



**(19) 대한민국특허청(KR)**  
**(12) 등록특허공보(B1)**

(51) Int. Cl.

B01J 31/00 (2006.01)

(45) 공고일자

2006년12월04일

(11) 등록번호

10-0653505

(24) 등록일자

2006년11월27일

(21) 출원번호 10-2000-0017830  
 (22) 출원일자 2000년04월06일  
 심사청구일자 2005년02월18일

(65) 공개번호 10-2001-0014690  
 (43) 공개일자 2001년02월26일

(30) 우선권주장 99201051.2 1999년04월08일 유럽특허청(EPO)(EP)  
 60/128,256 1999년04월08일 미국(US)

(73) 특허권자 알베마를 네덜란드 비.브이.  
 네덜란드 아머스푸르트 스타티온스플라인 4

(72) 발명자 아이즈스보우츠손자  
 네덜란드니이우브쿠이즈크(우편번호:5253비이)고우덴레겐스트라아트1

잔센마르셀아드리아안  
 네덜란드후프드도르프(우편번호:2133에이취에스)무솔름22

(74) 대리인 김명신  
 김국현  
 이영일

심사관 : 이영완

전체 청구항 수 : 총 12 항

**(54) 카르보닐 및 질소를 포함하는 유기 화합물을 포함하는 수소화처리 촉매의 황화 방법**

**(57) 요약**

본 발명은 황화 수소화처리 촉매의 제조 방법에 관한 것으로서,

수소화처리 촉매는 황화단계를 거치고, 수소화처리 촉매는 적어도 50중량%의 알루미나를 갖는 담체로 이루어지고, 상기 촉매는 적어도 하나의 수소화 금속 성분과 적어도 하나의 공유결합된 질소 원자 및 적어도 하나의 카르보닐성분을 갖는 유기 화합물로 이루어지며, 유기 화합물과 전체 수소화 금속 함량사이의 몰비는 적어도 0.01:1이며, 또한 본 발명은 수소화 처리 촉매가 탄화수소 공급물의 수소화처리에 사용되고, 특히 수소화탈질소, (딥) 수소화탈황 또는 수소화탈방향족을 이루는 것을 특징으로 한다.

**특허청구의 범위**

청구항 1.

황화된 수소화처리 촉매의 제조 방법으로서,

수소화처리(hydrotreating) 촉매를 황화 단계(sulphidation step)에 적용시키며, 상기 수소화처리 촉매는 50 중량% 이상의 알루미나를 포함하는 담체를 포함하고, 상기 촉매는 1개 이상의 수소화 금속 성분과 유기 화합물(1개 이상의 공유결합된 질소 원자 및 1개 이상의 카르보닐 성분을 가짐)을 포함하며, 유기 화합물과 전체 수소화 금속 함량 사이의 몰비는 0.01:1 이상인 것을 특징으로 하는 방법 {단, 수소화처리 촉매는 22 중량%의 몰리브덴[삼산화물(trioxide)로 계산함], 4 중량%의 코발트[산화물로 계산함], 3 중량%의 인[P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 계산함], 및 VI족 및 VIII족 금속의 전체 몰량의 0.6 배에 해당하는 몰량의 EDTA를 포함하는 알루미나 수화물 담체로 구성된 촉매는 아님}.

## 청구항 2.

제 1 항에 있어서,

상기 황화가 계외(系外)에서 [ex-situ] 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 3.

제 1 항에 있어서,

상기 황화가 선택적으로 스파이크된(spiked) 탄화수소 공급원으로 계내(系内)에서 [in-situ] 실행되는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 4.

제 1 항에 있어서,

상기 수소화처리 촉매를 하기 단계들을 포함하는 공정에 의해서 제조하는 것을 특징으로 하는 방법:

- (1) 50 중량% 이상의 알루미나를 포함하는 촉매 담체를 1개 이상의 수소화 금속 성분과 혼합하는 단계;
- (2) 상기 수소화 금속 성분과 촉매 담체를 혼합하기 이전에, 혼합 중에 또는 혼합 이후에, 유기 화합물과 촉매 담체를 혼합하는 단계; 및
- (3) 0.01:1 이상의 유기 화합물 대 전체 수소화 금속 함량의 몰비를 유지하도록 충분히 낮은 온도에서 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 담체를 선택적으로 건조시키는 단계.

## 청구항 5.

제 1 항에 있어서,

상기 알루미나는 전이 알루미나(transition alumina)를 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

## 청구항 6.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 화합물은 2개 이상의 질소 원자 및 2개 이상의 카르보닐 성분을 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 7.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

1개 이상의 카르보닐 성분이 카르복실기 중에 존재하는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 8.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

1개 이상의 질소 원자는 2개 이상의 탄소 원자에 공유 결합되는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 9.

