



등록특허 10-2133607



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년07월13일

(11) 등록번호 10-2133607

(24) 등록일자 2020년07월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

*B01J 21/04* (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)

*B01J 35/10* (2006.01) *B01J 37/08* (2006.01)

*C10G 45/06* (2006.01)

(21) 출원번호 10-2014-7025792

(22) 출원일자(국제) 2013년02월14일

심사청구일자 2018년02월14일

(85) 번역문제출일자 2014년09월16일

(65) 공개번호 10-2014-0126379

(43) 공개일자 2014년10월30일

(86) 국제출원번호 PCT/US2013/026108

(87) 국제공개번호 WO 2013/123166

국제공개일자 2013년08월22일

(30) 우선권주장

61/600,022 2012년02월17일 미국(US)

(56) 선행기술조사문헌

US04152250 A\*

US04440631 A\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자

어드밴스드 리파이닝 테크놀로지즈 엘엘씨

미합중국, 메릴랜드, 콜럼비아, 그레이스 드라이  
브 7500

(72) 발명자

듀마 비오렐

미국 캘리포니아주 94547 헤르클레스 제이드 코트  
118

우즈 매튜

미국 메릴랜드주 21224 볼티모어 플리트 스트리트  
3901

(74) 대리인

제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 31 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **압출된 잔유 탈금속화 촉매**

### (57) 요 약

촉매 지지체, 지지된 촉매, 및 금속 함유 중유 공급원료의 탈금속화를 위한 상기 촉매의 제조 및 사용 방법을 개시한다. 상기 촉매 지지체는 알루미나 및 5 중량% 이하의 티타니아를 포함한다. 상기 지지체로부터 제조된 촉매는 그의 기공 부피의 30 내지 80 부피% 이상이 200 내지 500 Å의 직경을 갖는 기공을 갖는다. 본 발명에 따른 촉매는 수소전환 공정 동안 중질 공급원료로부터 금속을 제거하기에 개선된 촉매 활성 및 안정성을 나타낸다. 상기 촉매는 또한 증가된 황 및 MCR 전환율을 나타낸다.

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (a) 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 4 중량%의 티타니아를 갖는 압출성 티타니아 알루미나를 제조하고;
- (b) 임의로, 상기 티타니아 알루미나를 해교하고;
- (c) 상기 티타니아 알루미나를 압출시켜 티타니아 알루미나 압출물을 형성시키고;
- (d) 상기 압출물을 960 °C 내지 1050 °C 범위의 온도에서 하소시켜 하소된 지지체를 수득함

을 포함하는, 수소처리 조건 하에서 금속을 함유하는 중질 탄화수소 분획의 수소첨가 탈금속화에 적합한 촉매 활성 금속의 지지를 위한 다공성 지지체 물질의 제조 방법으로서,

상기 지지체가 0.7 내지 1.2 cm<sup>3</sup>/g 범위의 총 기공 부피를 갖되, 상기 총 기공 부피의 40% 초과가 200 Å 초과의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 30% 이상이 200 Å 내지 500 Å의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 10% 초과가 1000 Å 초과의 직경의 기공을 갖고, 상기 지지체가 상기 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 4 중량%의 티타니아 알루미나를 포함하는, 제조 방법.

#### 청구항 2

제 1 항에 있어서,

지지체의 티타니아 알루미나가 90 중량% 이상의, 0.4 내지 1.7의 R 값을 갖는 알루미나를 포함하는, 제조 방법.

#### 청구항 3

제 1 항에 있어서,

단계 (a)의 티타니아 알루미나를, 0.3 내지 4 중량%의 티타니아 알루미나를 포함하는 최종 지지체를 제공하기에 충분한 양의 티타늄 세레이트를 사용하면서 알루미늄 세레이트 및 티타늄 세레이트를 나트륨 알루미네이트로 공-침전시킴으로써 형성시키는, 제조 방법.

#### 청구항 4

제 1 항에 있어서,

단계 (a)의 티타니아 알루미나를, 알루미나와, 상기 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 4 중량%의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미나를 포함하는 지지체를 제공하기에 충분한 양의 티타니아를 혼합시킴으로써 형성시키는, 제조 방법.

#### 청구항 5

제 1 항에 있어서,

단계 (a)의 티타니아 알루미나를, 알루미나 분말을 상기 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 4 중량%의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미나를 포함하는 지지체를 제공하기에 충분한 양의 티타늄 화합물로 함침시킴으로써 형성시키는, 제조 방법.

#### 청구항 6

제 1 항에 있어서,

지지체를 980 °C 내지 1040 °C 범위의 온도에서 하소시키는, 제조 방법.

#### 청구항 7

전체 티타니아 알루미나를 기준으로 0.3 내지 4 중량%의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미나를 포함하는 촉매

지지체로서,

0.7 내지 1.2  $\text{cm}^3/\text{g}$  범위의 총 기공 부피, 및 총 기공 부피의 40% 초과가 200 Å 초과의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 30% 이상이 200 Å 내지 500 Å의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 10% 초과가 1000 Å 초과의 직경의 기공을 갖도록 하는 기공 부피 분포를 갖는, 지지체.

#### 청구항 8

제 7 항에 있어서,

티타니아 알루미나 중에 존재하는 티타니아의 양이 상기 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 1 내지 3 중량%인, 지지체.

#### 청구항 9

제 7 항에 있어서,

티타니아 알루미나 중에 존재하는 티타니아의 양이 상기 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 2.5 내지 4.0 중량% 범위의 티타니아인, 지지체.

#### 청구항 10

제 7 항 또는 제 9 항에 있어서,

90 중량% 이상의, 0.4 내지 1.7의 알루미나 R 값을 갖는 티타니아 알루미나를 포함하는 지지체.

#### 청구항 11

제 7 항에 있어서,

총 기공 부피의 50% 내지 90%가 200 Å 초과의 직경을 갖는 기공으로 존재하는, 지지체.

#### 청구항 12

제 7 항에 있어서,

총 기공 부피의 30% 내지 80%가 200 내지 500 Å의 직경을 갖는 기공으로 존재하는, 지지체.

#### 청구항 13

제 7 항에 있어서,

지지체의 총 기공 부피의 15% 초과가 1000 Å 초과의 직경의 기공을 갖는, 지지체.

#### 청구항 14

제 7 항에 있어서,

기공 부피 및 기공 크기 분포 성질이,  $140^\circ$ 의 접촉각  $\Theta$  및  $25^\circ\text{C}$ 에서  $0.47 \text{ N/mm}$ 의 수은 표면 장력과 함께 대기 압 내지 4,000 바의 압력 범위에서 수은 다공도측정계를 사용하여 수은 침투 다공도측정에 의해 측정되는, 지지체.

#### 청구항 15

수소처리 공정 동안 금속을 함유하는 중질 탄화수소 분획의 수소첨가 탈금속화를 위한 높은 활성 및 안정성을 갖는 촉매의 제조 방법으로서,

다공성 압출된 지지체를 (i) 원소주기율표 6족에서 선택된 하나 이상의 금속속, 및 (ii) 원소주기율표 9족 금속, 원소주기율표 10족 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 금속, 및 (iii) 임의로 인을 포함하는 하나 이상의 촉매제 또는 촉매제 전구체를 함유하는 수용액으로 함침시킨 후, 생성되는 함침된 지지체를 건조 및 하소시켜 지지된 촉매를 제공함을 포함하고, 상기 촉매제 또는 촉매제 전구체는 상기 금속의 산화물로 열적으로 전환 가능하고, 상기 지지체는 제 1 항 내지 제 5 항 중 어느 한 항에 따른 방법에 의

해 제조되는, 제조 방법.

