



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2020년12월21일
(11) 등록번호 10-2193676
(24) 등록일자 2020년12월15일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
 B01J 21/04 (2006.01) *B01J 21/06* (2006.01)
 B01J 23/755 (2006.01) *B01J 23/883* (2006.01)
 B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/00* (2006.01)
 B01J 37/03 (2006.01) *B01J 37/28* (2006.01)
 C10G 45/08 (2006.01)
- (52) CPC특허분류
 B01J 21/04 (2013.01)
 B01J 21/063 (2013.01)
- (21) 출원번호 **10-2015-7001184**
- (22) 출원일자(국제) **2013년06월20일**
 심사청구일자 **2018년06월20일**
- (85) 번역문제출일자 **2015년01월16일**
- (65) 공개번호 **10-2015-0028301**
- (43) 공개일자 **2015년03월13일**
- (86) 국제출원번호 **PCT/US2013/046753**
- (87) 국제공개번호 **WO 2013/192394**
 국제공개일자 **2013년12월27일**
- (30) 우선권주장
 61/662,003 2012년06월20일 미국(US)
- (56) 선행기술조사문헌
 EP0339640 A
 US20110218097 A1
 US20060025608 A1
 US5089463 A

- (73) 특허권자
 어드밴스드 리파이닝 테크놀로지즈 엘엘씨
 미합중국, 메릴랜드, 콜럼비아, 그레이스 드라이브 7500
- (72) 발명자
 히 룡
 미국 캘리포니아주 94303 팔로 알토 웨스트 베이 쇼어 로드 2452
 플레차 스타니스로
 미국 메릴랜드주 21044 콜럼비아 비스타 로드 10518
 (뒷면에 계속)
- (74) 대리인
 제일특허법인(유)

전체 청구항 수 : 총 20 항

심사관 : 김란

(54) 발명의 명칭 **티타니아를 함유하는 개선된 잔류 수소처리 촉매**

(57) 요약

본 발명은 개선된 촉매 지지체, 지지된 촉매, 및 잔류 탄화수소 공급원료의 수소화탈황을 위한 촉매의 제조 방법 및 사용 방법을 기재한다. 촉매 지지체는 5 중량% 이하의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미늄을 포함하고, 70 Å 내지 130 Å 직경을 갖는 공극에서 이의 70% 초과와 공극 부피 및 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극에서 2% 미만의 공극 부피를 갖는다. 지지체로부터 제조된 촉매는 6, 9 및 10족 금속 또는 금속 화합물, 및 임의적으로 티타니아 알루미늄 지지체에 지지된 인을 함유한다. 본 발명에 따른 촉매는 수소처리 공정에서 개선된 황 및 MCR 전환을 나타낸다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/755 (2013.01)

B01J 23/883 (2013.01)

B01J 35/1019 (2013.01)

B01J 35/1042 (2013.01)

B01J 35/1047 (2013.01)

B01J 37/0009 (2013.01)

B01J 37/03 (2013.01)

B01J 37/28 (2013.01)

C10G 45/08 (2013.01)

(72) 발명자

크리쉬나무르티 미나크쉬 에스

미국 메릴랜드주 21046 콜롬비아 솔라 워크 7218

파텔 브하렛 엠

미국 메릴랜드주 21228 카톤스빌 셰이드 트리 피엘
404 아파트먼트 이

명세서

청구범위

청구항 1

수소처리 조건하에 잔류 탄화수소 분획의 수소화탈황(hydrodesulfurization)에 적합한 촉매적으로 활성인 금속을 지지하는 다공성 지지체 물질의 제조 방법으로서,

(a) 수성 알루미늄 설페이트 및 티탄일 설페이트를 공침전시킴으로써, 티타니아 알루미늄 분말의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄 분말을 제조하는 단계;

(b) 상기 티타니아 알루미늄 분말을 해교하는(peptizing) 단계;

(c) 상기 티타니아 알루미늄 분말을 압출하여 티타니아 알루미늄 압출체를 형성하는 단계; 및

(d) 상기 압출체를 500°C 내지 900°C의 온도에서 1 시간 내지 3 시간 동안 하소하여 지지체의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 갖는 티타니아 알루미늄 지지체를 수득하는 단계

를 포함하고,

이때 상기 지지체가 0.5 내지 1.1 cm³/g의 총 공극 부피를 갖되, 공극 내 총 공극 부피의 70% 이상은 70 Å 내지 130 Å의 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 5% 미만은 300 Å 초과 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 2% 미만은 1000 Å 초과 직경을 가지며, 이때 1000 Å 이하의 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 질소 다공성측정법(nitrogen porosimetry)을 사용하여 측정되고, 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 수은 침투 다공성측정법(mercury penetration porosimetry)을 사용하여 측정되는, 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 지지체가 90 중량% 이상의 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는, 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 공침전된 티타니아 알루미늄 분말이, 티타니아 알루미늄을 포함하는 최종 지지체를 제공하기에 충분한 양의 티탄일 설페이트를 사용하면서 알루미늄 설페이트 및 티탄일 설페이트를 나트륨 알루미늄네이트와 공침전시킴으로써 형성되며, 상기 지지체가 650°C 내지 870°C의 온도에서 하소되는, 방법.

청구항 4

(a) 제 1 항에 따른 방법에 의해 수득가능하거나; 또는

(b) 티타니아 알루미늄의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는

촉매 지지체로서,

상기 지지체가 0.5 내지 1.0 cm³/g 범위의 총 공극 부피를 갖되, 공극 내 총 공극 부피의 70% 이상은 70 Å 내지 130 Å의 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 5% 미만은 300 Å 초과 직경인 공극을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 2% 미만은 1000 Å 초과 직경을 가지며, 이때 1000 Å 이하의 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 질소 다공성측정법을 사용하여 측정되고, 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 수은 침투 다공성측정법을 사용하여 측정되는, 지지체.

청구항 5

제 4 항에 있어서,

상기 티타니아 알루미늄에 존재하는 티타니아의 양이 티타니아 알루미늄의 총 중량을 기준으로 0.3 내지 4.5 중

량%인, 지지체.

청구항 6

제 4 항에 있어서,

상기 총 공극 부피의 79% 이상이 70 Å 내지 130 Å의 직경을 갖는 공극으로 존재하는, 지지체.

청구항 7

제 4 항에 있어서,

상기 총 공극 부피의 0.40% 내지 1.5%가 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극으로 존재하는, 지지체.

청구항 8

제 4 항에 있어서,

90 중량% 이상의 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는, 지지체.