제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 유기 화합물은 하기 화학식 1의 화합물인 것을 특징으로 하는 방법(단, 화학식 1의 유기 화합물은 1개 이상의 카르보닐 성분을 포함함):

(화학식 1)

$(R1R2)N-R3-N(R1'R2')$

(상기 화학식 1에서,

R1, R2, R1' 및 R2'는 카르보닐, 카르복시, 에스테르, 에테르, 아미노 및 아미도로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 기로 선택적으로 치환된 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐 및 알릴로 이루어진 군으로부터 독립적으로 선택되고,

R3은 -O- 또는 -NR4-로 중단될 수 있는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이며,

R4는 상기 R1에서 기술된 것과 같은 군으로부터 선택되고,

R3 알킬렌기는 카르보닐, 카르복실, 에스테르, 에테르, 아미노 및 아미도로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 기로 치환될 수 있다)

### 청구항 10.

제 9 항에 있어서,

상기 R1, R2, R1' 및 R2'중 2개 이상은 -R5-COOX를 포함하며, 여기서 R5는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이고, X는 수소 또는 다른 양이온이며, X가 다가 양이온이면 1개의 X는 2개 이상의 -R5-COO기에 부착될 수 있는 것을 특징으로 하는 방법.

### 청구항 11.

탄화수소 공급물을 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의해 수득된 촉매와 수소화처리 조건 하에서 접촉시키는 것을 특징으로 하는 탄화수소 공급물의 수소화처리 방법.

## 청구항 12.

제 11 항에 있어서,

상기 탄화수소 공급물은 황(S)으로 계산하여 0.2 중량% 이상의 황을 함유하는 것을 특징으로 하는 방법.

**명세서**

### 발명의 상세한 설명

#### 발명의 목적

#### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 황화된 수소화처리 촉매의 제조 방법 및 탄화수소 공급물을 수소화처리하는데 사용되는 상기 촉매의 용도에 관한 것이다.

대개, 탄화수소-함유 공급물을 촉매적으로 수소화처리하는 목적은 불순물을 완전하게 또는 부분적으로 제거하는데 있다. 보통 불순물은 황 화합물 및 질소 화합물이다. 공급물로부터 상기 불순물을 적어도 부분적으로 제거함으로써 최종 생성물이 연소될 경우, 환경에 유해한 황 산화물 및/또는 질소 산화물이 더 적게 방출될 것이다. 또한, 불순물의 함량이 감소되면, 최종 생성물의 색상, 냄새 및 안정성이 향상된다. 또한, 황 화합물 및 질소 화합물은 공급물을 사용 가능한 생성물로 전환시키는 정유 산업에 사용되는 많은 촉매에 대해 독성을 갖는다. 상기 촉매의 예로는 크래킹(cracking) 촉매, 수소화크래킹(hydrocracking) 촉매 및 개질(reforming) 촉매를 포함한다. 그러므로 공급물이 크래킹 유닛에서 처리되기 이전에 촉매적 수소화처리하는 것은 통상적인 일이다. 촉매적 수소화처리는 수소화처리 촉매의 존재 하의 높은 온도 및 압력에서 공급물을 수소와 접촉시키는 것을 의미한다. 상기의 과정에서, 공급물 내에 존재하는 적어도 일부의 황 화합물 및 질소 화합물이 제거 가능한 황화수소 및 암모니아로 전환된다. 상기는 보통 각각을 수소화탈황(hydrodesulphurisation) 및 수소화탈질소(hydrodenitrogenation)라고 한다.

대개, 수소화처리 촉매는 VIB족 금속 성분 및 VIII족 비귀금속 성분이 부착된 담체로 이루어진다. 대부분의 통상 사용되는 VIB족 금속은 몰리브덴 및 텉스텐이 있고, 코발트와 니켈은 통상의 VIII족 비귀금속이다. 인은 또한 촉매 중에 존재할 수 있다. 상기 촉매를 제조하는 종래의 방법은 담체를 예를들면 함침에 의해서 수소화 금속 성분과 조성화(composite)하고, 상기 조성물을 소성시켜서, 금속 성분을 이들의 산화물로 전환시키는 것을 특징으로 한다. 연속적으로 소성된 촉매가 대개 황화(sulphidation) 처리된다.

연료에 있어서 법적으로 허용되는 황 및 질소 함량에 대한 요건은 엄격해지기 때문에, 향상된 활성을 갖는 수소화처리 촉매가 계속 요구된다. 또한, 연료 중의 주어진 최종 황 함량에서 촉매가 더 활성을 가질 수록, 더 온화한(milder) 반응 조건 하에 작동하거나(에너지 절감), 또는 재생(또는 사이클 길이)사이의 촉매 수명을 증가시키거나 또는 더 높은 처리량을 달성할 수 있다.

당분야에서 향상된 활성을 갖는 수소화처리 촉매를 제공하기 위해서 다양한 노력이 있었다. 당분야에서 비교적 새로운 경향으로 유기 화합물을 사용한다. 예를들면 WO 95/31280에서는 하기와 같은 단계를 포함하는 방법이 기술되어 있다:

- (i) 수소화 금속을 포함하는 촉매 조성물을 EDTA와 같은 유기 화합물과 접촉시킴에 의해서 습윤화시키고,
- (ii) 습윤하는 동안 습윤된 기재를 에이징(ageing)시키고,
- (iii) 상기 에이징된 기재를 건조시키고, 및

(iv) 상기 건조된 기재를 소성시킨다.

WO 95/31280에서는 건조 및 소성 단계가 수소화처리 촉매 내에 원래 존재하는 유기 화합물의 전체량을 제거 또는 분해하기 위한 방법으로서 실시된다고 명시적으로 기술되었다. 결과적으로 특정의 유기 화합물을 함유하지 않는 생성된 수소화 처리 촉매가 수소화탈황된 공급물과 연속적으로 접촉하고, 상기 공정에서 황화시킨다. EP 0164162에서는 또한 촉매 제조에 유기 화합물을 사용하는 것이 기술되어 있다. 그러나, WO 95/31280의 경우에서와 같이, 유기 화합물을 담체로 혼입시킨 이후에 소성 단계는 필수로서 기술되었다.