### 청구항 16

중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 촉매로서,

a) 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 4 중량%의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미나를 포함하는 압출된 알루미나 지지체; 및

b) (i) 원소주기율표 6족 금속에서 선택된 하나 이상의 금속, (ii) 원소주기율표 9족 금속, 원소주기율표 10족 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 하나 이상의 금속, 및 (iii) 임의로 인을 포함하는 촉매제 또는 촉매제 전구체

를 포함하고,

c) 상기 지지체가 50 내지 150  $m^2/g$  범위의 표면적 및 0.7 내지 1.2  $cm^3/g$  범위의 총 기공 부피를 갖되, 상기 총 기공 부피의 40% 초과가 200 Å 초과의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 30% 이상이 200 Å 내지 500 Å의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 10% 초과가 1000 Å 초과의 직경의 기공을 갖는,

촉매.

### 청구항 17

제 16 항에 있어서,

압출된 지지체가 90 중량% 이상의, 0.4 내지 1.7의 R 값을 갖는 알루미나를 포함하는 티타니아 알루미나를 포함하는, 촉매.

### 청구항 18

제 16 항에 있어서,

하나 이상의 촉매제 또는 촉매제 전구체가 (i) 몰리브데늄; 및 (ii) 코발트, 니켈 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속, 및 (iii) 임의로 인을 포함하는, 촉매.

### 청구항 19

제 16 항에 있어서,

지지체의 총 기공 부피의 30% 내지 80%가 200 내지 500 Å의 직경을 갖는 기공으로 존재하는, 촉매.

### 청구항 20

제 16 항에 있어서,

지지체의 총 기공 부피의 50% 내지 90%가 200 Å 초과의 직경을 갖는 기공으로 존재하는, 촉매.

### 청구항 21

금속 함유 중질 탄화수소 공급물의 금속을 제거하기 위한 수소처리 방법으로서,

상기 중질 탄화수소 공급물을 수소처리 공정 조건 하에 제 16 항의 촉매와 접촉시키고 상기 중질 탄화수소 공급물 중의 금속의 함량을 감소시킴을 포함하는, 수소처리 방법.

### 청구항 22

제 21 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물을 300 °C 내지 450 °C 범위의 반응 온도, 25 내지 200 바의 수소압, 150 내지 1500 노르 말 리터/리터( $N l / l$ ) 범위의  $H_2$ :오일 비, 및 0.1 내지 5  $hr^{-1}$ 의 공간 속도에서 촉매와 접촉시키는, 수소처리 방법.

### 청구항 23

제 21 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물이 니켈, 바나듐 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속을 함유하는, 수소처리 방법.

### 청구항 24

제 21 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물이 황을 또한 함유하고 상기 황의 함량이 금속의 감소와 동시에 감소되는, 수소처리 방법.

### 청구항 25

제 24 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물이 미세탄소 잔사(MCR) 함량을 갖고 상기 MCR 함량이 금속의 감소와 동시에 감소되는, 수소처리 방법.

### 청구항 26

중질 탄화수소 공급물의 미세탄소 잔사(MCR) 함량을 감소시키는 방법으로서,

MCR 함량을 갖는 중질 탄화수소 공급물을 수소처리 공정 조건 하에 제 16 항의 촉매와 접촉시키고 상기 중질 탄화수소 공급물의 MCR 함량에 비해 감소된 MCR 함량을 갖는 수소처리된 탄화수소 분획을 제공함을 포함하는 방법.

### 청구항 27

제 26 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물을 300 °C 내지 450 °C 범위의 반응 온도, 25 내지 200 바의 수소압, 150 내지 1500 노르말 리터/리터(N l / l) 범위의 H<sub>2</sub>:오일 비, 및 0.1 내지 5 hr<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 촉매와 접촉시키는 방법.

### 청구항 28

제 27 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물이 니켈, 바나듐 및 이들의 조합으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속을 또한 함유하고, 수소처리된 탄화수소 분획이 상기 중질 탄화수소 공급물에 비해 감소된 금속 함량을 갖는 방법.

### 청구항 29

제 28 항에 있어서,

중질 탄화수소 공급물이 황을 또한 함유하고, 수소처리된 탄화수소 분획이 상기 중질 탄화수소 공급물에 비해 감소된 황 함량을 갖는 방법.

### 청구항 30

제 16 항에 있어서,

지지체의 기공 부피 및 기공 크기 분포 성질이, 140°의 접촉각 θ 및 25 °C에서 0.47 N/m의 수은 표면 장력과 함께 대기압 내지 4,000 바의 압력 범위에서 수은 다공도측정계를 사용하여 수은 침투 다공도측정에 의해 측정되는, 촉매.

### 청구항 31

제 16 항에 있어서,

공-침전된 티타니아 알루미나를 포함하는 촉매.

## 청구항 32

## 삭제

## 발명의 설명

## 기술 분야

관련 출원의 상호 참조

[0002] 본원은 2012년 2월 17일자로 출원된 미국 가 출원 제 61/600,022 호(발명의 명칭: 압출된 잔유 탈금속화 촉매)를 우선권 주장하며, 그 개시내용은 참고로 본원에 인용된다.

발명의 분야

[0004] 본 발명은 공급 스트림을 함유하는 액체 탄화수소의 촉매 수소처리에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 촉매 담체, 상기 담체를 사용하여 제조된 촉매 조성물, 상기 촉매 조성물의 제조 방법 및 상기 언급한 촉매 조성물을 사용하는 중질 탄화수소 공급원료의 금속 함량 감소 방법에 관한 것이다.

## 배경 기술

[0005] 석유 정제 산업에서 일부 오일 및 중유와 같은 분획 및 잔류물을 수소처리에 의해 품질 개선시키는 것이 종종 유용하다. 상기와 같은 수소처리 공정의 예는 수소첨가 탈금속화, 수소화 탈황, 및 수소화 탈질소이다. 이들 공정에서 상기 공급원료를 고압 및 고온에서 수소의 존재 하에 수소전환 촉매와 접촉시킨다. 생태학적 규제에 의해 부과되는 엄격한 요구로 인해, 상기 정제 산업은 높은 품질과 최소의 오염물질, 예를 들어 황, 질소 및 중금속의 함량을 갖는 세정제 연료의 생산에 점점 더 초점을 두게 되었다.

[0006] 수소처리 공정에 사용되는 촉매는 일반적으로 원소주기율표 6, 9 및 10 족의 촉매 활성 금속을 포함하며, 전형적으로는 실리카, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등과 같은 다른 무기 내화성 물질들과 결합할 수 있는 알루미나 상에 지지된다. 2차 촉진제 또는 첨가제, 예를 들어 할로겐, 인 및 붕소가 또한 촉매 성질을 증대시키기 위해 사용되었다. 수소처리 공정으로부터 최대의 효과를 성취하기 위해서는 촉매 활성 및 선택성을 목적으로 하는 수소처리 반응에 최적화할 필요가 있다. 촉매 활성 및 선택성은 상기 촉매 지지체의 특성 및 성질, 촉진제의 촉매제, 활성 및 선택성뿐만 아니라 사용되는 제조 및 활성화 방법과 같은 인자들에 의해 결정되고 영향을 받는다.

