



등록특허 10-2189092



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월10일

(11) 등록번호 10-2189092

(24) 등록일자 2020년12월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B01J 27/047 (2006.01) B01J 23/30 (2006.01)

B01J 37/20 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-0051784

(22) 출원일자 2014년04월29일

심사청구일자 2019년03월28일

(65) 공개번호 10-2014-0130058

(43) 공개일자 2014년11월07일

(30) 우선권주장

13/53.941 2013년04월30일 프랑스(FR)

(56) 선행기술조사문현

KR1020120103544 A

JP2010513015 A

(73) 특허권자

아이에프피 에너지스 누벨

프랑스 루이-말메종 세데 92852 아브뉴 드 브와
쁘레오 1 & 4

(72) 발명자

알파장 띠볼

프랑스 69780 미옹 뤼 데 애라블 0002

봉뒤엘-스크르시프착 오드리

프랑스 69340 프랑슈빌 알 데 애라블 0016

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인코리아나

전체 청구항 수 : 총 8 항

심사관 : 서대종

(54) 발명의 명칭 수소화처리 또는 수소화분해에서 이용을 위한 텅스텐에 기반된 촉매의 제조를 위한 프로세스

(57) 요 약

본 발명은 수소화처리 프로세스 또는 수소화분해 프로세스를 위해서 의도된 텅스텐에 기반된 촉매의 제조방법에 관한 것이다. 상기 촉매는, 적어도 하나의 $W=0$ 또는 $W-OR$ 결합 또는 적어도 하나의 $W=S$ 또는 $W-SR$ 결합 [$R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si (OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_xH_{y'}$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$]을 갖고, 단위체 또는 이합체의 형태로 텅스텐에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체로부터, 그리고 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 촉진제 원소로부터 제조된다.

상기 전구체들은 산화물 담지체 상에 증착되며, 이 담지체는 이것이 사용되는 프로세스에 적합하고, 상기 촉매는, 유리하게는 상기 프로세스에 배치되기 전에 황화된다.

(72) 발명자

르장 크리스텔르

프랑스 69002 리옹 뤼 데 랑빠르 다이나이 0028 비

라이보 파스깔

프랑스 69003 리옹 뤼 뒤 락 0043

코페르 크리스토쁘

스위스 체하-8093 취리히 취리히 블프캉 파울리 슈
트라쎄 10 디파트먼트 오브 케미스트리 이티에이치

명세서

청구범위

청구항 1

적어도 하나의 담지체 및 적어도 텅스텐을 포함하는 촉매의 제조방법로서,

상기 텅스텐은 단위체 또는 이합체의 형태로 W에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체 화합물의 형태로, 유기 용매 (A)에서 상기 담지체 상에 도입되고,

상기 전구체는 단위체 또는 이합체의 형태로 Et = CH₂CH₃ (에틸기) 를 갖는 W(OEt)₅, W(OEt)₆, W(=O)(OEt)₄, W(=S)(OEt)₄, W(=S)(SEt)₄, W(=O)₂(OEt)₂, W(OC₆H₅)₆, W(SEt)₅, W(SEt)₆, W(OEt)₃(SEt)₂, W(OEt)₄(SEt) 으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는, 촉매의 제조방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 촉매는 원소 주기율표의 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 금속을 추가로 포함하고, VIII 족으로부터의 상기 금속은 코발트, 철 또는 니켈로부터 선택되는, 촉매의 제조방법.

청구항 3

제 2 항에 있어서,

VIII 족으로부터의 금속은 니켈인, 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 1 항 내지 제 3 항 중 한 항에 있어서,

몰리브덴이 수성, 알콜 또는 유기 용매 중에서 전구체의 형태로 상기 촉매 안에 도입되는, 촉매의 제조방법.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 몰리브덴 전구체는 Mo(OEt)₅ 인, 촉매의 제조방법.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

텅스텐, 몰리브덴, VIII 족으로부터의 금속 또는 금속들은 동시에 또는 연속하여 도입되는, 촉매의 제조방법.

청구항 7

제 1 항 내지 제 3 항 중 한 항에 있어서,

현장내 (in situ) 및/또는 현장외 (ex situ)로 가스상 황화를 위한 적어도 하나의 최종 단계를 포함하는, 촉매의 제조방법.

청구항 8

제 1 항 내지 제 3 항 중 한 항에 있어서,

a) 단위체 또는 이합체 형태로 텅스텐에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체와 함께 유기 용매 (A) 를 포함하는 용액 (S) 을, 저진공 또는 고진공 하에서 또는 불활성 가스의 스트림 중에서 하소된 다공성 미네랄 담지체와 접촉시킴에 의한 함침 단계로서,

상기 전구체는 단위체 또는 이합체의 형태로 Et = CH₂CH₃ (에틸기) 를 갖는 W(OEt)₅, W(OEt)₆, W(=O)(OEt)₄,

$W(=S)(OEt)_4$, $W(=S)(SEt)_4$, $W(=O)_2(OEt)_2$, $W(OC_6H_5)_6$, $W(SEt)_5$, $W(SEt)_6$, $W(OEt)_3(SEt)_2$, $W(OEt)_4(SEt)$ 으로부터 선택되는, 함침 단계;

b) 무수 분위기에서의 숙성 단계;

c) 함침된 담지체를 무수 분위기에서 또는 저전공 또는 고전공 하에서 또는 불활성 가스의 스트림 중에서의 건조 단계;

d) 상온 이상의 온도에서 혼합물 중에 H_2S 의 적어도 5 부피% 를 함유하는 H_2S/H_2 또는 H_2S/N_2 혼합물에서의 현지 외 황화 단계를 적어도 포함하는, 촉매의 제조방법.

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

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은, 수소화분해 프로세스들에 관련된 특히 수소화분해 반응들에서 뿐만 아니라 수소화처리 프로세스 및 수소화분해 프로세스에 관련된 수소화 반응들에서 특히 효과적인 텅스텐 (W) 에 기반된 촉매의 제조를 위한 프로세스를 설명한다.

[0002] 또한, 본 발명은 수소화처리 프로세스 및/또는 수소화분해 프로세스에서 상기 촉매의 이용과 관련된다.

배경 기술

[0003] 탄화수소 공급물의 수소화처리 (HDT) 및 수소화분해 (HCK)를 위한 촉매들에 관한 일반적 법례

[0004] 탄화수소 공급물의 수소화처리 및 수소화분해를 위한 촉매들의 조성 및 이용이 다음의 저작물들 각각에 충분히 설명되어 있다: "Catalysis by transition metal sulphides, From Molecular Theory to Industrial Application", 2013, H. Toulhouat, P. Raybaud, 및 "Hydrocracking Science and Technology", 및 "Hydrocracking Science and Technology", 1996, J. Scherzer, A.J. Gruia, Marcel Dekker Inc.

[0005] 따라서, 정제 프로세스들에서 이용되는 촉매들은, 수소화처리 반응 또는 수소화분해 반응에 의도되었든, 원소 주기율표의 VIB 족으로부터의 적어도 하나의 금속 및, 선택적으로 (optionally) VIII 족으로부터의 적어도 하나의 금속에 기반된 활성상의 존재에 의해서 제공된 수소탈수소화반응 (hydrodehydrogenating) 기능에 의해서 일반적으로 특징지워진다. 가장 일반적인 제제들은 코발크-몰리브덴 (CoMo), 니켈-몰리브덴 (NiMo) 및 니켈-텅스텐 (NiW) 타입의 것이다. 이 촉매들은 (수소화처리 촉매들에 대해서 특별한 가치가 있는) 별크 형태 이거나, 또는 실제로 담지된 상태이고, 이 경우에 있어서, 담지된 상태는 상이한 특성의 다공성 고체를 이용한다.

이 후자의 경우에 있어서, 다공성 담지체는, 선택적으로 제올라이트 또는 비제올라이트 재료와 관련된 일반적으로 비결정성 또는 저결정화도 산화물 (알루미나, 알루미노실리케이트 등) 이다. 제조 후에, 상기 촉매를 구성하는 VIB 족으로부터의 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 금속은 종종 산화된 형태로 존재한다. 수소화분해 프로세스들 (HCK) 및 수소화처리 (HDT) 프로세스들을 위한 활성 및 안정한 형태는 황화된 형태이기 때문에, 이 촉매들은 황화 단계를 거쳐야만 한다. 이것은 프로세스들과 연관된 유닛에서 실시될 수도 있고 (현지내 황화라 함), 또는 유닛 안에 촉매를 충전하기 전에 실시될 수도 있다 (현지외 황화라 함).

[0006] 일반적으로 당업자는, 상기된 응용 분야에서 양호한 촉매 성능들이: 1) 처리될 탄화수소 공급물의 특징, 2) 이용된 프로세스, 3) 선택된 기능을 위한 작동 조건들, 및 4) 이용된 촉매의 기능이라는 것을 안다. 후자의 경우에 있어서, 고촉매 전위를 갖는 촉매가: 1) 최적화된 수소탈수소화반응 기능 (담지체의 표면에 이상적으로 분산되고 고활성상 함량을 갖는 관련된 활성상)에 의해서, 그리고 2) HCK 반응들을 이용하는 프로세스들의 특정 경우에 있어서, 상기 수소탈수소화반응 기능 및 분해 기능 사이의 양호한 균형에 의해서 특징지워진다. 또한, 이상적으로는, 처리될 탄화수소 공급물의 특징에 관계없이, 촉매의 활성 영역들이 시약들 및 반응 제품들에 접근가능해야 하는 한편 상기 촉매들을 위한 구성 산화물 담지체의 구조 및 텍스처의 관점에서 특정한 제약들로 이어질 수도 있는 높은 활성 표면 영역을 확장시키는 점이 주의되어야 한다.

[0007] 수소화처리 및 수소화분해 촉매들의 수소탈수소화반응상의 형성으로 이어지는 일반적인 방법들은, VIB 족으로부터의 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 VIII 족로부터의 적어도 하나의 금속을 포함하는 전구체(들)을, "건조 함침" 기술을 이용하여 산화물 담지체 상에 증착시키는 단계로 구성되며, 이 증착 단계 후에 숙성, 건조 및 선택적으로 하소 (calcining) 를 위한 단계들이 이어져, 이용된 상기 금속(들)의 산화물 형태의 형성으로 귀결된다. 다음으로 황화의 최종 단계가 오며, 위에서 언급된 바와 같은 활성 수소화탈수소화상을 생성한다.

[0008] 이러한 "종래" 합성 프로토콜로부터 얻어진 촉매들의 촉매 성능들이 광범위하게 연구되어 왔다. 특히, 상대적으로 높은 금속 함량에 대해서, 하소 단계 (인터넷 현상)에 이어지는 황화에 대해서 저항적인 상들이 형성된다는 점이 보여졌다 (H. Toulhouat, P. Raybaud "Catalysis by transition metal sulphide, From Molecular Theory to Industrial Application", 2013). 예로서, 알루미나 특성의 담지체 상에 담지된 CoMo 또는 NiMo 타입의 촉매들의 경우에, 이들은 1) XRD 에 의해서 검출되기에 충분한 치수의 MoO_3 , NiO , CoO , $CoMoO_4$ 또는 Co_3O_4 의 미결정들, 및/또는 2) $Al_2(MoO_4)_3$, $CoAl_2O_4$ 또는 $NiAl_2O_4$ 타입의 종들이다. 원소 알루미늄을 함유하는, 위에서 언급된 3 개의 종들은 당업자에게 널리 공지되어 있다. 이들은 활성 수소화탈수소화상의 용액에서 알루미나 담지체와 전구체 염들 사이의 상호작용으로부터 발생되고, 이것은, 식 $[Al(OH)_6Mo_6O_{18}]^{3-}$ 을 갖는 Anderson 혜테로폴리음이온을 형성하기 위해서 특히 알루미나 매트릭스로부터 추출된 Al^{3+} 이온들과 상기 염들 사이의 반응으로 귀결되고, 이 염들 자체는 황화에 대해 저항적인 상들을 위한 전구체들이다. 이 세트의 종들의 존재는, 이들의 일부가 비활성 또는 저 활성도 종들에서 고정화되므로, VIB 족으로부터의 적어도 하나의 금속 및 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 금속에 속하는 원소들 전체가 최대 전위에 이용되지 못하므로, 연관된 촉매의 촉매 활성도의 간접적인 무시할 수 없는 손실로 이어진다.

[0009] 위에서 설명된 종래 촉매들의 촉매 성능들은 따라서, 특히:

[0010] 1) 특히, 높은 금속 함량들에 대해서 수소화탈수소화상의 양호한 분산을 보장할 수 있고 (예를 들어, 황화 전열처리 후에 전이 금속들에 기반된 입자들의 특성을 유지하면서 이 입자들의 사이즈 등을 조정함으로써),

[0011] 2) 예를 들어 활성 수소화탈수소화상 (및/또는 이의 전구체들)과 이용된 다공성 담지체 사이의 상호작용들의 양호한 제어에 의해서, 또는 활성상들을 구성하는 전이 금속들 사이의 양호한 시너지를 얻음으로써 황화에 저항적인 종들의 형성 등을 한정할 수 있고;

[0012] 3) 높은 개발된 활성 표면 영역들을 유지하면서 시약들 및 반응 생성물들의 양호한 확산을 보장할 수 있는 (다공성 담지체의 화학적, 조직적 그리고 구조적 특성들을 최적화함) 이러한 촉매들의 제조를 위한 새로운 방법을 개발함으로써 향상될 수도 있다.

[0013] NiW 페어링은, 수소화처리 반응들에서 또는 수소화분해를 위한 주요한 기능들인 방향족들의 수소화 및 또한 수소탈질화를 위해서 최적인 VIB 및 VIII 족으로부터의 금속들의 페어링으로 인식된다. 일반적인 전구체들 (H_3PO_4 , $MoO_3Ni(OH)_2$ 또는 알루미늄 헵타몰리브레이트 및 니켈 니트레이트)을 이용하는 "종래" 루트에 의해서 담지체 상에 증착된 다량의 NiW 에도 불구하고, 그리고 제조 단계들에 관한 파라미터 연구들에도 불구하고, 우리는 1) 시트들의 확산 및 형태학을 제어하지 못하고, 2) 텁스텐을 적당히 황화하지 못하고, 3) 담지체들 상에 생성되는 활성상의 촉진 정도를 최적화하지 못하고 있다: 이것들은 활성상의 수소화 파워, 및 따라서 수소화처리 프로세스들에서 원하는 수소화 반응들을 실시하는 수소화 파워를 실질적으로 보강하고, 및/또는 수소화분해 프로세스에서 중간 중류액들의 수율을 증가시키는 데 있어서 중요한 필수요소들이다. 최근 몇해의 과학적 도전들 중 하나는 수소화처리 및 수소화분해를 위해 의도된 촉매를 위한 다양한 담지체들 상에 증착된 수소화상을 최적화하는 것이었다.

