 같은 제조업체에서 입수할 수 있다.

[0137] 일부 양태에서, 6열 내지 10열 금속(들)은 지지체와 혼합되어 촉매를 형성한다. 특정 양태에서, 15열 원소(들)와 함께 6열 내지 10열 금속(들)은 지지체와 혼합되어 촉매를 형성한다. 금속(들) 및/또는 원소(들)가 지지되는 양태에서, 촉매의 중량은 총 지지체, 총 금속(들) 및 총 원소(들)를 포함한다. 지지체는 다공성일 수 있고, 내화성 산화물, 다공성 탄소계 재료, 제올라이트 또는 이의 배합물을 포함할 수 있다. 내화성 산화물은 알루미나, 실리카, 실리카-알루미나, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있으나, 이에 국한되는 것은 아니다. 지지체는 크리테리언 캐털리스츠 앤드 테크놀로지스 엘피(미국 텍사스 휴스턴)와 같은 제조업체에서 입수할 수 있다. 다공성 탄소계 재료는 활성탄 및/또는 다공성 흑연을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 제올라이트의 예로는 Y-제올라이트, 베타 제올라이트, 모데나이트 제올라이트, ZSM-5 제올라이트 및 페리어라이트 제올라이트를 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 제올라이트는 제올리스트(미국 펜실베니아 밸리 포지)와 같은 제조업체에서 입수할 수 있다.

[0138] 특정 양태에서, 지지체는 감마 알루미나, 델타 알루미나, 알파 알루미나 또는 이의 배합물을 포함한다. 감마 알루미나, 델타 알루미나, 알파 알루미나 또는 이의 배합물의 양은 x선 회절법으로 측정했을 때 촉매 지지체 g당 0.0001g 내지 0.99g, 0.001g 내지 0.5g, 0.01g 내지 0.1g 범위 또는 최대 0.1g일 수 있다. 일부 양태에서, 지지체는 0.0001g 내지 0.10g, 0.001g 내지 0.05g, 또는 0.01g 내지 0.03g의 실리카; 및 0.90g 내지 0.9999g, 0.95g 내지 0.999g 또는 0.99g 내지 0.97g의 알루미나를 포함한다. 지지체에 실리카와 같은 브뢴스테드 염기의 첨가는 승온에서 코크스 형성을 억제할 수 있다.

[0139] 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물은 지지체와 공분쇄하여 혼합물을 형성할 수 있다. 혼합물은 입자로 형성될 수 있다.

[0140] 촉매 표면에 최소량의 촉매성 금속(예컨대, 6열 내지 10열 금속)을 보유하는 표면적이 큰 촉매는 지지체와 촉매성 금속을 공분쇄하여 제조할 수 있다. 지지체와 촉매성 금속의 공분쇄는 실질적으로 균일하거나 균질한 혼합물을 만들 수 있다. 일부 양태에서, 혼합물은 페이스트로 용이하게 만들기 위해 물 및/또는 용매를 첨가할 수 있고, 이 페이스트는 임의의 공지된 압출, 성형 정제화, 압축, 펠릿화 또는 텀블링법에 의해 압출물 입자, 구상, 환형, 정제형, 원기둥형, 불규칙 압출물 또는 느슨하게 결합된 응집물 또는 클러스터로 압출 또는 성형될 수 있다.

[0141] 6열 내지 10열 금속(들) 및 지지체는 적당한 혼합 장치에 의해 공분쇄될 수 있다. 하나보다 많은 금속이 존재한

다면, 금속들을 함께 또는 별도로 첨가해도 좋다. 적당한 혼합 장치의 예로는 6열 내지 10열 금속(들)/지지체 혼합물을 적당히 제공할, 텀블러, 정치식 셸 또는 트라우(shell or trough), 뮬러 혼합기(예컨대, 단회형 또는 연속형), 임팩트 혼합기 및 임의의 다른 일반적으로 알려진 혼합물 또는 일반적으로 알려진 장치를 포함한다. 특정 양태에서, 재료들은 6열 내지 10열 금속(들)이 지지체에 실질적으로 균일하게 분산될 때까지 혼합한다. 지지체에 6열 내지 10열 금속(들)의 분산은 고온 및/또는 압력에서 6열 내지 10열 금속(들)의 코크스화를 억제하여, 함침 기술로 제조한 종래의 촉매를 이용하여 수득할 수 없는 속도, 온도 및 압력에서, 상당한 양의 잔류물을 함유하고(또는) 고 점도인 탄화수소 공급물이 가공처리될 수 있게 한다. 일부 양태에서, 실리카 및 6열 내지 10열 금속(들)을 함유하는 지지체의 공분쇄는 더욱 평활한 촉매 표면을 형성한다. 더욱 평활한 촉매 표면은 알루미나 부위가 더 적게 노출되기 때문에 촉매 표면의 브뢴스테드 산도를 저하시킬 수 있다.

[0142] 6열 금속(들)은 단독으로 또는 7열 내지 10열 금속(들)과의 배합물로 지지체와 공분쇄 시(지지체 함침법과 대조적으로), 매립된 금속 촉매(예컨대, 지지체에 매립되어)의 표면 아래에 금속(들)의 적어도 일부가 잔류하게 하여, 비매립 금속 촉매에서 나타날 수 있는 것보다 더 적은 금속이 표면에 존재하게 한다. 일부 양태에서, 촉매 표면에 소량의 금속은 사용 중에 촉매의 표면으로 금속의 적어도 일부가 이동할 수 있게 하여 촉매의 수명 및/또는 촉매 활성을 연장시킨다. 금속은 탄화수소 공급물과 촉매의 접촉 동안 촉매 표면의 침식을 통해 촉매 표면으로 이동할 수 있다.