[0007] 중질 공급원료가 유기금속 화합물을 함유하는 경우, 특히 불순물, 예를 들어 용해된 니켈 및 바나듐과 같은 금속이 약 10 내지 20 ppm을 초과하는 경우, 하류 촉매뿐만 아니라 상기 수소처리의 유효성이 비교적 급속히 감퇴되는 경향이 있다. 이들 금속성 불순물은 상기 촉매의 표면 위와 기공 중에 침적되어 상기 촉매의 유효성을 감소시킨다고 한다. 금속 불순물의 문제에 대한 한 가지 접근법은 상기 수소처리 촉매의 기공 구조를 변경시키는 것이다. 그러나, 사용되는 기공 구조에 관한 측정은 예측할 수 없고 쉽게 획득되지 않는다. 당해 분야에서 최적의 기공 구조에 관한 갈등이 여전히 존재한다. 상기 갈등을 논의한 다수의 특허들에는 미국 특허 제 4,066,574 호; 미국 특허 제 4,113,661 호; 및 미국 특허 제 4,341,625 호가 있다.

[0008] 낮은 콘래드슨 탄소 잔사(Conradson carbon residue: CCR)를 갖는 수소처리된 탄화수소 공급원료가 또한 상기 정제 산업에 매우 바람직하다. 탄소 잔사는 탄화수소가 코크스를 형성하는 성향의 척도이다. 중량%로 나타내는 탄소 잔사를 미세탄소 잔사(micro-carbon residue: MCR)로서 측정할 수 있다. 수소처리된 잔류 공급원료 중의 상기 MCR 함량은, 상기 수소처리된 잔사가 대개는 코커 또는 유동 촉매 분해(fluid catalytic cracking: FCC) 유닛으로의 공급물로서 작용하기 때문에 중요한 매개변수이다. 수소처리된 잔사 중의 상기 MCR 함량의 감소는 상기 코커 중에 생성되는 저가 코크스의 양을 감소시키고 상기 FCC 유닛에서 생성되는 가솔린의 양을 증가시킨다.

[0009] 이 때문에, 수소처리 공정 동안 탄화수소 공급 스트림, 특히 중질 탄화수소 공급 스트림으로부터 금속 및/또는 황 오염물질의 제거에 덜 비싸고/비싸거나 더 유효한 촉매 조성물을 개발할 필요가 여전히 남아있다. 또한 수소처리 공정 동안 양호한 MCR 전환을 제공하는 개선된 수소첨가 탈금속화 및/또는 수소화 탈황 촉매가 여전히 필요하다.

## 발명의 내용

[0010]

본 발명은 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 티타니아를 함유하는 티타니아 알루미나의 고온 하소가 뜻밖에도 독특한 기공 구조를 갖는 압출된 촉매 지지체를 제공하며, 이로부터 수소처리 공정 동안 금속을 제거하기 위한 증가된 촉매 활성 및 안정성을 갖는 지지된 촉매가 제조될 수 있다는 발견에 근거한 것이다. 유리하게는, 본 발명의 지지체는, 상기 지지체로부터 제조된 촉매 조성물이 일반적으로 높은 촉매 성능을 유지하면서 보다 낮은 촉매 활성 금속 함량을 사용하기 때문에 보다 낮은 비용의 경제적인 이점을 제공한다.

[0011]

본 발명의 하나의 양태에서, 독특한 기공 구조를 갖는 압출된 티타니아 알루미나 지지체를 제공한다. 본 발명의 지지체는 하기를 만족시키는, 수은 침투 다공도측정(porosimetry)에 의해 측정된 바와 같은 기공 크기 분포를 갖는다: 약 0.7 내지 약  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  범위의 총 기공 부피, 이때 상기 총 기공 부피의 40% 초과는  $200 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 약 30% 이상은 약  $200 \text{ \AA}$  내지 약  $500 \text{ \AA}$ 의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 10% 초과는  $1000 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기공을 갖는다.

[0012]

또한, 본 발명은 약 0.4 내지 약 1.7의 알루미나 R 값을 갖는, 90 중량% 이상의 티타니아 알루미나를 포함하는 압출된 티타니아 알루미나 지지체를 제공하며, 이때 상기 R 값은  $2\Theta = 32^\circ$ 에서의 X-선 회절 피크의 적분 강도와  $2\Theta = 46^\circ$ 에서의 X-선 회절 피크의 적분 강도 간의 비로서 정의된다.

[0013]

본 발명의 또 다른 양태에서, 수소처리 공정 동안 금속을 함유하는 중질 탄화수소 공급원료 중의 금속의 함량을 감소시키기 위한 개선된 수소처리 촉매를 제공한다. 본 발명에 따른 촉매를, 촉매 활성의 6, 9 및 10 족 금속 또는 전구체 금속 화합물 및 임의로 인 화합물을 본 발명에 따른 압출된 지지체상에 함침시킴으로써 제조한다.

[0014]

본 발명의 또 다른 양태에서, 수소처리된 중질 탄화수소 분획 중의 황 및 MCR 함량을 감소시키는 동시에 금속 함량을 감소시키는 능력을 갖는 개선된 수소처리 촉매를 제공한다.

[0015]

또한, 본 발명은 독특한 기공 크기 분포를 갖는 압출된 티타니아 알루미나 지지체의 제조 방법을 제공한다.

[0016]

본 발명의 또 다른 양태는 압출된 티타니아 알루미나 지지체를 포함하는 촉매 조성물의 제조 방법을 제공하며, 상기 지지체는 티타니아 알루미나의 총 중량을 기준으로 90 중량% 이상의, 약 0.4 내지 약 1.7의 알루미나 R 값을 갖고 5 중량% 이하의 티타니아를 함유하는 티타니아 알루미나를 포함한다.

[0017]

본 발명의 또 다른 양태에서, 본 발명에 따른 지지된 촉매 조성물 및 공정을 사용하는 개선된 수소처리 공정을 제공한다.

[0018]

본 발명의 상기 및 다른 양태들을 하기에 추가로 상세히 개시한다.

## 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0019]

본 발명은 압출된 티타니아 알루미나 지지체 상에 지지된, 원소주기율표 6, 9 및 10 족의 금속의 촉매 활성 금속 또는 전구체 금속 화합물, 및 임의로 인 화합물로 구성된 촉매 조성물을 제공한다. 본 발명의 하나의 실시 양태에서, 본 발명의 촉매의 제조에 사용된 지지체 물질은 상기 티타니아 알루미나 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 티타니아를 함유하는 티타니아 알루미나를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 지지체 물질은 상기 티타니아 알루미나 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 지지체 물질은 상기 티타니아 알루미나 조성물의 총 중량을 기준으로 약 2.5 내지 약 4 중량%의 티타니아를 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 지지체 물질은 상기 티타니아 알루미나 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.3 내지 약 1 중량%의 티타니아를 포함한다.