[0014] 따라서, 향상된 성능들을 갖는 신규의 촉매들을 얻기위해서 이용될 수 있는 수소화처리 촉매들을 제조하는 수단을 발견하는 것은 분명히 유리하다. 종래 기술은 연구자들이, 많은 다양한 폴리옥소메탈레이트들을 이용하고, 도핑 원소들을 첨가하고, 많고 다양한 특성들 (용매화, 복합화 등)을 갖는 유기 분자들을 첨가하고, 또는 최종적으로 이용이 어렵기때문에 더 적은 정도로 단핵 전구체를 이용하는 것을 포함하는 다양한 방법들을 시작해왔다는 점을 보인다.

[0015] 폴리옥소메탈레이트들 (POM)로부터 수소화처리 및 수소화분해 촉매들의 제조

[0016] 폴리옥소메탈레이트들의 장점은 이미 종래 기술에서 언급되었다. 예로서, 문헌 US 2 547 380 은 VIII 족으로부터의 금속들의 헤테로폴리산 염들, 예를 들어 포스포몰리브덕 산 또는 실리코몰리브덕 산의 코발트 염 또는 니켈 염의 유익한 이용을 언급한다. 이 특허에서, 헤테로폴리산은 여전히 인 또는 규소를 함유하고, 이 후자 원소는 구조의 중심 원자이다. 이러한 화합물들은 한정된 원자 비율들 (VIII 족으로부터의 원소/VI 족으로부터의 원소)을 생성한다는 단점을 갖는다. 예시로서, 코발트 포스포몰리브레이트는 0.125 의 Co/Mo 비율을 갖는다.

[0017] 특히 FR 2 749 778 은 일반식 $M_xAB_{12}O_4$ 를 갖는 헤테로폴리음이온들의 장점을 설명하여, 여기서 M 은 코발트 또는 니켈이며, A 는 인, 규소 또는 봉소이며, B 는 몰리브덴 또는 텁스텐이며; 만약 A 가 인이면, x 는 2 이상의 값을 취하고, 만약 A 가 규소이면 2.5 이상의 값을 취하고, 만약 A 가 봉소이면, 3 이상의 값을 취한다. 이 구조체들은, 더 높고 따라서 더 양호한 성능의 촉매들을 제조하는 원자 비율들 (VIII 족으로부터의 원소/VI 족으로부터의 원소) 을 얻는 문헌 US 2 547 380 에서 개시된 구조체들에 비해서 장점을 갖는다. 비율에서 이 증가는, 예를 들어 포스포몰리브덕 산, 포스포텅스틱 산, 실리코몰리브덕 산 또는 실리코텅스틱 산의 조성물에서 보여지는 바와 같이, 몰리브덴 또는 텁스텐의 표준 원자가 6 보다 더 낮은 원자가를 갖는 몰리브덴 또는 텁스텐의 적어도 일 부분의 존재에 의해서 얻어진다.

[0018] 특히 FR 2 764 211 은 식 $M_xAB_{11}O_{40}M'C_{(z-2x)}$ 를 갖는 헤테로폴리음이온들의 합성 및 이용을 설명하며, 여기서 M 은 코발트 또는 니켈이며, A 는 인, 규소, 또는 봉소이며, B 는 몰리브덴 또는 텁스텐이며, M' 은 코발트, 철, 니켈, 구리 또는 아연이며, C 는 H^+ 이온 또는 알킬암모늄 양이온이며, x 는 0 내지 4.5 의 값을 취하며, z 는 7 내지 9 의 값을 취한다. 따라서, 이 식은 FR 2 749 778 에 청구된 식에 대응하나, 여기서 하나의 M' 원자는 B 원자에 의해서 치환된다. 이 후자의 식은, 0.5 에 도달할 수도 있는 VIII 족으로부터의 원소와 VIB 족으로부터의 원소 사이의 원자 비율들 및 따라서 양호한 촉진된 활성상들을 생성하는 장점을 갖는다.

[0019] 특히 FR 2 315 721 은 식 $Ni_{x+y/2}W_{11-y}O_{39-5/2y} \cdot zH_2O$ 를 갖는 헤테로폴리화합물들을 이용하는 장점을 설명하고, 좀더 구체적으로 식 $Ni_4SiW_{11}O_{39}$ 및 식 $Ni_5SiW_9O_{34}$ 를 갖는 헤테로폴리화합물들의 이용을 설명하여, 수소화분해 및 수소화처리 동안에 예상되지 않은 촉매 성능들로 이어진다.

[0020] 모든 경우들에 있어서, 헤테로폴리몰리브레이트들 또는 헤�테로폴리텅스테이트 니켈 염들을 이용함으로써, 팀들은 이들을 동일한 분자 본체에 배치함으로써 금속-촉진제 상호작용을 고무시키는 것을 연구하였고, 이는 황화 촉매의 촉진 정도가 제어될 수 있고, 따라서 활성 개소들의 수가 증가될 수 있다는 점을 의미한다.

[0021] 마지막으로, 메소구조체 실리카들에 잡힌 이 폴리옥소메탈레이트들의 이용은 특히 FR 2 969 647 및 FR 2 969 645 에서 또한 밝혀졌다. 본 발명의 촉매들은 종래의 방식 (메소포로스 담지체들 상에 폴리옥소메탈레이트들의 함침) 으로 제조된 촉매들과 비교하여 가스 오일 수소화처리 및 수소화분해에서 매우 흥미로운 성능들을 보였다.

[0022] 유기 분자들을 첨가함으로써 수소화처리 또는 수소화분해 촉매들의 제조

[0023] 수소화처리 촉매들의 활성도를 향상시키기 위해서 수소화처리 촉매들에 유기 화합물을 첨가하는 것은 이제 당업자에게 잘 공지되어 있다. 많은 특허들은 다양한 범위의 유기 화합물들, 예를 들어, 선택적으로 에테르화될 수 있는 모노, 디- 또는 폴리알콜들의 이용을 보호한다 (WO 96/41848, WO 01/76741, US 4 012 340, US 3 954 673, EP 0 601 722). C_2-C_{14} 모노에스테르들로 개질된 촉매들은 특허 출원 EP 0 466 568 및 EP 1 046 424 에서 설명되나, 이러한 개질들이, 정제기들에 대해서 계속적으로 더욱 제한적으로 만드는 연료들의 황 함량들에 관한 사양과 일치하도록 충분히 촉매의 성능을 항상 증가시키지는 않는다.

[0024] 이를 극복하기 위해서, 특허 FR 2 880 823 은 VIB 및 VIII 측으로부터의 금속들, 담지체로서의 내화 산화물, 및 식 $R1-O-CO-R2-CO-O-R1$ 또는 $R1-CO-O-R2-CO-R1$, 또는 특허 FR 2 953 740 의 아세트산을 갖는 실제의 C_1-C_4 디 알킬 석씨네이트를 갖는 적어도 2 개의 에스테르 카르복실릭 작용기들을 포함하는 유기 화합물을 포함하는 촉매의 이용을 설명한다.

[0025] 종래 기술에서 다른 특허들은, KK Japan Energy 에 의한 번호 JP 1995-136523 하에서 공개된 특허 출원에서 설명된 바와 같이, 수소화처리 촉매 상에서 유기산 또는 알콜의 결합된 이용에 연결된 활성도, 또는 예를 들어 특허 2 963 360 에서와 같은 환형 올리고당의 이용에 연결된 활성도에서의 이득을 설명한다.

[0026] 활성도에서 이득들이 때때로 부족하게 설명되지만, 수소화처리 및 수소화분해 촉매들의 제조 동안에 유기 분자들을 이용하는 것에 대한 장점은 더 이상 보여질 필요가 없으나, 이러한 제조들은 단계들의 개수에 의해서 그리고 함침될 유기 분자들이 일반적으로 사용되는 수성 용액들에서 불용해성인 점에 의해서 여전히 제한된다.

[0027] 단핵 전구체들 (촉매의 구조에서 단지 하나의 금속 원자를 함유하는 전구체)을 이용하는 수소화처리 및 수소화분해 촉매들의 제조

[0028] 촉매들의 구조에 단일 몰리브덴 또는 텅스텐 원자만을 갖는 상이한 폴리옥소메탈레이트 전구체들로부터 시작되는 담지된 촉매들에 관한 제조들은 오랫동안 공지되어 왔으나 여전히 드물다.

[0029] 1980 년대 이후, SiO_2 상에 증착된 MO 또는 알릴 타입의 W (WR₄ 여기서 R = C_4H_7) 에 기반된 오가노메탈릭 전구체들의 이용이 NiW 또는 NiMo 촉매들을 생성하기 위해서 이용될 수 있다는 점이 보여져 왔으며, 수소탈황화에서 이 촉매들의 본질적 활성도들 (Mo 또는 W 원자에 대한 활성도) 은 더욱 종래적 방식으로 제조된 촉매들의 활성도들에 비해서 4 배까지 높다 (Mo로부터 제조된 촉매들의 경우에 암모늄 헵타몰리브레이트 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 6H_2O$ 또는 W 으로부터 제조된 촉매들의 경우에 텅스틱 산 H_2WO_4 의 사용) (Yermakov et al., Journal of Molecular Catalysis, 1981, 205-214, Yermakov, Journal of Molecular Catalysis, 21, 1983, 35-55 and Yermakov et al., Applied Catalysis 11, 1984, 1-13). 그러나, 오가노메탈릭 전구체들로부터 실리카 상에 제조된 촉매들은 알루미나 상에 제조된 촉매들보다 더욱 더 활성적이다 (Mo 또는 W 원자에 대한 활성도).

[0030] 몰리브덴으로부터 수소처리 촉매들의 제조에 관한 문헌은 텅스텐에 기반된 촉매들에 관한 문헌에 비해서 더욱 풍부하다.

[0031] 1990 년대에, 알루미나 타입 상의 CoMo 촉매들이 티오몰리브레이트 (비스(테트라부틸암모늄) 테트라씨오몰리브레이트 $(TBA)_2MoS_4$) 염들로부터 제조되었고, 이들을 이용하는 중요성은 수소탈황화 적용들에 대해서 보여졌다

(Halbert et al. Journal of Catalysis 130, 1991, 116-129).

[0032] 2008년에, 조직화된 메소포러스 알루미나 상에서 몰리브덴 디옥소디아세틸아세토네이트를 이용하는 장점은 수소화처리 촉매들의 제조에 대해서 보여졌다 (Kaluza et al., Applied Catalysis A: General, 351, 2008, 93-101). 다음으로, 이 연구들은 이 전구체로부터 제조된 CoMo 및 NiMo 촉매들이 상업적 촉매들보다 더욱 수소 탈황화한다는 것을 보였다. 특히 EP 0 178 711은, 니켈 및/또는 코발트 할라이드, 바람직하게는 니켈 클로라이드 및/또는 코발트 클로라이드 혼화하이드레이트, $\text{NiCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ 및 $\text{CoCl}_2(\text{H}_2\text{O})_6$ 각각의 존재 중에서, 선택적으로 클로리네이트화 용매를 추가로 갖는 니트릴 타입의 용매에서, Mo 할라이드들, 바람직하게는 MoCl_5 를 함유하는 용액들로부터 시작되는 실리카 상의 수소화처리 촉매들의 제조를 설명한다.

[0033] 특히 US 5 137 859는, 알콕사이드들 또는 킬레이트 화합물들 또는 몰리브덴 또는 크롬 글리콕사이드들로부터 선택된 화합물, 및 알콜들, 에테르들, 케톤들, 및 방향족 화합물들로부터 선택된 유기 용매에 용해된 알콕사이드들 또는 킬레이트 화합물들 또는 니켈 또는 코발트 글리콕사이드들로부터 선택된 화합물로부터 시작하는 알루미나 담지체 상에서 탄화수소 오일 컷트들의 수소탈황화를 위해서 이용되는 촉매들의 제조를 설명한다. 다음으로 막 함침된 산화물 촉매는 산소의 존재 또는 부재에서 약 150 °C의 온도에서 건조를 위한 단계 및 필수적으로 산소 함유 분위기에서 적어도 200 °C의 온도에서 하소를 위한 단계를 거쳐야 한다. 이러한 처리들은, 열처리 가스에 존재하는 물 때문에 또는 탄소질 그룹들의 하소 동안에 자유화될 수도 있는 물 때문에, 탄소-함유 부분을 하소함으로써 그래프팅된 전구체들의 변성을 촉진하고, 그리고 가능하게는 알콕사이드 종들의 중축합을 선택적으로 생성할 수도 있다. 따라서, 접촉 종들의 그래프팅 동안에 초기에 공급된 분산이 상실되고 더 적은 활성 개소들이 황화 후에 표면 상에 생성되는 것이 가정될 수 있다.

[0034] 수소화처리를 위해서 이용되는 텅스텐에 기반된 단핵 전구체들의 패밀리들은 더욱 제한적이고, 필수적으로 카르보닐 화합물들 또는 단위체 형태 (W_0^{2-})로 텅스테이트 염들의 이용을 단지 포함한다.

[0035] 2006년에, 따라서, Sanchez et al. (Sanchez et al. Energy and Fuels, 20, 2006, 245-249)은 파라핀 오일 탈납을 위하여 알루미나 상에서 수성 NH_3 용액에서 용해되는 텅스틱 산 (H_2WO_4)으로부터 NiW 촉매들을 제조했다.

