



등록특허 10-2245503



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년04월27일  
(11) 등록번호 10-2245503  
(24) 등록일자 2021년04월22일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
*B01J 21/04* (2006.01) *B01J 23/28* (2006.01)  
*B01J 23/75* (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)  
*B01J 23/883* (2006.01) *B01J 27/14* (2006.01)  
*B01J 35/00* (2006.01) *B01J 35/10* (2006.01)  
*B01J 37/02* (2006.01) *C10G 45/08* (2006.01)
- (52) CPC특허분류  
*B01J 21/04* (2013.01)  
*B01J 23/28* (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2015-7029646
- (22) 출원일자(국제) 2014년03월13일  
심사청구일자 2019년03월11일
- (85) 번역문제출일자 2015년10월15일
- (65) 공개번호 10-2015-0132484
- (43) 공개일자 2015년11월25일
- (86) 국제출원번호 PCT/US2014/026178
- (87) 국제공개번호 WO 2014/151653  
국제공개일자 2014년09월25일

- (30) 우선권주장  
61/790,064 2013년03월15일 미국(US)

## (56) 선행기술조사문헌

- US04444655 A\*  
US04549957 A\*  
US20050211603 A1\*  
US20100152033 A1\*

\*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

전체 청구항 수 : 총 19 항

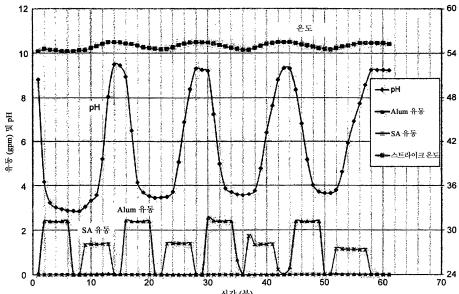
심사관 : 김란

## (54) 발명의 명칭 신규한 잔유 수소화처리 촉매

**(57) 요약**

금속-함유 중질유 공급원료의 탈금속화를 위한 촉매 지지체, 지지된 촉매, 및 촉매의 제조 및 사용 방법이 개시된다. 촉매 지지체는 저온 pH 스윙 공정에 의해 제조되는 침전 알루미나를 포함한다. 촉매 지지체의 기공 부피의 대부분은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공을 갖는다. 본 발명의 지지체로부터 제조되는

(뒷면에 계속)

**대 표 도 - 도1**

촉매는 수소화변환 공정 동안 중질 탄화수소 공급원료로부터 금속을 제거하도록 개선된 촉매 활성 및 안정성을 나타낸다. 촉매는 수소화변환 공정 동안 증가된 황 및 MCR 변환율을 또한 나타낸다.

(52) CPC특허분류

*B01J 23/75* (2013.01)

*B01J 23/755* (2013.01)

*B01J 23/883* (2013.01)

*B01J 27/14* (2013.01)

*B01J 35/002* (2013.01)

*B01J 35/1019* (2013.01)

*B01J 35/1042* (2013.01)

*B01J 37/0207* (2013.01)

*C10G 45/08* (2013.01)

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화(hydrodemetallation)에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 촉매 조성물로서, 상기 촉매 조성물은

- (a) 편구 또는 회전 타원체 형상을 90% 초과로 갖는 입자를 포함하는 침전 알루미나를 포함하는 지지체;
- (b) 주기율표의 6족의 금속, 주기율표의 9족의 금속 및 주기율표의 10족의 금속으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매제; 및
- (c) 선택적으로 인

을 포함하고,

상기 지지체는 Hg 관입법에 의해 측정되는 0.8 cc/g 내지 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피(total pore volume)를 갖되, 상기 총 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 40% 이상은 200 Å 내지 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖고,

상기 입자는 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 나타내고, 이때 상기 제1 치수에 대한 상기 제2 치수의 비가 1.0 미만인, 촉매 조성물.

#### 청구항 2

제1항에 있어서,

상기 하나 이상의 촉매제 (b)는 코발트, 니켈 및 몰리브덴으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속이고, 상기 촉매 조성물은 (c) 인을 포함하는, 촉매 조성물.

#### 청구항 3

제1항에 있어서,

기공 크기 분포는 상기 지지체의 총 기공 부피의 0.1 cc/g 내지 0.4 cc/g가 350 Å 초과의 직경을 갖는 기공; 상기 지지체의 총 기공 부피의 0.4 cc/g 내지 0.8 cc/g가 200 Å 내지 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공; 상기 지지체의 총 기공 부피의 0.04 cc/g 내지 0.2 cc/g가 1500 Å 초과의 직경을 갖는 기공; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매 조성물.

#### 청구항 4

제1항에 있어서,

상기 침전 알루미나는 질소 탈착법에 의해 측정되는 총 기공 부피가 0.9 cc/g 초과이고 BET 표면적이 80 내지 180 m<sup>2</sup>/g인, 촉매 조성물.

#### 청구항 5

제1항에 있어서,

상기 침전 알루미나는

- (a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 질산, 황산, 염산, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 알루미늄 클로로하이드를, 황산암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성 슬러리를 형성하는 단계;
- (b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 수산화나트륨, 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨

가하여 시드(seed) 알루미나를 침전시키는 단계;

(c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;

(d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 질산, 황산, 염산, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드롤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;

(e) pH가 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 수산화나트륨, 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및

(f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 침전 알루미나를 회수하는 단계

에 의해 제조되고,

단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 15°C 내지 72°C의 온도로 유지되는, 촉매 조성물.

## 청구항 6

제5항에 있어서,

상기 지지체는

(g) 단계 (f)의 상기 침전 알루미나를 건조하는 단계;

(h) 건조된 알루미나를 해고하는 단계;

(i) 해고된 알루미나를 압출하는 단계; 및

(j) 압출물을 700°C 내지 1060°C의 범위의 온도에서 하소시켜 지지체 입자를 얻는 단계

에 의해 제조되는, 촉매 조성물.

## 청구항 7

제5항에 있어서,

단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 48°C 내지 68°C의 온도로 유지되는, 촉매 조성물.