[0020]

본 발명의 바람직한 실시양태에서, 본 발명의 지지체의 제조에 사용된 티타니아 알루미나는 90 중량% 이상의, 감마-알루미나 및 엘타- 및/또는 세타-알루미나의 혼합물을 갖는 알루미나를 포함하며, 따라서 상기 티타니아 알루미나 조성은 약 0.40 내지 약 1.7, 바람직하게는 약 0.6 내지 약 1.4 범위의 알루미나 R 값을 의해 반영된다. 본 발명에 사용된 바와 같은 "R 값"이란 용어를 사용하여  $2\Theta = 32^\circ$ 에서의 X-선 회절 피크의 적분 강도와  $2\Theta = 46^\circ$ 에서의 X-선 회절 피크의 적분 강도간의 비를 나타낸다. R 값은 미국 특허 제 5,888,380 호에 개시

되고 기술된 바와 같은 방법에 의해 측정되며, 상기 특허는 내용 전체가 본 발명에 참고로 인용된다.

[0021] 상기 R 값을 하기 식으로 나타낼 수 있다:

$$R = \frac{[I(2\theta) = 32^\circ]}{[I(2\theta) = 46^\circ]}$$

[0022] [0023] 상기 식에서,  $[I(2\theta) = 32^\circ]$  및  $[I(2\theta) = 46^\circ]$  는 각각  $32^\circ$  및  $46^\circ$ 에서의 X-선 회절 스펙트럼의  $2\theta$  각에 서의 피크의 적분 강도를 나타낸다. 본 명세서에서, 패널리티컬 엑스퍼트 엑스레이(PANalytical X'Pert X-RAY) 회절계를 사용한다. 하기의 측정 조건 및 장치가 사용되었다: CuK 알파-선 용기, 용기 전압 50 kV, 용기 전류 30 mA, 이중축 수직 각도계, 주사율  $0.867^\circ$  /분, 방출 슬릿 너비  $1^\circ$ , 산란 슬릿 너비  $1^\circ$ , 수용 슬릿 너비 0.3 mm,  $2\theta$  각도  $4^\circ \leq 2\theta \leq 82^\circ$ .  $2\theta = 46^\circ$ 에서 나타나는 피크는 감마-알루미나로 인한 것인 반면,  $2\theta = 32^\circ$ 에서 나타나는 피크는 멜타- 및/또는 쟈타-알루미나로 인한 것이다. 상기 각도에서, 상기 나중의 두 알루미나 유형은 X-선 회절에 의해 서로 구별될 수 없다.  $2\theta = 46^\circ$  및  $2\theta = 32^\circ$ 에서의 2 개의 피크는 겹쳐지지 않으며 따라서 상기 적분 강도를 계산하기 위해 쉽게 적분될 수 있다. 상기 적분 강도의 계산에서, 배경 강도는, 당해 분야의 숙련가에게 널리 공지되어 있는 바와 같이, 고려되지 않는다.

[0024] 이에 관하여 상기 R 값을 측매 활성 금속이 존재하지 않는 지지체 상에서 측정해야 함에 주목한다.

[0025] 본 발명에 따른 티타니아 알루미나 지지체는 본 발명에 개시된 바와 같이 일반적으로 90 중량% 이상의 티타니아 알루미나를 포함한다. 바람직하게는, 상기 지지체 물질은 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99 중량% 초과의 티타니아 알루미나를 포함하며, 상기 중량%는 상기 지지체의 총 중량%를 기준으로 한다. 따라서 상기 지지체 물질은 본 발명에 개시된 바와 같은 티타니아 알루미나"로 필수적으로 이루어진" 것일 수 있다. 상기 지지체 물질의 조성에 관하여 본 발명에 사용된 바와 같은 "로 필수적으로 이루어진"이란 어구는 본 발명에서 상기 지지체 물질이 티타니아 알루미나 및 다른 성분들을 함유할 수 있되, 이러한 다른 성분들은 최종 수소전환 측매 조성물의 측매 성질에 실질적으로 영향을 미치지 않거나 작용하지 않음을 가리키는데 사용된다.

[0026] 유리하게, 본 발명에 따른 티타니아 알루미나 지지체는 표면적, 기공 부피 및 기공 부피 분포의 특정한 성질들을 갖는다. 본 발명에서 달리 명시되지 않는 한, 본 발명에 정의된 티타니아 알루미나 지지체의 기공 부피 및 기공 크기 분포 성질은 수은 침투 다공도측정에 의해 측정된다. 상기 알루미나 지지체 물질의 기공 부피 및 기공 크기 분포의 수은 측정을, 접촉각  $\theta = 140^\circ$ , 실온에서 0.47 N/m의 수은 표면 장력과 함께 대기압 내지 약 4,000 바의 압력 범위가 가능한 임의의 적합한 수은 다공도측정계를 사용하여 수행한다.

[0027] 본 발명에 정의된 표면적은 BET 표면적 분석에 의해 측정된다. 표면적을 측정하는 상기 BET 방법은 문헌 [Brunauer, Emmett and Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319](본 발명에 참고로 인용된다)에 상세히 개시되어 있다.

[0028] 본 발명의 티타니아 알루미나 지지체의 표면적은 약  $50 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 티타니아 알루미나 지지체의 표면적은 약  $90 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $140 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다.

[0029] 본 발명의 티타니아 알루미나 지지체는 약  $0.7 \text{ cm}^3/\text{g}$  내지 약  $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$  범위의 총 기공 부피를 갖는다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 지지체의 총 기공 부피는 약  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  내지 약  $1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$ 의 범위이다.

[0030] 본 발명의 지지체는 일반적으로 총 기공 부피의 40% 초과가  $200 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 약 30% 이상이 약  $200 \text{ \AA}$  내지 약  $500 \text{ \AA}$  범위의 직경의 기공을 갖고, 상기 총 기공 부피의 10% 초과가  $1000 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기공을 갖도록 하는 독특한 기공 부피 분포를 갖는다.

[0031] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 50% 내지 약 90%는  $200 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기공을 갖는다.

[0032] 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 30% 내지 약 80%는  $200 \text{ \AA}$  내지 약  $500 \text{ \AA}$  범위의 직경의 기공을 갖는다.

[0033] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 15% 내지 약 60%는  $500 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기공을 갖는다.

[0034] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 15 중량% 초과는  $1000 \text{ \AA}$  초과의 직경의 기

공을 갖는다.

[0035]

본 발명의 티타니아 알루미나 지지체는 티타니아 알루미나 지지체를 형성시키는 임의의 통상적인 방법에 의해 제조될 수 있으나, 최종 지지체 물질은 5 중량% 이하의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미나를 포함하고 목적하는 기공 구조를 가져야 한다. 일반적으로, 본 발명에 따른 지지체는, 5 중량% 이하의 티타니아를 포함하는 압출성 티타니아 알루미나 분말을 형성시키고; 임의로 상기 티타니아 알루미나 분말을 해교(peptizing)하고; 상기 티타니아 알루미나 분말을 압출시켜 압출된 물질을 형성시키고; 그 후에 상기 압출된 물질을 약 960 °C 내지 약 1050 °C, 바람직하게는 980 °C 내지 약 1040 °C 범위의 온도에서 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 하소시켜 상기 본 발명에 개시된 바와 같은 기공 크기 분포를 갖는 지지체를 형성시킴으로써 제조된다.