[0036] 수소처리 촉매들을 제조하기 위한 $\text{W}(\text{CO})_6$, 텅스텐 카르보닐의 이용은 널리 이용되어 왔고, 제조 및 W 원자들의 로딩의 제어의 관점에서 확신이 없는 결과들을 갖는다 (J.L. Bilhou, A. Theolier, A.K. Smith, J.M. Basset, J. Mol. Catal. 3 (1977/1978) 245, A. Cichowlas, E.P. Yesodharan, A. Brenner, Appl. Catal. 11 (1984) 353., D.A. Hucul, A. Brenner, J. Chem. Soc., Chem. Commun. (1982) 830. A. Brenner, D.A. Hucul, J. Catal. 61 (1980) 216. D.A. Hucul, A. Brenner, J. Phys. Chem. 85 (1981) 496. A. Brenner, D.A. Hucul, J. Am. Chem. Soc. 102 (1980) 2484. I.M. Baibich, F.C. Stedile, I.J.R. Baumvol, J.H.Z. dos Santos, V.E. Snatarosa, Phys. Stat. Sol. (1995) 519. R.F. Howe, Inorg. Chem. 15 (1976) 486. A. Kazusaka, R.F. Howe, J. Catal. 63 (1980) 447. A. Kazusaka, R.F. Howe, J. Mol. Catal. 9 (1980) 199. A. Zuccina, E.E. Platero, C.O. Arean, Inorg. Chem. 27 (1988) 102. S. Sivasanker, A.V. Ramaswamy, Indian J. Technol. 21 (1983) 339). 이 전구체는, 변하는 전망의 결과를 가지고, 그러나 촉매가 높게 텅스텐으로 로딩되면 분산 및 활성도의 손실을 갖는 식 CoW를 갖는 촉매들의 제조를 위해서 널리 이용되었고 (Suvanto et al., Applied Catalysis A: General 181, 1999, 189-199), 종래의 경로 (POM)에 대해서 식 CoW를 갖는 촉매들의 제조를 위한 방법들은, 열악한 촉진 때문에 일반적으로 매우 양호한 촉매 성능을 생성하지 못한다. 더욱 별난 제조들이, 예를 들어 Vradman et al. (Vradman et al., Journal of Catalysis, 213, 2003, 163-175)에 의한 논문에서 제안되었으며, 여기서 수소처리 촉매들은 메소구조체 실리카를 $\text{W}(\text{CO})_6$ 및 황원소가 용해된 디페닐메탄의 용액으로 함침함으로써 제조된다.

[0037] 따라서, 출원인들의 연구는, 황화하는 게 어렵다고 인식된 텅스텐을 양호하게 황화하도록 담지체와 이 전구체들 사이 상호작용들을 변경하기 위해서, 그러나 또한 촉매가 더 양호하게 분산되도록 담지체와 촉매의 활성 설파이드상 사이의 상호작용을 변경하기 위해서, 활성상들의 전구체들, 금속 종들의 화학적 및 구조적 조성을 변경함으로써, 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 원소, 특히 니켈 및 몰리브덴으로부터의 수소화 촉매들의 제조로 이어졌다. 특히, 출원인의 연구는, 본 발명에 따른 탄화수소 공급물들의 수소화처리 프로세스들 중의 수소화 반응들 및 수소화분해를 위한 프로세스들에서 이용된 촉매들의 활성상의 특정 전구체들로서, 적어도 하나의 $\text{W}=\text{O}$ 또는 $\text{W}-\text{OR}$ 결합 또는 적어도 하나의 $\text{W}=\text{S}$ 또는 $\text{W}-\text{SR}$ 결합 [$\text{R} = \text{C}_x\text{H}_y$, $x \geq 1$ 및 $(x-1) \leq y \leq (2x$

+ 1) 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_xH_y$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 을 갖고, 단위체 또는 이합체의 형태로 텅스텐에 기반된 단핵 전구체의 이용으로 이어졌다.

[0038] 따라서, 출원인은, 적어도 하나의 $W=0$ 또는 $W-OR$ 결합 또는 적어도 하나의 $W=S$ 또는 $W-SR$ 결합 [$R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_xH_y$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 을 갖고, 단위체 또는 이합체의 형태로 텅스텐에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체로부터 제조된 담지된 촉매가, 특정 제조 모드에 따라, 폴리옥소메탈레이트들과 같은 표준 전구체들로부터 제조된 촉매들과 비교하여 향상된 황화 및 향상된 촉매 활성도를 나타내고, 상기 촉매는 유리하게는 예비-황화되고 다음으로 수소화처리 또는 수소화분해 프로세스에서 이용된다는 점을 보였다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0039] 본 발명은, 적어도 하나의 $W=0$ 또는 $W-OR$ 결합 또는 적어도 하나의 $W=S$ 또는 $W-SR$ 결합 [$R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_xH_y$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 을 갖고, 단위체 또는 이합체의 형태로 텅스텐에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체, 선택적으로 몰리브덴의 전구체, 그리고 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 원소로부터 시작하는 담지된 촉매의 제조방법에 관한 것이다.

[0040] 또한, 본 발명은 상기 제조 프로세스에 의해서 제조될 수 있는 촉매에 관한 것이다.

[0041] 마지막으로, 본 발명은, 수소화 반응들에서, 특히 수소화처리 및 수소화분해 프로세스들에서 이와 같은 방식으로 제조될 수 있는 상기 촉매의 이용에 관한 것이다.

과제의 해결 수단

[0042] 본 발명은, 적어도 하나의 담지체, 선택적으로 원소 주기율표의 VIII 족으로부터 적어도 하나의 금속, 및 적어도 텅스텐을 포함하는 촉매의 제조에 관한 것이고, 여기서 텅스텐은, 적어도 하나의 $W=0$ 또는 $W-OR$ 결합 또는 적어도 하나의 $W=S$ 또는 $W-SR$ 결합 [$R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_xH_y$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 을 갖고, 단위체 또는 이합체의 형태로 W 에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체 화합물의 형태로, 유기 용매 (A)에서 담지체 상에 도입된다.

[0043] VIII 족으로부터의 금속은 코발트, 철 및 니켈로부터 선택된다.

[0044] VIII 족으로부터의 금속은, 바람직하게는 니켈이다.

[0045] 바람직하게는, 텅스텐 전구체는 하기 식을 갖고, 단위체 또는 이합체의 형태로 이용되는 텅스텐 W 에 기반된 단핵 전구체이다.

[0046] $W(=0)_n(=S)_n(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$

[0047] 여기서, $R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R'' = C_x''H_y''$, $[x'' \geq 1$ 및 $(x'' - 1) \leq y'' \leq (2x'' + 1)]$,

[0048] 여기서, $R' = C_xH_y$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ 또는 $R' = Si(OR')_3$ 또는 $R' = Si(R')_3$, 여기서 $R''' = C_x'''H_y'''$, $[x''' \geq 1$ 및 $(x''' - 1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

[0049] 여기서 $0 \leq n + n' \leq 2$ 및 $0 \leq n \leq 2$ 및 $0 \leq n' \leq 2$,

[0050] 여기서, 만약 $n = n' = 0$ 이면, $(a \neq 0$ 또는 $b \neq 0)$ 및 $[(a + b + c + d + e + f + g = 6$ 및 $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 6$, $0 \leq f \leq 6$, $0 \leq g \leq 6$, 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 5$, 및 $0 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq 5$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 5$, $0 \leq g \leq 5$), 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $0 \leq e \leq$

4, $0 \leq f \leq 4$, $0 \leq g \leq 4$],

[0051] 여기서, 만약 $[(n = 1 \text{ 및 } n' = 0) \text{ 또는 } (n' = 1 \text{ 및 } n = 0)]$ 이면, $[(a + b + c + d + e + f + g = 4, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ 또는 $[(a + b + c + d + e + f + g = 3, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$,

[0052] 여기서, 만약 $[n + n' = 2 \text{ 및 } 0 \leq n \leq 2 \text{ 및 } 0 \leq n' \leq 2]$ 이면, $(a + b + c + d + e + f + g = 2, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$ 이고,

[0053] (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5) 는 THF, 디메틸에테르, 디메틸설파이드, $P(CH_3)_3$, 알릴, 아릴, 할로겐, 아민, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 할라이드, 하이드록사이드, -SH 탑입의 리간드들 또는 당업자에게 알려진 임의의 다른 리간드로부터 선택된다.

[0054] 바람직하게는, 몰리브덴 전구체는 단위체 또는 이합체의 형태로 $Et = CH_2CH_3$ (에틸기) 및 $acac = (CH_3COCHCOCH_3)$ (아세틸아세토네이트) 을 갖는 $W(OEt)_5$, $W(OEt)_6$, $W(=O)(OEt)_4$, $W(=S)(OEt)_4$, $W(=S)(SEt)_4$, $W(=O)_2(OEt)_2$, $W(OC_6H_5)_6$, $W(SEt)_5$, $W(SEt)_6$, $W(OEt)_3(SEt)_2$, $W(OEt)_4(SEt)$, $W(=O)(OEt)_3(acac)$ 으로부터 선택된다.

[0055] 몰리브덴은 또한 수성, 알콜 또는 유기 용매로 전구체의 형태로 촉매 안으로 도입될 수도 있다.

[0056] 유리하게는, 몰리브덴 전구체는, 단위체 또는 이합체 형태로 이용되며, 적어도 하나의 $Mo = 0$ 또는 $Mo - OR$ 결합 또는 적어도 하나의 $Mo = S$ 또는 $Mo - SR$ 결합을 포함하며, 여기서 $[R = C_xH_y, x \geq 1 \text{ 및 } (x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_xH_{y'}$, $x' \geq 1 \text{ 및 } (x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)]$ 인 단핵 전구체이다.

[0057] 바람직하게는, 몰리브덴 전구체는 다음의 식을 갖는 화합물들로부터 선택되고,

[0058] $Mo(=O)_n(=S)_n(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$

[0059] 여기서, $R = C_xH_y$, $x \geq 1 \text{ 및 } (x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR'')_3$ 또는 $R = Si(R'')_3$, 여기서 $R'' = C_{x''}H_{y''}$, $[x'' \geq 1 \text{ 및 } (x'' - 1) \leq y'' \leq (2x'' + 1)]$,

[0060] 여기서, $R' = C_xH_{y'}$, $x' \geq 1 \text{ 및 } (x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ 또는 $R' = Si(OR'')_3$ 또는 $R' = Si(R'')_3$, 여기서 $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$, $[x''' \geq 1 \text{ 및 } (x''' - 1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

[0061] 여기서 $0 \leq n + n' \leq 2 \text{ 및 } 0 \leq n \leq 2 \text{ 및 } 0 \leq n' \leq 2$,

[0062] 여기서, 만약 $n = n' = 0$ 이면, $(a \neq 0 \text{ 또는 } b \neq 0) \text{ 및 } [(a + b + c + d + e + f + g = 6 \text{ 및 } 0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6, \text{ 또는 } (a + b + c + d + e + f + g = 5, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5), \text{ 또는 } (a + b + c + d + e + f + g = 4, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$,

[0063] 여기서, 만약 $[(n = 1 \text{ 및 } n' = 0) \text{ 또는 } (n' = 1 \text{ 및 } n = 0)]$ 이면, $[(a + b + c + d + e + f + g = 4, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ 또는 $[(a + b + c + d + e + f + g = 3, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$,

[0064] 여기서, 만약 $[n + n' = 2 \text{ 및 } 0 \leq n \leq 2 \text{ 및 } 0 \leq n' \leq 2]$ 이면, $(a + b + c + d + e + f + g = 2, \text{ 및 } 0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$ 이고,

[0065] (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5) 는 THF, 디메틸에테르, 디메틸설파이드, $P(CH_3)_3$, 알릴, 아릴, 할로겐, 아민, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 할라이드, 하이드록사이드, -SH 탑입의 리간드들 또는 당업자에게 알려진 임의의 다른 리간드로부터 선택된다.

[0066] 매우 바람직하게는, 몰리브덴 전구체는 $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ 이다.

[0067] 텅스텐, 선택적으로 몰리브덴, 선택적으로 VIII 족으로부터의 금속 또는 금속들은 동시에 또는 연속적으로 도입될 수도 있다.

[0068] 제조 프로세스는 현장 내 및/또는 현장 외로 실시되는 가스상 황화를 위한 적어도 하나의 최종 단계를 포함할 수도 있다.

[0069] 좀더 구체적으로, 제조 방법은 적어도 하기 단계들을 포함할 수도 있다:

[0070] a) 적어도 하나의 $W=0$ 또는 $W-\text{OR}$ 결합 또는 적어도 하나의 $W=S$ 또는 $W-\text{SR}$ 결합 [$R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = \text{Si}(\text{OR}')_3$ 또는 $R = \text{Si}(\text{R}')_3$, 여기서 $R' = C_{x'}H_{y'}$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 을 갖고, 단위체 또는 이합체 형태로 텅스텐에 기반된 적어도 상기 단핵 전구체와 함께 유기 용매 (A)를 포함하는 용액 (S) 을, 저진공 또는 고진공 하에서 또는 불활성 가스의 스트림 중에서 하소된 다공성 미네랄 담지체와 접촉시킴에 의한 함침 단계;

[0071] b) 무수 분위기에서의 숙성 단계;

[0072] c) 함침된 담지체를 무수 분위기에서 또는 저진공 또는 고진공 하에서 또는 불활성 가스의 스트림 중에서의 건조 단계;

[0073] d) 상온 이상의 온도에서 혼합물 중에 H_2S 의 적어도 5 부피% 를 함유하는 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 또는 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 혼합물에서의 현지 외 황화 단계.

[0074] 선택의 몰리브덴 전구체는 텅스텐 전구체와 같은 용액 (S) 에서 함침 단계 a) 로 도입될 수도 있다.

[0075] 선택의 몰리브덴 전구체는 건조 단계 c) 후에 후-함침 단계 a2) 에서 도입될 수도 있다.

[0076] VIII 족으로부터의 선택적인 금속은 텅스텐 전구체와 같이 동일한 용액 (S) 으로 단계 a) 로 도입될 수도 있고, 또는 유기 용매 (B) 를 이용하여 용액의 도움으로 후-함침 단계 a2) 에서 건조 단계 c) 후에 도입될 수도 있고, 또는 수용액 또는 유기 용액의 도움으로 후-함침 단계 a3) 에서 황화 단계 d) 후에 도입될 수도 있다.

[0077] 또한, 본 발명은 상기 프로세스에 따라서 제조될 수 있는 촉매에 관한 것이다.

[0078] 상기 촉매는 전체 촉매 중량에 대해서 중량을 기준으로 4 % 내지 30 % 범위의 (텅스텐 + 몰리브덴) 및 0.1 % 내지 8 % 범위의 VIII 족으로부터의 금속 또는 금속들 함량의 누적된 양을 포함할 수도 있다.