## 청구항 8

제5항에 있어서,

(i) 단계 (a), 단계 (c) 및 단계 (d) 중 어느 단계에서의 상기 산성 화합물은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드롤 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되거나; (ii) 단계 (b), 단계 (c) 및 단계 (e) 중 어느 단계에서의 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화나트륨, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되거나; (iii) (i) 및 (ii) 둘 모두인, 촉매 조성물.

## 청구항 9

제5항에 있어서,

단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 단계 (d) 및 단계 (e) 중 하나 이상의 단계에서의 pH는 다음과 같이 제어되는, 촉매 조성물:

(a) 상기 초기 슬러리의 pH는 2.0 내지 4.5의 범위이고;

(b) 상기 제2 슬러리의 pH는 7.5 내지 10의 범위이고;

(c) 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리의 pH는 7.5 내지 10의 범위이고;

(d) 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 2.0 내지 4.5의 범위이고;

(e) 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 9 내지 9.5의 범위이다.

#### 청구항 10

중질 탄화수소 분획의 수소화처리(hydrotreating) 방법으로서,

상기 중질 탄화수소 분획은 금속, 황, 미세탄소 잔사(microcarbon residue) 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분을 함유하고,

상기 방법은 상기 중질 탄화수소 분획을 수소화처리 공정 조건 하에서 제1항의 촉매와 접촉시키는 단계, 및 상기 중질 탄화수소 분획 중의 금속, 황 및 미세탄소 잔사로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분의 함량을 본래 존재하는 수준과 비교하여 감소시키는 단계를 포함하는, 수소화처리 방법.

#### 청구항 11

제10항에 있어서,

상기 중질 탄화수소 분획은 300°C 내지 450°C의 범위의 반응 온도, 25 내지 200 바(bar)의 수소 압력, 150 내지 1500 Nl/1의 범위의 H<sub>2</sub>:오일 비, 및 0.1 내지 5 hr<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 상기 촉매와 접촉되는, 수소화처리 방법.

#### 청구항 12

제10항에 있어서,

상기 중질 탄화수소 분획은 니켈, 바나듐 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는, 수소화처리 방법.

#### 청구항 13

중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 수소화변환(hydroconversion) 촉매를 위한 알루미나 지지체로서,

상기 알루미나는 편구 또는 회전 타원체 형상을 90% 초과로 갖는 입자를 포함하고, 질소 탈착법에 의해 측정되는 0.9 cc/g 내지 1.5 cc/g의 범위의 총 기공 부피 및 250 m<sup>2</sup>/g 내지 500 m<sup>2</sup>/g의 BET 표면적을 갖고;

상기 지지체는 Hg 관입법에 의해 측정되는 0.8 cc/g 내지 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피를 포함하되, 상기 총 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 40% 이상은 200 Å 내지 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖고;

상기 입자는 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 갖고, 이때 상기 제1 치수에 대한 상기 제2 치수의 비는 1.0 미만인, 알루미나 지지체.

#### 청구항 14

제1항 또는 제13항의 지지체로서 사용하기에 적합한 침전 알루미나 조성물의 제조 방법으로서,

(a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 질산, 황산, 염산, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 알루미늄 클로로하이드를, 황산암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성 슬러리를 형성하는 단계;

(b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 수산화나트륨, 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨가하여 시드 알루미나를 침전시키는 단계;

(c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;

(d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 질산, 황산, 염산, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;

(e) pH가 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로, 수산화나트륨, 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및

(f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 침전 알루미나를 회수하는 단계

를 포함하고,

단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 15°C 내지 72°C의 온도로 유지되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.

### 청구항 15

제14항에 있어서,

단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 48°C 내지 68°C로 유지되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.

### 청구항 16

제14항에 있어서,

(i) 단계 (a), 단계 (c) 및 단계 (d) 중 어느 단계에서의 상기 산성 화합물은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드를 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되거나; (ii) 단계 (b), 단계 (c) 및 단계 (e) 중 어느 단계에서의 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되거나; (iii) (i) 및 (ii) 둘 모두인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.

### 청구항 17

제16항에 있어서,

(i) 상기 산성 화합물은 황산알루미늄이거나; (ii) 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨이거나; (iii) 상기 산성 화합물은 황산알루미늄이고 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.

### 청구항 18

제14항에 있어서,

단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 단계 (d) 및 단계 (e) 중 하나 이상의 단계에서의 pH는 다음과 같이 제어되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법:

- (a) 상기 초기 슬러리의 pH는 2.0 내지 4.5의 범위이고;
- (b) 상기 제2 슬러리의 pH는 7.5 내지 10의 범위이고;
- (c) 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리의 pH는 7.5 내지 10의 범위이고;
- (d) 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 2.0 내지 4.5의 범위이고;
- (e) 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 9 내지 9.5의 범위이다.

### 청구항 19

제14항에 있어서,

상기 촉매 지지체는

- (g) 단계 (f)의 상기 침전 알루미나를 건조하는 단계;
- (h) 건조된 알루미나를 해교하는 단계;
- (i) 해교된 알루미나를 압출하는 단계; 및
- (j) 압출물을 700°C 내지 1060°C의 범위의 온도에서 하소시켜 지지체 입자를 얻는 단계

에 의해 제조되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.

## 청구항 20

삭제

### 발명의 설명

#### 기술 분야

[0001]

본 발명은 금속을 함유하는 중질 탄화수소 오일의 촉매적 수소화처리(hydrotreating)에 관한 것이다. 특히, 본 발명은 촉매 지지체, 촉매 지지체의 제조 방법, 상기 지지체를 사용하여 제조되는 촉매 조성물, 및 전술한 촉매 조성물을 사용하여 중질 탄화수소 오일 및 잔유(resid)의 황 및 금속 함량을 감소시키는 방법에 관한 것이다.

[0002]

#### 관련 출원의 상호 참조

[0003]

본 출원은, 발명의 명칭이 "신규한 잔유 수소화처리 촉매"(Novel Resid Hydrotreating Catalyst)이고 2013년 3월 15일자로 출원된 미국 가출원 제61/790,064호를 우선권 주장하며, 상기 출원의 개시내용은 이에 의해 본 명세서에 참고로 포함된다.