### **발명이 이루고자 하는 기술적 과제**

본 발명은 황화된 수소화처리 촉매의 제조 방법에 관한 것이며, 수소화처리 촉매가 황화 단계에 적용되고, 상기 수소화처리 촉매는 50 중량% 이상의 알루미나를 포함하고, 상기 촉매는 1개 이상의 수소화 금속 성분 및 유기 화합물(1개 이상의 공유결합된 질소 원자와 1개 이상의 카르보닐 성분을 포함함)을 포함하며, 유기 화합물과 전체 수소화 금속 함량사이의 몰비는 적어도 0.01:1이다.

본 발명의 방법과 WO 95/31280 또는 EP 0164162의 발명의 방법 사이의 차이점은 상기 두개의 문헌에서는 유기 화합물이 황화되기 이전에 건조 및 소성에 의해서 수소화처리 촉매로부터 제거되나, 본 발명의 방법에서는 황화될 수소화처리 촉매는 특정량의 유기 화합물을 포함한다. 놀랍게도, 본 발명의 황화 촉매의 수소화처리에서의 활성은 WO 95/31280 또는 EP 0164162의 촉매의 수소화처리에서의 활성과 같거나 또는 높으며, 소성 단계가 생략되어 더 단순하고, 더 저렴한 공정이 만들어질 수 있다는 것을 알았다.

우연하게도, WO 96/41848 및 EP 0601722에서는 유기 화합물을 함유하면서, 사용되어지고, 황화된 유기 화합물-함유 수소화 처리 촉매의 제조 방법이 기술되어 있다. 그러나 양쪽의 문헌에서는 본 발명의 방법에서 사용되는 질소- 및 카르보닐- 함유 화합물과는 완전히 다른 유기 화합물이 기술되어 있다. 유기 화합물-함유 수소화처리 촉매의 황화가 기술되어 있는 부가적인 문헌으로는 EP 0181035가 있다. 그러나 상기 문헌은 실리카 담체를 포함하는 촉매에 관한 것이다. 상기 촉매는 본 발명의 촉매와는 완전히 다른 것이며, 본 발명의 담체는 50 중량% 이상의 알루미나를 함유한다.

마지막으로, EP 0 482 818의 비교 실시예 1에서는 삼산화물(trioxide)로 계산하여 몰리브덴 22 중량%, 산화물(oxide)로 계산하여 코발트 4 중량%,  $P_2O_5$ 로 계산하여 인 3 중량%, VI족 및 VIII족 금속들의 전체 몰량의 0.6 배에 해당하는 몰량의 EDTA를 함유하는 알루미나 수화물 담체로 구성된 촉매를 기술하고 있다. 상기 문헌은 본 발명의 촉매 조성물인, 즉 알루미나 수화물, VI족 금속, VIII족 금속 및 히드록시카르복실산을 포함하는 촉매 조성물과는 완전히 다른 촉매 조성물을 다루고 있으며, 상기 인용된 예는 단순한 비교에 지나지 않으므로, 상기 문헌은 우발적인 발견으로 간주될 수 있다. 그러므로 상기 조성을 갖는 촉매는 권리 청구되지 않았다.

### **발명의 구성**

본 발명은 하기에서 상세히 기술될 것이다.

본 발명은 황화된 수소화처리 촉매를 제조하는 방법에 관한 것으로서, 수소화처리 촉매를 황화 단계에 적용시키고, 상기 수소화처리 촉매는 50 중량% 이상의 알루미나를 포함하는 담체를 포함하며, 상기 촉매는 1개 이상의 수소화 금속 성분 및 유기 화합물(1개 이상의 공유결합된 질소 원자 및 1개 이상의 카르보닐 성분을 포함함)을 포함하고, 상기 유기 화합물과 전체 수소화 금속 함량사이의 몰비는 적어도 0.01:1이다.

본 명세서에서, "황화 단계(sulphidation step)"라는 용어는 촉매 중에 존재하는 수소화 금속 성분의 전부 또는 일부가 황화 형태로 전환되는 특정의 공정 단계를 포함하는 것을 의미한다. 적당한 황화 공정은 당분야에 공지되어 있다. 통상적으로 공지된 황화 공정은 계외(ex-situ) 및 계내(in-situ) 황화 공정이 있다. 계외 황화 공정은 촉매가 탄화수소 공급물을 수소화처리하는데 사용되는 반응기의 외부에서 일어난다. 상기 공정에서, 촉매는 반응기의 외부에서 황화합물, 예컨대 폴리설파이드 또는 원소 황과 접촉하고, 필요하다면 건조시킨다. 두번째 단계에서, 상기 물질이 반응기 내 높은 온도에서, 선택적으로 공급물의 존재 하에서 수소 기체로 처리되어, 촉매를 활성화하여 이를 황화 상태로 유도한다.