[0036]

본 발명의 하나의 실시양태에서, 본 발명에 따른 티타니아 알루미나 지지체를, 수성 알루미나 설페이트 및 공-침전된 티타니아 알루미나 분말 중에 5 중량% 이하의 티타니아를 제공하기에 충분한 양의 티타늄 설페이트를 공-침전시킴으로써 제조한다. 상기 실시양태에 따라, 알루미나 설페이트 및 티타늄 설페이트를 나트륨 알루미네이트를 함유하는 수성 스트립과 혼합하고 약 7.5 내지 약 10.0의 pH 및 약 50 °C 내지 약 80 °C의 온도에서 유지시켜 티타니아 알루미나 분말을 침전시킨다. 상기 침전된 분말을 여과하고, 물로 세척하고 약 100 °C 내지 약 150 °C 범위의 온도에서, 955 °C에서 수분 분석기에 의해 분석시 20 중량% 내지 40 중량%의 수분 함량을 갖는 분말이 성취될 때까지 건조시킨다.

[0037]

그 후에 상기 건조된 티타니아 알루미나 분말을 해교제로 처리하여 상기 알루미나 분말을 해교한다. 적합한 해교제는 비제한적으로 강한 일염기성 산, 예를 들어 질산 또는 염산, 유기산, 예를 들어 흡산, 아세트산 또는 프로페온산 및 수성 염기, 예를 들어 수산화 암모늄을 포함한다. 상기 해교된 분말을 압출시키고 약 100 °C 내지 약 150 °C 범위의 온도에서 약 10 분 내지 약 2 시간 동안 건조시킨다.

[0038]

그 후에 상기 건조된 압출물을 약 960 °C 내지 1050 °C 범위의 고온에서 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 하소시켜 요구되는 기공 구조를 갖는 최종 지지체를 수득한다. 바람직하게는, 상기 건조된 압출물을 약 980 °C 내지 약 1040 °C 범위의 온도에서 하소시켜 최종 지지체를 수득한다.

[0039]

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 본 발명의 티타니아 알루미나 지지체를, 목적하는 R 값을 갖는 침전된 알루미나 분말을 티타니아 공급원과 함께 잘 섞거나 함께 혼합하여 5 중량% 이하의 티타니아를 함유하는 티타니아 알루미나 분말을 형성시킴으로써 제조한다. 상기 티타니아 알루미나 분말의 제조에 유용한 티타니아의 적합한 공급원은 비제한적으로 발연 티타니아, 침전된 티타니아 등을 포함한다. 그 후에 상기 티타니아 알루미나 분말을 해교제, 예를 들어 질산 등으로 임의로 해교한다. 이어서 생성되는 분말을 압출시켜 티타니아 알루미나 압출물을 형성시킨다. 상기 티타니아 알루미나 압출물을 약 960 °C 내지 약 1050 °C, 바람직하게는 약 980 °C 내지 약 1040 °C 범위의 고온에서 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 하소시켜 최종 촉매 지지체를 제공한다.

[0040]

본 발명의 또 다른 실시양태에서, 상기 티타니아 알루미나 지지체를, 목적하는 R 값을 갖는 알루미나 분말(바람직하게는 침전된 알루미나)을 알루미나 상에 5 중량% 이하의 티타니아를 제공하기에 충분한 양의 티타늄 함유 화합물의 수용액으로 함침시킴으로써 제조한다. 적합한 티타늄 함유 화합물은 비제한적으로 티타늄 설페이트, 티타늄 클로라이드, 티타늄 포스페이트, 티타늄 알록사이드 등을 포함한다. 생성되는 티타니아 알루미나를 압출시키고 약 100 °C 내지 약 150 °C 범위의 온도에서 약 10 분 내지 약 2 시간 동안 건조시킨다. 그 후에 상기 건조된 티타니아 알루미나 압출물을 약 960 °C 내지 약 1050 °C, 바람직하게는 약 980 °C 내지 약 1040 °C 범위의 고온에서 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 하소시켜 최종 촉매 지지체를 제공한다.

[0041]

본 발명에 따른 압출된 지지체는 다양한 기하학적 형태들, 예를 들어 원통, 고리 및 대칭 및/또는 비대칭 다엽, 예를 들어 3엽 또는 4엽의 형태를 가질 수 있다. 상기 압출물의 공칭 크기는 다양할 수 있다. 직경은 대개 약 1 내지 약 10 mm의 범위이고, 길이는 약 1 내지 약 30 mm의 범위이다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 직경은 약 1 내지 약 2 mm의 범위이고 길이는 약 2 내지 약 6 mm의 범위이다. 촉매 분야의 숙련가에 의해 이해되는 바와 같이, 상기 지지체로부터 생성되는 촉매 입자는 상기 지지체와 유사한 크기 및 모양을 가질 것이다.

[0042]

본 발명에 따른 촉매를, 상기 티타니아 알루미나 지지체를 하나 이상의 촉매 활성 금속 또는 전구체 금속 화합물의 수용액과 접촉시켜 상기 지지체 상에 목적하는 금속을 균일하게 분포시킴으로써 제조한다. 바람직하게는, 상기 금속을 상기 지지체의 기공 전체를 통해 균일하게 분포시킨다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 상기 촉매를, 목적하는 촉매 활성 금속 또는 전구체 화합물의 수용액으로 상기 촉매 지지체를 초기 습도로 함침시킴으로써 제조한다.

[0043]

본 발명의 촉매 조성물의 제조에 유용한 촉매 활성 금속 및/또는 전구체 금속 화합물은 비제한적으로 원소주기

율표 6족, 원소주기율표 9족, 원소주기율표 10족으로 이루어진 군 중에서 선택된 금속 또는 금속들의 화합물 및 이들의 조합을 포함한다. 바람직한 6족 금속은 비제한적으로 몰리브데늄 및 텅스텐을 포함한다. 바람직한 9족 및 10족 금속은 비제한적으로 코발트 및 니켈을 포함한다.