### 배경 기술

[0004]

석유 경제 산업에서, 소정 오일 및 중질유와 같은 분획 및 잔류물을 수소화처리에 의해서 품질 개선(upgrade)하는 것이 종종 유용하다. 그러한 수소화처리 공정의 예는 수소첨가 탈금속화(hydrodemetallation), 수소화 탈황(hydrodesulfurization), 및 수소화 탈질소(hydrodenitrogenation)이다. 이들 공정에서는 공급원료가 고압 및 고온에서 수소의 존재 하에 수소화변환(hydroconversion) 촉매와 접촉된다. 생태학적 규제에 의해 부과되는 엄격한 요구로 인해, 경제 산업은 높은 품질과 최소의 오염물, 예를 들어 황, 질소 및 중금속의 함량을 갖는 더 청정한 연료의 생산에 점점 더 초점을 두게 되었다.

[0005]

수소처리 공정에 사용되는 촉매는 일반적으로 주기율표의 6족, 9족 및 10족의 촉매 활성 금속을 포함하며, 전형적으로는 실리카, 마그네시아, 티타니아, 지르코니아 등과 같은 다른 무기 내화성 재료와 결합할 수 있는 알루미나 상에 지지된다. 2차 촉진제 또는 첨가제, 예를 들어 할로겐, 인 및 붕소가 또한 촉매 특성을 증대시키기 위해 사용되어 왔다. 수소화처리 공정으로부터 최대의 효과를 성취하기 위해서는, 원하는 수소화처리 반응에 촉매 활성 및 선택성을 최적화시킬 필요가 있다. 촉매 활성 및 선택성은 촉매 지지체의 속성 및 특성, 촉매제, 촉진제의 활성 및 선택성뿐만 아니라 사용되는 제조 및 활성화 방법과 같은 요인들에 의해 결정되고 영향을 받는다.

[0006]

중질 공급원료가 유기금속 화합물을 함유하는 경우, 특히 불순물, 예를 들어 용해된 니켈 및 바나듐과 같은 금속이 약 10 내지 20 ppm 초과일 때, 수소화처리 촉매의 유효성이 비교적 급속히 감퇴되는 경향이 있다. 이들 금속성 불순물은 이러한 촉매의 표면 상에 그리고 기공 내에 침착되어서 촉매의 유효성을 감소시킨다고 한다.

[0007]

낮은 콘래드슨 탄소 잔사(Conradson carbon residue: CCR)를 갖는 수소화처리된 탄화수소 공급원료가 또한 경제 산업에 매우 바람직하다. 탄소 잔사는 탄화수소가 코크스를 형성하는 성향의 척도이다. 중량%로 표시할 때, 탄소 잔사는 미세탄소 잔사(microcarbon residue: MCR)로서 측정될 수 있다. 수소화처리된 잔류 공급원료 중의 MCR 함량은 중요한 파라미터인데, 그 이유는 수소화처리된 잔사가 보통 코커(coker) 또는 유동 접촉 분해(fluuid catalytic cracking: FCC) 유닛으로의 공급물로서 작용하기 때문이다. 수소화처리된 잔사 중의 MCR 함량의 감소는 코커에서 생성되는 저가 코크스의 양을 감소시키고 FCC 유닛에서 생성되는 가솔린의 양을 증가시킨다.

[0008]

이 때문에, 수소화처리 공정 동안, 탄화수소 공급 스트림, 특히 중질 탄화수소 공급 스트림으로부터의 금속 및/또는 황 오염물의 제거에 있어서 덜 비싸고/비싸거나 더 효과적인 촉매 조성물을 개발할 필요가 남아 있다. 또한 수소화처리 공정 동안 양호한 MCR 변환율을 제공하는 개선된 수소첨가 탈금속화 및/또는 수소화 탈황 촉매에 대한 필요성이 남아 있다.

### 발명의 내용

[0009]

본 발명은 탈금속화 및 탈황 수소화변환 촉매의 제조에 특히 적합한 기공 부피 분포(pore volume distribution)를 갖는 촉매 지지체를 제조하는 데 유용한 알루미나 베이스 조성물을 제공한다. 본 발명에 따르면, 알루미나 조성물은, 산 용액 후 염기 용액의 후속 첨가에 의해 적어도 2 사이클의 pH 변화가 적용되는 공침(co-

precipitation) 공정에 의해서 제조된다. 본 발명의 촉매 조성물은, 수소화처리 공정 동안 금속을 제거하는 한편, 동시에, 중질 탄화수소 분획의 황 및 미세탄소 잔사를 감소시키도록 증가된 촉매 활성 및 안정성을 나타낸다.

[0010] 본 발명의 일 실시 형태에서, 알루미나 조성물이 제공되는데, 그러한 조성물은 X-선 회절 비 (020:120)가 1.0 미만인 결정 크기를 갖는 구형 또는 실질적으로 구형의 입자를 포함한다. 본 발명의 알루미나 조성물은 총 질소 기공 부피가 0.9 cc/g 초과이고, BET 표면적이 약 250 내지 약 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위이다.

[0011] 본 발명의 다른 실시 형태에서는, 알루미나 조성물을 제조하는 데 유용한 저온 pH 스윙(swing) 공정이 제공되는데, 그러한 알루미나 조성물로부터의 촉매 지지체 및 지지된 촉매는, 수소화처리 공정 동안 금속을 제거하고 중질 탄화수소 분획 중의 황 및 미세탄소 잔사(MCR)의 함량을 감소시키도록 증가된 촉매 활성 및 안정성을 갖는다. 본 발명의 pH 스윙 공정은 산 용액의 첨가 후 염기 용액의 첨가에 의해서 약 15°C 내지 약 72°C의 온도에서 적어도 2 사이클의 pH 변화를 수행하여 본 발명에 따른 공침 알루미나를 제공하는 것을 포함한다.