계내 황화 공정은 촉매가 탄화수소 공급물을 수소화처리하는데 사용되는 반응기 내에서 일어난다. 여기서, 상기 촉매는 높은 온도에서 황화제(예컨대, 황화수소 또는 우세한 조건 하에 황화수소로 분해 가능한 화합물)와 혼합된 수소 기체 스트림

을 반응기 내에서 접촉시킨다. 또한 우세한 조건 하에 황화수소로 분해 가능한 황화합물을 포함하는 탄화수소 공급물과 배합된 수소 기체 스트림을 사용할 수 있다. 후자의 경우에, 첨가된 황화제[소위 스파이크된(spiked) 공급물]를 포함하는 탄화수소 공급물을 사용할 수 있지만, 특정의 첨가된 황화제 없이 황-함유 탄화수소 공급물을 사용할 수 있으며, 이는 공급물 내에 존재하는 황 성분이 촉매 존재 하에서 황화수소로 전환될 것이기 때문이다. 상기 탄화수소 공급물은 수소화탈황되는 공급물일 수 있지만, 다른 공급물로 후에 수소화탈황되는 공급물로 대체될 수도 있다. 다양한 황화기술의 조합이 또한 사용될 수 있다. 상기의 모두는 당업자에게 공지되어 있다. 이러한 관점에서, 선택적으로 스파이크된 탄화수소 공급물로 계내 예비 황화 공정이 바람직한 것으로 사료된다.

본 발명의 수소화처리 촉매 중에 존재하는 유기 화합물은 1개 이상의 공유결합된 질소 원자 및 1개 이상의 카르보닐 성분을 포함한다. 예로는 아미노폴리카르복실산으로 가령 니트릴로-트리아세트산, 에틸렌디아민(테트라)아세트산(EDTA), 및 디에틸렌 트리아민 펜타아세트산을 포함한다. 바람직하게 상기 유기 화합물은 2개 이상의 질소 원자 및 바람직하게 2개 이상의 카르보닐 성분을 포함한다. 또한 1개 이상의 카르보닐 성분이 카르복실기 내에 존재하는 것이 바람직하다. 또한, 1개 이상의 질소 원자가 2개 이상의 탄소 원자에 공유결합하는 것이 바람직하다. 바람직한 유기 화합물은 하기 화학식 1을 만족하는 화합물이다:

### 화학식 1 (R1R2)N-R3-N(R1'R2')

(상기 화학식 1에서, R1, R2, R1' 및 R2'는 독립적으로 카르보닐, 카르복시, 에스테르, 에테르, 아미노 및 아미도로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 기로 선택적으로 치환된 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬, 알케닐 및 알릴로 이루어진 군으로부터 선택되고, R3은 -O- 또는 -NR4-가 끼여있는 10개 이하의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이고, R4는 상기 R1에서 기술된 것과 같은 기에서 선택된다. R3 알킬렌기는 카르보닐, 카르복실, 에스테르, 에테르, 아미노 및 아미도로 이루어진 군으로부터 선택된 1개 이상의 기로 치환될 수 있다. 상기에 기술되어 있는 바와같이, 화학식 1의 유기 화합물은 1개 이상의 카르보닐 성분을 포함하는 것이 필수적이다)

바람직하게, R1, R2, R1' 및 R2'중 2개 이상은 -R<sub>5</sub>-COOX이고, 여기서 R<sub>5</sub>는 1~4개의 탄소 원자를 갖는 알킬렌기이고, X는 수소 또는 다른 양이온으로, 예컨대 암모늄, 나트륨, 칼륨 및/또는 리튬 양이온이다. X가 다가 양이온이라면, 1개의 X는 2개 이상의 -R<sub>5</sub>-COO기에 부착될 수 있다. 상기 화합물의 전형적인 예로는 에틸렌디아민(테트라)아세트산(EDTA), 히드록시에틸렌디아민트리아세트산 및 디에틸렌트리아민펜타아세트산이 있다. 본 발명의 수소화처리 촉매는 단일 유기 화합물 뿐만아니라 다른 유기 화합물들의 배합물을 포함할 수 있는 것이 명확하다.

수소화처리 촉매의 담체는 50 중량% 이상의 알루미나를 포함한다. 상기 알루미나는 바람직하게 전이 알루미나로, 예를들면  $\eta$ -,  $\Theta$ - 또는  $\gamma$ -알루미나를 포함하고,  $\gamma$ -알루미나가 가장 바람직하다. 상기 담체는 부가적으로 종래의 산화물로, 예를들면 실리카, 실리카-알루미나, 실리카-알루미나에 분산되어 있는 알루미나, 실리카-피복된 알루미나, 마그네시아, 지르코니아, 보리아 및 티타니아와 같은 성분과 이들 산화물의 혼합물을 포함할 수 있다. 상기 알루미나는 전체 담체 중량을 기준으로 하여 80 중량% 이상의 양으로 담체에 존재하고, 바람직하게는 85 중량% 이상의 양으로 존재하며, 더욱 바람직하게는 88 중량% 이상의 양으로 존재한다. 95 중량% 이상의 알루미나를 함유하는 담체가 아주 바람직하다. 실질적으로 알루미나, 바람직하게는 전이 알루미나로 구성된 담체가 가장 바람직하다.