- [0044] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 니켈 및 몰리브데늄 촉매제의 조합이 바람직하다. 본 발명의 보다 바람직한 실시양태에서, 상기 생성 촉매는 약 4 내지 약 6 중량% 범위의 Mo 농도 및 약 0.1 내지 약 1 중량% 범위의 Ni 농도를 포함하며, 상기 중량%는 전체 촉매 조성물을 기준으로 한다.
- [0045] 9족 및 10족의 적합한 전구체 금속 화합물은 비제한적으로 금속염, 예를 들어 나이트레이트, 아세테이트 등을 포함한다. 6족 화합물의 적합한 전구체 금속 화합물은 비제한적으로 암모늄 몰리브테이트, 몰리브텐산, 몰리브데늄 트라이옥사이드 등을 포함한다.
- [0046] 본 발명의 지지체와 함께 사용하기 위해 고려되는 촉매 활성 금속을 바람직하게는 상기 금속의 산화물 및/또는 황화물의 형태로 사용한다. 바람직하게는, 상기 촉매 활성 금속은 산화물의 형태로 사용된다.
- [0047] 본 발명의 촉매 조성물은 또한 인 성분을 포함할 수도 있다. 이 경우에, 상기 함침 용액은 목적하는 촉매 활성 금속 또는 전구체 금속 화합물 외에, 인 화합물, 예를 들어 인산, 포스페이트 등을 또한 함유할 수 있다. 전체 촉매 조성물을 기준으로 약 0.1 내지 약 1 중량% 범위 농도의 인이 본 발명의 촉매에 사용하기에 적합하다.
- [0048] 상기 지지체를 상기 촉매 활성 금속 또는 전구체 화합물의 수용액으로 처리한 다음, 상기 촉매를 약 100 °C 내지 약 200 °C 범위의 온도에서 약 10 분 내지 약 2 시간 동안 임의로 건조시킨다. 그 후에 상기 건조된 촉매를, 상기 금속 성분 또는 전구체의 적어도 일부, 바람직하게는 전부를 산화물 형태로 전환시키기에 충분한 온도 및 시간 동안, 즉 약 300 °C 내지 약 600 °C의 범위에서 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 하소시킨다.
- [0049] 당해 분야의 숙련가에게 분명한 바와 같이, 상기 촉매 지지체 상에서 상기 촉매 활성 금속을 지지하기 위해 사용되는 함침 방법에 대한 광범위하게 다양한 변형들이 존재한다. 다수의 함침 단계들을 적용하는 것이 가능하거나 상기 함침 용액이 침적시키고자 하는 성분 및 전구체 중 하나 이상, 또는 그의 일부를 함유할 수도 있다. 함침 기법 대신에, 침지 방법, 분무 방법 등을 사용할 수 있다. 수 회의 함침, 침지 등의 경우에, 건조 및/또는 하소를 단계들 사이에서 수행할 수도 있다.
- [0050] 본 발명에 따른 촉매는 수소처리 공정 동안 금속을 함유하는 중질 탄화수소 공급원료의 수소첨가 탈금속화에 대해서 증가된 촉매 활성 및 안정성을 나타낸다. 본 발명에 유용한 중질 탄화수소 공급원료를 임의의 적합한 탄화수소 공급원, 예를 들어 석유 원유 및 타르샌드 탄화수소, 예를 들어 타르샌드로부터 추출된 중유로부터 수득할 수 있다. 상기 중질 탄화수소 공급원료는 석유 원유 또는 타르샌드 탄화수소의 진공 잔유 또는 대기압 잔유 성분일 수 있다. 상기 중질 탄화수소 공급원료는 또한 경질 및 중질 기체유뿐만 아니라 석유 원유, 기체유와 블렌딩된 대기압 잔사 및 진공 잔사, 특히 진공 기체유, 원유, 세일유, 및 타르샌드유를 포함할 수 있다.
- [0051] 상기 중질 탄화수소 공급원료는 일반적으로 원유 또는 타르샌드 탄화수소 물질 또는 중질 탄화수소의 다른 공급 원으로부터 유래된 탄화수소들의 혼합물을 포함할 것이다. 상기 혼합물의 중질 탄화수소의 일부, 바람직하게는 대부분은 약 343 °C(650 °F)를 초과하는 비등점을 갖는다. 따라서 상기 중질 탄화수소 공급원료를, ASTM 시험 과정 D-1160에 의해 측정시, 상기 중질 탄화수소 공급원료의 약 20 중량% 이상이 524 °C(975 °F)를 초과하는 온도에서 비등하도록 하는 비등 범위를 갖는 것으로서 한정한다. 바람직한 중질 탄화수소 공급원료는 30 중량% 이상이 524 °C(975 °F)를 초과하는 온도에서 비등하고, 가장 바람직하게는 상기 중질 탄화수소 공급원료의 40 중량% 이상이 524 °C(975 °F)를 초과하는 온도에서 비등 범위를 갖는다.
- [0052] 상기 중질 탄화수소 공급원료의 API 비중은 약 3 내지 약 20의 범위일 수 있으나, 보다 구체적으로 상기 API 비중은 4 내지 15, 보다 특히 4 내지 11의 범위이다.
- [0053] 상기 중질 탄화수소 공급원료는 ASTM 시험 방법 D-189에 의해 측정시, 5 중량%를 초과하는 콘래드슨 탄소 잔사 함량을 가질 수 있으며, 보다 구체적으로, 상기 콘래드슨 탄소 잔사 함량은 8 중량% 내지 30 중량%의 범위이다.
- [0054] 앞서 나타낸 바와 같이, 상기 중질 탄화수소 공급원료 중에 함유된 금속은 니켈 또는 바나듐, 또는 이를 둘다를 포함할 수 있다. 상기 중질 탄화수소 공급원료 중의 니켈 농도는 10 ppmw(중량 기준 백만당 부)를 초과하거나 30 ppmw를 초과할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중질 탄화수소 공급원료 중의 니켈 농도는 40 ppmw 내지 500 ppmw의 범위일 수 있다. 상기 중질 탄화수소 공급원료 중의 바나듐 농도는 50 ppmw를 초과하거나 100 ppmw를 초과할 수 있다. 보다 구체적으로, 상기 중질 탄화수소 공급원료 중의 바나듐 농도는 150 ppmw 내지 1500 ppmw의 범위일 수 있다.