[0012] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 독특한 기공 구조를 갖는 알루미나 기재 촉매 지지체들이 제공된다. 본 발명의 알루미나 지지체는 본 발명의 독창적인 알루미나 조성물을 사용하여 제조되며, 그의 기공 부피의 대부분이 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공이 되게 하는 기공 부피 분포를 갖는다.

[0013] 본 발명의 다른 실시 형태는, 수소화처리 공정 동안 금속을 함유하는 중질 탄화수소 공급 원료 내의 금속의 함량을 감소시키기 위한 개선된 지지된 수소화처리 촉매를 제공한다. 본 발명에 따른 촉매는 촉매적으로 활성인 6족, 9족 및 10족 금속 또는 전구체 금속 화합물, 및 선택적으로, 인 화합물을 본 발명에 따른 촉매 지지체 상에 함침시킴으로써 제조된다.

[0014] 본 발명의 또 다른 실시 형태는 금속의 함량을 감소시키는 한편, 동시에, 수소화처리된 중질 탄화수소 분획 중의 황 및 미세탄소 잔사(MCR)의 함량을 감소시키는 능력을 갖는 개선된 수소화처리 촉매를 제공한다.

[0015] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서는, 본 발명에 따른 지지된 촉매 조성물 및 공정을 사용하는 개선된 수소화처리 공정이 제공된다.

[0016] 본 발명의 이러한 및 다른 특징 및 이점은 개시된 실시 형태들의 하기 상세한 설명 및 첨부된 청구범위의 검토 후에 명백해질 것이다.

### 도면의 간단한 설명

[0017] 도 1은 본 발명에 따른 pH 스윙 공정에 대한 온도, pH 및 반응물 유동 대 시간을 나타내는 그래프이다.

### 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0018] 본 발명은 저온 pH 스윙 공정에 의해 제조되는 독창적인 알루미나 조성물을 제공한다. 본 발명의 목적상, 용어 "pH 스윙"은, 본 발명의 조성물을 제조하는 공정과 관련될 때, 제1 단계에서 하나 이상의 산성 화합물을 첨가하여 pH를 감소시킨 다음 제2 단계에서 하나 이상의 알칼리성 화합물을 슬러리에 첨가하여 pH를 증가시킴으로써, 수성 슬러리의 pH를 낮은 산성 pH로부터 높은 알칼리성 pH로 변화시키거나 사이클링시키는 방법을 말한다. 본 발명에서 이러한 두 공정 단계는 함께 하나의 "사이클" 또는 "pH 스윙"인 것으로 간주된다.

[0019] 일반적으로, 본 발명의 알루미나 조성물은 분말 형태이며, 즉, 평균 입자 크기가 약 5  $\mu\text{m}$  내지 약 80  $\mu\text{m}$ 의 범위인 입자의 형태이다. 본 발명의 알루미나 조성물을 구성하는 입자는 일반적으로 형상이 구형이거나 실질적으로 구형이다. 본 발명의 목적상, 본 명세서에서 용어 "구형"은 편구(oblate) 또는 회전 타원체(spheroid) 형상을 지시하는 데 사용된다. 본 명세서에서 용어 "실질적으로 구형"은 90% 초과의 입자가 편구 또는 회전 타원체 형상을 갖는 것을 나타내는 데 사용된다.

[0020] 전형적으로, 본 발명의 알루미나 조성물은 질소 총 기공 부피가 약 0.9 cc/g 이상이다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 알루미나 조성물은 질소 총 기공 부피가 약 0.9 cc/g 내지 약 1.5 cc/g의 범위이다.

[0021] 본 명세서에 정의된 바와 같은 표면적은 BET 표면적 분석에 의해 결정된다. 표면적을 측정하는 BET 방법은 문헌[Brunauer, Emmett and Teller in J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309-319]에 상세하게 기재되어 있으며, 이는 본 명세서에 전체적으로 참고로 포함된다. 일반적으로, 본 발명의 알루미나 조성물은 BET 표면적이 약 80  $\text{m}^2/\text{g}$  이상이다. 바람직한 실시 형태에서, 본 발명의 알루미나 조성물은 BET 표면적이 약 80  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 약 180  $\text{m}^2/\text{g}$ 의

범위이다.

[0022] 전형적으로, 본 발명의 알루미나 조성물을 구성하는 입자는 X-선 회절(XRD) 기법을 사용하여 측정할 때 최대 결정 치수가 약 60 Å 이하인 결정 구조를 갖는다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 본 발명의 알루미나 조성물의 입자는 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 가지며, (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수 및 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수의 비(020:120)는 1 미만이다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, XRD 비(020:120)는 약 0.6 내지 약 0.9의 범위이다.

[0023] 본 발명의 알루미나 조성물을 제조하기 위해 사용되는 공정은 일반적으로 저온 pH 스윙 공정을 포함하는데, 그러한 공정에서는, 제1 단계에서, pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 하나 이상의 산성 화합물을 가열된 물에 첨가한다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 산성 화합물은 초기 슬러리에서 약 2 내지 약 4.5 범위의 pH를 제공하기에 충분한 양으로 첨가된다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 실시 형태에서, 산성 화합물은 초기 슬러리에서 약 2.5 내지 약 4.0 범위의 pH를 제공하기에 충분한 양으로 첨가된다.

[0024] 제2 단계에서, 상기 공정은 생성되는 슬러리의 pH를 7 초과의 값으로 증가시키고 시드(seed) 알루미나를 침전시키기에 충분한 양으로 하나 이상의 알칼리성 화합물의 양을 초기 슬러리에 첨가하는 것을 포함한다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 알칼리성 화합물은 슬러리의 pH를 약 7.5 내지 약 10.0의 범위 이내로 증가시키기에 충분한 양으로 초기 슬러리에 첨가된다. 본 발명의 더욱 더 바람직한 실시 형태에서, 알칼리성 화합물은 생성되는 슬러리의 pH를 약 8.0 내지 약 9.5의 범위 이내로 증가시키기에 충분한 양으로 첨가된다.