상기 담체는 하기의 과정에 의해서 당분야에 공지되어 있는 방법으로 제조될 수 있다:

알루미나 담체에 대한 전구체가 알루미나 하이드로겔(베마이트)의 형태로 선택된다. 상기 전구체는 분사-건조에 의해서 건조를 시키거나 또는 건조시키지 않은 후에, 상기 담체는 통상 압출에 의해서 입자로 성형된다. 상기 성형된 입자는 대개 400 °C 내지 850 °C의 온도에서 소성되어서, 전이 알루미나로, 예컨대  $\gamma$ -,  $\Theta$ - 또는  $\eta$ -알루미나를 포함하는 담체가 된다.

수소화처리 촉매 중에 함유된 수소화 금속은 VIB족 금속 및 VIII족 비귀금속의 배합물이다. 적당한 VIB족 금속은 예를들면 몰리브덴, 텉스텐 및 크롬이 있다. 적당한 VIII족 비귀금속은 예를들면 니켈, 코발트 및 철을 포함한다. 특히 몰리브덴 및/또는 텉스텐과 니켈 및/또는 코발트의 배합물이 바람직하다. 상기 촉매의 수소화탈황 활성이 매우 중요하다면, 몰리브덴과 코발트의 배합물이 유익하다. 상기 촉매의 수소화탈질소 활성이 매우 중요하다면, 몰리브덴 또는 텉스텐과 니켈의 배합물이 유익하다.

소망한다면, 인, 할로겐 및 봉소와 같은 다른 성분들이 촉매 중에 존재할 수 있다.

본 발명의 수소화처리 촉매가 하기의 단계를 포함하는 방법으로 제조될 수 있다:

1. 50 중량% 이상의 알루미나를 포함하는 촉매 담체를 1개 이상의 수소화 금속 성분과 혼합하는 단계;
2. 상기 수소화 금속 성분을 촉매 담체와 혼합하기 전에, 동시에 또는 이후에 유기 화합물로 촉매 담체를 혼합하는 단계; 및
3. 적어도 0.01:1의 유기 화합물 대 전체 수소화 금속 함량의 몰비를 유지하도록 충분히 낮은 온도에서 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 담체를 선택적으로 건조시키는 단계.

상기에 기술된 것과 같이, 상기 담체는 수소화 금속 성분과 혼합되기 전에, 동시에 또는 이후에 유기 화합물과 혼합한다. 상기 세개의 사항은 하기의 대체예 (a), (b) 및 (c)에서 상세히 기술될 것이다.

#### 대체예(a)

대체예(a)는 담체가 먼저 수소화 금속 성분과 혼합되어서 생성된 담체가 유기 화합물과 혼합되는 경우에 관한 것이다. 상기는 제1 공정 단계에서 1개 이상의 수소화 금속 성분을 포함하는 용액으로 담체를 함침시키고, 상기 수소화 금속 성분을 안정한 산화물로 전환시키기에 충분한 온도에서 이와 같이 수득된 생성물을 선택적으로 건조 및/또는 소성시킴으로써 실시된다. 제2 공정 단계에서, 이와같이 수득된 생성물을 유기 화합물과 혼합된다. 상기에 기술된 담체상에 수소화 금속 성분을 포함하는 종래의 수소화처리 촉매를 유기 화합물과 혼합시킬 수 있다. 상기 방법에 사용되는 종래의 수소화처리 촉매는 새롭게 제조된 수소화처리 촉매이거나 또는 재생되어진 사용된 수소화처리 촉매일 수 있다.

선택적으로, 1개 이상의 수소화 금속 성분은 성형 단계가 실시되기 전에 담체와 전체적으로 또는 부분적으로 혼합될 수 있다. 상기 실시 태양에서, 수소화 금속 성분 또는 이의 일부가 아직 성형되지 않은 담체, 즉 분체 또는 (하이드로)겔상에 함침에 의해서 또는 고체 형태로 이를 혼합시킴에 의해서 부착될 수 있고, 그 후 상기 성형 단계가 소위 (공)펠릿화[(co) pelletisation] 또는 (공)압출[(co)extrusion]에 의해서 실시된다. 상기 수소화 금속 성분은 성형 단계 이전에 담체와 혼합될 수 있다면, 본 방법에 사용되는 VIB족 금속 성분으로 몰리브덴 삼산화물을 사용하는 것을 추천한다. 성형된 입자에 사용되는 선택적 소성 단계 이후에, 유기 화합물과 혼합된다. 하기의 상세히 설명되는 바와같이, 대개 적어도 일부의 알루미나를 전이 알루미나로 전환시키기 위해서 소성 단계를 실시하는 것이 바람직하다.

유기 화합물과의 혼합은 적당한 용매 중에 유기 화합물을 포함하는 적당량의 함침 용액으로 담체를 함침시킴으로써 실시될 수 있다. 상기는 평형/침지 함침법(equilibrium/soak impregnation)에 의해서, 또는 공극 부피 함침(pore volume impregnation)에 의해서 실시되며, 당분야에 공지되어 있다. 상기 기술에서, 함침 용액의 전체 부피는 함침되는 담체의 전체 공극 부피의 범위 내에서 선택된다. 상기 담체 및 적당량의 함침 용액은 실제로 모든 함침 용액이 담체로 흡수될 때까지 혼합된다.

유기 화합물을 함유하는 함침 용액을 제조하는데 사용되는 용매는 통상 물이고, 다른 화합물로, 예컨대 메탄올, 에탄올 및 다른 알콜이 유기 화합물의 특성에 의존하여 적당할 수 있다. 유기 화합물의 특성이 상기에 부여된다면, 원칙적으로 용매의 사용은 필수적이 아니다. 상기는 예를들면 실온에서 액체인 화합물이다.