- [0055] 본 발명의 촉매는 또한 처리되는 탄화수소 공급원료가 황과 금속을 모두 함유하는 경우 수소처리 공정 동안 탈금속화와 동시에 황의 제거를 증가시키기에 유용하다. 상기 공급물의 황 함량은 일반적으로 0.1 중량% 이상이고, 흔히는 1 중량%를 초과할 것이다. 상기 질소 함량은 일반적으로 500 ppm 이상이고, 흔히는 500 ppm 내지 4000 ppm의 범위일 것이다.
- [0056] 더욱이, 본 발명에 따른 촉매는, 저온(즉 960 °C 이하)에서 하소시킨 알루미나 또는 알루미나 티타니아 지지체로부터 제조된 종래의 탈금속화 및/또는 탈황 촉매에 비해 수소처리 공정 동안 증가된 MCR 전환을 제공한다. 결과적으로, 상기 수득된 수소처리된 탄화수소 분획은 출발 중질 탄화수소 공급원료의 MCR 함량에 비해 감소된 MCR 함량을 나타낸다.
- [0057] 본 발명의 촉매 조성물을 사용하는 수소처리 공정을, 상기 촉매 조성물과 상기 금속 함유 공급원료 및 자유 수소 함유 기체와의 긴밀한 접촉이 성취되는 장치에서 수소처리 공정 조건 하에 수행하여 감소된 수준의 금속, 예를 들어 니켈 및 바나듐, 및 임의로 황을 갖는 탄화수소-함유 생성물을 생성시킬 수 있다. 본 발명에 따라, 상기 수소처리 공정을 고정화 촉매층을 사용하여 수행할 수 있다. 상기 수소처리 공정을 회분 공정으로서, 또는 하나 이상의 고정화 촉매층 또는 나란하거나 연속된 다수의 고정층 반응기를 함유하는 연속 공정으로서 수행할 수 있다.
- [0058] 본 발명에 유용한 전형적인 수소처리 공정 조건은 비제한적으로 300 °C 내지 450 °C의 온도, 25 내지 200 바의 수소압, 150 내지 1500 노르말 리터(N l)/l의 H<sub>2</sub>:오일 비, 및 0.1 내지 5의 공간 속도(hr<sup>-1</sup>)를 포함한다. 본 발명의 하나의 실시양태에서, 상기 금속 함유 탄화수소 공급원료 탈황 공정에 대한 작동 조건은 350 °C 내지 400 °C의 반응 대역 온도, 100 내지 200 바의 압력, 및 300 내지 약 1000 N l/오일 공급물 l의 수소 공급률을 포함한다.
- [0059] 본 발명 및 그의 이점들을 추가로 예시하기 위해서, 하기의 특정한 실시예들을 제공한다. 이들 실시예는 특허 청구된 발명의 특정한 예시로서 제공된다. 그러나, 본 발명을 실시예들에 나타낸 특정한 세부사항들로 제한하고자 하는 것은 아님은 물론이다.
- [0060] 실시예들 뿐만 아니라 고체 조성물 또는 농도를 언급하는 본 명세서의 나머지 부분들에서 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 중량 기준이다. 그러나, 실시예들 뿐만 아니라 기체 조성물을 언급하는 본 명세서의 나머지 부분들에서 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 몰 또는 부피 기준이다.
- [0061] 더욱이, 본 명세서 또는 특허청구범위에 인용된 임의의 범위의 숫자들, 예를 들어 성질들의 특정한 조합, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 백분율, 또는 달리 그렇게 인용된 임의의 범위 내의 숫자들의 임의의 부분집합들을 포함하여 상기와 같은 범위 내에 있는 임의의 숫자들은 글자 그대로 본 발명에 명백히 참고로 인용하려고 한다.
- [0062] 실시예
- [0063] 5 개의 촉매(촉매 A, B, C, D 및 E)를 제조하고 그들의 수행성능을 평가하였다. 실시예들에서 상기 촉매들의 R 값을 상기에 개시된 바와 같이 계산하였다.
- [0064] 실시예 1
- [0065] 알루미나 슈도베마이트 분말(미국 특허 제 4,154,812 호에 개시되고 기술된 바와 같은 방법을 사용하여 제조됨)을 회분 혼합기에서 질산의 수용액과 혼합시킴으로써 해교하였다. 상기 습윤 혼합물을 1.3 mm의 공칭 정공(hole) 직경을 갖는 버튼을 통해 압출시켰다. 상기 압출된 베이스 입자를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 1040 °C에서 하소시켜 0.75의 R 값을 갖는 압출된 베이스 물질을 제공하였다.
- [0066] 함침 용액을, 물, 75% 인산, 몰리브데늄 트라이옥사이드, 및 13% 니켈 나이트레이트를 0.4:1.0:0.3 비로 혼합함으로써 제조하였다. 상기 물, 75% 인산 및 몰리브데늄 트라이옥사이드를 먼저 첨가하고 90 °C에서 1 시간 동안 가열하였다. 생성 용액을 65 °C 이하로 냉각시킨 후에 상기 니켈 나이트레이트를 첨가하여 최종 금속 용액을 형성시켰다. 상기 압출된 베이스를 상기 용액으로 초기 습도로 함침시켰다. 상기 함침된 베이스를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 510 °C에서 하소시켰다. 완성된 촉매(촉매 A로서 나타냄)는 5 중량% Mo 및 0.25 중량% Ni의 공칭 활성 금속 함량을 가졌다. 촉매 성질은 하기 표 1에 나타낸 바와 같았다.
- [0067] 실시예 2

- [0068] 알루미늄-설페이트(7%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 및 티타늄-설페이트(9%  $\text{TiO}_2$ )의 수성 스트림을 9:1 비로 혼합하여 알루미늄-티타늄-설페이트 혼합물을 형성시켰다. 물(234 갤론)을 스트라이크 탱크에 첨가하고 63 °C로 가열하고 상기 스트라이크 탱크의 내용물을 상기 나머지 공정들에 대해서도 상기 온도에서 유지시켰다. 6 갤론의 알루미늄-티타늄-설페이트 혼합물을 상기 스트라이크 탱크에 첨가하였다. 이어서 알루미늄-티타늄-설페이트 혼합물 및 나트륨 알루미네이트의 흐름을 상기 스트라이크 탱크에 동시에 첨가하였다. 상기 나트륨 알루미네이트 유량을 상기 스트라이크 탱크 중에 8.6의 일정한 pH가 유지되도록 변화시켰다. 상기 알루미늄-티타늄-설페이트 혼합물 흐름을, 상기 동시적인 알루미늄-티타늄-설페이트 혼합물 및 나트륨 알루미네이트 흐름의 출발 후 50 분째에 중단시켰다. 나트륨 알루미네이트 흐름을 분당 0.7 갤론으로 감소시키고 상기 스트라이크 탱크에서 9.2의 pH가 획득되었을 때 종료시켰다. 이어서 침전된 티타니아-알루미나 혼합물을 여과하고 필터 벨트 상에서 세척하여 잔류 나트륨-설페이트를 제거하였다. 이어서 생성되는 필터 케이크를 분무 건조시켰다. 이어서 건조된 티타니아-알루미나 분말을 사용하여 촉매 지지체를 제조하였다.
- [0069] 상기 알루미나-티타니아 분말(2600 g)을 회분 혼합기에서 질산 수용액(물 2900 g 중의 질산 7 g)과 혼합시킴으로써 해교하였다. 상기 습윤 혼합물을 1.3 mm의 공칭 정공 직경을 갖는 버튼을 통해 압출시켰다. 상기 압출된 베이스 입자를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 1040 °C에서 하소시켜 1.33의 R 값을 갖는 압출된 베이스 물질을 제공하였다.
- [0070] 함침 용액을, 물(1500 g), 75% 인산(170 g), 몰리브데늄 트라이옥사이드(400 g), 및 13% 니켈 나이트레이트(100 g)를 혼합함으로써 제조하였다. 상기 물, 75% 인산 및 몰리브데늄 트라이옥사이드를 먼저 첨가하고 90 °C에서 1 시간 동안 가열하였다. 생성 용액을 65 °C 이하로 냉각시킨 후에 상기 니켈 나이트레이트를 첨가하여 최종 금속 용액을 형성시켰다. 상기 압출된 베이스를 상기 용액으로 초기 습도로 함침시켰다. 상기 함침된 베이스를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 510 °C에서 하소시켰다. 완성된 촉매(촉매 B로서 나타냄)는 3 중량%의 공칭 티타니아 함량, 및 5 중량% Mo 및 0.25 중량% Ni의 공칭 금속 함량을 가졌다. 촉매 성질은 하기 표 1에 나타낸 바와 같았다.
- [0071] 실시예 3
- [0072] 알루미나 분말을 상기 실시예 1에 개시된 바와 같이 제조하였다. 상기 알루미나 분말(2650 g)을 발연 티타니아(100 g)의 분말과 혼합하고 회분 혼합기에서 질산 수용액(물 2800 g 중의 질산 10 g)과 혼합함으로써 해교하였다. 상기 습윤 혼합물을 1.3 mm의 공칭 정공 직경을 갖는 버튼을 통해 압출시켰다. 상기 압출된 베이스 입자를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 1000 °C에서 하소시켜 0.93의 R 값을 갖는 압출된 베이스 물질을 제공하였다.
- [0073] 함침 용액을, 물(1500 g), 75% 인산(170 g), 몰리브데늄 트라이옥사이드(400 g), 및 13% 니켈 나이트레이트(100 g)를 혼합함으로써 제조하였다. 상기 물, 75% 인산 및 몰리브데늄 트라이옥사이드를 먼저 첨가하고 90 °C에서 1 시간 동안 가열하였다. 생성 용액을 65 °C 이하로 냉각시킨 후에 상기 니켈 나이트레이트를 첨가하여 최종 금속 용액을 형성시켰다. 상기 압출된 베이스를 상기 용액으로 초기 습도로 함침시켰다. 상기 함침된 베이스를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 510 °C에서 하소시켰다. 완성된 촉매(촉매 C로서 나타냄)는 5 중량%의 공칭 티타니아 함량, 및 5 중량% Mo 및 0.25 중량% Ni의 공칭 금속 함량을 가졌다. 촉매 성질은 하기 표 1에 나타낸 바와 같았다.
- [0074] 실시예 4
- [0075] 건조된 알루미나 분말을 상기 실시예 1에 개시된 바와 같이 제조하였다. 상기 알루미나 분말(2700 g)을 회분 혼합기에서 질산(28 g), 티타늄-설페이트(80 g) 및 물(2550 g)의 수용액과 혼합하였다. 상기 습윤 혼합물을 1.3 mm의 공칭 정공 직경을 갖는 버튼을 통해 압출시켰다. 상기 압출된 입자를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 1000 °C에서 하소시켜 0.58의 R 값을 갖는 압출된 베이스 물질을 제공하였다.
- [0076] 함침 용액을, 물(1500 g), 75% 인산(170 g), 몰리브데늄 트라이옥사이드(400 g), 및 13% 니켈 나이트레이트(100 g)를 혼합함으로써 제조하였다. 상기 물, 75% 인산 및 몰리브데늄 트라이옥사이드를 먼저 첨가하고 90 °C에서 1 시간 동안 가열하였다. 생성 용액을 65 °C 이하로 냉각시킨 후에 상기 니켈 나이트레이트를 첨가하여 최종 금속 용액을 형성시켰다. 상기 압출된 베이스를 상기 용액으로 초기 습도로 함침시켰다. 상기 함침된 베이스를 120 °C에서 건조시키고, 이어서 510 °C에서 하소시켰다. 완성된 촉매(촉매 D로서 나타냄)는 5 중량% Mo 및 0.25 중량% Ni 및 0.5 중량% 티타니아의 공칭 활성 금속 함량을 가졌다. 촉매 성질은 하기 표 1에 나타낸 바와 같았다.