[0025] 2-단계 침전 공정은 제1 사이클 또는 스윙을 완료한다. 제1 사이클 또는 스윙의 완료 후에, 슬러리의 pH를 약 2.0 내지 약 5.0, 바람직하게는 약 2.0 내지 약 4.5, 가장 바람직하게는, 약 2.5 내지 약 4.0의 범위 이내로 감소시키기에 충분한 양으로 산성 화합물을 슬러리에 다시 첨가한다. 이러한 단계 후에는, 슬러리의 pH를 7.0 초과, 바람직하게는 약 7.5 내지 약 10, 가장 바람직하게는 약 8.0 내지 약 9.5의 범위 이내의 값으로 증가시키기에 충분한 양으로 하나 이상의 알칼리성 화합물을 첨가하는데, 이는 제2 pH 스윙 또는 사이클을 완료한다.

[0026] 최종 pH 스윙 이전의 스윙의 횟수는 최종 침전 알루미나의 원하는 특성에 따라 달라질 수 있다. 본 발명의 공정에 따르면, 최종 pH 스윙 이전에 2회 이상의 pH 스윙이 수행된다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 최종 pH 스윙 전의 일련의 pH 스윙은 2회 이상이다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시 형태에서, 최종 pH 스윙 전의 일련의 pH 스윙은 약 3 내지 약 7회의 스윙 또는 사이클의 범위이다.

[0027] 본 발명의 공정에 따르면, 바람직한 횟수의 스윙 후에는, 산성 화합물을 다시 도입하여 슬러리의 pH를 본 명세서에서 상기에 기재된 바와 같은 범위 이내로 감소시키는 한편, 최종 슬러리의 pH를 약 9 이상으로 증가시키기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 첨가하는, 최종 pH 스윙을 수행한다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 알칼리성 화합물은 최종 슬러리의 pH를 약 9 내지 약 9.5의 범위 이내로 증가시키기에 충분한 양으로 첨가된다.

[0028] 본 발명의 pH 스윙 공정에 유용한 산성 화합물에는, 질산, 황산, 염산, 황산알루미늄, 질산알루미늄, 염화알루미늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 산성 화합물은 황산알루미늄이다.

[0029] 본 발명의 pH 스윙 공정에 유용한 알칼리성 화합물에는, 수산화나트륨, 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨이다.

[0030] pH 스윙 공정이 수행되는 온도 조건은 최종 알루미나 입자의 특성에 영향을 줄 수 있다. 전체 공정 동안 낮은 온도가 바람직하다. 일반적으로, 각각의 pH 스윙의 혼합 및 반응 단계의 온도는 약 72°C 이하의 범위이어야 한다. 적합한 온도에는 약 15°C 내지 약 72°C, 및 이러한 종점들 사이 및 이러한 종점들을 포함하는 개별 온도 및 온도 범위, 예를 들어, 약 20°C 내지 약 70°C, 약 25°C 내지 약 65°C, 약 20°C 내지 약 72°C, 약 30°C 내지 약 60°C; 및, 언급된 바와 같이, 15°C와 72°C 사이의 개별 온도, 예를 들어, 15°C, 16°C, 17°C, 18°C, 19°C, 20°C,... 69°C, 70°C, 71°C 및 72°C, 및 이들 온도의 임의 둘 사이의 범위가 포함된다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 각각의 pH 스윙의 온도는 약 48°C 내지 약 72°C의 범위이어야 한다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시 형태에서, 각각의 pH 스윙의 온도는 약 52°C 내지 약 66°C의 범위이다.

[0031] 각각의 pH 스윙의 다양한 첨가 단계의 온도 및 pH의 제어에 더하여, 고형물 함량( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )이 슬러리의 총 중량을 기준으로 약 1.0 내지 약 10.0 중량%인 최종 슬러리를 제공하도록 하는 양으로 성분들을 조합하는 것이 또한 바

람직하다. 침전된 고형물은 이러한 최종 슬러리로부터 회수된다.