청구항 9

잔류 탄화수소 공급원료의 수소화탈황을 위한 촉매를 제조하는 방법으로서,

다공성 압출된 지지체를, 주기율표의 6족 금속, 주기율표의 9족 금속, 주기율표의 10족 금속 화합물 및 이들의 조합, 및 임의적으로 인 화합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매제 또는 촉매제 전구체를 함유하는 수용액에 함침시키는 단계로서, 이때 상기 화합물은 하소시 이의 상응하는 금속 옥사이드로 열분해될 수 있는 것인, 단계; 이어서,

생성된 함침된 지지체를 건조시키는 단계; 및 이어서,

상기 금속 성분 또는 전구체의 적어도 일부를 옥사이드 형태로 전환시키기에 충분한 온도 및 시간 동안 상기 생성된 함침된 지지체를 하소시켜 지지된 촉매를 제공하는 단계

를 포함하고, 이때 상기 지지체는,

- (a) 제 1 항 내지 제 3 항 중 어느 한 항의 방법에 의해 제조된 것이거나; 또는
- (b) 제 4 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항에 정의된 바와 같은 것인, 방법.

청구항 10

(a) 제 9 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 촉매이거나; 또는

(b) 잔류 탄화수소 공급원료의 수소화탈황에 사용하기에 적합하고,

i) 티타니아 알루미늄의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는 지지체, 및

ii) 주기율표의 6족 금속, 주기율표의 9족 금속, 주기율표의 10족 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 및 임의적으로 인을 포함하는 하나 이상의 촉매제

를 포함하며, 이때 상기 지지체가 0.5 내지 1.0 cm³/g 범위의 총 공극 부피를 갖되, 공극 내 총 공극 부피의 70% 이상은 70 Å 내지 130 Å의 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 5% 미만은 300 Å 초과 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 2% 미만은 1000 Å 초과 직경을 가지며, 이때 1000 Å 이하의 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 질소 다공성측정법을 사용하여 측정되고, 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 수은 침투 다공성측정법을 사용하여 측정되는 촉매.

청구항 11

제 10 항에 있어서,

상기 하나 이상의 촉매제가 코발트, 니켈, 몰리브덴 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 및

임의적으로 인을 포함하는, 촉매.

청구항 12

(a) 제 9 항에 따른 방법에 의해 수득가능한 촉매이거나; 또는

(b) 잔류 탄화수소 공급원료의 수소화탈황에 사용하기에 적합하고,

i) 티타니아 알루미늄의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는 지지체, 및

ii) 주기율표의 6족 금속, 주기율표의 9족 금속, 주기율표의 10족 금속 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 및 임의적으로 인을 포함하는 하나 이상의 촉매제

를 포함하며, 이때 상기 지지체가 0.5 내지 1.0 cm³/g 범위의 총 공극 부피를 갖되, 공극 내 총 공극 부피의 70% 이상은 70 Å 내지 130 Å의 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 5% 미만은 300 Å 초과 직경을 갖고, 공극 내 총 공극 부피의 2% 미만은 1000 Å 초과 직경을 가지며, 이때 1000 Å 이하의 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 질소 다공성측정법을 사용하여 측정되고, 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극의 공극 부피는 수은 침투 다공성측정법을 사용하여 측정되는 촉매로서, 제 9 항에 기재된 지지체를 포함하는 촉매.

청구항 13

잔류 탄화수소 공급원료의 황 및/또는 미세탄소 잔류물(MCR) 함량을 감소시키는 방법으로서,

잔류 탄화수소 공급원료를 수소화탈황 조건 하에서 제 12 항의 촉매와 접촉시키는 단계; 및

상기 잔류 탄화수소 공급원료에 비해 감소된 황 및/또는 MCR 함량을 갖는 잔류 탄화수소 분획을 생성시키는 단계

를 포함하고, 이때

상기 잔류 탄화수소 공급원료가 300°C 내지 450°C의 반응 온도, 120 bar 내지 200 bar의 수소 압력, 250 Nl/l 내지 1400 Nl/l 범위의 H₂:오일 비 및 0.2 hr⁻¹ 내지 2.0 hr⁻¹의 공간 속도에서 상기 촉매와 접촉되는, 방법.

청구항 14

제 9 항에 있어서,

상기 하나 이상의 촉매제 또는 촉매제 전구체가, 전체 촉매 조성물의 중량을 기준으로, 인 원소로서 계산시, 0.22 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 인 농도를 제공하는 양으로 인 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 15

제 10 항에 있어서,

전체 촉매 조성물의 중량을 기준으로, 인 원소로서 계산시, 0.22 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 인 농도를 제공하는 양으로 인 화합물을 포함하는 촉매.

청구항 16

제 12 항에 있어서,

전체 촉매 조성물의 중량을 기준으로, 인 원소로서 계산시, 0.22 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 인 농도를 제공하는 양으로 인 화합물을 포함하는 촉매.

청구항 17

제 16 항에 있어서,

상기 인 농도가, 전체 촉매 조성물의 중량을 기준으로, 인 원소로서 계산시, 0.22 중량% 내지 1.95 중량%의 인 또는 0.26 중량% 내지 1.95 중량%의 인의 범위인, 촉매.

청구항 18

제 13 항에 있어서,

상기 촉매가, 전체 촉매 조성물의 중량을 기준으로, 인 원소로서 계산시, 0.22 중량% 내지 3.0 중량% 범위의 인 농도를 제공하는 양으로 인 화합물을 포함하는, 방법.

청구항 19

제 10 항에 있어서,

촉매의 지지체가 90 중량% 이상의 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는 지지체인, 촉매.

청구항 20

제 11 항에 있어서,

촉매의 지지체가 90 중량% 이상의 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는 지지체인, 촉매.

청구항 21

삭제

청구항 22

삭제

청구항 23

삭제

청구항 24

삭제

청구항 25

삭제

청구항 26

삭제

청구항 27

삭제

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 잔류물 공급 스트림의 촉매적 수소처리에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 개선된 촉매 담체의 제조 방법, 상기 담체를 사용하여 제조된 개선된 수소화탈황 촉매 및 상기한 촉매를 사용하여 처리된 공급원료의 미세탄소 잔류 함량을 동시에 줄이면서 탄화수소 공급원료의 수소화탈황을 위한 공정에 관한 것이다.

[0002] 관련 출원에 대한 상호 참조

[0003] 본원은 2012년 6월 20일자로 출원된 미국 가출원 특허 제 61/662,003 호(발명의 명칭: 티타니아를 함유하는 개선된 잔류물 수소처리 촉매(IMPROVED RESID HYDROTREATING CATALYST CONTAINING TITANIA))를 우선권 주장하고, 이는 참조로서 본원에 혼입되었다.