[0079] 또한, 본 발명은, 바람직하게는 수소화처리 또는 수소화분해를 위해서, 탄화수소 공급물들의 수소화를 위한 반응들에서 상기 촉매의 이용에 관한 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0080] 본 발명은, 단위체 또는 이합체 형태로 텅스텐에 기반되고, 적어도 하나의 $W=0$ 또는 $W-\text{OR}$ 결합 또는 적어도 하나의 $W = S$ 또는 $W - \text{SR}$ 결합을 가지며, 여기서 $[R=C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R=\text{Si}(\text{OR}')_3$ 또는 $R=\text{Si}(\text{R}')_3$, 여기서 $R'=C_{x'}H_{y'}$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 인 적어도 하나의 단핵 전구체, 및 선택적으로 몰리브덴 전구체, 및 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 원소로부터 시작되는 담지된 촉매의 제조를 위한 프로세스에 관한 것이다.

[0081] 상기 전구체들은, 당업자에게 공지된 임의의 방법을 이용하여, 옥사이드 담지체가 이용되는 프로세스에 적합한 옥사이드 지지체 상에 퇴적되고, 유리하게는 상기 촉매는 상기 프로세스에 배치되기 전에 황화된다.

[0082] 따라서, 본 발명의 장점들 중의 하나는 담지체 표면 상으로, 심지어 실리카 담지체 상으로 전구체들의 그래프팅에 의한, 그리고 황화하기 어려운 종으로 간주되는 텅스텐의 양호한 황화에 의한 더 양호한 분산을 허여하는 텅스텐에 기반된 수소화처리 촉매들의 창의적인 제조에 있다. 이 향상들은, 더욱 활성인 개소들이 원하는 수소화 또는 수소화분해 반응들을 실시하기 위해서 생성될 수 있고, 그래서 문현들에서 접하게 되는 것들과 비교하여 본 발명의 촉매들에 대해 더 높은 활성도가 생성될 수 있거나, 또는 촉매 상에서 절반 개수의 금속 원자들로 종래 촉매들과 동일한 활성도가 생성될 수 있다는 점을 의미한다.

[0083] 바람직하게는, 상기 제조 방법은 적어도 다음의 단계들을 포함한다:

[0084] a) 적어도 하나의 $W=O$ 또는 $W-OR$ 결합 또는 적어도 하나의 $W=S$ 또는 $W-SR$ 결합 [$R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_{x'}H_{y'}$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 을 갖고, 단위체 또는 이합체 형태로 몰리브덴에 기반된 적어도 하나의 단핵 전구체와 함께 유기 용매 (A)를 포함하는 용액을, 바람직하게는 담지체 상에 몰리흡착된 물이 제거되도록 저진공 또는 고진공 하에서 또는 불활성 가스의 스트림 중에서 하소된 다공성 미네랄 담지체와 접촉시킴에 의한 함침 단계;

[0085] b) 숙성 단계;

[0086] c) 함침된 담지체를 200 °C 이하의 온도에서 무수 분위기에서 또는 저진공 또는 고진공 하에서 또는 불활성 가스의 스트림 중에서의 건조 단계;

[0087] d) 바람직하게는, 상온 이상의 온도에서 혼합물 중에 H_2S 의 적어도 5 부피%를 함유하는 H_2S/H_2 또는 H_2S/N_2 혼합물에서 현지외로 실시되는 황화 단계.

[0088] 이하에서, 촉진제(들)로 나타내지는, VIII 족으로부터의 선택적인 원소 또는 원소들은:

[0089] i) 함침 단계 a)에서, 텅스텐에 기반된 단핵 전구체와 함께 공동함침된 용액으로 도입될 수 있거나;

[0090] ii) 건조 단계 c) 후에, 유기 용매 (B)를 이용하여 용액의 도움으로 후-함침 a2)으로 알려진 단계에서 용액으로 도입될 수도 있다. 이 경우에, 제 2 숙성 단계 b2) 및 제 2 건조 단계 c2)가 필요하고, 단계 b) 및 단계 c) 동안에 설명된 조건들과 같은 조건들 하에서 실시될 수도 있거나;

[0091] iii) 단계 d) 후에, 수용액 또는 유기 용액의 도움으로 후-함침 단계 a3)에서 용액으로 도입될 수도 있다. 이 경우에, 본 발명에 따른 수소화처리 및 수소화분해 프로세스에서 촉매를 이용하기 전에 신규의 숙성 단계 b3), 신규의 건조 단계 3c) 및, 신규의 황화 단계 d2)를 추가하는 것이 필요하다.

[0092] 본 발명에 따른 단위체 또는 이합체의 형태로 이용되는 텅스텐에 기반된 단핵 전구체는 바람직하게는 하기 식을 갖고:

[0093] $W(=O)_n(=S)_n(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$

[0094] 여기서, $R = C_xH_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR'')_3$ 또는 $R = Si(R'')_3$, 여기서 $R'' = C_{x''}H_{y''}$, $[x'' \geq 1$ 및 $(x'' - 1) \leq y'' \leq (2x'' + 1)]$,

[0095] 여기서, $R' = C_{x'}H_{y'}$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ 또는 $R' = Si(OR'')_3$ 또는 $R' = Si(R'')_3$, 여기서 $R''' = C_{x'''}H_{y'''}$, $[x''' \geq 1$ 및 $(x''' - 1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

[0096] 여기서 $0 \leq n + n' \leq 2$ 및 $0 \leq n \leq 2$ 및 $0 \leq n' \leq 2$,

[0097] 여기서, 만약 $n = n' = 0$ 이면, $(a \neq 0$ 또는 $b \neq 0)$ 및 $[(a + b + c + d + e + f + g = 6$ 및 $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 6$, $0 \leq f \leq 6$, $0 \leq g \leq 6$, 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 5$, 및 $0 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq 5$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 5$, $0 \leq g \leq 5$), 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $0 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 4$, $0 \leq g \leq 4)]$,

[0098] 여기서, 만약 $[(n = 1$ 및 $n' = 0)$ 또는 $(n' = 1$ 및 $n = 0)]$ 이면, $[(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $0 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 4$, $0 \leq g \leq 4)]$ 또는 $[(a + b + c + d + e + f + g = 3$, 및 $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $0 \leq c \leq 3$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq e \leq 3$, $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 3)]$,

[0099] 여기서, 만약 $[n + n' = 2$ 및 $0 \leq n \leq 2$ 및 $0 \leq n' \leq 2]$ 이면, $(a + b + c + d + e + f + g = 2$, 및 $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 2)$,

[0100] (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5)는 당업자에게 잘 공지되고, THF, 디메틸에테르, 디메틸설파이드, $P(CH_3)_3$, 알릴, 아릴, 할로겐화(불화, 염화 및 브롬화로부터 선택), 아민, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 할라이드, 하이드록사이드, $-SH$ 등의 타입의 리간드들이다. 바람직하게는, 리간드들은 아세틸아세토네이트, THF 및 디메틸 에테르로부터 선택된다.

[0101] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전구체들은 리간드 (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5) 를 함유하지 않는다.

[0102] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전구체들은 단위체 또는 이합체의 형태로 $\text{Et} = \text{CH}_2\text{CH}_3$ (에틸기) 및 $\text{acac} = (\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)$ (에세틸아세토네이트) 을 갖는 다음의 화합물들로부터 선택된다: $\text{W}(\text{OEt})_5$, $\text{W}(\text{OEt})_6$, $\text{W}(\text{OEt})_4$, $\text{W}(\text{S})(\text{OEt})_4$, $\text{W}(\text{S})(\text{SEt})_4$, $\text{W}(\text{O})_2(\text{OEt})_2$, $\text{W}(\text{OC}_6\text{H}_5)_6$, $\text{W}(\text{SEt})_5$, $\text{W}(\text{SEt})_6$, $\text{W}(\text{OEt})_4(\text{SEt})$, $\text{W}(\text{OEt})_3(\text{SEt})_2$, $\text{W}(\text{OEt})_2(\text{SEt})_3$, $\text{W}(\text{OEt})(\text{SEt})_4$, $\text{W}(\text{O})_2(\text{OEt})_3(\text{acac})$ 으로부터 선택된다.

[0103] 또한, 더욱 바람직하게는 본 발명에 따른 전구체는 $\text{W}(\text{OEt})_5$ 또는 $\text{W}(\text{OEt})_6$ 이다.

[0104] 일반적으로, 텅스텐 (W) 의 양은, 최종 제조 단계 후, 수소화처리 프로세스 또는 수소화분해 프로세스에 배치되기 전에 얻어진 최종 촉매에 대해서 4 중량% 내지 30 중량% 범위이고, 바람직하게는 최종 촉매에 대해서 7 중량% 내지 25 중량% 의 범위이다.

[0105] 담지체의 단위 표면 당 증착된 텅스텐 원자 (W) 의 양에 대응하는 표면 밀도는 바람직하게는, 담지체의 평방 나노미터 당 0.5 내지 8 W 원자들의 범위, 바람직하게는 담지체의 평방 나노미터 당 1 내지 7 W 원자들의 범위이다.

[0106] 용액과 담지체를 접촉시키는 단계 a) 는 함침이다. 함침은 당업자에게 잘 공지되어 있다. 본 발명의 함침 방법은 건조 함침, 과잉 함침, 및 연속 함침들로부터 선택된다. 건조 함침으로 이름지어진 방법이 바람직하게는 이용된다.

[0107] 단계 a) 에서 이용된 유기 용매 (A) 는 일반적으로 알칸, 알콜, 에테르, 케톤, 염소계 용매 또는 방향족 화합물이다. 바람직하게는, 시클로헥산 및 n-헥산이 이용된다.

[0108] 단계 b) 는 종들이 담지체의 코어에 확산되는 것을 허여하도록 의도된 숙성 단계이다. 유리하게는, 이 단계는 무수 분위기 (물 없이) 에서, 바람직하게는 30 분 내지 24 시간 동안 상온에서 실시된다. 바람직하게는 분위기는 예비-함침된 전구체들을 중축합하지 않도록 무수이어야 한다.

[0109] 단계 c) 동안에 행해지는 건조는 함침 용매 (A) 를 제거하기 위해서 의도된 것이다. 바람직하게는, 분위기는 상기 예비-함침된 전구체들이 중축합되지 않도록 무수 (물이 없는) 이어야 한다. 온도는 상기 전구체들을 담지체의 표면 상에 그래프팅되거나 증착된 상기 전구체들을 온전하게 유지하기 위해서 200°C 를 넘지 않아야 한다. 바람직하게는, 온도는 120°C 를 넘지 않을 것이다. 매우 바람직하게는, 건조는 상온에서 진공 하에서 실시된다. 대안적으로는, 이 단계는 불활성 가스를 통과함으로서 실시될 수 있다.

[0110] 유리하게는, 황화 단계 (d) 는 상온 이상의 온도에서, 적어도 2 시간 동안 1 바 이상의 전체 압력에서, 혼합물에 적어도 5 부피% 의 H_2S 를 함유하는 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 또는 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 가스 혼합물을 이용하여 현장외에서 실시된다. 바람직하게는, 황화 온도는 250°C 이다. 매우 바람직하게는, 황화 온도는 350°C 이다.

[0111] 또한, 황화 단계 d) [또는 현장외로 실시되는 단계 d) 에 부가하여] 는, 위에서 설명된 바와 같이 당업자에게 잘 공지된 임의의 황화 프로세스를 이용하여, 촉매를 이용하는 촉매 프로세스, 예를 들어 수소화처리 또는 수소화분해 프로세스의 시작점에서 현장 내로 실시될 수도 있다.

[0112] VIII 족으로부터의 바람직한 원소들은 비-귀금속 원소들이다: 이들은 Ni, Co 및 Fe로부터 선택된다. 바람직하게는, VIII 족으로부터의 원소는 니켈이다. VIII 족으로부터의 금속은 염들, 킬레이트 화합물들, 알콕사이드들 또는 글리콕사이드들의 형태로, 그리고 바람직하게는 아세틸아세토네이트 또는 아세테이트의 형태로 도입된다.

[0113] 만약 촉진제가 본 발명에서 설명된 바와 같이 i) 및 ii) 에서 도입된다면, VIII 족으로부터의 원소를 함유하는 화합물들은 바람직하게는 황-함유 화합물들, 산소-함유 화합물들, 킬레이트 화합물들, 알콕사이드들 및 글리콕사이드들이다. 바람직하게는, 촉진제는 아세틸아세토네이트 또는 아세테이트의 형태로 도입된다.

[0114] 만약 촉진제가 본 발명에서 설명된 바와 같이 iii) 에서 도입된다면, VIII 족으로부터의 원소를 함유하는 화합물들은 염들, 황-함유 화합물들, 산소-함유 화합물들, 킬레이트 화합물들, 알콕사이드들 및 글리콕사이드들 형태로 도입될 수도 있다. 바람직하게는, 촉진제는 아세틸아세토네이트 또는 아세테이트의 형태로 도입된다.

[0115] 유리하게는 염들의 형태로 이용될 수도 있는 VIII 족으로부터의 원소들의 소스들은 당업자에게 잘 공지되어 있다. 소스들은 니트레이트들, 설페이트들, 하이드록사이드들, 포스페이트들 및, 클로라이드들, 브로마이드들

및 플로라이드들로부터 선택된 할라이드들로부터 선택된다.

[0116] VIII 족으로부터의 촉진제 원소들은, 마지막 제조 단계 후, 수소화처리 프로세스 또는 수소화분해 프로세스에서 사용되기 전에 얻어진 최종 촉매에 대해서, 유리하게는 0.1 중량% 내지 8 중량% 범위, 바람직하게는 0.5 중량% 내지 5 중량%의 범위의 양으로 촉매에 존재한다.

[0117] 촉진제가 단계 c) 후에, 후-함침으로 명명된 단계에서 도입될 때 이용되는 유기 용매 (B)는 일반적으로 알кан, 알콜, 에테르, 케톤, 염소화 화합물 또는 방향족 화합물이다. 바람직하게는, 톨루엔, 벤젠, 디클로메탄, 테트라하이드로퓨란, 시클로헥산, n-헥산, 에탄올, 메탄올 및 아세톤이 이용된다.

[0118] 단계 iii)의 경우에 촉진제 (VIII 족으로부터의 원소)의 함침을 위해 이용되는 용매는 비-살린 전구체들 및 물이 이용되는 경우에 유기 용매 (B), 또는 전구체들이 살린일 때 알콜에 대응된다.