[0143] 촉매 성분의 삽입 및/또는 혼합은 6열 내지 10열 금속 산화물 결정 구조 내에 6열 내지 10열 금속의 규칙적인 순서를, 매립된 촉매의 결정 구조 내에 6열 내지 10열 금속의 실질적으로 불규칙적인 순서로 변화시킬 수 있지만, 이러한 임의의 종류의 이론에 국한하려는 것은 아니다. 6열 내지 10열 금속의 순서는 분말 x선 회절법으로 측정할 수 있다. 금속 산화물에 존재하는 원소 금속의 순서 대비 촉매에 존재하는 원소 금속의 순서는 6열 내지 10열 금속 산화물의 x선 회절 스펙트럼에서 6열 내지 10열 금속 피크의 순서를 촉매의 x선 회절 스펙트럼에서 6열 내지 10열 금속 피크의 순서와 비교하여 측정할 수 있다. x선 회절 스펙트럼에서 6열 내지 10열 금속과 관련이 있는 패턴의 확대 및/또는 부재는 6열 내지 10열 금속(들)이 결정 구조 내에 실질적으로 불규칙하게 배열되어 있음을 추정할 수 있게 해준다. 예를 들어, 중간 기공 직경이 적어도 180 Å인 알루미나 지지체와 삼산화몰리브덴은 배합되어 알루미나/삼산화몰리브덴 혼합물을 형성할 수 있다. 삼산화몰리브덴은 분명한 패턴을 갖고 있다(예컨대, 분명한 D_{001}, D_{002} 및/또는 D_{003} 피크). 알루미나/삼산화몰리브덴 혼합물은 적어도 316℃(600°F), 적어도 427℃(800°F) 또는 적어도 538℃(1000°F)의 온도에서 열처리되어, x선 회절 스펙트럼에서 이산화몰리브덴의 패턴을 나타내지 않는(예컨대, D_{001} 피크의 부재) 촉매를 생산할 수 있다.

[0144] 일부 양태에서, 6열 내지 10열 금속(들)과 지지체의 공분쇄는 6열 내지 10열 금속(들)/지지체 혼합물을 형성한다. 일부 양태에서, 산 및/또는 물은 6열 내지 10열 금속(들)/지지체 혼합물에 첨가되어 혼합물이 입자로 형성되는 것을 돕는다. 물 및/또는 희석 산은 혼합물이 입자로 형성되기에 적합한 바람직한 농도가 되는데 필요한 양 및 방법에 의해 첨가된다. 산의 예로는 질산, 아세트산, 황산 및 염산이 포함되나, 이에 국한되는 것은 아니다. 6열 내지 10열 금속(들)/지지체 혼합물은 압출기와 같은 당업계에 공지된 기술에 의해 입자로 형성될 수 있다. 입자(압출물)는 공지된 촉매 절단법에 의해 입자로 절단될 수 있다. 입자는 일정 시간 동안(예컨대, 0.5 내지 8시간 또는 1 내지 5시간) 및/또는 입자의 수분 함량이 원하는 수준에 이를 때까지 65℃ 내지 260℃ 범위 또는 85℃ 내지 235℃ 범위의 온도에서 열처리(건조)될 수 있다.

[0145] 6열 내지 10열 금속/지지체 및/또는 6열 내지 10열 금속/지지체 입자는 6열 내지 10열 금속의 적어도 일부가 대응 금속 산화물로 변환되도록 휘발성 물질을 제거하기 위해 315℃ 내지 760℃ 범위, 535℃ 내지 700℃ 범위 또는 500℃ 내지 680℃ 범위의 온도에서 고온 공기 및/또는 산소 농축 공기의 존재 하에 하소될 수 있다. 입자가 하소되는 온도 조건은 최종 하소된 혼합물의 기공 구조가 본 명세서에 기술된 촉매의 기공 구조 및 표면적을 형성하도록 조절되는 온도일 수 있다. 760℃ 이상에서의 하소는 촉매의 기공 부피를 증가시켜, 촉매가 고점도 및/또는 고 잔류물에 기여하는 화합물을 제거하는데 효과적이지 않도록 기공의 분포 및 표면적을 변화시킨다.

[0146] 바람직하지 않은 성질(예컨대, 바람직하지 않은 점도, API 비중, MCR 함량, 아스팔텐 함량, 금속 함량 및/또는 잔류물 함량)을 가진 탄화수소 공급물과 적층 구조의 6열 내지 10열 금속(들) 촉매(예컨대, 함침 기술에 의해 형성된 촉매)와의 접촉은 선택된 성질의 미정제 산물을 생산하기 위해 승온 및/또는 승압을 필요로 할 수 있다. 승온 또는 승압은 탄화수소 공급물과 촉매가 최소로 접촉하여 촉매가 실활되지 않게 한다. 높은 잔류물 함량을 보유한 공급물과 촉매의 접촉은 탄화수소 공급물 내의 고분자량의 화합물 및/또는 금속에 의한 촉매의 기공 막힘으로 인해 촉매 수명을 단축시킬 수 있다.

[0147] 이에 반해, 본 명세서에 기술된 촉매에 바람직한 표면 토폴로지를 형성하는 분산된 금속 클러스터를 보유하는

촉매(예컨대, 공분쇄에 의해 형성된 촉매)와 공급물의 접촉은 공급물에 유리한 변화가 고온 및/또는 저압에서 일어날 수 있게 할 수 있다. 이러한 바람직한 토폴로지는 촉매의 활성 금속 부위에 유해한 영향 없이 더 긴 시간 동안 탄화수소 공급물이 촉매 표면과 접촉할 수 있게 하여, 분산된 금속 클러스터 촉매는 승온 및 저압(예컨대, 적어도 400℃의 온도 및 3.8 MPa, 5 MPa 또는 7 MPa의 압력)에서 종래 수소화처리 촉매보다 더 긴 수명을 갖게 할 수 있다. 선택된 토폴로지의 촉매는 촉매의 재주입 또는 변화없이 공정이 실행될 수 있게 하여, 탄화수소 공급물의 가공처리 비용이 경제적으로 유리하게 할 수 있다.

[0148] 일부 양태에서, 촉매는 기공 구조를 특징으로 할 수 있다. 다양한 기공 구조 매개변수로는 기공 직경, 기공 부피, 표면적 또는 이의 조합을 포함하지만, 이에 국한되는 것은 아니다. 촉매는 기공 직경 대비 기공 크기의 총 양의 분포를 보유할 수 있다. 기공 크기 분포의 중간 기공 직경은 105 Å 내지 150 Å, 110 Å 내지 130 Å 또는 110 Å 내지 120 Å 범위일 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 105 Å 내지 150 Å, 110 Å 내지 130 Å 또는 110 Å 내지 120 Å 범위에 중간 기공 직경을 보유하는 기공 크기 분포를 갖고, 이 기공 크기 분포에서 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 60 Å, 45 Å, 35 Å 또는 25 Å 이내의 기공 직경을 보유한다.