배경 기술

- [0004] 탄화수소 공급원료는 전형적으로 연료로서 연소된다. 이러한 탄화수소 공급원료가 황을 함유하는 경우, 공급원료의 연소는 산화황 가스 형태로 대기 오염 물질을 생성한다. 석유 정제업에서, 종종 분획의 황 함량을 줄이기 위해 수소처리함으로써 오일, 및 증유 및 잔류물과 같은 분획을 함유하는 황을 개선하는 것이 바람직하다.
- [0005] 수소처리 공정에서, 탄화수소 공급원료는 고압 및 고온에서 수소의 존재하에 수소화 전환 촉매와 접촉된다. 수소처리 공정에서 사용된 촉매는 일반적으로 주기율표의 6, 9 및 10족의 촉매적으로 활성인 금속을 포함하고 전형적으로 주로 알루미늄으로 제조된 지지체 상에 지지된다. 탈황을 수행하기 위해, 수소처리 공정의 전형적인 작동 조건은 300°C 내지 480°C의 반응 대역 온도, 20 내지 200 bar의 압력, 오일 공급물 1L당 수소가스의 90 내지 2500 정상L의 수소 공급율(N1/1), 및 주로 알루미늄 지지체 상의 촉매, 예컨대 니켈 또는 코발트 및 몰리브덴 또는 텅스텐을 포함한다.
- [0006] 황을 감소시키기 위해 증유 또는 잔류물 스톱을 개선하는 것 이외에, 탄화수소 공급원료를 개선하여 낮은 탄소 잔류물을 제공하는 것이 매우 바람직하다.
- [0007] 탄소 잔류물은 코크스를 형성하기 위한 탄화수소의 경향의 측정이다. 중량%로 나타낸 탄소 잔류물은 미세탄소 잔류물(MCR)로서 측정될 수 있다. 수소처리된 잔여 공급원료 중 MCR 함량은 중요한 파라미터이므로, 수소처리된 잔류물은 통상적으로 코커에 대한 공급물로서 또는 유동 접촉 분해(FCC) 단위로 작용한다. 수소처리된 잔류물 중 MCR 함량을 감소시키는 것은 코커에서 생성된 낮은 값 코크스의 양을 감소시키고 FCC 단위에서 생성된 가솔린의 양을 증가시킨다.
- [0008] 이를 위해, 증유 및 잔류 공급원료의 우수한 수소화탈황을 제공하면서 동시에 수소처리 공정 동안 개선된 MCR 전환을 제공하는 촉매 조성물을 개발하기 위한 필요가 여전히 있다.

발명의 내용

- [0009] 본 발명은 명시된 공극 분포를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄 지지체의 사용이 예기치 않게 동일한 공극 분포 또는 실질적으로 동일한 공극 분포를 갖는 알루미늄 지지체로부터 제조된 촉매를 사용하는 수소화탈황에 비해 수소처리 공정 동안 탄화수소 공급원료, 특히 잔류 공급원료의 수소화탈황에 대한 개선된 촉매를 제공하는 발견에 기초한다.
- [0010] 추가적으로, 본 발명의 촉매는 잔류 분획 중 감소된 MCR 함량을 제공한다. 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 수소처리 공정으로부터 수득된 탄화수소 분획은 유리하게 출발 탄화수소 공급원료의 MCR 함량에 비해 감소된 MCR 함량을 나타낸다. 더욱이, 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 수소처리 공정으로부터 수득된 탄화수소 분획은 예기치 않게 동일한 공극 분포 또는 실질적으로 동일한 공극 분포를 갖는 수소화탈황 촉매를 사용하여 수득되고 알루미늄을 단독으로 함유하는 지지체로부터 제조된 MCR 함량과 비교할 때 감소된 MCR 함량을 나타낸다.
- [0011] 본 발명의 일 양상에서, 개선된 수소화탈황 촉매를 제조하기 위한 촉매 지지체가 제공된다. 촉매 지지체는 티타니아 알루미늄의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 티타니아를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하고, 그의 공극 부피의 70 부피% 이상이 약 70 Å 내지 약 130 Å 직경을 갖는 공극으로 존재하고, 그의 공극 부피의 5% 미만이 300 Å 초과 직경을 갖는 공극으로 존재하고, 그의 공극 부피의 2% 미만이 약 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극으로 존재하도록 하는 공극 분포를 갖는다.
- [0012] 본 발명의 또 다른 양상에서, 공정은 개선된 수소화탈황 촉매를 제조하기 위해 제공된다. 촉매는 티타니아 알루미늄의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 티타니아를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함하는 촉매 지지체 물질로부터 제조된다. 본 발명에 따른 촉매는 본 발명에 따른 지지체 상에 촉매적으로 활성인 6, 9 및 10 족 금속 또는 전구체 금속 화합물, 및 임의적으로 인 화합물을 함침하여 제조된다.
- [0013] 본 발명의 또 다른 양상에서, 수소처리 공정 동안 잔류 탄화수소 공급 원료 중 황의 함량을 감소시키기 위해 개선된 수소화탈황 촉매가 제공된다.
- [0014] 본 발명의 여전히 또 다른 양상에서, 수소처리 공정 동안 잔류 탄화수소 공급 원료 중 황의 함량을 감소시키기 위한 능력을 가지면서 동시에 수소처리된 탄화수소 분획 중 미세탄소 잔류물(MCR)의 함량을 감소시키는 개선된 수소처리 촉매가 제공된다.