[0119] 본 발명의 촉매의 수소화탈수소화 기능은, 텅스텐 W 및 선택적으로 몰리브덴 Mo 인 VIB 족으로부터의 적어도 하나의 원소에 의해서, 그리고 선택적으로 VIII 족으로부터의 적어도 하나의 원소에 의해서 보장된다. 유리하게는, 수소화탈수소화기능은 원소들의 조합물들, 니켈-텅스텐 또는 니켈-텅스텐-몰리브덴에 의해서 형성된 그룹으로부터 선택된다. 수소화 반응들에 부가하여 높은 수소탈황화 반응이 요구되는 경우에, 수소화탈수소화기능은 유리하게는 몰리브덴의 존재 중에 니켈 및 텅스텐의 연관에 의해서 보장된다.

[0120] 특정 실시형태에 있어서, 몰리브덴 Mo에 기반된 전구체는 단위체 또는 이합체 형태로 이용되고, 적어도 하나의 Mo = 0 또는 Mo - OR 결합 또는 적어도 하나의 Mo = S 또는 Mo - SR 결합을 가지며, 여기서 $[R = C_xH_y, x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR')_3$ 또는 $R = Si(R')_3$, 여기서 $R' = C_x'H_{y'}, x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$] 이다.

[0121] 제 1 변형예에서, 몰리브덴 Mo에 기반된 단핵 전구체는 W에 기반된 적어도 하나의 전구체를 함유하는 것과 같은 용액에서 단계 1)에 도입될 수도 있다. 단위체 또는 이합체 형태로 이용되는 Mo에 기반된 단핵 전구체는 유리하게는 하기 식을 갖고:

[0122] $Mo(O)_n(S)_m(OR)_a(SR')_b(L1)_c(L2)_d(L3)_e(L4)_f(L5)_g$

[0123] 여기서, $R = C_xH_y, x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $R = Si(OR'')_3$ 또는 $R = Si(R'')_3$, 여기서 $R'' = C_{x''}H_{y''}, [x'' \geq 1$ 및 $(x'' - 1) \leq y'' \leq (2x'' + 1)$],

[0124] 여기서, $R' = C_x'H_{y'}, x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ 또는 $R' = Si(OR'')_3$ 또는 $R' = Si(R'')_3$, 여기서 $R''' = C_{x'''}H_{y'''}, [x''' \geq 1$ 및 $(x''' - 1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)$],

[0125] 여기서 $0 \leq n + n' \leq 2$ 및 $0 \leq m \leq 2$ 및 $0 \leq a \leq 2$,

[0126] 여기서, 만약 $n = n' = 0$ 이면, $(a \neq 0$ 또는 $b \neq 0)$ 및 $[(a + b + c + d + e + f + g = 6$ 및 $0 \leq a \leq 6, 0 \leq b \leq 6, 0 \leq c \leq 6, 0 \leq d \leq 6, 0 \leq e \leq 6, 0 \leq f \leq 6, 0 \leq g \leq 6$, 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 5$, 및 $0 \leq a \leq 5, 0 \leq b \leq 5, 0 \leq c \leq 5, 0 \leq d \leq 5, 0 \leq e \leq 5, 0 \leq f \leq 5, 0 \leq g \leq 5$), 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4$)],

[0127] 여기서, 만약 $[(n = 1$ 및 $n' = 0)$ 또는 $(n' = 1$ 및 $n = 0)]$ 이면, $[(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4, 0 \leq b \leq 4, 0 \leq c \leq 4, 0 \leq d \leq 4, 0 \leq e \leq 4, 0 \leq f \leq 4, 0 \leq g \leq 4)]$ 또는 $[(a + b + c + d + e + f + g = 3$, 및 $0 \leq a \leq 3, 0 \leq b \leq 3, 0 \leq c \leq 3, 0 \leq d \leq 3, 0 \leq e \leq 3, 0 \leq f \leq 3, 0 \leq g \leq 3)]$,

[0128] 여기서, 만약 $[n + n' = 2$ 및 $0 \leq n \leq 2$ 및 $0 \leq n' \leq 2]$ 이면, $(a + b + c + d + e + f + g = 2$, 및 $0 \leq a \leq 2, 0 \leq b \leq 2, 0 \leq c \leq 2, 0 \leq d \leq 2, 0 \leq e \leq 2, 0 \leq f \leq 2, 0 \leq g \leq 2)$,

[0129] (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5)는 당업자에게 잘 공지되고, THF, 디메틸에테르, 디메틸설파이드, $P(CH_3)_3$, 알릴, 아릴, 할라이드 (불소, 염소 및 브롬으로부터 선택된), 아민, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 할라이드, 하이드록사이드, -SH 등의 타입의 리간드들이다. 바람직하게는, 리간드들은 아세틸아세토네이트, THF 및 디메틸에테르로부터 선택된다.

[0130] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전구체들은 리간드 (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5) 를 함유하지 않는다.

[0131] 매우 바람직하게는, 본 발명에 따른 몰리브덴 전구체는 $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ 이다.

[0132] 제 2 변형예에서, 몰리브덴 Mo 에 기반된 단핵 전구체는, 단계 c) 이후에, 몰리브덴 전구체 Mo 및, 알케인들, 알콜들, 에테르들, 케톤들 또는 방향족 화합물들로부터 선택된 용매를 포함하는 용액을 이용하는 후-합침 a2) 로 알려진 단계에서 도입될 수도 있다. 바람직하게는, 시크로헥산, n-헥산 및 에탄올이 이용된다.

[0133] 유리하게는, 본 발명에 따른 단위체 또는 이합체의 형태로 이용되는 Mo 에 기반된 단핵 전구체는 하기 식을 갖고:

[0134] $\text{Mo}(=\text{O})_n (= \text{S})_n (\text{OR})_a (\text{SR}')_b (\text{L1})_c (\text{L2})_d (\text{L3})_e (\text{L4})_f (\text{L5})_g$

[0135] 여기서, $\text{R} = \text{C}_x\text{H}_y$, $x \geq 1$ 및 $(x - 1) \leq y \leq (2x + 1)$ 또는 $\text{R} = \text{Si} (\text{OR}'')_3$ 또는 $\text{R} = \text{Si}(\text{R}'')_3$, 여기서 $\text{R}'' = \text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$, $[x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)]$,

[0136] 여기서, $\text{R}' = \text{C}_{x'}\text{H}_{y'}$, $x' \geq 1$ 및 $(x' - 1) \leq y' \leq (2x' + 1)$ 또는 $\text{R}' = \text{Si} (\text{OR}''')_3$ 또는 $\text{R}' = \text{Si}(\text{R}''')_3$, 여기서 $\text{R}''' = \text{C}_{x''}\text{H}_{y'''}$, $[x''' \geq 1$ 및 $(x''' - 1) \leq y''' \leq (2x''' + 1)]$,

[0137] 여기서 $0 \leq n + n' \leq 2$ 및 $0 \leq n \leq 2$ 및 $0 \leq n' \leq 2$,

[0138] 여기서, 만약 $n = n' = 0$ 이면, $(a \neq 0$ 또는 $b \neq 0)$ 및 $[(a + b + c + d + e + f + g = 6$ 및 $0 \leq a \leq 6$, $0 \leq b \leq 6$, $0 \leq c \leq 6$, $0 \leq d \leq 6$, $0 \leq e \leq 6$, $0 \leq f \leq 6$, $0 \leq g \leq 6$, 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 5$, 및 $0 \leq a \leq 5$, $0 \leq b \leq 5$, $0 \leq c \leq 5$, $0 \leq d \leq 5$, $0 \leq e \leq 5$, $0 \leq f \leq 5$, $0 \leq g \leq 5$), 또는 $(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $0 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 4$, $0 \leq g \leq 4)]$,

[0139] 여기서, 만약 $[(n = 1$ 및 $n' = 0)$ 또는 $(n' = 1$ 및 $n = 0)]$ 이면, $[(a + b + c + d + e + f + g = 4$, 및 $0 \leq a \leq 4$, $0 \leq b \leq 4$, $0 \leq c \leq 4$, $0 \leq d \leq 4$, $0 \leq e \leq 4$, $0 \leq f \leq 4$, $0 \leq g \leq 4)]$ 또는 $[(a + b + c + d + e + f + g = 3$, 및 $0 \leq a \leq 3$, $0 \leq b \leq 3$, $0 \leq c \leq 3$, $0 \leq d \leq 3$, $0 \leq e \leq 3$, $0 \leq f \leq 3$, $0 \leq g \leq 3)]$,

[0140] 여기서, 만약 $[n + n' = 2$ 및 $0 \leq n \leq 2$ 및 $0 \leq n' \leq 2]$ 이면, $(a + b + c + d + e + f + g = 2$, 및 $0 \leq a \leq 2$, $0 \leq b \leq 2$, $0 \leq c \leq 2$, $0 \leq d \leq 2$, $0 \leq e \leq 2$, $0 \leq f \leq 2$, $0 \leq g \leq 2)$,

[0141] (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5) 는 당업자에게 잘 공지되고, THF, 디메틸에테르, 디메틸설파이드, $\text{P}(\text{CH}_3)_3$, 알릴, 아릴, 할라이드 (불소, 염소 및 브롬으로부터 선택된), 아민, 아세테이트, 아세틸아세토네이트, 할라이드, 하이드록사이드, $-\text{SH}$ 등의 타입의 리간드들이다. 바람직하게는, 리간드들은 아세틸아세토네이트, THF 및 디메틸 에테르로부터 선택된다.

[0142] 바람직하게는, 본 발명에 따른 전구체들은 리간드 (L1), (L2), (L3), (L4) 및 (L5) 를 함유하지 않는다.

[0143] 매우 바람직하게는 본 발명에 따른 몰리브덴 전구체는 $\text{Mo}(\text{OEt})_5$ 이다.

[0144] 이 경우에, 몰리브덴 Mo 의 양에 첨가된 텉스텐 W 의 양은, 마지막 제조 단계 후, 수소화처리 프로세스 또는 수소화분해 프로세스에서 이용되기 전에 얻어진최종 촉매에 대해서 중량 기준으로 4 % 내지 30 % 의 범위, 바람직하게는 최종 촉매에 대해서 중량 기준으로 7 % 내지 25 % 범위이다.

[0145] 이 특정 경우에 있어서, 촉매 상에 중착된 VIB 족으로부터의 원소들은 1 % 내지 100 % 의 W, 33 % sowl 100 % 의 W, 더욱 바람직하게는 75 % 내지 100 % 의 W 에 의해서 구성된다; 여전히 더욱 바람직하게는, 촉매 상에 존재하는 VIB 족으로부터의 단일 원소는 W 이다.

[0146] 본 발명의 촉매를 위한 담지체는, 유리하게는 적어도 알루미늄 및/또는 적어도 실리콘을 포함하는 다공성 미네랄 담지체이다.

[0147] 바람직하게는, 상기 담지체는 적어도 하나의 알루미늄 산화물 또는 적어도 하나의 규소 산화물을 포함한다. 유리하게는, 상기 담지체는 산성일 수도, 또는 아닐 수도 있다. 유리하게는, 상기 담지체는 메소구조체일 수도, 또는 아닐 수도 있다.

[0148] 유리하게는, 상기 다공성 미네랄 담지체는, 단독 또는 혼합물로서, 전이 알루미나들, 바람직하게는 인, 봉소 및/또는 플루오르로 도핑된 알루미나들, 실리칼라이트 및 실리카스, 알루미노실리케이트들, 바람직하게는 비결정성 또는 저결정화도의 결정화된 비-제올라이트 분자체들, 예를 들어 실리코알루미노포스페이트들, 알루미노포스페이트들, 페로실리케이트들, 티타늄 실리코알루미네이트들, 보로실리케이트들, 크로모실리케이트들 및 전이 금속 알루미노포스페이트들로부터 선택될 수도 있다.

[0149] 상기 다공성 미네랄 담지체가 전이 알루미나들, 실리칼라이트 및 메소구조체 실리카스와 같은 실리카스로부터 선택되는 경우에, 상기 담지체는 산성 아니다. 용어 "전이 알루미나"는, 예를 들어 알파상 알루미나, 엘타상 알루미나, 감마상 알루미나 또는 이 다양한 상들로부터의 알루미나들의 혼합물을 의미한다.

[0150] 상기 다공성 미네랄 담지체가 알루미노실리케이트들, 바람직하게는 비결정성 또는 저결정화도의 비-제올라이트 결정성 분자체들, 예를 들어 실리코알루미노포스페이트들, 알루미노포스페이트들, 페로실리케이트들, 티타늄 실리코알루미네이트들, 보로실리케이트들, 크로모실리케이트들 및 전이 금속 알루미노포스페이트들, 바람직하게는 인, 봉소 및/또는 플루오르로 도핑된 알루미나들로부터 선택되는 경우에 있어서, 상기 담지체는 산성이다. 당업자에게 공지된 임의의 공지된 실리카알루미나 또는 임의의 아루미노실리케이트는 본 발명의 맥락에 있어서 적합하다.

[0151] 상기 다공성 미네랄 담지체가 메소구조체라고 언급되면, 이것은 본 발명의 재료의 메소세공 스케일, 즉 1.5 내지 50 nm 범위, 바람직하게는 1.5 내지 30 nm 범위 그리고 또한 더욱 바람직하게는 4 내지 20 nm 범위의 균일한 직경을 갖는 다공들의 스케일로의 조직화된 다공도로 조직화되고 상기 입자들 각각에 있어서 균질하고 규칙적인 방식으로 분포된 (메소구조화) 원소 입자들을 포함한다. 원소 메소구조체 입자의 메소세공들 사이에 위치된 재료는 비결정성이고, 1 내지 30 nm 범위, 바람직하게는 1 내지 10 nm 범위의 두께인 벽들 또는 파티션들을 형성한다. 벽들의 두께는 제 2 메소세공으로부터 제 1 메소세공을 분리하는 거리에 대응하고, 제 2 메소세공은 상기 제 1 메소세공에 가장 가까운 세공이다. 위에서 설명된 메소다공도의 조직화는 상기 담지체의 상기 구성 입자의 구조체로 이어지고, 이는 6방정계, 베미클라 또는 정육면체일 수도 있고, 바람직하게는 6방정계일 수도 있다. 바람직하게는, 상기 메소구조체 다공성 미네랄 담지체는 실리카 및 실리카 알루미나로부터 선택된다.