[0149] 일부 양태에서, 기공의 기공 부피는 적어도 0.3 ㎤/g, 적어도 0.7 ㎤/g, 또는 적어도 0.9 ㎤/g일 수 있다. 특정 양태에서, 기공의 기공 부피는 0.3 ㎤/g 내지 0.99 ㎤/g, 0.4 ㎤/g 내지 0.8 ㎤/g 또는 0.5 ㎤/g 내지 0.7 ㎤/g 범위일 수 있다.

[0150] 촉매의 기공 부피는 기공 직경이 1 Å 내지 5000 Å 사이인 기공 및 기공 직경이 5000 Å 이상인 기공을 포함한다. 일부 양태에서, 촉매는 기공 부피의 대부분이 기공 직경이 최대 600 Å, 최대 500 Å, 최대 300 Å 또는 최대 200 Å인 기공이다.

[0151] 일부 양태에서, 촉매는 중간 기공 직경이 약 105 Å 내지 150 Å 범위인 기공 크기 분포를 보유하고, 이 기공 크기 분포에 존재하는 기공 총 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 60 Å 이내의 기공 직경을 갖고, 기공 부피의 적어도 50%가 기공 직경이 최대 600 Å인 기공이며, 기공 부피의 5% 내지 25% 사이가 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 기공이다.

[0152] 일부 양태에서, 촉매는 기공 부피의 최대 10%, 최대 5% 또는 최대 4%가 적어도 5000 Å인 기공이다.

[0153] 이러한 촉매는 표면적이 적어도 200 ㎡/g일 수 있다. 이러한 표면적은 250 ㎡/g 내지 500 ㎡/g 범위, 또는 260 ㎡/g 내지 400 ㎡/g 범위일 수 있다.

[0154] 전술한 특정 표면 토폴로지, 큰 표면적 및 기공 분포를 보유하는 촉매는 저압 및 승온 하에 상업적 이용분야에서 향상된 실행시간을 나타낼 수 있다. 예를 들어, 촉매는 적어도 1년의 실행시간 후 실활하지 않는다. 향상된 실행시간은 촉매의 높은 표면적 및/또는 촉매의 기공 부피 중에 기공 직경의 좁은 분포 때문일 수 있다. 따라서, 촉매의 금속은 더 오랜 시간 동안 노출된 상태를 유지하여 촉매 기공의 막힘이 최소화된다. 고 표면적 및 촉매 기공 부피 중의 선택된 기공 분포는 동일한 기공 분포이지만 표면적이 작은 종래 촉매에 의해 가공처리될 수 없었던 고점도 및/또는 고 잔류물의 미정제물을 가공처리할 수 있게 해준다. 315℃ 내지 760℃ 범위의 온도에서 공분쇄된 촉매의 하소는 기공 직경이 유사하고 기공 분포가 좁으면서 표면적은 큰 기공의 형성을 촉진할 수 있다.

[0155] 특정 양태에서, 촉매는 펠릿, 원기둥 및/또는 압출물과 같은 성형된 형태로 존재한다. 일부 양태에서, 촉매 및/또는 촉매 전구체는 당업계에 공지된 기술을 이용하여(예컨대, ACTICAT™ 공정, CRI International, Inc.) 금속 황화물로 황화된다(사용 전에). 일부 양태에서, 촉매는 건조 후 황화된다. 대안적으로, 촉매는 함황 화합물을 포함하는 탄화수소 공급물과 촉매의 접촉에 의해 동일계에서 황화될 수 있다. 동일계 황화는 수소 존재 하에 기체성 황화수소를 이용하거나 또는 유기황 화합물과 같은 액상 황화제(예컨대, 알킬설파이드, 폴리설파이드, 티올 및 설폭사이드)를 이용할 수 있다. 동일계외 황화 공정은 본 발명에 참고인용된 미국 특허 5,468,372(Seamans et al.) 및 5,688,736(Seamans et al.)에 기술되어 있다.

[0156] 특정 양태에서, 촉매는 지지체와 6열 내지 10열 금속(들)을 공분쇄하여 수득할 수 있다. 지지체와 6열 금속(들)의 공분쇄는 혼합물 또는 실질적으로 균일한 혼합물을 형성할 수 있다. 일부 양태에서, 혼합물은 압출 및/또는 건조될 수 있다. 혼합물은 촉매 생산을 위해 315 ℃ 내지 700 ℃ 사이의 온도에서 하소될 수 있다.

[0157] 지지체로는 알루미나, 실리카, 알루미나-실리카, 산화티탄, 산화지르코늄, 산화마그네슘 또는 이의 혼합물을 포함할 수 있다.

[0158] 촉매는 촉매 g당 0.001g 내지 0.3g, 0.005g 내지 0.2g, 또는 0.01g 내지 0.1g의 6열 내지 10열 금속(들)을 보

유할 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 촉매 g당 적어도 0.1g의 6열 금속(들)을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 촉매 g당 적어도 0.05g 내지 0.2g의 6열 금속(들)을 포함할 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 촉매 g당 0.001g 내지 0.1g, 0.005g 내지 0.05g 또는 0.01g 내지 0.03g의 10열 금속(들)을 포함할 수 있다. 특정 양태에서, 촉매는 촉매 g당 0.001g 내지 0.1g, 0.005 내지 0.05g 또는 0.01g 내지 0.03g의 9열 금속(들)을 포함할 수 있다.

[0159] 이러한 금속과 지지체의 공분쇄에 이어 하소는 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위인 기공 크기 분포를 보유하고, 이 기공 크기 분포에 존재하는 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 적어도 60 Å 이내의 기공 직경을 보유하고, 기공 부피의 적어도 50%가 기공 직경이 최대 600 Å인 기공이고, 기공 부피의 5% 내지 25% 사이가 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 기공을 보유하는 이중모드(bimodal) 촉매를 생산할 수 있다. 일부 양태에서, 촉매는 중간 기공 직경이 110 Å 내지 130 Å 사이일 수 있다.

[0160] 일부 양태에서, 촉매는 중간 기공 직경이 최대 120 Å이고, 기공 크기 분포에 존재하는 총 기공 수의 적어도 60%가 60 Å 이내의 기공 직경을 보유하고, 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 사이인 기공이 기공 부피의 적어도 50%이며, 기공 직경이 1000 Å 내지 5000 Å 사이인 기공이 기공 부피의 5% 내지 25% 사이일 수 있다.

[0161] 촉매는 250 m^2/g 내지 약 300 m^2/g의 표면적과 약 0.7cc/g의 기공 부피를 보유할 수 있다.