- [0032] pH 스윙 또는 사이클의 두 첨가 단계 사이에 경과되는 시간은 슬러리 성분들의 적절한 혼합을 제공하기에 충분한 시간이어야 한다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 두 첨가 단계 사이의 시간은 균질한 또는 실질적으로 균질한 슬러리를 제공하기에 충분한 시간이다. 전형적으로, 사이클에서 두 첨가 단계 사이의 시간은 약 1분 내지 약 10분이다.
- [0033] 상기에 기재된 pH 스윙 또는 사이클의 완료 후에, 최종 스윙으로부터 생성되는 알루미나 침전물이 슬러리로부터 회수될 수 있다. 최종 슬러리로부터 침전된 고형물을 분리하는 데 대해 당업자에게 공지된 임의의 적합한 방법이 침전된 고형물을 회수하는 데 사용될 수 있다. 그러한 방법은 비중 분리, 압력 분리, 및 진공 분리를 포함하며, 예를 들어, 벨트 필터, 플레이트-앤드-프레임 필터(plate-and-frame filter), 및 회전 진공 필터와 같은 장비의 사용을 포함할 수 있다.
- [0034] 여과된 침전 알루미나, 또는 필터 케이크는 물로 세척하여 나트륨 염 및 설페이트 염과 같은 불순물을 제거할 수 있다. 하나 이상의 세척 단계를 사용하여, 여과된 침전 알루미나를 세척할 수 있다.
- [0035] 그 후에, 세척된 침전물을, 당업자에게 공지된 임의의 통상적인 건조 방법을 사용하여 건조하여서, 955°C(1750°F)에서 강열 감량(loss of ignition)에 의해 측정할 때, 수분 함량이 약 22 내지 약 38 중량%인 건조된 침전 알루미나를 제공한다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 건조된 알루미나는 알루미나의 총 중량을 기준으로 수분 함량이 약 25 내지 약 36 중량%이다.
- [0036] 본 발명의 침전 알루미나는 고점도 수성 산성 슬러리, 즉, 알루미나 함량이 20% 초과이고, pH가 5 미만이고, 점도가 500 cP 초과인 슬러리를 형성하는, 구형 또는 실질적으로 구형의 알루미나 입자들의 강하게 응집된 시스템을 포함한다. 본 발명의 침전 알루미나는, 지지된 수소화처리 촉매를 제조할 수 있는, 지지체 재료를 제조하는데 특히 유용하다.
- [0037] 촉매 지지체를 제조하기 위하여, 건조된 알루미나의 수성 슬러리를 해교제(peptizing agent)로 처리하여 알루미나를 해교한다. 적합한 해교제에는 강한 일염기산, 예를 들어, 질산 또는 염산, 유기산, 예를 들어, 포름산, 아세트산, 프로피온산, 및 수성 염기, 예를 들어, 수산화암모늄이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 해교된 알루미나를 압출하고 약 100°C 내지 약 150°C의 범위의 온도에서 약 10분 내지 약 2시간 동안 건조한다.
- [0038] 그 후에, 건조된 압출물을 약 800°C 내지 약 1100°C의 범위의 고온에서 약 1시간 내지 약 3시간 동안 하소시켜 최종 촉매 지지체를 얻는다. 바람직한 실시 형태에서, 건조된 압출물을 약 900°C 내지 약 1040°C의 범위의 온도에서 하소시켜 최종 촉매 지지체 재료를 얻는다.
- [0039] 본 발명에 따른 알루미나 지지체는 표면적, 기공 부피 및 기공 부피 분포의 특유한 특성을 갖는다. 본 명세서에 달리 명시되지 않으면, 본 명세서에 기재된 바와 같은 알루미나 지지체의 기공 부피 및 기공 크기 분포 특성은 수은 침투 기공률 측정법(Mercury Penetration Porosimetry)에 의해 결정된다. 알루미나 지지체 재료의 기공 부피 및 기공 크기 분포의 수은 측정은, 접촉각,  $\theta = 140^\circ$ , 및 실온에서 0.47 N/m의 수은 표면 장력으로, 대기압 내지 약 4,000 바(bar)의 압력 범위가 가능한, 임의의 적합한 수은 기공률 측정기(mercury porosimeter)를 사용하여 수행된다.
- [0040] 본 발명의 지지체는 그의 기공 부피의 대부분이 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공이 되게 하는 독특한 기공 부피 분포를 갖는다. 일반적으로, 본 발명에 따른 알루미나 촉매 지지체는 하기 기공 부피 분포를 갖는다: 약 0.8 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피, 이때 기공들의 부피의 8% 초과, 바람직하게는 약 0.1 cc/g 내지 약 0.4 cc/g가 350 Å 초과의 직경을 갖고, 기공들의 부피의 40% 이상, 바람직하게는 약 0.4 cc/g 내지 약 0.8 cc/g가 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 기공들의 부피의 5% 이상, 바람직하게는 약 0.04 cc/g 내지 약 0.2 cc/g가 1500 Å 초과의 직경을 가짐.
- [0041] 본 발명의 일 실시 형태에서, 지지체의 총 기공 부피의 약 50% 내지 약 80%는 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공들을 갖는다.
- [0042] 본 발명의 다른 실시 형태에서, 지지체의 총 기공 부피의 약 5% 내지 약 20%는 1,500 Å 초과의 직경을 갖는 기공들을 갖는다.
- [0043] 본 발명의 또 다른 실시 형태에서, 지지체의 총 기공 부피의 약 15% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖는 기공들을 갖는다.