[0152] 위에서 인용된 산화물 화합물 중 적어도 하나에 부가하여, 본 발명의 다공성 미네랄 담지체는, 산성이든 산성이 아니든, 메소구조체이든 메소구조체가 아니든, 유리하게는 적어도 하나의 제올라이트를 포함하고, 특히 "Atlas of Zeolite Framework types", 제 6 개정판, 2007, Ch. Baerlocher, L. B. L. McCusker, D. H. Olson"에 열거된 것들에 한정되지 않는다. 제올라이트 결정은 제올라이트들 IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 실리칼라이트, 베타, 제오랑이트 A, 파우자사이트, Y, USY, VUSY, SDUSY, 몰데나이트, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-5, IM-12, IM-16, 페리어라이트 및 EU-1 으로부터 선택될 수도 있다. 매우 바람직하게는, 제올라이트 결정들은 구조 타입 MFI, BEA, FAU 및 LTA 를 갖는 제올라이트로부터 선택될 수도 있다. 상이한 제올라이트 결정들 및, 특히 상이한 구조 타입을 갖는 제올라이트들은 본 발명에 따른 재료를 구성하는 다공성 미네랄 담지체에 존재할 수도 있다. 특히, 본 발명에 따른 다공성 미네랄 담지체는 유리하게는, 제올라이트 IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 실리칼라이트, 베타, 제올라이트 A, 파우자사이트, Y, USY, VUSY, SDUSY, 몰데나이트, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, IM-5, IM-12, IM-16, 페리어라이트 및 EU-1 으로부터, 바람직하게는 구조 타입 MFI, BEA, FAU 및 LTA 를 갖는 제올라이트로부터 선택되는 제올라이트의 적어도 제 1 제올라이트 결정들, 및 제 1 제올라이트 결정들과는 다르고 제올라이트 IZM-2, ZSM-5, ZSM-12, ZSM-48, ZSM-22, ZSM-23, ZBM-30, EU-2, EU-11, 실리칼라이트, 베타, 제올라이트 A, 파우자사이트, Y, USY, VUSY, SDUSY, 몰데나이트, NU-10, NU-87, NU-88, NU-86, NU-85, IM-12, IM-16, 페리라이트 및 EU-1 으로부터, 바람직하게는 구조 타입 MFI, BEA, FAU 및 LTA 를 갖는 제올라이트로부터 선택되는 제올라이트의 적어도 제 2 제올라이트 결정들을 포함할 수도 있다. 유리하게는, 제올라이트 결정들은 완전히 균질이거나 또는, 규소에 부가하여, 알루미늄, 철, 봉소, 인듐, 갈륨 및 게르마늄으로부터 선택된 적어도 하나의 원소 (T), 바람직하게는 알루미늄을 함유하는 적어도 하나의 제올라이트를 포함한다.

[0153] 위에서 언급된 산화물 화합물들 중 적어도 하나의 화합물에 부가하여, 다공성 미네랄 담지체는 또한 유리하게는, 디옥타헤드랄 2 : 1 필로실리케이트 또는 트리옥타헤드랄 3 : 1 필로실리케이트 타입의 적어도 하나의 단순한 합성 또는 천연 클레이, 예를 들어 카올리나이트, 안티고라이트, 크리소타일, 몬트모릴론나이트, 베이엘라이트, 베미클라이트, 탈크, 헥토라이트, 사포나이트 또는 라포나이트를 포함한다. 이 클레이들은 또한 선택적으로 층간분리될 수도 있다.

[0154] 바람직하게는, 상기 다공성 미네랄 담지체는 단독으로 또는 혼합물로서 이용되는 메소포러스 알루미나 및 실리카-알루미나, 또는 단독으로 또는 혼합물로서 이용되는 메소구조화된 실리카 및 실리카-알루미나들로부터 선택된다.

[0155] 촉매들은 당업자들에게 공지된 형태들 중 어느 하나의 형태로 이용될 수도 있다: 이것은 파우더의 형태, 비드들의 형태 또는 원통형, 삼각단면 또는 사각단면 압출물들의 형태일 수도 있다. 상이한 형상들은 혼합될 수도 있다.

[0156] 본 발명에 따른, 상기 촉매는, 본 발명의 수소화처리 또는 수소화분해 프로세스 전에, 제조 방법의 단계 d)에서 설명된 가스상에서 황화를 위한 적어도 하나의 단계에 의해서, 유리하게는 부분적으로 황화된다. 단계 d)에서 설명된 이 황화 단계는 부분적인 방식으로 활성 설파이드상을 생성하나, 처리될 탄화수소 공급물과 접촉하거나 또는 가능하게는 황화 공급물과 접촉하는 금속 전구체들의 리칭을 방지하기 위해서 이용될 수 있다. 얻어진 촉매는, 디메틸디설파이드 (DMDS), 디메틸설파이드, n-부틸메르캅탄 및 폴리파이드 화합물들로부터 선택된 유기 황-함유 화합물의 분해로부터 얻어지거나 있는 것과 같이 도입되는 수소 및 황화 수소 (H_2S)의 존재 중에서 처리될 공급물의 도움으로 실시되는 현장내 황화를 거칠 수 있는 수소화처리 또는 수소화분해 유닛에서 사용된다. 황화는, 당업자에게 잘 공지된 프로세스들을 이용하여, 200 °C 내지 600 °C 범위, 바람직하게는 300 °C 내지 400 °C 범위의 온도에서 실시된다.

[0157] 공급물뿐만 아니라, 수소화처리 프로세스 및 수소화분해 프로세스

[0158] 마지막으로, 본 발명은, 또한 오일 커트들의 수소화처리 및 수소화분해를 위한 프로세스들에서 본 발명의 촉매의 이용에 관한 것이다.

[0159] 유리하게는, 본 발명의 프로세스로 제조된 촉매는 탄화수소 커트들, 바람직하게는 촉매적으로 분해된 가솔린 커트들의 수소화 반응들을 필요로하는 당업자에게 공지된 임의의 프로세스에서 이용될 수도 있다. 본 발명의 수소화처리 프로세스 및 수소화분해 프로세스는, 유리하게는 고정층 또는 이동층 또는 수포층 모드로 작동되는 임의의 반응기 타입에서 실시될 수도 있다. 바람직하게는, 상기 수소화처리 프로세스 또는 상기 수소화분해 프로세스는 고정층 모드에서 작동되는 반응기에서 실시된다.

[0160] 본 발명의 제조 방법에 의해서 얻어진 촉매들은 천연 가스로부터 생성되는 석탄 또는 탄화수소들로부터 얻어진 오일 커트들, 커트들과 같은 탄화수소 공급물들의 수소화처리를 위한 반응들, 더욱 구체적으로는 필요한 수소화 반응들을 위해서 이용된다: 방향족들의 수소화, 탄화수소 공급물들의 수소탈질화, 수소탈황화, 수소탈금속화 또는 수소화분해가 언급될 수 있는 반응들이다.

[0161] 또한, 이 촉매들은 유리하게는 촉매적으로 분해된 공급물들, 또는 잔존물의 수소탈황화 또는 가스 오일들 (ULSD; Ultra Low Sulphur Diesel)의 집중적 수소탈황화를 위한 공급물들의 예비-처리 동안에 이용될 수도 있다.

[0162] 수소화처리 프로세스들에서 이용되는 공급물들의 예들은, 단독으로 또는 혼합물로서 이용되는, 가솔린들, 가스 오일들, 진공 가스 오일들, 대기 잔존물들, 진공 잔존물들, 대기 중류액들, 진공 중류액들, 중유들, 오일들, 왁스들 및 파라핀들, 폐유들, 잔존물들 또는 탈아스팔트화 원유들, 또는 열적 또는 촉매적 전화 프로세스들로부터 유도된 공급물들이다. 처리되는 공급물들, 특히 위에서 언급된 것들은 일반적으로 이종원자들, 예를 들어 흥, 산소 및 질소를 함유하고, 무거운 공급물에 대해서, 이들은 일반적으로 금속들을 또한 함유한다.

[0163] 위에서 설명된 탄화수소 공급물들의 수소화처리를 위한 반응들을 이용하는 프로세스들에서 이용되는 작동 조건들은 일반적으로 다음과 같다: 온도는 유리하게는, 180 °C 내지 450 °C 범위, 바람직하게는 250 °C 내지 440 °C 범위이고, 압력은 유리하게는 0.5 내지 30 MPa의 범위이고, 바람직하게는 1 내지 18 MPa의 범위이고, 시간당 공간 속도는 유리하게는, 0.1 내지 20 h^{-1} , 바람직하게는 0.2 내지 5 h^{-1} 이고, 액체 공급물의 부피 당 표준 온도 및 압력 조건들 하에서 측정된 수소의 부피로서 표현되는 수소/공급물 비율은 유리하게는, 50 L/L 내지 2000 L/L 이다.

[0164] 수소화분해 반응들에서 이용되는 공급물들의 예들은 LCO (경질 사이클 오일(접촉 분해 유닛으로부터 얻어진 경질경유), 대기 중류액들, 진공 중류액들, 예를 들어 FCC, 코킹 또는 비스브레이킹 유닛들과 같은 원유 또는 전화 유닛들의 직류 중류로부터 얻어진 경유들, 방향족 추출 유닛들로부터 유도된 공급물들, 윤활기유들의 용매 탈납으로부터 얻어진 윤활 기유 또는 베이스들, 고정층 또는 수포층 탈황화 또는 수소변환 프로세스들, 대기 잔존물들 및/또는 진공 잔존물들 및/또는 탈아스팔트화 오일들이거나, 또는 공급물은 탈아스팔트화 오일일 수도

있거나, 또는 식물성 오일들, 또는 실제로 바이오매스로부터 얻어진 공급물들의 전환으로부터의 유도체를 포함할 수도 있다. 또한, 본 발명의 수소화분해 프로세스에서 처리된 상기 탄화수소 공급물은 위에서 인용된 바와 같은 상기 공급물들의 혼합물일 수도 있다. 상기 공급물 중에 존재하는 탄화수소 공급물들은 방향족 화합물들, 올레핀 화합물들, 나트렌 화합물들, 및/또는 파라핀 화합물들이다.

[0165] 유리하게는, 상기 탄화수소 공급물은 이종원자들을 포함한다. 바람직하게는, 상기 이종원자들은 질소, 황 및 이 두 원소들의 혼합물로부터 선택된다. 상기 처리될 공급물에 질소가 존재할 때, 질소 함량은 500 중량 ppm 이상이고, 바람직하게는 이것은 500 내지 10000 중량 ppm 범위, 더욱 바람직하게는 700 내지 4000 중량 ppm 범위, 더욱 더 바람직하게는 1000 내지 4000 중량 ppm 범위에 있다. 황이 처리될 상기 공급물에 존재할 때, 황 함량은 0.01 중량% 내지 5 중량% 범위, 바람직하게는 0.2 중량% 내지 4 중량% 범위, 그리고 더욱 더 바람직하게는 0.5 중량% 내지 3 중량% 범위에 있다.

[0166] 상기 탄화수소 공급물은 유리하게는 선택적으로 금속들, 특히 니켈 및 바나듐을 함유할 수도 있다. 본 발명의 수소화분해 프로세스를 이용하여 처리되는 상기 탄화수소 공급물의 축적된 니켈 및 바나듐 함량은 바람직하게는 1 중량 ppm 미만이다. 상기 탄화수소 공급물의 아스팔트들 함량은 일반적으로 3000 ppm 미만이고, 바람직하게는 1000 ppm 미만이고, 더욱 더 바람직하게는 200 ppm 미만이다.

[0167] 본 발명의 수소화분해 프로세스는 마일드 수소화분해로부터 고압 수소화분해로의 압력 및 전화의 분야들을 커버한다. 용어 "마일드 수소화분해"는 일반적으로 40 % 미만 및 저압, 일반적으로 2 MPa 내지 10 MPa에서 작동되는 중간의 전화들로 이어지는 수소화분해를 의미한다. 본 발명의 수소화분해 프로세스는 본 발명에 따른 적어도 하나의 수소화처리 촉매 또는 수소화분해 촉매의 존재 하에서 실시된다. 본 발명의 수소화분해 프로세스는 하나 또는 2 개의 단계들에서 실시될 수도 있고, 상기 프로세스는 이 단계에서 압력에 독립적으로 실시된다. 이것은, 하나 이상의 반응기(들) 이 구비된 하나 이상의 반응 유닛(들)에서, 상기 설명된 제조 방법을 이용하여 얻어진 하나 이상의 촉매(들)의 존재 하에서 실시된다.

[0168] 본 발명의 수소화분해 프로세스들에서 이용되는 작동 조건들은, 공급물의 특성, 원하는 생성물들의 품질, 및 정제기에게 이용가능한 시설들의 함수로서 크게 변할 수도 있다. 본 발명의 수소화분해 프로세스에 따라서, 상기 수소화분해 촉매는 유리하게는, 수소의 존재 하에서, 상기 탄화수소 공급물과 200 °C 초과, 종종 250 °C 내지 480 °C 범위, 유리하게는 320 °C 내지 450 °C 범위, 바람직하게는 330 °C 내지 435 °C 범위의 온도에서, 1 MPa 초과, 종종 2 내지 25 MPa 범위에서, 바람직하게는 3 내지 20 MPa 범위의 압력에서 접촉되고, 공간 속도(촉매의 부피에 의해서 나뉘어진 공급물의 체적 유량)는 0.1 내지 20 h⁻¹, 바람직하게는 0.1 내지 6 h⁻¹, 더욱 더 바람직하게는 0.2 내지 3 -1 범위에 있고, 그리고 도입된 수소의 양은 수소의 리터/탄화수소의 리터의 체적 비가 80 내지 5000 L/L 범위, 종종 100 내지 2000 L/L 범위에 있도록 한다.

[0169] 본 발명의 수소화분해 프로세스에서 이용되는 이 작동 조건들은 일반적으로 370 °C 이하, 그리고 유리하게는 340 °C 이하의 끓는 점들로 15 % 초과, 더욱 더 바람직하게는 20 % 내지 95 % 범위의 패스 당 생성물들로의 전환율에 도달하기 위해서 일반적으로 이용될 수 있다.

예들

[0171] 아래의 예들은 도해의 방식으로 제공되고; 예들은 종래 기술의 촉매들에 비교하여 본 발명의 프로세스에 따라서 제조된 촉매들의 활성도의 큰 증가를 보이고, 본 발명의 범위를 전혀 제한하지 않으면서 본 발명을 구체화한다.