#### 대체예(b)

대체예(b)는 담체가 먼저 유기 화합물과 혼합되고, 연이어 유기 화합물을 포함하는 담체가 상기에 기술된 방법에 의해서 수소화 금속 성분과 혼합되는 경우이다. 선택적으로, 상기 유기 화합물은 성형 단계가 실시되기 이전에 상기에 정의된 것과 같은 담체와 혼합될 수 있다. 수득된 생성물이 성형되고, 연이어 상기에 기술된 방법에 의해서 수소화 금속 성분과 혼합된다. 이러한 관점에서, 상기 실시 태양에서, 성형된 전이 알루미나-함유 담체를 유기 화합물과 혼합하고 연이어 수소화 금속과 혼합시키는 것이 바람직하다.

#### 대체예(c)

대체예(c)는 담체가 유기 화합물 및 수소화 금속 성분과 동시에 혼합되는 경우이다. 상기는 적당량의 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 수용액을 담체와 혼합함으로써 실시될 수 있다. 그러나 이 시점에 있어서 덜 바람직할지라도, 예를들면 수소화 금속 성분 및 유기 화합물의 적당량을 포함하는 수용액 또는 고체 형태의 모든 화합물과 예를들면 성형 단계를 실시하기 이전에 상기에 기술된 것과 같이 담체를 혼합시킬 수 있다.

상기에 지적된 바와같이,  $\eta$ -,  $\Theta$ - 또는  $\gamma$ -알루미나와 같은 전이 알루미나를 포함하는 촉매 담체가 바람직하며, 상기  $\gamma$ -알루미나가 가장 바람직하다. 상기는 베마이트와 같은 알루미나 수화물이 개시 물질로 사용된다면, 상기 담체를 소성 단계에 적용하여, 적어도 일부의 알루미나 수화물을 전이 알루미나로 전환시키는 것을 의미한다. 상기 소성 단계는 통상 0.5~6시간동안 400~850 °C의 온도에서 실시된다. 상기 소성 단계에서 특정의 첨가제가 제거되기 때문에, 이 경우에 상기 첨가제는 전이 알루미나가 형성된 이 후에만 촉매 조성물로 첨가되어야 한다. 이와 같이, 제1 단계에서 전이 알루미나를 포함하는 담체가 통상 성형된 입자의 형태로 제조되고, 제2 단계에서 상기 첨가제는 담체와 혼합되는 방법에 의해서 촉매를 제조하는 것이 바람직하다. 상기 수소화 금속은 전이 알루미나를 제조하기 위해 성형 및 소성 단계 이전에 알루미나 전구체를 통해 혼합시키고, 첨가제를 혼입하기 이전에, 동시에 또는 이후에 전이-알루미나를 함유하는 담체를 함침시키는 방법에 의해서 촉매로 첨가될 수 있다.

상기에 기술된 대체예에서의 함침 기술 대신에, 침지법(dipping method), 분사법(spraying method) 등을 사용할 수 있고, 공극 부피 함침법과 같은 함침법이 바람직하다. 또한, 상기에 기술된 바와 같이, 유기 화합물의 특성에 의존하여, 수소화 금속 성분 및 용매를 사용하지 않는 유기 화합물과 담체를 혼합시킬 수 있다.

상기에 기술된 모든 대체예에서, 수소화 금속 성분은 이들 각각의 산화물로 계산하여 0.1~50 중량%의 양으로 사용된다. 상기 수소화 금속 성분은 VIB족 및 VII족 비귀금속의 성분들을 포함한다면, 각각 삼산화물과 일산화물로 계산하여, 5~50 중량%, 바람직하게 5~30 중량% 및 1~15 중량%, 바람직하게는 1~10 중량%의 양으로 사용한다. 상기 금속 함량은 공기 중의 600 °C에서 1시간동안 가열한 후에 건조 중량으로 촉매에 대해 계산한다.

상기에 기술된 바와같이, 함침 기술을 통해 담체로 유기 화합물을 혼입하는 것이 바람직하다. 상기의 경우에, 수소화처리 촉매의 제조에 사용되는 적당량의 유기 화합물의 적당한 선택이 하기에서와 같이 조절된다: 사용되는 유기 화합물의 적합성과 유기 화합물의 양을 결정할 수 있는 중요한 요소는 유기 화합물을 함유하는 함침 용액의 점도이다. 높은 촉매적 활성을 얻기 위해서, 상기 유기 화합물은 촉매상에 균일하게 분포되어야 한다. 함침 용액이 너무 점성을 가지면, 함침 단계에서 촉매상에 유기 화합물의 균일한 분포를 이룰 수 없다. 유기 화합물의 특성에 의존하여, 적당량의 유기 화합물은 촉매 중에 존재하는 전체 수소화 금속의 1 몰당 유기 화합물 0.05~2.5 몰의 범위에 있는 것이 바람직하다. 첨가된 유기 화합물의 양이 너무 적으면, 본 발명의 유익한 효과를 얻을 수 없다. 한편, 비정상적으로 유기 화합물을 다량 첨가하는 것은 본 발명의 효과를 향상시키지 못한다. 반면에 폐기물이 생성되고, 다량의 유기 화합물의 첨가는 촉매 중에 존재하는 다량의 유기 물질이 생성되어, 촉매가 황화 및/또는 사용되는 경우 소망하지 않는 분해 생성물의 형성 또는 유해한 코크 형성을 이끌 수 있다. 또한, 상기에 설명된 바와 같이, 다량의 유기 화합물의 사용으로 허용되지 못하는 값으로 함침 용액의 점도를 증가시킬 수 있다. 당분야의 통상의 지식을 가진 자에게 공지되어 있는 바와 같이, 특정한 상황에서 사용되는 유기 화합물의 정확한 양과 상기 범위에 대한 상한 및 하한은 촉매 중의 금속 함량, 공극 부피 및 촉매의 공극 크기 분포, 유기 화합물의 특성 및 함침 용액에 사용되는 용매, 함침 조건 등을 포함하는 다양한 파라미터에 의존할 것이다. 당분야의 통상의 지식을 가진 자는 상기에 기술된 변수를 고려하여, 각 특정 상황에 사용되는 유기 화합물의 적당 양을 결정할 수 있다.