[0162] 이 촉매는 고점도에 기여하는 성분의 적어도 일부, 잔류물에 기여하는 성분의 일부 및/또는 산소-함유 화합물의 일부를 감소시킬 수 있다. 선택된 기공 분포를 가진 이중모드식 6열 내지 10열 금속 촉매를 이용한 탄화수소 공급물의 처리는 적은 수소 소비로 점도가 감소된 산물의 생산을 허용하기 때문에 경제적으로 유리할 수 있다.

[0163] 당해의 촉매는 적은 수소 소비에 의해, 탄화수소 공급물에 비해 점도가 낮은 미정제 산물을 생산할 수 있다. 일부 양태에서, 총 압력 3.5 MPa에서의 접촉 조건에서 수소 소비는 최대 60 Nm^3/m^3, 최대 50 Nm^3/m^3, 또는 최대 30 Nm^3/m^3일 수 있다. 일부 양태에서, 총 압력 3.5 MPa에서의 접촉 조건에서 수소 소비는 1 Nm^3/m^3 내지 60 Nm^3/m^3, 1 Nm^3/m^3 내지 50 Nm^3/m^3, 또는 5 Nm^3/m^3 내지 30 Nm^3/m^3 범위일 수 있다.

[0164] 당해의 촉매(들)를 이용하여 작업 조건을 조절하면, 탄화수소 공급물의 다른 성질은 크게 변화되지 않으면서 선택된 성질만이 탄화수소 공급물에 비해 변화된 미정제 산물을 수득할 수 있다. 수득되는 미정제 산물은 탄화수소 공급물에 비해 향상된 성질을 보유하고, 이에 따라 수송 및/또는 정제에 더욱 적합할 수 있다.

[0165] 2종 이상의 촉매는 선택된 순서로 배열하면 공급물의 성질 개선의 순서를 조절할 수 있다. 예를 들어, API 비중, 탄화수소 공급물에 존재하는 C_5 아스팔텐의 적어도 일부, 유기산 금속 염에 존재하는 금속의 적어도 일부, 철의 적어도 일부, 니켈의 적어도 일부 및/또는 바나듐 또는 몰리브덴의 적어도 일부가 감소된 후, 공급물 중의 헤테로원자의 적어도 일부가 감소될 수 있다.

[0166] 촉매의 배열 및/또는 선택은 일부 양태에서 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성 및/또는 촉매의 수명을 향상시킬 수 있다. 가공 동안 촉매 수명 및/또는 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성의 향상은 접촉 시스템이 접촉 구역에 있는 촉매의 교체 없이 적어도 3개월, 적어도 6개월 또는 적어도 1년 동안 작동할 수 있게 한다.

[0167] 선택된 촉매의 배합은 가공처리 동안 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성을 유지하면서(예컨대, 탄화수소 공급물의 P 값을 1.5 이상으로 유지함), 탄화수소 공급물의 다른 성질이 변화되기 전에, 점도에 기여하는 성분의 적어도 일부, 잔류물에 기여하는 성분의 적어도 일부, TAN에 기여하는 성분의 적어도 일부 또는 이의 조합이 탄화수소 공급물로부터 감소되게 할 수 있다. 대안적으로, 선택된 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉은 C_5 아스팔텐 및/또는 API 비중을 증분적으로 감소시킬 수 있다. 탄화수소 공급물의 성질을 증분적 및/또는 선택적으로 변화시키는 능력은 가공처리 동안 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성이 유지될 수 있게 할 수 있다.

[0168] 일부 양태에서, 촉매(전술한 것)는 일련의 촉매의 상류에 위치할 수 있다. 이러한 촉매의 위치는 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성을 유지하면서, 고분자량 오염물 및/또는 유기산 금속염에서 금속의 제거를 가능케 할 수 있다.

[0169] 촉매는 일부 양태에서 탄화수소 공급물로부터 산소 함유 화합물의 적어도 일부의 제거, 시스템 내 다른 촉매의 수명을 감소시키는데 기여하는 성분의 제거 또는 이의 조합을 가능하게 한다. 예를 들어, 탄화수소 공급물에 비해, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물에 존재하는 C_5 아스팔텐의 적어도 일부의 감소는 하류에 위치한 다른 촉매의 막힘을 억제하고, 이에 따라 촉매의 보충 없이 접촉 시스템이 작동할 수 있는 시간을 연장시킨다. 점도의 감

소는 일부 양태에서 전술한 촉매 다음에 위치한 하나 이상의 촉매의 수명을 증가시킬 수 있다.

[0170] 일부 양태에서, 시판 촉매는 공급물의 선택된 성질을 감소시키기 위해 당해 촉매의 하류 및/또는 상류에 위치할 수 있다. 예를 들어, 탈금속화 촉매는 공급물의 Ni/V/Fe에 비해, 미정제 산물의 Ni/V/Fe 함량을 감소시키기 위해 촉매의 하류 및/또는 상류에 위치할 수 있다. 탈황 촉매는 공급물의 함황 화합물 함량에 비해, 미정제 산물의 함황 화합물의 함량을 감소시키기 위해 촉매의 하류에 위치할 수 있다.

[0171] 수소를 특정 접촉 구역으로 전달하는 능력은 접촉 동안 수소 사용량을 최소화하는 경향이 있다. 접촉 동안 수소의 발생을 촉진하는 촉매(들) 및 접촉 동안 비교적 소량의 수소를 흡수하는 촉매의 배합물은 탄화수소 공급물의 동일 성질에 비해 미정제 산물의 선택된 성질을 변화시키는데 사용할 수 있다. 촉매(들)의 순서 및/또는 수는 탄화수소 공급물/총 산물 안정성을 유지하면서 총 수소 흡수를 최소화하는 것으로 선택할 수 있다. 최소의 총 수소 흡수는 탄화수소 공급물의 잔류물 함량, VGO 함량, 증류물 함량, API 비중 또는 이의 조합이 탄화수소 공급물의 각 성질 대비 20% 이내로 유지될 수 있게 하면서, 미정제 산물의 API 비중 및/또는 점도는 탄화수소 공급물의 API 비중 및/또는 점도의 최대 90%이도록 한다.

[0172] 탄화수소 공급물에 의한 총 수소 흡수의 감소는 비등점 분포가 탄화수소 공급물의 비등점 분포와 유사한 미정제 산물을 생산할 수 있다. 또한, 미정제 산물의 원자 H/C는 탄화수소 공급물의 원자 H/C와 비교했을 때 비교적 소량으로만 변화시킬 수 있다.