예 1: (본 발명에 따른) 0.3 W/nm² 의 표면 밀도를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 W 촉매

[0173] 텅스텐 전구체는 상업적으로 실리카-알루미나 타입 담지체 (228 m²/g) 상에 엄격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300 °C에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글러브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 14 시간 동안 300 °C로 가열되었다. 텅스텐 (옥소)테트라에톡사이드 W(= 0)(OC₂H₅)₄는 다음으로 이 담지체 상에 함침되었다. 건조 탈가스 디클로로메탄은 용매로 이용되었다. 텅스텐 전구체는 먼저 고온 용매 중에서 용해되었고, 다음으로 0.033 g의 전구체를 함유하는 0.49 ml 용액은 대략 0.80 g의 건조 담지체 상에 함침되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 W/SiAl 촉매에 대해서, 텅스텐 함량은 1.69 중량% 이었고, 이는 대략 0.3 W/nm²의 표면 밀도에 대응되었다.

이 촉매 (C1)는 본 발명에 따랐다.

[0174] 예 2: (본 발명에 따른) 1 W/nm²의 표면 밀도를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 W 촉매

[0175] 텡스텐 전구체는 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (228 m²/g) 상에 염격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300 °C에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글러브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10⁻⁵ mbar) 하에서 14 시간 동안 300 °C로 가열되었다. 텡스텐 헥사에톡사이드 W(OC₂H₅)₆는 다음으로 이 담지체 상에 함침되었다. 건조 탈가스 디클로로메탄은 용매로 이용되었다. 텡스텐 전구체는 먼저 고온 용매 중에서 용해되었고, 다음으로 0.35 g의 전구체를 함유하는 1.0 mL 용액은 대략 1.99 g의 건조 담지체 상에 함침되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10⁻⁵ mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 W/SiAl 촉매에 대해서, 텡스텐 함량은 6.40 중량% 이었고, 이는 대략 1.0 W/nm²의 표면 밀도에 대응되었다. 이 촉매 (C2)는 본 발명에 따랐다.

[0176] 예 3: (본 발명에 따른) 4 W/nm²의 표면 밀도를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 W 촉매

[0177] 텡스텐 전구체는 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (228 m²/g) 상에 염격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300 °C에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글러브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10⁻⁵ mbar) 하에서 14 시간 동안 300 °C로 가열되었다. 텡스텐 전구체는 텡스텐 펜타에톡사이드 W(OC₂H₅)₅ 이었다. 건조 탈가스 시클로헥산은 용매로 이용되었다. 함침 용액은 0.5 mL의 시클로헥산이 첨가되고, 다음으로 5.21 g의 건조 담지체 상에 함침된 3.54 g의 전구체 (약 2.30 mL)로부터 제조되었다. 텡스텐의 양은 4 W/nm²를 얻도록 조절되었다. 15 시간 동안 숙성된 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10⁻⁵ mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 W/SiAl 촉매에 대해서, 텡스텐 함량은 20.48 중량% 이었고, 이는 3.7 W/nm²의 실제 표면 밀도에 대응되었다. 이 촉매 (C3)는 본 발명에 따랐다.

[0178] 예 4: (본 발명에 따른) 4 W/nm²의 표면 밀도를 갖는 알루미나 상에 담지된 W 촉매

[0179] 텡스텐은 알루미늄 염들의 겔을 하소함으로써 합성된 상업적 γ-알루미나 타입 담지체 (287 m²/g) 상에 염격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300 °C에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글러브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10⁻⁵ mbar) 하에서 14 시간 동안 300 °C로 가열되었다. 텡스텐 전구체는 텡스텐 펜타에톡사이드 W(OC₂H₅)₅ 이었다. 전구체는 건조 탈가스 시클로헥산에서 용해되고 다음으로 함침되었다. 텡스텐의 양은 4 W/nm²를 얻도록 조절되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10⁻⁵ mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 W/Al₂O₃ 촉매에 대해서, 텡스텐 함량은 25.10 중량% 이었고, 이는 3.8 W/nm²의 실제 도포도 (degree of coverage)에 대응되었다. 이 촉매 (C4)는 본 발명에 따랐다.

[0180] 예 5: (본 발명에 따르지 않는) 4 W/nm²의 표면 밀도를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 W 촉매

[0181] 텡스텐은 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 (228 m²/g) 상에 수성 매체로 건조 함침되었다. 텡스텐 전구체는 암모늄 메타텅스테이트 (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·xH₂O 이었다. 텡스텐의 양은 4 W/nm²을 얻도록 조절되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 120 °C에서 15 시간 동안 건조되었다. 이들은 다음으로, 2 시간동안 공기의 스트림 중에서 450 °C에서 하소되었다. 이 비-황화 W/SiAl 촉매에 대해서, 텡스텐 함량은 19.59 중량% 이었고, 이는 3.5 W/nm²의 실제 표면 밀도에 대응되었다. 이 촉매 (H1)는 본 발명에 따르지 않았다.

[0182] 예 6: (본 발명에 따르지 않는) 4 W/nm²의 표면 밀도를 갖는 알루미나 상에 담지된 W 촉매

[0183] 텡스텐은 알루미늄 염들의 겔을 하소함으로써 합성된 상업적 γ -알루미나 타입 담지체 ($289 \text{ m}^2/\text{g}$) 상에 수성 매체로 건조 함침되었다. 텡스텐 전구체는 암모늄 메타텅스테이트 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 텡스텐의 양은 4 W/nm^2 을 얻도록 조절되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 120°C 에서 15 시간 동안 건조되었다. 이들은 다음으로, 2 시간동안 공기의 스트림 중에서 450°C 에서 하소되었다. 이 비-황화 $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대해서, 텡스텐 함량은 24.98 중량% 이었고, 이는 3.8 W/nm^2 의 실제 표면 밀도에 대응되었다. 이 촉매 ($\text{H}2$) 는 본 발명에 따르지 않았다.

[0184] 예 7: (본 발명에 따른) 3 W/nm^2 의 표면 밀도 및 $\text{Ni}/\text{W} = 0.2$ (at/at) 를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 NiW 촉매

[0185] 텡스텐은 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 ($228 \text{ m}^2/\text{g}$) 상에 염격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300°C 에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글러브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 14 시간 동안 300°C 로 가열되었다. 텡스텐 전구체는 텡스텐 펜타에톡사이드 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 이었다. 건조 탈가스 시클로헥산은 용매로 이용되었다. 1.66 g의 전구체로부터 제조된 1.90 ml의 함침 용액은 3.50 g의 건조 담지체 상에 함침되었다. 텡스텐의 양은 대략 3 W/nm^2 를 얻도록 조절되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 촉매는 기호 W/SiAl 에 의해서 정의되었다.

[0186] 니켈 비스-아세틸아세토네이트 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 의 용액은 다음으로 이 촉매 상에 함침되었다. 건조 탈가스 톨루엔은 용매로서 이용되었다. 니켈 전구체는 먼저 고온 톨루엔에서 용해되었고, 다음으로 0.21 g의 전구체를 함유하는 1.5 ml의 용액이 약 3.50 g의 W/SiAl 상에 함침되었다. 15 시간 동안의 숙성 후, 압출물들은 상온에서 3 시간 동안 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 NiW/SiAl 촉매에 대해서, 텡스텐 및 니켈 함량들은 각각 17.20 % 및 1.10 %이며, 이는 3.0 W/nm^2 의 도포도 및 0.20 의 Ni/W 원자비에 대응되었다. 이 촉매 (C5) 는 본 발명에 따랐다.

[0187] 예 8: (본 발명에 따른) 3 W/nm^2 의 표면 밀도 및 $\text{Ni}/\text{W} = 0.2$ (at/at) 를 갖는 알루미나 상에 담지된 NiW 촉매

[0188] 텡스텐은 알루미나 염들의 겔을 하소함으로써 상업적 γ -알루미나 타입 담지체 ($287 \text{ m}^2/\text{g}$) 상에 염격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300°C 에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글러브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 14 시간 동안 300°C 로 가열되었다. 텡스텐 전구체는 텡스텐 펜타에톡사이드 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 이었다. 건조 탈가스 시클로헥산은 용매로 이용되었다. 1.94 g의 전구체로부터 제조된 2.65 ml의 함침 용액은 3.35 g의 건조 담지체 상에 함침되었다. 텡스텐의 양은 대략 3 W/nm^2 를 얻도록 조절되었다. 15 시간동안의 숙성 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 촉매는 일반 기호 $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 에 의해서 정의되었다.

[0189] 니켈 비스-아세틸아세토네이트 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 의 용액은 다음으로 이 촉매 상에 함침되었다. 건조 탈가스 톤루엔은 용매로서 이용되었다. 니켈 전구체는 먼저 고온 톤루엔에서 용해되었고, 다음으로 0.24 g의 전구체를 함유하는 2.10 ml의 용액이 대략 3.30 g의 $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 상에 함침되었다. 15 시간 동안의 숙성 후, 압출물들은 상온에서 3 시간 동안 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대해서, 텡스텐 및 니켈 함량들은 각각 21.20 중량% 및 1.35 중량%이며, 이는 3.1 W/nm^2 의 도포도 및 0.20 의 Ni/W 원자비에 대응되었다. 이 촉매 (C6) 는 본 발명에 따랐다.

[0190] 예 9: (본 발명에 따르지 않는) 3 W/nm^2 의 표면 밀도를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 NiW 촉매

[0191] 텡스텐 및 니켈은 상업적 실리카-알루미나 타입 담지체 ($228 \text{ m}^2/\text{g}$) 상에 수성 매체로 건조 공동-함침되었다.

텅스텐 전구체는 암모늄 메타텅스테이트 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 니켈 전구체는 니켈 니트레이트 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 전구체들의 양들은 3 W/nm^2 및 $\text{Ni}/\text{W} = 0.20$ (at/at) 을 얻도록 조절되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 120°C 에서 15 시간 동안 건조되었다. 이들은 다음으로, 2 시간동안 공기의 스트림 중에서 450°C 에서 하소되었다. 이 비-황화 NiW/SiAl 촉매에 대해서, 텅스텐의 양과 니켈의 양은 각각 16.94 중량% 및 1.09 중량% 이었고, 이는 3.0 W/nm^2 의 실제 표면 밀도 및 0.20의 Ni/W 원자비에 대응되었다. 이 촉매 (H3)는 본 발명에 따르지 않았다.

[0192] 예 10: (본 발명에 따르지 않는) 3 W/nm^2 의 표면 밀도를 갖는 알루미나 상에 담지된 NiW 촉매

[0193] 텅스텐 및 니켈은 알루미늄 염들의 젤을 하소함으로써 상업적 γ -알루미나 타입 담지체 ($289 \text{ m}^2/\text{g}$) 상에 수성 매체로 건조 공동-함침되었다. 텅스텐 전구체는 암모늄 메타텅스테이트 $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 니켈 전구체는 니켈 니트레이트 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ 이었다. 전구체들의 양들은 3 W/nm^2 및 $\text{Ni}/\text{W} = 0.20$ (at/at) 을 얻도록 조절되었다. 15 시간동안 숙성된 후에, 압출물들은 120°C 에서 15 시간 동안 건조되었다. 이들은 다음으로, 2 시간동안 공기의 스트림 중에서 450°C 에서 하소되었다. 이 비-황화 $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 촉매에 대해서, 텅스텐의 양과 니켈의 양은 각각 21.15 중량% 및 1.30 중량% 이었고, 이는 3.1 W/nm^2 의 실제 표면 밀도 및 0.19의 Ni/W 원자비에 대응되었다. 이 촉매 (H4)는 본 발명에 따르지 않았다.

[0194] 예 11: (본 발명에 따른) 3 W/nm^2 의 표면 밀도 및 $\text{Ni}/(\text{W} + \text{Mo}) = 0.2$ (at/at) 를 갖는 실리카-알루미나 상에 담지된 NiWMo 촉매

[0195] 텅스텐은 상업적 γ -알루미나 타입 담지체 ($228 \text{ m}^2/\text{g}$) 상에 염격하게 비-수성 매체로 건조 함침되었다. 담지체는 초기에 대기압에서 6 시간 동안 공기 중에서 300°C 에서 하소되었다. 이것은, 다음으로 글리브 박스에서, 불활성 매체에서 저장되기 전에 고 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 14 시간 동안 300°C 로 가열되었다. 텅스텐 전구체는 텅스텐 펜타에톡사이드 $\text{W}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 이었다. 건조 탈가스 시클로헥산은 용매로 이용되었다. 1.94 g의 전구체로부터 제조된 2.20 ml의 함침 용액은 4.10 g의 건조 담지체 상에 함침되었다. 텅스텐의 양은 대략 3 W/nm^2 를 얻도록 조절되었다. 15 시간동안의 숙성 후에, 압출물들은 상온에서 2 시간 동안 진공 (10^{-5} mbar) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 촉매는 기호 W/SiAl 에 대해서 정의되었다.

[0196] 다음으로, 몰리브덴 펜타에톡사이드 $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ 용액은 이 촉매 상에 함침된다. 건조 탈가스 디클로로메탄은 용매로서 이용되었다. 몰리브덴 전구체는 고온 용매 중에서 용해되었고, 다음으로 0.79 g의 전구체를 함유하는 2.1 ml의 용액은 W/SiAl 상에 함침되었다. 15 시간 동안의 숙성 후에, 압출물들은 상온에서 3 시간 동안 진공 건조되었다 ($5 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). 이 비-황화 촉매는 기호 WMo/SiAl 에 대해서 정의되었다.

[0197] 마지막으로, 니켈 비스-아세틸아세토네이트 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 의 용액은 이 촉매 상에 함침되었다. 건조 탈가스 톨루엔은 용매로서 이용되었다. 니켈 전구체는 먼저 고온 톨루엔에서 용해되었고, 다음으로 0.37 g의 전구체를 함유하는 1.7 ml의 용액이 WMo/SiAl 촉매 상에 함침되었다. 15 시간 동안의 숙성 후, 압출물들은 상온에서 5 시간 동안 진공 ($2 \times 10^{-4} \text{ mbar}$) 하에서 건조되었다. 이 비-황화 NiWMo/SiAl 촉매에 대해서, 텅스텐, 몰리브덴 및 니켈 함량들은 각각 16.32 중량%, 4.21 중량% 및 1.49 중량%이며, 이는 3.0 W/nm^2 의 실제 표면 밀도 및 0.20의 $\text{Ni}/(\text{W}+\text{Mo})$ 원자비에 대응되었다. 이 촉매 (C7)는 본 발명에 따랐다.