상기에 기술된 방법에서 담체로 혼입되는 다른 적당한 화합물은 예를들면 인, 봉소 또는 할로겐을 포함하는 화합물이 있다. 특히, 촉매의 중량을 기준으로 하여  $P_2O_5$ 로 계산하여 0.1~10 중량%의 양으로 인을 혼입하여 촉매의 수소화탈질소 활성을 향상시키는 것이 바람직하다. 적당한 인 화합물은 인산, 다양한 암모늄 수소 포스페이트(ammonium hydrogen phosphates)를 포함한다. 인-함유 화합물은 함침 단계에서 인-함유 화합물을 추가로 포함하는 함침 용액을 사용하여 담체로 혼입시킨다.

담체, 유기 화합물 및 수소화 금속 성분을 포함하는 촉매를 담체가 유기 화합물 및 수소화 금속 성분과 혼합된 이 후에 및 만약 건조가 필요하다면 건조 단계 이전에 에이징시킨다. 그러나, 이 시점에서 활성을 증가시키지 않으면서 과정을 복잡하게 만들기 때문에 에이징은 바람직하지 않다.

에이징 단계가 적용되는 경우 에이징 시간은 온도의 함수이다. 통상, 에이징 온도가 증가되면 에이징 시간이 감소된다. 바람직하게 담체, 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 생성된 촉매의 에이징은 4 시간동안 0 °C 내지 50 °C의 온도에서 실시하거나 또는 3시간동안 50 °C 이상의 온도에서 실시한다. 대체예에서, 담체, 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 생성된 촉매가 열수 조건하에(물이 액상으로 존재하는 압력에서) 100 °C 이상의 온도에서 15분동안 에이징된다. 선택적으로, 담체, 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 생성된 촉매의 에이징 단계가 전자파로 가열함에 의해서 실시된다. 한편 담체, 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 생성된 촉매를 유도 가열(induction heating)을 사용하여 가열함으로써 에이징하는 것이 가능하다.

필수적으로, 선택적으로 에이징된 촉매를 제거하기 위해서 건조된다. 건조 단계가 실시된다면, 생성된 수소화처리 촉매 중에 적어도 0.01:1, 바람직하게는 적어도 0.05:1 및 더욱 바람직하게는 0.1:1의 전체 유기 화합물 함량 대 전체 수소화 금속 함량의 몰비를 유지하기 위해서 충분히 낮은 온도에서 실시되어야 한다. 특히 0.65 ml/g 이하의 공극 부피를 갖는 촉매에 대해서 많아야 0.55:1의 몰비가 바람직하다. 결과적으로, 사용되는 건조 조건은 촉매 중에 존재하는 유기 화합물이 끓거나 또는 분해되는 온도에 크게 의존한다. 건조 단계 동안 촉매 내 유기 화합물을 가능한 많도록 유지시키는 것이 바람직하지만, 그러나 유기 화합물의 휘발성이 커지면, 건조 단계 동안 유기 화합물의 증발을 피할 수 없다. 이와 같이, 건조 단계가 공기, 진공 하에 또는 비활성 기체에서 실시된다. 통상, 더 낮은 온도가 필수적일지라도, 촉매 중에 존재하는 유기 화합물의 특성에 의존하여 220 °C 이하의 건조 온도를 갖는 것이 유익하다. 80~150 °C의 온도 범위가 통상 바람직 할 것이다.

제조 방법이 상기에 기술된 단계 이외의 추가의 단계를 포함한다면, 상기에 명시된 값 이하로 생성된 수소화처리 촉매 중의 유기 화합물과 전체 수소화 금속 함량 사이의 몰비를 감소시키는 공정 단계를 사용하지 않도록 주의해야 한다. 예를 들면 유기 화합물과 담체의 혼합 이후 및 생성된 수소화처리 촉매의 황화 이전에, WO 95/31280 또는 EP 0164162의 방법에서와 같이 소성 단계로 유기 화합물의 전체량을 제거하는 것과 같은 종래의 소성 단계는 실시하지 않는다. 상기 참고문의 소성 단계는 본 발명에서는 불필요하며, 이는 경제적으로 매우 유익하다.