- [0015] 본 발명은 또한 독특한 공극 크기 분포를 갖는 공침전된 티타니아 알루미늄 지지체의 제조 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명의 또 다른 양상에서, 본 발명에 따른 지지된 촉매를 사용하여 개선된 수소처리 공정이 제공된다.
- [0017] 본 발명의 이들 및 다른 양상은 하기에 더욱 상세하게 기재된다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 본 발명은 일반적으로 공침전된 티타니아 알루미늄 지지체 상에 지지된, 주기율표의 6, 9 및 10족의 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 금속 화합물, 및 임의적으로 인 화합물로 이루어진 촉매 조성물을 제공한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 본 발명의 촉매를 제조하기 위해 사용된 지지체 물질은 티타니아 알루미늄 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 이하의 티타니아를 함유하는 티타니아 알루미늄을 포함한다. 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 지지체 물질은 티타니아 알루미늄 조성물의 총 중량을 기준으로 5 중량% 미만의 티타니아를 포함한다. 본 발명의 여전히 또 다른 실시양태에서, 지지체 물질은 티타니아 알루미늄 조성물의 총 중량을 기준으로 약 0.3 내지 약 4.5 중량%의 티타니아를 포함한다.
- [0019] 본 발명에 따른 티타니아 알루미늄 지지체는 일반적으로 본원에 기재된 바와 같은 90 중량% 이상의 공침전된 티타니아 알루미늄을 포함한다. 바람직하게는, 지지체 물질은 지지체의 총 중량%를 기준으로 95 중량% 이상, 가장 바람직하게는 99 중량% 초과인 티타니아 알루미늄을 포함한다. 따라서, 지지체 물질은 본원에 기재된 바와 같은 공침전된 티타니아 알루미늄으로 "본질적으로 이루어질" 수 있다. 지지체 물질의 조성물에 관해서 본원에서 사용된 바와 같은 어구 "본질적으로 이루어진"은, 지지체 물질이 공침전된 티타니아 알루미늄, 및 최종 수소화 전환 촉매 조성물의 촉매적 특성에 실질적으로 영향을 미치지 않거나 영향을 주지 않는 다른 성분을 함유할 수 있음을 나타내기 위해 본원에서 사용된다.
- [0020] 유리하게는, 본 발명에 따른 티타니아 알루미늄 지지체는 표면적, 공극 부피 및 공극 부피 분포의 특이적 특성을 갖는다.
- [0021] 본 발명의 목적을 위해, 공극 부피는 질소 다공성측정법 및 수은 침투 다공성측정법을 사용하여 측정될 수 있다. 전형적으로, 1000 Å 이하 직경을 갖는 공극은 질소 다공성측정법을 사용하여 측정되는 반면, 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극은 수은 침투 다공성측정법을 사용하여 측정된다.
- [0022] 본원에 기재된 바와 같은 공극 부피는 포화 증기압에서 샘플의 공극 구조 내로 흡수된 액체의 부피이고, 흡수된 액체는 액체의 부피 밀도와 동일한 밀도를 갖는 것을 전제로 한다. 질소 다공성측정법을 위해 사용된 액체는 액체 질소이다. 질소 물리흡착에 의해 공극 부피를 측정하기 위한 과정은 문헌[D. H. Everett and F. S. Stone, *Proceedings of the Tenth Symposium of the Colston Research Society*, Bristol, England: Academic Press, March 1958, pp. 109-110]에 개시되고 기재되었다.
- [0023] 본 발명에 언급된 알루미늄 지지체 물질의 공극 부피 및 공극 크기 분포의 수은 측정은 약 4000 bar의 대기압의 압력 범위, 접촉각(θ)= 140°, 및 실온에서 수은 표면 장력 0.49 N/m에서 사용가능한 임의의 적합한 수은 다공성측정기를 사용하여 수득될 수 있다.
- [0024] 본원에 정의된 바와 같은 표면적은 BET 표면적 분석에 의해 측정된다. 표면적을 측정하는 BET 방법은 문헌 [Brunauer, Emmett and Teller in *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309-319]에 상세하게 기재되어 있고, 이는 참조로서 본원에 혼입되었다.
- [0025] 본 발명의 티타니아 알루미늄 지지체의 표면적은 약 180 m²/g 내지 약 300 m²/g의 범위이다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 티타니아 알루미늄 지지체의 표면적은 약 220 m²/g 내지 약 280 m²/g의 범위이다.
- [0026] 본 발명의 티타니아 알루미늄 지지체는 약 0.5 cc/g 내지 약 1.1 cc/g의 범위의 총 공극 부피를 갖는다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 지지체의 총 공극 부피는 약 0.6 cc/g 내지 약 0.8 cc/g의 범위이다.
- [0027] 본 발명의 지지체는, 일반적으로 질소 다공성측정법에 의해 측정시 총 공극 부피의 70% 이상이 약 70 Å 내지 130 Å 직경의 공극을 갖고, 총 공극 부피의 5% 미만이 300 Å 초과 직경의 공극을 갖고, 수은 침투 다공성측정법에 의해 측정시 총 공극 부피의 2% 미만이 1000Å 초과 직경을 갖는 공극을 갖도록 별개의 공극 부피 분포를 갖는다.
- [0028] 본 발명의 일 실시양태에서, 공침전된 티타니아 알루미늄 지지체의 총 공극 부피의 79% 이상은 약 70 Å 내지

130 Å 직경의 공극을 갖는다.