- [0044] 본 발명에 따른 알루미나 지지체의 BET 표면적은 약  $80 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $180 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 알루미나 지지체의 BET 표면적은 약  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  내지 약  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 범위이다.
- [0045] 본 발명에 따른 압출된 지지체는, 원통형, 고리형, 및 대칭 및/또는 비대칭 다엽형(polylobe), 예를 들어, 삼엽형(trilobe) 또는 사엽형(quadrulobe)과 같은 다양한 기하학적 형태를 가질 수 있다. 압출물의 공칭 크기는 다양할 수 있다. 직경은 보통 약 1 내지 약 10 mm의 범위이고, 길이는 약 1 내지 약 30 mm의 범위이다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 직경은 약 1 내지 약 3 mm의 범위이고 길이는 약 2 mm 내지 약 10 mm의 범위이다. 당업자에게 이해되는 바와 같이, 지지체로부터 생성되는 촉매 입자는 지지체와 유사한 크기 및 형상을 가질 것이다.
- [0046] 본 발명의 독특한 기공 분포로 인해, 지지체는 수소화처리 공정에 사용하기 위한 지지된 촉매 조성물의 제조를 위해 특히 적합하다. 본 발명의 일 실시 형태에 따르면, 수소화처리 촉매 조성물이 제공되는데, 이러한 조성물은 본 발명의 알루미나 촉매 지지체 상에 지지된, 주기율표의 6족, 9족 및 10족의 금속의 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 금속 화합물, 및 선택적으로 인 화합물로 구성된다.
- [0047] 본 발명에 따른 촉매는, 알루미나 지지체를 하나 이상의 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 금속 화합물의 수용액과 접촉시켜 지지체 상에 원하는 금속을 균일하게 분포시킴으로써 제조된다. 바람직하게는, 금속은 지지체의 기공들 전반에 균일하게 분포된다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 촉매는, 원하는 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 화합물의 수용액으로 촉매 지지체를 초기 습윤(incipient wetness)으로 험침시킴으로써 제조된다.
- [0048] 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 촉매적으로 활성인 금속 및/또는 전구체 금속 화합물에는 주기율표의 6족, 주기율표의 9족, 주기율표의 10족 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속 또는 금속의 화합물이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 바람직한 6족 금속에는 몰리브덴 및 텉스텐이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 바람직한 9족 및 10족 금속에는 코발트 및 니켈이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 목적상, 본 명세서에서 용어 "주기율표"는 "원소 주기율표"(The Periodic Table of Elements)를 의미하도록 사용된다.
- [0049] 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 6족 금속 및/또는 금속 화합물의 농도는 전형적으로 총 촉매 조성물 중 약 1.0 중량% 내지 약 10 중량%, 바람직하게는 약 2.0 중량% 내지 약 5.0 중량%의 원하는 6족 금속을 제공하기에 충분한 양이다. 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 9족 금속 및/또는 금속 화합물의 농도는 전형적으로 총 촉매 조성물 중 약 0 중량% 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 2.0 중량%의 원하는 9족 금속을 제공하기에 충분한 양이다. 본 발명의 촉매 조성물을 제조하는 데 유용한 10족 금속 및/또는 금속 화합물의 농도는 전형적으로 총 촉매 조성물 중 약 0 중량% 내지 약 5.0 중량%, 바람직하게는 약 0.5 중량% 내지 약 2.0 중량%의 원하는 10족 금속을 제공하기에 충분한 양이다.
- [0050] 본 발명의 바람직한 실시 형태에서 니켈 촉매제와 몰리브덴 촉매제의 조합이 바람직하다. 본 발명의 더욱 바람직한 실시 형태에서, 생성되는 촉매는 약 3 내지 약 10 중량% 범위의 Mo 농도 및 약 0.1 내지 약 4 중량% 범위의 Ni 농도를 포함하며, 상기 중량%는 총 촉매 조성물을 기준으로 한다.
- [0051] 9족 및 10족 금속의 적합한 전구체 금속 화합물에는 금속 염, 예를 들어, 질산염, 아세트산염 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 6족 금속의 적합한 전구체 금속 화합물에는 몰리브덴산암모늄, 몰리브덴산, 삼산화몰리브덴 등이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.
- [0052] 본 발명의 지지체와 함께 사용하기 위해 고려되는 촉매적으로 활성인 금속은 바람직하게는 금속의 산화물 및/또는 황화물의 형태로 사용된다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 촉매적으로 활성인 금속은 산화물의 형태로 사용된다.
- [0053] 본 발명의 촉매 조성물은 인 성분을 또한 포함할 수 있다. 이러한 경우에, 함침 용액은, 원하는 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 금속 화합물 외에, 인 화합물, 예를 들어, 인산, 인산염 등을 또한 함유할 수 있다. 총 촉매 조성물을 기준으로 약 0.1 내지 약 2.0 중량% 범위의 인의 농도가, 본 발명의 촉매 조성물에 사용하기에 적합하다.
- [0054] 촉매적으로 활성인 금속 또는 전구체 화합물의 수용액으로 지지체를 처리한 후에, 촉매를 선택적으로 약 100°C 내지 약 200°C의 범위의 온도에서 약 10분 내지 약 2시간 동안 건조한다. 그 후에, 건조된 촉매를, 금속 성분 또는 전구체의 적어도 일부, 바람직하게는 전부를 산화물 형태로 변환시키기에 충분한 온도에서 그리고 충분한 시간 동안 하소시킨다. 본 발명의 바람직한 실시 형태에서, 촉매는 약 300°C 내지 약 600°C의 범위의 온도에서

약 1시간 내지 약 3시간 동안 하소된다.

[0055] 당업자에게 명백한 바와 같이, 촉매 활성 금속을 촉매 지지체 상에 지지하는 데 사용되는 함침 방법의 변형은 광범위하다. 복수의 함침 단계를 적용하는 것이 가능하다. 침착될 하나 이상의 성분 또는 전구체, 또는 그의 일부분을 함침 용액이 함유할 수 있다는 것이 본 발명의 범주 내에 속한다. 함침 기법 대신에, 활성 금속을 지지체 상에 적용하는 다른 통상적인 방법, 예를 들어, 디핑(dipping), 분무 등이 사용될 수 있다. 복수의 또는 혼합된(함침과 디핑) 응용 단계들의 경우에, 단계들 사이에 견조 및/또는 하소가 수행될 수 있다.

[0056] 본 발명에 따른 촉매 조성물은, 수소화처리 공정 동안 금속을 함유하는 중질 탄화수소 공급원료의 탈금속화에 대해 증가된 촉매 활성 및 안정성을 나타낸다. 본 발명에 유용한 중질 탄화수소 공급원료는, 예를 들어, 석유 원유 및 타르 샌드(tar sand) 탄화수소, 예를 들어, 타르 샌드로부터 추출된 중질유를 포함하는, 탄화수소의 임의의 적합한 공급원으로부터 얻어질 수 있다. 중질 탄화수소 공급원료는 석유 원유 또는 타르 샌드 탄화수소의 진공 잔유(vacuum resid) 또는 대기압 잔유(atmospheric resid) 성분일 수 있다. 중질 탄화수소 공급원료는 경질 및 중질 가스 오일뿐만 아니라, 가스 오일, 특히 진공 가스 오일, 원유, 세일 오일, 및 타르 샌드 오일과 블렌딩된 석유 원유, 대기압 잔사 및 진공 잔사를 또한 포함할 수 있다.

[0057] 중질 탄화수소 공급원료는 일반적으로 원유 또는 타르 샌드 탄화수소 재료, 또는 중질 탄화수소의 다른 공급원으로부터 유래되는 탄화수소들의 혼합물을 포함할 것이다. 혼합물의 중질 탄화수소들 중 일부분, 바람직하게는 대부분은 약 343°C(650°F)를 초과하는 비등 온도를 갖는다. 따라서, 중질 탄화수소 공급원료는, ASTM 시험 절차 D-1160에 의해 결정할 때, 중질 탄화수소 공급원료의 약 20 중량% 이상이 524°C(975°F)를 초과하는 온도에서 비등하도록 하는 비등 범위를 갖는 것으로서 정의된다. 바람직한 중질 탄화수소 공급원료는 중질 탄화수소 공급원료의 30 중량% 이상이 524°C(975°F)를 초과하는 온도에서 비등하고, 가장 바람직하게는, 40 중량% 이상이 524°C(975°F)를 초과하는 온도에서 비등하도록 하는 비등 범위를 갖는다.