### 수소화처리 공정

본 발명은 또한 탄화수소 공급물을 수소화처리하는 방법에 관한 것으로서, 탄화수소 공급물이 수소화처리 조건 하에 상기에 기술된 수소화처리 촉매와 접촉한다.

상기 수소화처리는 가령 250~450 °C의 온도, 5~250 bar의 압력, 0.1~10 h<sup>-1</sup>의 공간속도 및 50~2000 Nl/l의 H<sub>2</sub>/오일 비율과 같이 종래의 수소화처리 조건 하에서 대개 실시된다. 적당한 공급물의 예로는 중간 중류물, 케로신, 나프타, 진공 가스 오일, 중질 가스 오일을 포함한다. 바람직하게, 상기 탄화수소 공급물은 황원자 S로 계산하여 0.2 중량% 이상의 황을 함유한다. 바람직한 수소화처리 반응은 (딥)수소화탈황, 수소화탈질소 및 수소화탈방향족이 있다.

본 발명은 하기의 실시예에 의해서 설명될 것이다.

### 실시예

본 발명에 따른 촉매 1이 하기와 같이 제조된다. 감마-알루미나 담체상에 삼산화물로 계산하여 26 중량%의 몰리브덴, 산화물로 계산하여 4.7 중량%의 니켈, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>로 계산하여 6.7 중량%의 인을 함유하는 종래의 수소화처리 촉매가, 전체 몰리브덴과 니켈의 1 몰당 0.11 몰의 EDTA를 함유하는 디암모늄 EDTA 용액으로 공극 부피 함침법에 의해서 함침시킨다. 상기 촉매가 밀폐된 용기내의 75 °C에서 3일동안 에이징된다. 에이징 후에, 상기 촉매가 130 °C의 생성물 온도로 열풍으로 회전시키면서 건조한다.

본 발명에 따른 촉매 2가 촉매 1에서와 같은 방법으로 제조되지만, EDTA로 함침시킨 후에 노화시키지 않고 1.5시간동안 건조시킨다.

비교 촉매 1이 촉매 1에서와 같은 방법으로 제조되지만, 에이징 단계 이후에, 상기 촉매는 454 °C의 온도에서 2시간동안 소성된다. 상기 촉매는 WO 95/31280에 기술된 것이다.

상기 촉매들이 역류 튜브형 반응기(upflow tubular reactor)에서 시험된다. 각 반응기 튜브는 70 ml의 카르보런덤(carborundum) 입자로 균일하게 혼합된 75 ml의 촉매를 함유한다. 상기 촉매는 디메틸 디설파이드가 2.5 중량%의 전체 S 함량까지 용해되어 있는 SRGO를 사용하여 황화된다(LHSV = 4.0, H<sub>2</sub>/오일 = 120 nl/l, P = 30 bar, T = 320 °C).

상기 황화가 완결된 후에, 상기 공급물이 VGO에 연결되고, 반응 조건이 조절된다. VGO 공급원료의 성질이 하기의 표 1에 기술되었다. 상기 반응 조건이 하기의 표 2에 기술되었다.

**[표 1]**  
공급원료의 성질

공급물	진공 가스 오일
질소(ASTM D-4629) (ppmw)	1271
황(ASTM D-4294)(중량%)	1.29
밀도 15 °C(g/ml)	0.9217
Dist.(°C)(ASTM D 1160)	
IBP	259
5 부피%	326
10 부피%	358
30 부피%	415
50 부피%	450
70 부피%	485
90 부피%	536
95 부피%	559
FBP	587

**[표 2]**  
반응 조건

온도(°C)	360
압력(bar)	70
H <sub>2</sub> /오일(NI/I)	400
LHSV(h-1)	1.2

상기 반응기로부터 오일 생성물이 분석되고, 수소화탈질소에 대한 촉매의 상대 부피 활성이 계산되고, 비교 촉매 1의 활성을 100으로 설정하였다. 상기 결과가 하기의 표 3에 개시되었다.

**[표 3]**  
시험 결과

	촉매 1	촉매 2	비교 촉매 1
RVA HDN	103	118	100

상기는 소성 단계없이 제조된 촉매 1이 비교 촉매 1보다 양호한 것을 볼 수 있다. 이는 활성을 잃지 않으면서 소성 단계가 불필요하게 되었다. 소성 단계와 에이징 단계 없이 제조된 촉매 2는 다른 촉매들보다 더 좋은 결과를 보여준다. 명백하게, 촉매 제조 방법이 더 간단해지면서 증가된 활성을 갖는 촉매를 유도한다.

#### 발명의 효과

이상에서와 같이 본 발명의 수소화처리 촉매는

1. 50 중량% 이상의 알루미나를 포함하는 촉매 담체를 1개 이상의 수소화 금속 성분과 혼합하는 단계;

2. 상기 수소화 금속 성분을 촉매 담체와 혼합하기 전에, 동시에 또는 이후에 유기 화합물로 촉매 담체를 혼합하는 단계; 및
3. 적어도 0.01:1의 유기 화합물 대 전체 수소화 금속 함량의 몰비를 유지하도록 충분히 낮은 온도에서 수소화 금속 성분 및 유기 화합물을 포함하는 담체를 선택적으로 건조시키는 단계에 의해서 제조되어, 소성 단계와 에이징 단계 없이도 활성을 잃지 않고 더 좋은 결과를 보여줄 뿐만 아니라 더 간단하게 제조될 수 있다.