[0173] 일부 양태에서, 조절된 접촉 조건(예컨대, 온도 및/또는 탄화수소 공급물 유속)과 함께 촉매 선택 및/또는 촉매의 순서는 탄화수소 공급물에 의한 수소 흡수의 감소, 가공처리 동안 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성 유지 및 탄화수소 공급물의 각 성질 대비 미정제 산물의 하나 이상의 성질 변화를 보조할 수 있다. 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성은 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물로부터 분리하는 다양한 상에 의해 영향을 받을 수 있다. 상 분리는 예컨대 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물 중에 탄화수소 공급물 및/또는 미정제 산물의 불용성, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물로부터 아스팔텐의 응집, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물로부터 성분의 침전 또는 이의 조합에 의해 일어날 수 있다.

[0174] 접촉 기간 동안 특정 시간에서, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물에 존재하는 탄화수소 공급물 및/또는 총 산물의 농도는 변화할 수 있다. 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물에 존재하는 총 산물의 농도가 미정제 산물의 형성으로 인해 변화하면, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물에 존재하는 총 산물의 성분 및/또는 탄화수소 공급물의 성분의 용해도가 변하는 경향이 있다. 예를 들어, 탄화수소 공급물은 가공처리 초기에는 탄화수소 공급물에 용해성인 성분을 함유할 수 있다. 탄화수소 공급물의 성질(예컨대, API 비중, 점도, MCR, C_5 아스팔텐, P 값, 침전물 또는 이의 조합)이 변하면, 상기 성분은 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물에 덜 용해성이 되는 경향이 있을 수 있다. 일부 경우에, 탄화수소 공급물 및 총 산물은 2상을 형성하고(또는) 서로 불용성이 될 수 있다. 또한, 용해도 변화는 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물이 2상 이상을 형성하게도 할 수 있다. 아스팔텐의 응집, 탄화수소 공급물 및 총 산물의 농도 변화, 및/또는 성분의 침전을 통한 2상의 형성은 하나 이상의 촉매의 수명을 감소시키는 경향이 있다. 또한, 공정의 효능이 감소될 수도 있다. 예를 들어, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 반복 처리가 원하는 성질의 미정제 산물을 생산하는데 필요할 수 있다.

[0175] 가공처리 동안, 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 P 값 및/또는 침전물 값은 모니터할 수 있고, 공정, 탄화수소 공급물 및/또는 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성은 평가할 수 있다. 일반적으로, 최대 1.0인 P 값은 일반적으로 탄화수소 공급물로부터 아스팔텐의 응집이 일어난다는 것을 시사한다. P 값이 초기에 적어도 1.0이고 이러한 P 값이 접촉 동안 증가하거나 비교적 안정하다면, 이것은 탄화수소 공급물이 접촉 동안 비교적 안정하다는 것을 시사한다. 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물 안정성은 P 값으로 평가되는 바와 같이, 접촉 조건을 조절하거나, 촉매를 선택하거나, 촉매의 선택적 순서에 의하거나, 또는 이들의 조합에 의해 조절될 수 있다. 이러한 접촉 조건의 조절은 LHSV, 온도, 압력, 수소 흡수, 탄화수소 공급물 흐름 또는 이의 조합의 조절을 포함할 수 있다.

[0176] 가공처리 동안 침전물 값의 모니터링은 고분자 화합물의 형성, 고분자 화합물의 침전 또는 금속의 침전을 시사한다. 접촉 동안 감소하거나 비교적 안정한 침전물 값은 탄화수소 공급물이 접촉 동안 비교적 안정하다는 것을 시사한다.

[0177] 가공처리 동안, 고정층 반응기의 접촉 구역의 유입 압력은 모니터할 수 있다. 유입 압력의 급증은 촉매를 통한 유입이 저해된다는 것을 시사할 수 있다. 흐름의 저해는 침착물 또는 침전물 형성의 증가에 의해 유발될 수 있다. 침착물 또는 침전물의 증가는 촉매 기공을 막을 수 있고, 이로써 접촉 구역을 통한 탄화수소 공급물의 흐름

을 제한할 수 있다.

[0178] 일반적으로, 탄화수소 공급물이 수송 및/또는 펌핑되지 못하게 하는 점도를 가진 탄화수소 공급물은 상승된 수소 압력에서 접촉시켜 더욱 유동성인 산물을 생산한다. 상승된 수소 압력에서 코크스 형성은 억제되고, 이로써 탄화수소 공급물의 성질이 최소 코크스 생산성으로 변화될 수 있다. 점도, 잔류물 및 C_5/C_7 아스팔텐의 감소는 수소 압력에 의존하지 않기 때문에, 이러한 성질들의 감소는 접촉 온도가 적어도 300℃가 아니면 일어나지 않을 수 있다. 일부 탄화수소 공급물은 원하는 사양에 부합하는 산물을 생산하기 위해 탄화수소 공급물의 원하는 성질을 감소시키는데 350℃ 이상의 온도를 필요로 할 수 있다. 증가된 온도에서는 상승된 수소 압력에서라도 코크스 형성이 일어날 수 있다. 탄화수소 공급물의 성질이 변화되면, 탄화수소 공급물/총 산물의 P 값이 1.0 이하로 감소할 수 있고(또는) 침전물이 형성되어 산물 혼합물이 불안정해질 수 있다. 상승된 수소 압력은 다량의 수소를 필요로 하기 때문에 최소 온도에서 압력과 무관하게 성질을 감소시킬 수 있는 공정이 바람직하다.

[0179] 조절된 온도 범위 370 내지 450℃, 390 내지 440℃ 또는 400 내지 430℃, 압력 3.5 MPa, 5 MPa 또는 7 MPa에서 점도가 37.8℃에서 적어도 10 cSt(예컨대, 적어도 100 cSt, 적어도 1000 cSt 또는 적어도 2000 cSt)인 탄화수소 공급물을 본 명세서에 기술된 촉매와 접촉시키면, 탄화수소 공급물의 각 성질의 최대 50%, 최대 30%, 최대 20%, 최대 10% 또는 최대 1%인 변화된 성질(예컨대, 점도, 잔류물 및/또는 C_5/C_7 아스팔텐)을 보유하는 미정제 산물이 생산된다. 접촉 동안, P 값은 접촉 온도를 조절함으로써 1.0 이상으로 유지시킬 수 있다. 예를 들어, 일부 양태에서, 온도가 450 ℃ 이상으로 증가하면, P 값은 1.0 이하로 떨어지고 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물은 불안정해진다. 온도가 370℃ 이하로 저하하면, 탄화수소 공급물 성질의 변화가 최소로 일어난다.