- [0029] 본 발명의 또 다른 실시양태에서, 공침전된 티타니아 알루미늄 지지체의 총 공극 부피의 약 0.4 내지 약 1.5%는 1000 Å 초과 직경의 공극을 갖는다.
- [0030] 본 발명에 따른 티타니아 알루미늄 지지체는 수성 알루미늄 설페이트, 및 공침전된 티타니아 알루미늄 분말 중 5 중량% 이하의 티타니아를 제공하기에 충분한 양의 티탄일 설페이트를 공침전함으로써 제조된다. 이 실시양태에 따라, 알루미늄 설페이트 및 티탄일 설페이트를 나트륨 알루미늄에이트를 함유하는 수성 스트립과 혼합하고 약 7.5 내지 약 10.0의 pH 및 약 50°C 내지 약 80°C의 온도에서 유지하여 티타니아 알루미늄 분말을 침전시킨다. 955°C에서 수분 분석기에 의해 분석된 바와 같이 20 중량% 내지 40 중량%의 수분 함량을 갖는 분말이 달성될 때까지 침전된 분말을 여과하고, 물로 세척하고 약 150°C 내지 약 250°C의 온도에서 건조하였다.
- [0031] 이후 건조된 티타니아 알루미늄 분말을 해교제로 처리하여 알루미늄 분말을 해교하였다. 적합한 해교제는 비제한적으로 일염기성 강산(예를 들면, 질산, 염산 등); 유기산(예를 들면, 포름산, 아세트산, 프로피온산 등); 및 수성 염기(예를 들면, 암모늄 하이드록사이드 등)를 포함한다. 이어서, 해교된 알루미늄 분말을 압출하고 약 100°C 내지 약 150°C의 온도에서 약 30 분 내지 약 3 시간 동안 건조하였다.
- [0032] 이후 건조된 압출체를 약 500°C 내지 900°C의 온도에서 약 1 시간 내지 약 3 시간 동안 하소하여 요구된 공극 구조를 갖는 최종 지지체를 수득하였다. 바람직하게는, 건조된 압출체를 약 650°C 내지 약 870°C의 온도에서 약 1 시간 내지 약 2 시간 동안 하소하여 최종 지지체를 수득하였다.
- [0033] 본 발명에 따른 압출된 지지체는 다양한 기하학적 형태, 예컨대 원통형, 고리형, 및 대칭적 및/또는 비대칭적 다중돌출부, 예를 들면 삼중돌출부 또는 사중돌출부를 가질 수 있다. 압출체의 공칭 크기는 다양할 수 있다. 직경은 일반적으로 약 1 mm 내지 약 3 mm이고, 길이는 약 1 mm 내지 약 30 mm이다. 본 발명의 일 실시양태에서, 직경은 약 1.1 mm 내지 약 1.2 mm이고, 길이는 약 2 mm 내지 약 6 mm이다. 촉매 분야의 당업자에게 이해되는 바와 같이, 지지체로부터 생성된 촉매 입자는 지지체와 유사한 크기 및 형태를 가진다.
- [0034] 본 발명에 따른 촉매는 티타니아 알루미늄 지지체를 하나 이상의 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 금속 화합물의 수용액과 접촉시켜 지지체 상에 목적인 금속을 균일하게 분포함으로써 제조된다. 바람직하게는, 금속 및/또는 금속 전구체는 지지체의 공극 전체에 걸쳐 균일하게 분포된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 초기 습식에 대한 촉매 지지체를 목적인 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 화합물의 수용액으로 함침하여 제조된다.
- [0035] 본 발명의 촉매 조성물을 제조하기에 유용한 촉매적으로 활성인 금속 및/또는 전구체 금속 화합물은 비제한적으로 주기율표의 6족, 주기율표의 9족, 주기율표의 10족 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택된 금속 또는 금속의 화합물을 포함한다. 바람직한 6족 금속은 비제한적으로 몰리브덴 및 텅스텐을 포함한다. 바람직한 9족 및 10족 금속은 비제한적으로 코발트 및 니켈을 포함한다.
- [0036] 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 니켈 및 몰리브덴 촉매제의 조합이 바람직하다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시양태에서, 생성된 촉매는 촉매 조성물의 총 중량을 기준으로 약 5.0 내지 약 12.0 중량%의 Mo 농도 및 약 1.0 내지 약 6.0 중량%의 Ni 농도를 포함한다.
- [0037] 9족 및 10족 금속의 적합한 전구체 금속 화합물은 비제한적으로 금속염, 예컨대 니트레이트, 아세테이트 등을 포함한다. 6족 금속의 적합한 전구체 금속 화합물은 비제한적으로 암모늄 몰리브덴산염, 몰리브덴산, 몰리브덴 삼산화물 등을 포함한다.
- [0038] 본 발명의 지지체와 사용하기 위해 고려된 촉매적으로 활성인 금속은 바람직하게는 금속의 산화물 및/또는 설페이드의 형태로 사용된다. 바람직하게는, 촉매적으로 활성인 금속은 산화물의 형태로 사용된다.
- [0039] 본 발명의 촉매 조성물은 또한 인 성분을 포함할 수 있다. 이 경우에서, 함침 용액은 또한 목적인 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 금속 화합물 이외에 인 화합물, 예를 들면 인산, 포스페이트 등을 함유할 수 있다. 총 촉매 조성물의 중량을 기준으로 기본적인 인으로서 계산된 약 3.5 중량% 이하의 인의 농도가 본 발명의 촉매에 사용하기에 적합하다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 총 촉매 조성물의 중량을 기준으로 기본적인 인으로서 계산된 약 0.3 내지 약 3.0 중량%의 인의 농도가 본 발명의 촉매로 유용하다.
- [0040] 지지체를 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 화합물의 수용액으로 처리한 후, 촉매는 임의적으로 약 100°C 내지 약 200°C의 온도에서 약 30 분 내지 약 2 시간 동안 건조된다. 이후 건조된 촉매는 금속 성분 또는 전구체 의 적어도 일부, 바람직하게는 전부가 산화물 형태로 전환되기에 충분한 시간 및 온도에서 하소된다. 본 발명

의 일 실시양태에서, 촉매는 약 300℃ 내지 약 600℃의 온도에서 약 30 분 내지 약 3 시간 동안 하소된다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 촉매는 약 450℃ 내지 약 550℃의 온도에서 약 1 시간 내지 약 2 시간 동안 하소된다.