[0198] 예 12: 황화 WS_2 촉매들의 분석

[0199] 예들 3, 4, 5 및 6에서 인용된 촉매들은 황화 장비에서 현장 외 황화되었고, 다음으로 증착된 W 의 황화능력 (sulphurizability)을 결정하기 위해서 X 선 광전자 분광분석법 (XPS)에 대해서 분석되었다. 텍스트에서, 황화된 샘플들은 접미사 $-\text{S}$ 가 주어진다. 현장 외 황화가 황화 셀에서 실시되었다. 촉매들은 350°C 에서 2 시간 동안 $2 \text{ L/h/g}_{\text{촉매}}$ 의 유동율로 황화 가스 ($\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 혼합물, 15 몰랄% H_2S)의 스트림에 노출되었다. 다음으로, 황화 셀은 250°C 에서 유지되었고 2 시간 동안 불활성 가스 (아르곤)으로 플러싱되었다. 마

지막으로, 황화 셀은 온도 120 °C에서 진공 (10^{-1} mbar) 하에 배치되었고, 촉매들은 진공 하에서 앰플들 내에 밀봉되었고 글러브 박스 내에 저장되었다. 황화된 촉매들 $WS_2/SiAl$ (C3-S, 및 H1-S) 또는 WS_2 / Al_2O_3 (C4-S 및 H2-S)에 대해서, W의 양들은 예들 3 내지 6에서 제조된 비-황화 촉매들의 양들과 대략 동일하였다.

[0200] W 황화능력은 XPS에 의해서 관찰된 W의 상대적 황화 정도에 의해서 결정되었다. 분석을 위해서, 황화 샘플들은 황화 상의 임의의 재-산화를 방지하도록 글러브 박스에서 제조되었다. 샘플 홀더는 초고 진공 (10^{-8} mbar) 하에서 분석 챔버 내에 배치되었고, 샘플들은 단색의 X 레이 빔 (알루미늄의 K_a 라인, 1486.6 eV)에 노출되었다. 얻어진 스펙트럼들은, 다음으로 가우시안과 토렌즈안 형태의 혼합인 형상으로부터 계산된 몇개의 피크들을 중첩시킴으로써 분석되었다. 양적 분석이 식별된 종들의 각각에 해당하는 피크들 하의 영역으로부터 실시되었다. 특히, 황화의 정도는 텉스텐의 W 4f 기여의 분석에 의해서 얻어졌다.

[0201] 모든 스펙트럼은 WS_2 상에 할당된 W(IV), 시작 옥사이드에 할당된 W(VI), 및 중간 상에 할당된 W(V)의 존재를 도시한다.

[0202] 표 1은 대략 4 W/nm²를 갖도록 제조된 일련의 촉매들에 대한 결과들을 도시하기만 한다.

표 1

표 1: 284.6 eV에서 C 1s 피크의 위치에 대해서 캘리브레이션 된 후, WS_2 [W(IV)] 및 옥사이드 상 [W(VI)]에 할당된 구성성분들에 대해서 결정된 텉스텐의 상대적 황화 정도, 및 결합 에너지들

촉매	중량% W	W(VI)에 대한 결합 에너지 (eV)	W(IV)에 대한 결합 에너지 (eV)	텅스텐의 상대적 황화 정도 (%)
SiAl 상의 C3-S(본 발명에 따름)	20.5	36.0	32.3	80
알루미나 상의 C4-S (본 발명에 따름)	25.1	36.0	32.2	65
SiAl 상의 H1-S (본 발명에 따르지 않음)	19.6	36.0	32.3	57
알루미나 상의 H2-S (본 발명에 따르지 않음)	25.0	35.8	32.0	48

[0204] 결과들은 본 발명의 촉매들이 폴리옥소메탈레이트들로부터 종래 방식으로 제조되는 촉매들보다 실질적으로 더 높은 W 황화 정도를 갖는다는 점을 보인다.

예 13: 황화 NiWS 촉매들의 분석

[0205] 예 7, 8 9 및 10에서 인용된 촉매들은 황화 장치 상에서 현장외 황화되었고, 다음으로 텉스텐의 황화물상의 증착된 W의 황화도 및 니켈에 의한 촉진을 결정하기 위해서 X 선 광전자 분광분석법 (XPS)에 의해서 분석되었다. 텍스트에서, 황화된 샘플들에게는 접미사 -S가 주어진다.

[0206] 현장외 황화는 황화 셀에서 실시되었다. 촉매들은 350 °C에서 2 시간 동안 2 L/h/g_{촉매}의 유량으로 황화 가스 (H_2S/H_2 혼합물, 15 몰랄% H_2S)의 스트림에 노출되었다. 다음으로 황화 셀은 250 °C에서 유지되었고 2 시간 동안 비활성 가스 (아르곤)으로 풀려싱되었다. 마지막으로, 황화 셀은 120 °C의 온도에서 진공 (10^{-1} mbar) 하에 배치되었고 촉매들은 진공 하에서 앰플들에 밀봉되었고 글러브 박스 내에 저장되었다. 황화된 촉매들 $NiWS_2 / SiAl$ (C5-S, 및 H3-S) 또는 $NiWS_2 / Al_2O_3$ (C6-S 및 H4-S)에 대해서, W의 함량들은 예들 7 내지 10에서 제조된 비-황화 촉매들의 함량들과 대략 동일하였다.

[0207] W의 황화도는, 예 12에서 설명된 바와 같이, XPS에 의해 관찰된 W의 상대적 황화 정도에 의해서 결정되었다. W 4f 스펙트럼들 모두는 중간상에 할당된 W(V) 뿐만 아니라, WS_2 상에 할당된 W(IV), 시작 산화물에 할당된 W(VI)의 존재를 보인다. Ni 2p 스펙트럼들은 황화 NiS와 경쟁하는 상의 촉진된 상 NiWS 및 담지체에 결합된 니켈 상의 존재를 도시한다.

표 2

표 2: 284.6 eV에서 C 1s 피크의 위치에 대한 캘리브레이션 후에, WS2 [W(IV)]에 할당된 구성성분, 산화물상 [W(VI)]에 할당된 구성성분 및 촉진된 상 NiWS에 할당된 구성성분에 대해 결정된 텅스텐의 상대적 황화 정도, 및 결합 에너지들 (B.E.)

촉매	중량% W	W(VI)에 대한 B.E. (eV)	W(IV)에 대한 B.E. (eV)	NIWS 기여에 대한 B.E. (eV)	텅스텐의 상대적 황화정도 (%)
SiAl 상의 C5-S(본 발명에 따름)	17.2	35.8	32.2	853.7	76
알루미나 상의 C6-S (본 발명에 따름)	21.2	36.0	32.2	853.6	62
SiAl 상의 H3-S (본 발명에 따르지 않음)	16.9	36.1	32.1	853.5	60
알루미나 상의 H4-S (본 발명에 따르지 않음)	21.2	35.9	32.1	853.5	50

[0210] 결과들은 본 발명의 촉매들이 폴리옥소메탈레이트들로부터 종래 방식으로 제조되는 촉매들보다 실질적으로 더 높은 텅스텐 황화 정도를 갖는다는 점을 보인다.

예 14: 아닐린의 존재 중에 톨루엔 (방향족 모델 분자)의 수소화를 위한 테스트

[0212] 아닐린의 존재 중에 톨루엔의 수소화를 위한 테스트는 H_2S 의 존재 중에 그리고 수소 압력 하에서 담지되거나 또는 벌크의 황화된 촉매들의 수소 활성도를 평가하기 위한 것이다. 촉매의 산성 기능을 특징적으로 설명하는 이성질체화는 저온에서 아닐린의 존재에 의해서 억제되고, 그리고/또는 고온에서 (아닐린의 분해로부터 얻어진) NH_3 의 존재에 의해서 억제된다. 아닐린 및/또는 NH_3 는 산-염기 반응에 의해서 담지체의 산성 개소들과 반응할 것이다. 그러면, 특징적인 담지체의 산성도의 이성질체화 반응들은 존재하지 않는다.

[0213] 본 발명자는 맞지 않는 결과들을 생성할 수도 있는 상이한 촉매 테스트 도구들을 이용함으로 비교를 반증하지 않도록 하기 위해서 동일한 촉매 테스트 유닛 상에서 촉매들의 비교를 주의 깊게 실시하였다.

[0214] 촉매 테스트는 고정층의 트래버스식 (traversed) 반응기에서 가스상에서 실시되었다. 테스트는 2 개의 명확한 상들, 황화 및 촉매 테스트로 나뉠 수 있다. 테스트는 60 bar에서 실시되었다.

[0215] 촉매들은 초기에 350 °C에서 2 시간 동안 가스상 (H_2S 의 양이 15 부피%인 H_2S/H_2 혼합물)에서 현장외 황화되었다.

활성 단계:

[0217] 촉매들은, 유체들이 위에서 아래로 이동하는, Flowrence 타입 파일럿 유닛 (Avantium 제조)의 고정층 트래버스식 반응기에서 테스트 차지 (test charge) 하에서 온도의 상승에 노출되었다. 수소화 활성도의 측정들은 테스트 온도에 도달된 후 즉시 실시되었다.

촉매 테스트:

[0219] 테스트 공급물은 디메틸디설파이드 (DMDS), 톨루엔, 시클로헥산 및 아닐린으로 구성되었다.

[0220] 동일한 체적의 촉매들 (450 μL)의 안정화된 촉매 활성도들이 350 °C 온도에서 측정되었다.

[0221] 테스트의 작동 조건들은 다음과 같았다 (총 증발 (total vaporization) 및 이상기체법칙을 가정한다):

[0222] $P_{tot} = 60$ bar 및 $T = 350$ °C에 대해서:

[0223] $P_{pH_2} = 36.62$ bar

[0224] $P_{pNH_3} = 0.09$ bar

[0225] $P_{pH_2S} = 2.16$ bar

[0226] $P_{p\text{toluene}} = 3.75 \text{ bar}$

[0227] $P_{p\text{toluene}} = 15.22 \text{ bar}$

[0228] 활성 단계 동안에 $HSV = 4 \text{ L/L/H}$, 그리고 테스트 단계 동안에 $HSV = 2 \text{ L/L/h}$ 및 $H_2/\text{공급물} = 450 \text{ L/L}$.

[0229] 배출물 샘플들은 가스 크로마토그래피에 의해서 분석되었다. 촉매들의 촉매 성능들은 1 차 반응속도론을 이용하여, 대응하는 수소화 활성도를 이용하여 표현된다:

$$AH_{1\text{차}} = \ln \frac{100}{(100 - \%HYD_{\text{톨루엔}})}$$

[0230]

[0231] $\%HYD_{\text{톨루엔}}$ 은 수소화 톨루엔의 백분율에 대응한다.

[0232] 촉매 성능들은 표 3 내지 6에 도시된다.

표 3

표 3 : 실리카-알루미나 상에서 촉매 (C3) 및 촉매 (H1)의 상대적 수소화 활성도

촉매	H1에 대한 수소화 활성도
C3 (본 발명에 따름)	182
H1 (본 발명에 따르지 않음)	100

[0234] 이것들은, 촉매 (H1)의 활성도가 100과 동일하다고 가정하면서, 상대적 활성도로 표현되었다.

표 4

표 4 : 알루미나 상에서 촉매 (C4) 및 촉매 (H2)의 상대적 수소화 활성도

촉매	H2에 대한 수소화 활성도
C4 (본 발명에 따름)	167
H2 (본 발명에 따르지 않음)	100

[0236] 이것들은, 촉매 (H1)의 활성도가 100과 동일하다고 가정하면서, 상대적 활성도로 표현되었다.

[0237] 표 3 및 표 4는 실리카-알루미나 (C3) 및 알루미나 (C4) 상에서 제조된 본 발명에 따라 청구된 촉매들에 대해서 얻어진 수소화 파워에서 큰 이득을 보인다. 본 발명의 인용된 텅스텐 전구체로부터 제조된 촉매 (C3) 및 촉매 (C4)는 식은 상응하나 헤테로폴리음이온 염들 (H1 및 H2)을 이용하는 종래의 경로에 의해서 제조된 촉매보다 더욱 활성이다.

표 5

표 5 : 실리카-알루미나 상에서 NiW 촉매 (C5) 및 촉매 (H3)의 상대적 수소화 활성도

촉매	H3에 대한 수소화 활성도
C5 (본 발명에 따름)	175
H3 (본 발명에 따르지 않음)	100

[0239] 이것들은, 촉매 (H3)의 활성도가 100과 동일하다고 가정하면서, 상대적 활성도로 표현되었다.

표 6

표 6 : 알루미나 상에서 NiW 촉매 (C6) 및 촉매 (H4)의 상대적 수소화 활성도

촉매	H4에 대한 수소화 활성도
C6 (본 발명에 따름)	168
H4 (본 발명에 따르지 않음)	100

[0241] 이것들은, 촉매 (H4) 의 활성도가 100 과 동일하다고 가정하면서, 상대적 활성도로 표현되었다.

[0242] 표 5 및 표 6 은 실리카-알루미나 (C5) 및 알루미나 (C6) 상에서 제조된 본 발명에 따라 청구된 촉매들에 대해서 얻어진 수소화 파워에서 큰 이득을 보인다. 본 발명의 텅스텐 및 니켈 전구체들로부터 제조된 촉매 (C5) 및 촉매 (C6) 는 식은 상응하나 헤테로폴리음이온 염들 (H3 및 H4) 을 이용하는 종래의 경로에 의해서 제조된 촉매보다 더욱 활성이다.

표 7

예 15: 623K에서 황화되고 W에 기반된 니켈로 촉진된 촉매들의 황화 정도

촉매	중량% W	XPS에 의해 평가된 WS ₂ 의 상대%	NiWS 촉진된 상의 상대%
SiAl 상의 C5-S (본 발명에 따름)	17.2	76	65
SiAl 상의 H3-S (본 발명에 따르지 않음)	16.9	60	50
알루미나 상의 C6-S (본 발명에 따름)	21.2	45	50
알루미나 상의 H4-S (본 발명에 따르지 않음)	21.2	35	42

[0244] NiW 촉매들 (C5 및 C6) 에 대해서 얻어진 고 활성도들은, 적어도 부분적으로 헤�테로폴리음이온 염들을 포함하는 제조를 이용하는 좀더 종래의 방식에 의해서 제조된 촉매들과 비교하여 이 촉매들의 더 양호한 황화 및 더 양호한 촉진 때문이다.