[0180] 일부 양태에서, 접촉 온도는 탄화수소 공급물의 MCR 함량을 유지하면서 C_5 아스팔텐 및/또는 다른 아스팔텐이 제거되도록 조절한다. 수소 흡수 동안 MCR 함량의 감소 및/또는 더 높은 접촉 온도는 탄화수소 공급물/총 산물 혼합물의 안정성 및/또는 하나 이상의 촉매의 수명을 감소시킬 수 있는 2상을 형성시킬 수 있다. 본 명세서에 기술된 촉매와 함께 수소 흡수 및 접촉 온도의 조절은 탄화수소 공급물의 MCR 함량을 단지 비교적 소량만 변화시키면서 C_5 아스팔텐은 감소되게 한다.

[0181] 일부 양태에서, 접촉 조건은 접촉 구역의 총 부분압이 세트 유속 및 승온(예컨대, 적어도 200℃, 적어도 300℃ 또는 적어도 400℃의 온도)에서 원하는 압력으로 유지되도록 조절한다. 최대 5 MPa 또는 최대 3.5 MPa의 총 압력에서의 작업능은 LHSV를 증가시키고(예컨대, 적어도 0.5 h^{-1}, 적어도 1 h^{-1}, 적어도 2 h^{-1}, 적어도 5 h^{-1} 또는 적어도 10 h^{-1}으로의 증가), 최대 5 MPa 또는 최대 3.5 MPa의 총 압력에서 접촉할 때 촉매 수명은 같거나 더 길어진다. 더 낮은 수소 부분압 또는 더 낮은 총 압력에서의 작업은 작업 비용을 감소시키고 제한된 양의 수소가 이용가능한 곳에서 접촉이 수행될 수 있게 한다. 일부 양태에서, 총 압력은 접촉 구역에 공급된 수소의 총 부분압과 같다.

[0182] 본 명세서에 기술된 하나 이상의 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉에 의해 생산된 미정제 산물은 다양한 이용분야에 유용할 것이고, 그 예로는 정유소의 공급물, 수송 연료 생산용 공급물, 희석제 또는 지하 오일 회수 공정의 증진제를 포함하나, 이에 국한되는 것은 아니다. 예를 들어, API 비중이 최대 10인 탄화수소 공급물(예컨대, 비투멘 및/또는 중유/타르샌드 미정제물)은 크래킹 장치(예컨대, 에뷸레이팅 층 크래킹 장치, 유체 접촉 크래킹 장치, 가열 크래킹 장치, 또는 탄화수소 공급물을 경질 성분으로 변환시키는 것으로 알려진 여타 장치)를 이용하는 일련의 가공처리 단계를 통해 다양한 탄화수소 스트림으로 변환될 수 있다.

[0183] 크래킹 장치에서 가공처리될 수 있는 공급물 스트림을 생산하기 위한 탄화수소 공급물의 점도 및/또는 잔류물 함량의 감소는 탄화수소 공급물의 가공처리 속도를 향상시킬 수 있다. 탄화수소 공급물의 성질을 변화시키기 위해 본 명세서에 기술된 방법 및 촉매를 이용하는 시스템은 하나 이상의 크래킹 장치의 상류에 위치할 수 있다. 본 명세서에 기술된 하나 이상의 시스템에서 탄화수소 공급물의 처리는 크래킹 장치의 가공처리 속도를 적어도 2, 적어도 4, 적어도 10, 또는 적어도 100 배율로 향상시키는 공급물을 생산할 수 있다. 예를 들어, 점도가 37.8℃에서 적어도 100 cSt이고(또는) 탄화수소 공급물 g당 잔류물이 0.1g인 탄화수소 공급물을 처리하는 시스템은 크래킹 장치의 상류에 위치한 당해의 하나 이상의 접촉 시스템을 포함할 수 있다. 이 접촉 시스템은 점도가 37.8℃에서 탄화수소 공급물 점도의 최대 50%이고(또는) 탄화수소 공급물 잔류물의 최대 90%인 미정제 산물을 생산할 수 있는 당해의 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 미정제 산물 및/또는 미정제 산물과 탄화수소 공급물의 혼합물은 크래킹 장치로 유입될 수 있다. 미정제 산물 및/또는 미정제 산물과 탄화수소 공급물의 혼합물은 초기 탄화수소 공급물보다 점도가 낮기 때문에, 크래킹 장치를 통한 가공처리 속도는 향상될 수 있다.

[0184] 일부 양태에서, C_5 아스팔텐 함량이 적어도 0.01g인 탄화수소 공급물은 정유 작업 시 수소화가공 처리 전에 탈아스팔트화될 수 있다. 탈아스팔트화 공정은 아스팔텐을 제거하는 촉매와 미정제물의 접촉 및/또는 용매 추출을 수반할 수 있다. 탈아스팔트화 공정 전에 잔류물 및/또는 아스팔텐에 기여하는 성분의 적어도 일부 및 점도에 기여하는 성분의 적어도 일부의 감소는 용매 추출의 필요성을 없애고 필요한 용매의 양을 감소시키며(또는) 탈아스팔트화 공정의 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 탄화수소 공급물 g당 적어도 0.01g의 C_5 아스팔텐 및/또는 0.1g의 잔류물을 보유하고 점도가 37.8℃에서 적어도 10cSt인 탄화수소 공급물을 처리하는 시스템은 탈아스팔트화 장치의 상류에 위치한 당해의 하나 이상의 접촉 시스템을 포함할 수 있다. 접촉 시스템은 C_5 아스팔텐 함량이 탄화수소 공급물 C_5 아스팔텐 함량의 최대 50%이고 잔류물 함량이 탄화수소 공급물 잔류물 함량의 최대 90% 이며, 점도가 탄화수소 점도의 최대 50%이거나 또는 이의 조합 성질을 가진 미정제 산물을 생산할 수 있는 당해의 하나 이상의 촉매를 포함할 수 있다. 미정제 산물 및/또는 미정제 산물과 탄화수소 공급물의 혼합물은 탈아스팔트화 장치로 유입될 수 있다. 미정제 산물 및/또는 미정제 산물과 탄화수소 공급물의 혼합물은 초기 탄화수소 공급물보다 아스팔텐, 잔류물 및/또는 점도가 적기 때문에, 탈아스팔트화 장치의 가공처리 효율은 초기 효율의 5% 이상, 10% 이상, 20% 이상 또는 50% 이상 증가할 수 있다.