- [0041] 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 지지체 상에서 촉매적 활성 금속을 지지하는데 사용된 함침 방법 중 변수의 범위는 광범위하다. 다수의 함침 단계를 적용하는 것이 가능하거나, 함침 용액은 증착될 하나 이상의 성분 또는 전구체, 또는 이의 일부를 함유할 수 있다. 함침 기법 대신에, 침지 방법, 분무 방법 등이 사용될 수 있다. 다중 함침, 침지 등의 경우에, 건조 및/또는 하소가 단계 사이에 수행될 수 있다.
- [0042] 본 발명에 따른 촉매는 수소처리 공정 동안 잔류 공급원료의 수소화탈황을 위한 증가된 촉매적 활성 및 안정성을 나타낸다. 본 발명의 촉매 공정은 기본적으로 가스-오일 공급원료와는 대조적으로 잔류 공급원료에 관한 것이다. 잔류물은 전형적으로 10 ppm 초과인 금속을 갖는 반면, 가스-오일은 거의 항상 10 ppm 미만의 금속 함량을 갖는다. 따라서, 본 발명에 유용한 전형적인 공급원료는 비제한적으로, 원유 대기 증류 컬럼 하부(감소된 원유 또는 대기 컬럼 잔류물), 또는 진공 증류 컬럼 하부(진공 잔여물)를 포함하는 "중유"이다. 금속은 포르피린 또는 킬레이트형 구조에서 가능한 유기금속 화합물로서 존재하는 것으로 여겨지지만, 본원에 언급된 금속의 농도는 순수한 금속 ppm으로서 계산된다.
- [0043] 본 발명의 촉매는 수소화탈황 조건하에 수소처리 공정 동안 증가된 미세탄소 잔류물(MCR) 전환을 제공한다. 결론적으로, 수득된 수소화탈황 탄화수소 분획은 출발 잔류 공급원료의 MCR 함량에 비해 감소된 MCR 함량을 나타낸다. 또한, 본 발명의 촉매를 사용하여 수득된 수소처리된 탄화수소 분획은 예기치 않게 알루미늄이나 단독 또는 다른 내화 무기 물질, 예컨대 실리카 및 마그네시아와 조합한 알루미늄을 함유하는 지지체로부터 제조된 수소화탈황 촉매를 사용하여 수득가능한 MCR에 비해 감소된 MCR을 나타낸다.
- [0044] 본 발명의 촉매 조성물을 이용하는 수소처리 공정은 촉매 조성물과 상기 잔류물 함유 공급원료 및 무수소 함유 가스의 밀접한 접촉이 수행되는 장치에서 수소화탈황 공정 조건하에 수행되어, 감소된 수준의 황을 갖는 탄화수소-함유 분획을 생성할 수 있다. 본 발명의 바람직한 실시양태에서, 수소처리 공정은 고정된 촉매 베드를 사용하여 수행된다. 수소처리 공정은 하나 이상의 고정된 촉매 베드 또는 다수의 병렬 또는 직렬로 고정된 베드 반응기를 사용하여 배치 공정 또는 연속 공정으로서 수행될 수 있다.
- [0045] 본 발명에 유용한 전형적인 수소화탈황 공정 조건은 비제한적으로 약 300 내지 약 450℃의 온도, 약 120 내지 약 200 bar의 수소압, 약 250 내지 약 1400 Nl/1(오일 공급물 1L당 수소 가스의 정상L)의 H₂:오일(또는 잔류 탄화수소 공급원료) 비, 및 약 0.2 내지 약 2.0의 공간 속도(시간⁻¹)를 포함한다. 본 발명의 일 실시양태에서, 탄화수소 공급원료 탈황 공정을 위한 작동 조건은 약 371℃ 내지 약 388℃의 반응 대역 온도, 약 138 내지 약 158 bar의 수소압, 및 오일 공급물 1L당 약 880 내지 약 900 정상L의 수소 공급물 비를 포함한다.
- [0046] 본 발명 및 이의 장점을 추가로 예시하기 위해, 하기 특정한 실시예가 주어진다. 하기 실시예는 첨부된 본 발명의 특정한 예시를 위해 주어진다. 그러나, 본 발명이 실시예에 제시된 특정한 상세한 설명을 제한하는 것으로 의도되지 않음이 이해되어야 한다.
- [0047] 고체 조성물 또는 농도를 지칭하는 실시예 및 명세서의 나머지 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 중량 기준이다. 그러나, 가스 조성물을 지칭하는 실시예 및 명세서의 나머지 모든 부 및 백분율은 달리 명시되지 않는 한 몰 또는 부피 기준이다.
- [0048] 또한, 명세서 또는 특허청구범위에 언급된 임의의 범위의 수(예컨대 특성의 특정한 설정, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 백분율을 나타냄)는 말 그대로 참조로서 본원에 혼입되거나, 그렇지 않으면 상기 언급된 임의의 범위 내의 임의의 수의 하위집단을 포함하여 상기 범위 내에 포함되는 것으로 간주된다. 달리 명시되지 않거나 본원과 상반되는 경우, 본원에 언급된 모든 범위는 두 값 "사이의" 범위를 언급하는 것을 포함하여 종료점을 포함한다.
- [0049] **실시예**
- [0050] **실시예 1**
- [0051] 알루미늄 설페이트 용액, 티탄일 설페이트 용액 및 물을 혼합하여 3.4% 알루미늄 및 0.45% 티타늄을 함유하는 용액(50 갤런)을 형성하였다. 이 알루미늄 및 티탄일 설페이트 용액을 63℃에서 물(165 갤런)의 뒤축을 함유하는 스트라이크 탱크에 첨가하였다. 동시에, 12% 알루미늄을 함유하는 수성 나트륨 알루미늄에이트 용액을 스트라이크 탱크에 첨가하여 pH 8.4에서 슬러리를 유지하였다. 모든 알루미늄 및 티탄일 설페이트 용액을 첨가한 후,

나트륨 알루미늄에이트 용액을 계속 흘려 pH 9.2의 슬러리를 수득하였다.

[0052] 슬러리를 여과하여 티타니아 알루미늄 혼합물을 분리 제거하고, 이후 이를 여과 벨트 상에서 세척하여 잔여 나트륨 및 셀페이트를 제거하였다. 이어서, 생성된 필터 케익을 분무 건조하여 티타니아 알루미늄 100 g당 3.5 g 티타니아를 함유하는 티타니아 알루미늄 분말을 수득하였다.

[0053] 실시예 2

[0054] 실시예 1에서 수득된 티타니아 알루미늄(5000 g)를 농축 질산(70%, 52 g) 및 물(5107 g)과 85 분 동안 습윤 혼합기에서 혼합하였다. 이어서, 이 습윤 혼합물을 4인치 압출기를 사용하여 비대칭 사중돌출부 형태의 압출체(공칭 직경 0.05)로 합출하였다. 압출체를 밤새 120℃에서 건조한 후 8 L/분의 기류에서 1 시간 동안 650℃에서 하소하였다.

[0055] 하소된 압출체는 하기 특성을 갖는다: 표면적 263 m²/g; 총 공극 부피 0.714 cc/g; 70 내지 130 Å 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 79%이었고; 300 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 1.2%이었고; 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 0.52%이었다. 하소된 티타니아 알루미늄 지지체는 3.5 중량% 티타니아를 함유하였다.

[0056] 실시예 3

[0057] 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 티타니아 알루미늄 촉매 지지체를 11.4% Mo, 3.1% Ni 및 0.3% P를 함유하는 수성 금속 용액으로 함침하였다. 수용액을 물 중 몰리브덴 삼산화물, 니켈 카보네이트 및 인산을 사용하여 제조하였다. 습윤 압출체를 머플 트레이로 옮기고, 천공 알루미늄 호일로 덮었다. 머플 트레이를 120℃ 오븐에서 밤새 방치하였다.

[0058] 이어서, 건조된 압출체를 8 L/분의 기류에서 30 분 동안 538℃에서 하소하였다. 완성된 촉매를 촉매 A로 지정하였고, 이는 9.60% 몰리브덴, 2.52% 니켈, 1.75% 티타늄, 및 0.26% 인을 함유하였다. 촉매의 특성은 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[0059] 실시예 4

[0060] 실시예 2에 기재된 바와 같이 제조된 티타니아 알루미늄 촉매 지지체를 11.8% Mo, 3.2% Ni 및 2.6% P를 함유하는 수성 금속 용액으로 함침하였다. 몰리브덴 삼산화물, 니켈 카보네이트 및 인산으로부터 용액을 제조하였다. 습윤 압출체를 머플 트레이로 옮기고 천공 알루미늄 호일로 덮었다. 머플 트레이를 120℃ 오븐에서 밤새 방치하였다.