표 1

[0077]

촉매 A 내지 D의 촉매 성질				
	촉매 A	촉매 B	촉매 C	촉매 D
티타니아 함량, 중량%	0	3	5	0.5
SA, $\text{m}^2/\text{g}$	107	100	116	121
PV, $\text{cm}^3/\text{g}$	0.76	0.78	0.87	0.83
PSD, 부피%				
<100 Å	0.6	0.0	0.0	0.2
100-200 Å	23.2	2.6	17.6	21.4
200-500 Å	47.2	81.0	49.7	53.9
>500 Å	29.0	16.4	32.7	24.3
>1,000 Å	23.0	13.0	21.4	17.6

## 실시예 5

[0079] 베이스를 600 °C의 저온에서 하소시킨 것을 제외하고는 실시예 2에 개시된 바와 같이 촉매(촉매 E)를 제조하였다. 상기 촉매의 기공 구조는 본 발명의 기공 크기 분포 밖이었다. 촉매 E 및 로차(Rocha) 등의 문헌에 개시된 바와 같은 촉매들의 촉매 성질을 하기 표 2에 나타낸다. 촉매 E는 0.11의 R 값을 가졌다.

표 2

[0080]

촉매 E의 성질	
	촉매 E
SA, $\text{m}^2/\text{g}$	235
PV, $\text{cm}^3/\text{g}$	0.67
PSD, 부피%	
<50 Å	4.0
50-100 Å	51.0
100-200 Å	43.4
200-500 Å	1.2
>500 Å	0.6

## 실시예 6

[0081] 촉매 A, B, C, D 및 E를 하기하는 바와 같은 수소처리 공정에서 시험하였다. 촉매 펠릿을 플러그-흐름 반응기에 로딩하였다. 상기 공급물은 대기압 잔유 및 수소로 이루어졌다. 상기 잔유는 362 ppm V 및 71 ppm Ni의 금속 함량, 4.6 중량%의 황 함량 및 16.6 중량%의 MCR 함량을 가졌다. 상기 반응기 온도를 378 °C에서 유지시켰으며, 평균 시공속도는 0.75 L/(L.h)이었다. 반응 생성물을 24-시간 분액으로 수거하고 그의 금속, 황 및 MCR 함량에 대해 분석하였다. 금속, 황 및 MCR 전환에 대한 비교 결과를 하기 표 3에 제공한다. 결과를 3 개의 상이한 가동시간(time-on-stream: TOS) 값을(209, 401 및 785 시간(h))으로 제공한다.

표 3

[0083]

	촉매 시험 결과											
	바나듐 전환율, %			니켈 전환율, %			황 전환율, %			MCR 전환율, %		
	209 h	401 h	785 h	209 h	401 h	785 h	209 h	401 h	785 h	209 h	401 h	785 h
촉매 A	65.5	64.2	62.3	45.5	45.6	48.3	35.8	33.5	37.3	22.7	23.9	24.8
촉매 B	73.6	71.3	69.5	50.9	52.5	52.5	38.6	37.1	39.1	27.1	25.9	27.5
촉매 C	68.8	67.8	65.0	48.1	48.8	48.8	36.2	36.4	44.2	23.3	23.3	25.7
촉매 D	67.7	66.8	66.0	48.1	49.0	51.6	35.9	33.7	38.1	23.7	24.9	27.5
촉매 E	60.0	54.5	24.1	38.1	40.5	17.0	68.6	66.1	16.6	38.6	36.0	12.5

[0084] 상기 표 3에서 알 수 있는 바와 같이, 상이한 양의 티타니아로 촉진되고 본 발명에 따른 기공 구조를 갖는 촉매 B, C 및 D는 티타니아를 함유하지 않은 촉매 A보다 더 큰 금속 전환율을 나타낸다. 동시에, 본 발명의 촉매 B,

C 및 D의 황 및 MCR 전환율은 촉매 A를 사용하여 획득된 황 및 MCR 전환율에 비해 증가하였다. 상기 저온 하소된 촉매 E는 3 중량%의 티타니아를 함유하였고 본 발명의 목적하는 기공 구조 밖의 기공 구조를 가졌다. 상기 표 4에서 알 수 있는 바와 같이, 금속을 제거하는 촉매 E의 수행성능은 본 발명 촉매(촉매 B, C 및 D)의 수행성능보다 열등하였다. 더욱이, 촉매 E는 본 발명 촉매 B, C 및 D에 비해 황 및 MCR 전환율에 대해 초기에는 우수한 수행성능을 나타낸 반면, 금속, 황 및 MCR 전환율에 대한 촉매 E의 수행성능은 뜻밖에도 시간이 지남에 따라 급격하게 감퇴하였으며, 이는 안정성의 결여를 입증한다. 상기와 같은 안정성의 결여는 고 함량의 금속을 갖는 중질 탄화수소 공급물의 상업적인 정제에 바람직하지 않을 것이다.

[0085] 본 발명의 타당한 변화, 변형 및 변경이 본 발명의 범위로부터 이탈됨 없이 상기 개시된 명세서 및 첨부된 특허 청구범위의 범위 내에서 이루어질 수 있다.