[0185] 실시예

[0186] 촉매 제법 및 조절된 접촉 조건 하에서 상기 촉매의 사용 방법에 관한 비제한적 실시예는 이하에 제시한다.

[0187] 실시예 1. 6열 내지 10열 금속(들) 촉매의 제조

[0188] 제1 용액은 MoO_3(789.96 g), 인산(73.66g, 85.9 mol%) 및 탈이온수(2400g)를 배합하여 슬러리화하여 제조했다. 이 슬러리를 고체가 용해할 때까지 82℃로 가열했다.

[0189] 슬러리에 $Ni(OH)_2 \cdot$(210.32g)를 관찰되는 임의의 발열을 조절하는 속도로 첨가하고, 고체가 용해할 때까지 96℃로 가열했다. 가열된 혼합물에 구연산 일수화물(5mol%, 200.46g)을 관찰되는 임의의 발열을 조절하기에 충분한 속도로 첨가했다. 구연산 첨가 후, 용액을 몰리브덴/니켈/인 용액이 투명할 때까지 100℃로 가열한 후, 몰리브덴/니켈/인 용액의 부피를 1249.80g으로 감소시켰다.

[0190] 분쇄기에, 지지체 g당 실리카 0.02g과 알루미나 0.98g을 함유하는 지지체(4076.09g)를 첨가했다. 분쇄기 작동하에, 몰리브덴/니켈/인 용액(1249.80g)을 지지체에 첨가하고, 수득되는 혼합물을 25분 동안 분쇄했다. 몰리브덴/니켈/인/지지체 혼합물에 탈이온수(211.90g)를 첨가하고, 수득되는 혼합물을 15분 동안 분쇄했다. 혼합물에 추가 탈이온수(109.69g)를 첨가하고, 수득되는 혼합물을 20분 동안 분쇄했다. 분쇄된 몰리브덴/니켈/인/지지체 혼합물은 pH 5.05이고 강열감량이 혼합물 g당 0.5689g 이었다.

[0191] 분쇄된 혼합물을 1.3㎜ 삼엽형 다이를 이용해 압출하여 1.3 삼엽형 압출 입자를 수득했다. 압출 입자는 125℃에서 수 시간 동안 건조한 뒤 676.7℃(1250°F)에서 2시간 동안 하소했다. 촉매는 0.133g의 몰리브덴, 0.032g의 니켈 및 0.005g의 인을 함유하고 나머지는 지지체였다. 촉매의 기공 크기 분포는 중간 기공 직경이 117 Å이고, 기공 크기 분포 내 총 기공 수의 60%가 기공 직경이 중간 기공 직경의 59Å 이내이며, 총 기공 부피가 0.69cc/g이고, 표면적이 277㎡/g이었다. 접촉각 140에서 수은 기공률측정법을 이용하여 측정한 기공 크기 분포는 표 1에 제시했다.

[0192] 표 1

기공 직경(Å)	기공 부피(%)
<70	6.24
70-100	26.43
100-130	25.35
130-150	6.34
150-180	4.73
180-200	1.86
200-240	2.41
240-600	7.15
600-1000	2.6
1000-3000	7.2
3000-5000	6.7
>5000	3.17

[0193]

[0194] 본 실시예는 지지체 및 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표의 6열 내지 10열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 함유하는 촉매를 입증한다. 이 촉매는 표면적이 적어도 250 ㎡/g이고 중간 기공 직경이 105 Å 내지 150 Å 범위이며, 기공 크기분포 내의 총 기공 수의 적어도 60%가 중간 기공 직경의 적어도 60 Å 이내의 기공 직경을 보유하고, 기공 내 기공 부피의 적어도 50%가 최대 600 Å의 기공 직경을 보유하며, 기공 내 기공 부피의 5% 내지 25%가 1000 Å 내지 5000 Å 사이의 기공 직경을 보유한다.

[0195] 실시예 2. 6열 금속(들) 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉

[0196] 써모웰이 중앙에 위치한 관형 반응기에 촉매 층 전반의 온도를 측정하기 위한 열전대를 장착했다. 써모웰과 반응기 내벽 사이에 공간에 촉매와 탄화규소(20-그리드, Stanford Materials; Aliso Viejo, VA)를 충전시켜 촉매층을 제조했다. 상기 탄화규소는 여기에 기술된 공정 조건 하에서 낮은(존재한다면) 촉매성이 있는 것으로 생각된다. 반응기의 접촉 구역에 혼합물을 배치하기 전에 촉매는 동량 부피의 탄화규소와 배합했다.

[0197] 반응기로 유입되는 탄화수소 공급물의 흐름은 반응기 상단부터 반응기 바닥으로 향했다. 탄화규소는 바닥 지지체로 작용하기 위해 반응기 바닥에 배치했다.

[0198] 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조한 6열 금속 촉매는 탄화규소(총 50 ㎤)와 혼합하고 접촉 구역에 배치했다.

[0199] 탄화규소는 데드 스페이스를 채우고 예열 구역으로 작용하기 위해 상단 접촉 구역에 배치했다. 촉매 층은 예열 구역에 해당하는 4개의 가열 구역, 접촉 구역 및 바닥 지지체를 포함하는 린드버그 노에 부하했다.

[0200] 촉매는 접촉 구역에 5vol% 황화수소와 95vol% 수소 기체의 혼합 기체를 총 촉매 부피(ml)당 혼합 기체 1.5 리터의 속도로 도입시켜 황화시켰다(탄화규소는 촉매 부피의 일부로 계산되지 않았다). 접촉 구역의 온도는 1시간 동안 204℃(400°F)까지 증가시키고, 204℃에서 2시간 동안 유지시켰다. 204℃에서 유지시킨 후, 접촉 구역은 316℃(600°F)까지 시간당 10℃(50°F)의 속도로 증분적으로 증가시켰다. 접촉 구역은 316℃에서 1시간 동안 유지시킨 후, 370℃(700°F)까지 1시간 동안 증분적으로 증가시키고 370℃에서 2시간 동안 유지시켰다. 접촉 구역은 상온으로 냉각했다.