[0061] 이어서, 건조된 압출체를 8 L/분의 기류에서 30 분 동안 538℃에서 하소하였다. 완성된 촉매를 촉매 B로 지정하였고, 이는 9.52% 몰리브덴, 2.49% 니켈, 1.78% 티타늄, 및 1.95% 인을 함유하였다. 촉매의 특성은 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

[0062] 실시예 5

[0063] 스트라이크 탱크가 물(234 갤런)의 희를 함유하는 것을 제외하고 실시예 1에 기재된 바와 같이 티타니아 알루미늄 분말을 제조하였다. 최종 티타니아 알루미늄 분말은 티타니아 알루미늄 100 g당 4.1 g 티타니아를 함유하였다. 분말(5000 g)을 농축 질산(136 g) 및 물(5275 g)과 오직 60 분 동안 혼합한 후 압출하고, 건조하고 하소하는 것을 제외하고 실시예 2에 기재된 바와 같이 티타니아 알루미늄 지지체를 제조하였다.

[0064] 하소된 압출체는 하기 특성을 갖는다: 표면적 267 m²/g; 총 공극 부피 0.674 cc/g; 70 내지 130 Å 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 71%이었고; 300 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 1.78%이었고; 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 0.73%이었다.

[0065] 티타니아 알루미늄 촉매 지지체를 11.4% Mo, 3.1% Ni 및 0.3% P를 함유하는 수성 금속 용액으로 함침하고 이후 510℃에서 1 시간 동안 하소하였다. 완성된 촉매를 촉매 C로 지정하였고, 이는 8.74% 몰리브덴, 2.20% 니켈, 0.29% 인 및 1.99% 티타늄을 함유하였다. 촉매의 특성은 하기 표 1에 기재된 바와 같다.

표 1

[0066] 촉매에 사용된 지지체의 특성

	촉매 A	촉매 B	촉매 C
티타니아 함량(중량%)	3.5	3.5	4.1

PSD(부피%)			
70 내지 130 Å	79%	79%	71%
300 Å 초과	1.20	1.20	1.78
50 내지 200 Å	93.0	93.0	89.7
1,000 Å 초과	0.52	0.52	0.73

[0067] **비교 실시예 1**

[0068] 알루미늄 설페이트 용액을 티탄일 설페이트가 아니라 오직 물로만 혼합하는 것을 제외하고 실시예 1에 기재된 바와 같이 알루미늄 분말을 침전시켰다. 생성된 알루미늄 분말은 검출가능한 양의 티타니아를 함유하지 않았다.

[0069] 알루미늄 분말(5000 g)의 일부를 농축 질산(134 g) 및 물(4961 g)과 60 분 동안 습윤 혼합기에서 혼합하였다. 이어서, 습윤 혼합기를 4인치 압출기를 사용하여 비대칭 사중돌출부 형태의 압출체(공칭 직경 0.05)로 압출하였다. 압출체를 120°C에서 밤새 건조한 후 8 L/분의 기류에서 1 시간 동안 650°C에서 하소하였다.

[0070] 하소된 압출체는 하기 특성을 갖는다: 표면적 276 m²/g; 총 공극 부피 0.746 cc/g; 70 내지 130 Å 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 78%이었고; 300 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 1.10%이었고; 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 0.96%이었다. 하기 표 2를 참조한다.

[0071] 하소된 압출체를 몰리브덴 삼산화물, 니켈 카보네이트 및 인산으로부터 제조된 수성 금속 용액으로 함침하여 8.49% 몰리브덴, 2.37% 니켈 및 0.22% 인, 및 검출가능한 함량 미만의 티타늄을 함유하는 비교 촉매 1로 지정된 완성된 촉매를 수득하였다.

[0072] **비교 실시예 2**

[0073] 상기 비교 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 침전된 알루미늄 분말(750 g)을 농축 질산(8.9 g), 마그네슘 니트레이트 헥사하이드레이트(51.3 g) 및 물(630 g)과 20 분 동안 습윤 혼합기에서 혼합하였다. 이어서, 습윤 혼합기를 2인치 압출기를 사용하여 비대칭 사중돌출부 형태의 압출체(공칭 직경 0.05)로 압출하였다. 압출체를 204°C에서 2 시간 동안 건조한 후 0.5 L/분의 기류에서 1 시간 동안 650°C로 하소하여 마그네슘 니트레이트를 마그네시아로 분해하였다.

[0074] 하소된 압출체는 하기 특성을 갖는다: 표면적 284 m²/g; 총 공극 부피 0.82 cc/g; 70 내지 130 Å 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 71%이었고; 300 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 3.17%이었고; 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 0.35%이었다. 하소된 압출체는 1.6 중량%의 마그네시아를 함유하였다.

[0075] 하소된 압출체를 몰리브덴 삼산화물, 니켈 카보네이트 및 인산으로부터 제조된 수성 금속 용액으로 함침하여 8.96% 몰리브덴, 2.40% 니켈, 0.83% 인 및 0.85% 마그네슘을 함유하는 비교 촉매 2로 지정된 완성된 촉매를 수득하였다.

[0076] **비교 실시예 3**

[0077] 상기 비교 실시예 1에 기재된 바와 같이 제조된 침전된 알루미늄 분말(5000 g)을 농축 질산(105 g), 미세 티타니아 입자(114 g) 및 물(3835 g)과 70 분 동안 습윤 혼합기에서 혼합하였다. 습윤 혼합기를 4인치 압출기를 사용하여 비대칭 사중돌출부 형태의 압출체로 압출하였다. 압출체를 120°C에서 밤새 건조한 후 8 L/분의 기류에서 1 시간 동안 650°C로 하소하였다.

[0078] 하소된 압출체는 하기 특성을 갖는다: 표면적 263 m²/g; 총 공극 부피 0.720 cc/g; 70 내지 130 Å 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 79%이었고; 300 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 1.0%이었고; 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 0.22%이었다. 50 내지 200 Å, 및 200 Å 초과 공극에서 공극 부피는 각각 93.0 및 1.85이었다. 하소된 압출체는 공혼련을 통해 3.5% 티타니아를 함유하였다.

[0079] 하소된 압출체를 350°C에서 함침하고 하소하여 완성된 촉매를 수득하였다. 촉매를 비교 촉매 3으로서 지정하였고, 이는 8.78% 몰리브덴, 2.46% 니켈, 1.63% 티타늄 및 0.22% 인을 함유하였다. 촉매의 특성은 하기 표 2에

기재된 바와 같다.