[0201] 촉매의 황화 후, 접촉 구역의 온도는 410℃의 온도로 상승시켰다. 탄화수소 공급물(Peace River)의 성질은 표 2에 기록했다. 탄화수소 공급물은 예열 구역, 상단 접촉 구역, 바닥 접촉 구역 및 반응기의 바닥 지지체를 통해 흘렀다. 탄화수소 공급물은 수소 기체의 존재 하에 각 촉매와 접촉했다. 접촉 조건은 다음과 같다: 공급물에 대한 수소 기체의 비는 318 Nm^3/m^3 (2000 SCFB)이고 LHSV는 약 0.5 h^{-1} 이었다. 2개의 접촉 구역은 400℃로 가열하고 탄화수소 공급물이 반응기를 통해 흐를 때 3436시간 동안 3.5 MPa(500 psig)의 압력 하에 400 내지 420℃ 사이로 유지시켰다.

[0202] 표 2에 제시된 바와 같이 미정제 산물의 점도는 37.8℃에서 58 cSt였다.

[0203] 본 실시예는 주기율표 6열의 하나 이상의 금속 및/또는 주기율표 6열의 하나 이상의 금속의 하나 이상의 화합물을 포함하고 중간 기공 직경이 105 내지 150Å 범위 내에 있고 기공 내 기공 부피의 적어도 50%가 최대 130 Å의 기공 직경을 보유하고 기공 내 기공 부피의 10% 내지 20%가 1000 Å 내지 5000 Å 사이의 기공 직경을 보유하는 기공 크기 분포를 보유하는 촉매와 탄화수소 공급물의 3.5 MPa 압력에서의 접촉이 점도가 37.8℃에서 탄화수소 공급물 점도의 최대 50%인 미정제 산물을 생산한다는 것을 입증한다. 이 실시예는 또한 점도가 37.8℃에서 적어도 1000 cSt인 탄화수소 공급물이 촉매 막힘 및/또는 불안정한 산물의 생성 없이 저압에서 접촉될 수 있다는 것을 입증한다. 예를 들어, 접촉 동안 P 값은 1.2였고 침전물은 0.007 중량%가 생산되었다.

[0204] 실시예 3. 6열 금속(들) 촉매와 탄화수소 공급물의 접촉

[0205] 작업(1389시간) 동안 압력이 약 7MPa인 것을 제외하고는 탄화수소 공급물, 촉매, 접촉 조건 및 황화는 실시예 2와 동일했다. 표 2에 제시한 바와 같이, 미정제 산물은 점도가 37.8℃에서 65 cSt였다.

[0206] 실시예 2 및 3의 데이터를 비교하면, 3.5 MPa 압력과 400 내지 420℃ 온도에서 탄화수소 공급물의 접촉이 고압 및 동일 온도에서 수득되는 미정제 산물에 비해, 적은 수소 소비 하에 점도 감소가 향상된 미정제 산물을 생산한다는 것이 입증된다. 저압에서의 작업은 접촉 시스템의 작업에 적은 수소를 필요로 하기 때문에 경제적 이점을 제공한다.

[0207] 비교예. 탄화수소 공급물, 접촉 조건 및 황화는 실시예 2와 동일했다.

[0208] 잔류물 업그레이드 용으로 시판 이중모드식 몰리브덴/니켈 촉매(RM 5030, Criterion Catalysts & Technologies, Houston, TX, 24 ㎤)를 제조하고 탄화규소(54㎤의 총 촉매/탄화규소 혼합물을 위한 30㎤)와 혼합한 뒤, 접촉 구역에 배치했다. 작업은 압력 변화의 급증(13MPa(약 1872 psig) 이상의 유입 압력)으로 인해 1872시간째 종결했다. 압력의 급증은 다량의 침전물 및/또는 1 미만인 P 값으로 인해 일부 산물이 침전되어 촉매가 막혔기 때문이다.

[0209] 비교예와 실시예 2 및 3의 비교 시, 미정제 산물의 성질 값은 모든 실시예에서 유사했다. 실시예 2와 3에서 접촉 시간은 비교예의 접촉 시간보다 훨씬 길었다. 이와 같이, 실시예 1에 기술된 바와 같이 제조한 이중모드식 촉매의 존재 하에 수소와 탄화수소 공급물의 접촉은 동일 온도와 압력에서 비교용 촉매보다 더 오랜 시간 동안 저압 및 고온에서 수행될 수 있다고 결론지을 수 있다.

[0210] 표 2

성질	공급물	미정제 산물		
실시예		2	3	비교예
접촉 시간, hr		3436	3436	1872
압력, MPa		3.5 MPa	7 MPa	3.5 MPa
API 비중	7.9	14.9	16.3	15.8
15.56℃(60°F)에서 밀도, g/CM^3	1.0149	0.9633	0.9573	0.9608
수소, wt%	10.109	10.645	11.015	10.617
탄소, wt%	81.987	84.25	84.6	84.617
황, wt%	6.687	4.473	3.701	3.782
산소, wt%	0.62	0.27	0.315	*
질소, wt%	0.366	0.362	0.369	0.385
니켈, wtppm	70	60	39	56
철, ppm	2.4	0.2	0.2	0.2
바나듐, wtppm	205	180	90	152
칼슘, wtppm	6.7	1.4	0.3	2.1
구리, wtppm	0.9	0.4	0.2	0.2
크롬, wtppm	0.3	0.2	0.2	0.2
규소, wtppm	1.2	0.3	0.3	0.3
마그네슘, wtppm	0.8	0.4	0.2	0.4
아연, wtppm	6.0	0.9	0.7	1.7
몰리브덴, wtppm	6.6	0.3	0.4	0.8
마이크로-탄소 잔류물, wt%	12.5	10.3	9.0	9.6
C_5 아스팔텐, wt%	16.2	7.5	6.0	8.0
C_7 아스팔텐, wt%	10.9	5.2	3.9	5.1
나프타, wt%		5.8	5.9	5.1
증류물, wt%	15.0	29.5	29.4	30.7
VGO, wt%	37.5	39.6	40.2	39.8
잔류물, wt%	47.4	25.1	24.5	24.4
P 값	2.6	1.2	1.2	<1.0
37.8℃(100°F)에서의 점도, cSt	8357	58	65	51.4
수소 소비, Nm^3/m^3		55.17	104.5	*
침전물, wt%		0.007	0.008	막혔음

*측정되지 않음

[0211]

도면

도면1