[0080] **비교 실시예 4**

[0081] 스트라이크 탱크 중 물의 질이 57°C이고 티타니아 및 알루미늄 100 g당 티타니아 3.6 g을 함유하는 것을 제외하고 실시예 1에 기재된 바와 같이 티타니아 알루미늄 분말(1521 g)을 침전시켰다. 티타니아 알루미늄 분말을 농축 질산(15.2 g) 및 물(1166 g)과 5 분 동안 습윤 혼합기에서 혼합하였다. 이어서, 이 습윤 혼합기를 4 인치 압출기를 사용하여 비대칭 사중돌출부 형태의 압출체(공칭 직경 0.05)로 압출하였다. 압출체를 밤새 120°C에서 건조한 후 704°C에서 1 시간 동안 하소하였다.

[0082] 하소된 압출체는 하기 특성을 갖는다: 표면적 280 m²/g; 총 공극 부피 0.963 cc/g; 70 내지 130 Å 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 62.7%이었고; 300 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 16.1%이었고; 1000 Å 초과 직경을 갖는 공극들의 공극 부피는 총 공극 부피의 12.3%이었다. 50 Å 미만, 50 내지 200 Å, 및 200 Å 초과 공극들의 공극 부피는 각각 2.1%, 80.7% 및 17.2%이었다.

[0083] 암모늄 헵타몰리브데이트(9.8 g), 니켈 니트레이트 헥사하이드레이트(7.5 g), 농축 암모니아 용액(29%, 18 g) 및 물(10 mL)로부터 합침 용액을 제조하였다. 합침 용액(52 g)을 상기 베이스 위에 분무하였다. 이후 합침된 베이스를 510°C에서 1 시간 동안 하소하여 완성된 촉매를 수득하였다. 촉매를 비교 촉매 4로서 지정하였고, 이는 9.04% 몰리브덴, 2.36% 니켈, 1.88% 티타늄, 및 검출가능한 함량 미만의 인을 함유하였다. 촉매의 특성은 하기 표 2에 기재된 바와 같다.

표 2

[0084] 비교 촉매 중 지지체 특성

	비교 촉매 1	비교 촉매 2	비교 촉매 3	비교 촉매 4
티타니아 함량(중량%)	0.00	0.00	3.5	3.6
PSD(부피%)				
70 내지 130 Å	78	71	79	62.7
300 Å 초과	1.10	3.17	1.00	16.1
50 내지 200 Å	92.8	90.9	93	80.7
1,000 Å 초과	0.96	0.22	0.22	12.3

[0085] **실시예 6**

[0086] 본 발명의 촉매를 수소화탈황 및 MCR 잔류물 함량에 대하여 평가하였다. 다이메틸 다이설파이드를 사용하여 예비황화한 후, 촉매 A, 촉매 B 및 촉매 C, 및 비교 촉매 1, 촉매 2, 촉매 3 및 촉매 4를 아라비안 라이트(Arabian Light) 잔류 공급물과 접촉시켰고, 상기 공급물은 지속적으로 패킹된 베드 반응기에서 표준 상업적인 탈금속화 촉매를 통해 통과되었다. 전반적인 LHSV 및 압력은 탈금속화 촉매를 함유하는 촉매 시스템을 통해 아라비안 라이트 잔류물을 가공하는데 사용되었고, 개별적인 탈금속화 촉매는 0.35 시간⁻¹ 및 2167 psig이었다. 탈금속화 촉매를 함유하는 반응기의 온도는 365°C로부터 377°C까지 증가하였고, 촉매 A 내지 C 및 비교 촉매 1 내지 4를 함유하는 반응기의 온도는 전반적인 시험에 걸쳐서 371°C로부터 388°C로 증가하였다. 아라비안 라이트 잔류물의 특성은 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0087] 실시예 6에 사용된 공급물의 특성

미세탄소 잔류물	9.87	중량%
API 중력	5.7	
황	0.29	중량%
뜨거운 헵탄 아스팔텐	0.94	중량%
니켈	0.9	ppm
바나듐	0.9	ppm
5 부피% TBP	15	F
95 부피% TBP	305	F

[0088] 400 시간 동안 제공하고 388℃에 도달한 후, 황 및 수소처리된 잔류 MCR 함량에 대한 결과를 하기 표 4에 기록하였다.

표 4

[0089] 시험 촉매 샘플에 대한 MCR 및 황 수준 결과

촉매	Mo%	Ni%	P%	Ti%	생성물 MCR%	생성물 황%
촉매 A	9.60	2.52	0.26	1.75	3.27	0.22
촉매 B	9.52	2.49	1.95	1.78	3.34	0.19
촉매 C	8.74	2.20	0.29	1.99	3.45	0.24
비교 촉매 1	8.49	2.37	0.22	-	3.69	0.26
비교 촉매 2	8.96	2.40	0.83	-	3.71	0.28
비교 촉매 3	8.78	2.46	0.22	1.63	3.97	0.43
비교 촉매 4	9.04	2.36	-	1.88	4.28	0.43

[0090] 상기 표 4에 나타난 바와 같이, 촉매 A를 사용하여 가공된 잔류물 분획은 3.27% MCR 및 0.22% 황을 함유하였고, 촉매 B를 사용하여 가공된 잔류물 분획은 3.34% MCR 및 0.19% 황을 함유하였다. 이에 비해, 비교 촉매 1로 가공된 잔류물 분획은 3.69% MCR 및 0.26% 황을 함유하였다. 상기 결과는 공침전을 통해 지지체에 티타늄을 함침하는 이점을 나타낸다.

[0091] 촉매 C를 사용하여 가공된 잔류물 분획은 3.45% MCR 및 0.24% 황을 함유하였다. 이 결과는 촉매 A와 비교하여 촉매 C에 대하여 70 내지 130 Å의 범위에서 감소된 공극 부피%의 효과를 나타낸다. 비교 촉매 2 및 비교 촉매 3을 사용하여 가공된 잔류물 분획은 각각 3.71% 및 3.97% MCR, 및 0.28 및 0.43% 황을 함유하였다. 상기 두 실시예로부터 취득된 결과는, 마그네슘 옥사이드 또는 티타니아와 함께 공혼련에 의해 제조된 알루미늄을 함유하는 지지체로부터 제조된 촉매가 본 발명의 공침전된 티타니아 알루미늄 지지체로부터 제조된 촉매에 비해 황 및 MCR을 감소시키는데 덜 효과적임을 나타낸다.

[0092] 비교 촉매 4로 가공된 잔류물 분획은 4.28% MCR 및 0.43% 황을 함유하였고, 이는 본 발명의 공극 분포 이외의 공극 분포를 갖는 지지체로부터 제조된 촉매가 열등한 MCR 및 황 감소를 제공함을 나타낸다.