[0058] 중질 탄화수소 공급원료의 API 도(API gravity)는 약 3 내지 약 20의 범위일 수 있으나, 더욱 구체적으로는, API 도는 4 내지 15, 및 더욱 구체적으로는 4 내지 11의 범위이다.

[0059] 중질 탄화수소 공급원료는, ASTM 시험 방법 D-189에 의해 결정할 때, 콘래드슨 탄소 잔사 함량이 5 중량% 초과이고, 더욱 구체적으로, 콘래드슨 탄소 잔사 함량은 8 중량% 내지 30 중량%의 범위이다.

[0060] 앞서 언급된 바와 같이, 중질 탄화수소 공급원료에 함유된 금속에는 니켈 또는 바나듐, 또는 둘 모두가 포함될 수 있다. 중질 탄화수소 공급원료 중의 니켈 농도는 10 ppmw(part per million by weight)를 초과할 수 있거나 30 ppmw를 초과할 수 있다. 더욱 구체적으로, 중질 탄화수소 공급원료 중의 니켈 농도는 40 ppmw 내지 500 ppmw의 범위일 수 있다. 중질 탄화수소 공급원료 중의 바나듐 농도는 50 ppmw를 초과할 수 있거나 100 ppmw를 초과할 수 있다. 더욱 구체적으로, 중질 탄화수소 공급원료 중의 바나듐 농도는 150 ppmw 내지 1500 ppmw의 범위일 수 있다.

[0061] 본 발명의 촉매는, 처리되는 탄화수소 공급원료가 황 및 금속 둘 모두를 함유하는 수소화처리 공정 동안 탈금속화와 동시에 황의 함량을 감소시키는 데 또한 유용하다. 공급물의 황 함량은 일반적으로 0.1 중량% 초과이고 흔히 1 중량% 초과일 것이다. 질소 함량은 일반적으로 500 ppm 초과이고 흔히 500 ppm 내지 4000 ppm의 범위일 것이다.

[0062] 추가로, 본 발명에 따른 촉매는 수소화처리 공정 동안 증가된 미세탄소 잔사(MCR) 변환율을 제공한다. 그 결과, 얻어진 수소화처리된 탄화수소 분획은, 출발 중질 탄화수소 공급원료의 MCR 함량과 비교하여, 감소된 MCR 함량을 나타낸다.

[0063] 본 발명의 촉매 조성물을 이용하는 수소화처리 공정은, 촉매 조성물과 상기 금속 함유 공급원료 및 유리 수소 함유 가스의 친밀한 접촉이 달성되는 장치에서 수소화처리 공정 조건 하에 수행되어, 감소된 수준의 금속, 예를 들어, 니켈 및 바나듐, 및 선택적으로 황을 갖는 탄화수소-함유 생성물을 생성할 수 있다. 본 발명에 따르면, 수소화처리 공정은 고정 촉매층을 사용하여 수행될 수 있다. 수소화처리 공정은 배치(batch) 공정으로서, 또는 하나 이상의 고정 촉매층을 함유하는 연속 공정으로서 또는 직렬 또는 병렬의 복수의 고정층 반응기에서 수행될 수 있다.

[0064] 본 발명에 유용한 전형적인 수소화처리 공정 조건에는 300°C 내지 450°C의 온도, 25 내지 200 바의 수소 압력, 150 내지 1500 Nl/1의 H<sub>2</sub>:오일 비, 0.1 내지 5의 공간 속도(hr<sup>-1</sup>)가 포함되지만 이에 한정되지 않는다. 본 발명의 일 실시 형태에서, 금속 함유 탄화수소 공급원료 탈황 공정을 위한 작업 조건에는 350°C 내지 400°C의 반응

구역 온도, 100 내지 200 바의 압력, 및 오일 공급률 리터당 300 내지 약 1000 노르말 리터의 수소 공급량이 포함되지만 이에 한정되지 않는다.

[0065] 본 발명 및 이의 이점을 추가로 예시하기 위하여, 하기 구체적인 실시예가 청구된 발명의 예시로서 제공된다. 그러나, 본 발명은 실시예에 설명된 구체적인 상세 사항에 제한되는 것으로 의도되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

[0066] 실시예뿐만 아니라 고체 조성물 또는 농도를 언급하는 명세서의 나머지 부분에서 모든 부 및 백분율은, 달리 명시되지 않는다면, 중량 기준이다. 그러나, 실시예뿐만 아니라 기체 조성물을 언급하는 명세서의 나머지 부분에서 모든 부 및 백분율은, 달리 명시되지 않는다면, 몰 또는 부피 기준이다.

[0067] 명세서, 기재된 실시 형태 및 청구범위 전반에 사용되는 바와 같이, 단수형은, 문맥이 명백하게 달리 지시하지 않는다면, 복수의 지시 대상을 포함한다. 따라서, 예를 들어, "산"에 대한 언급은 단일 산뿐만 아니라 조합된 둘 이상의 상이한 산을 포함하며, "염기"에 대한 언급은 둘 이상의 염기의 혼합물뿐만 아니라 단일 염기를 포함하는 등이다.

[0068] 게다가, 특성, 측정 단위, 조건, 물리적 상태 또는 백분율의 특정 집합을 나타내는 것과 같이, 본 명세서 또는 청구범위에 인용된 임의의 범위의 수치는 문자 그대로 본 명세서에 명백하게 참고로 포함되거나, 그렇지 않다면, 그렇게 인용된 임의의 범위 내의 수치들의 임의의 하위 집합을 포함하는, 그러한 범위에 속하는 임의의 수치를 의미한다. 예를 들어, 하한  $R_L$  및 상한  $R_U$ 를 갖는 수치 범위가 개시되는 경우에는 언제나, 범위 내에 속하는 임의의 수치  $R$ 이 구체적으로 개시된다. 특히, 범위 내의 하기 수치  $R$ 이 구체적으로 개시된다:  $R = R_L + k(R_U - R_L)$ , 여기서,  $k$ 는 1% 증분으로 1%로부터 100%까지의 범위의 변수이며, 예를 들어,  $k$ 는 1%, 2%, 3%, 4%, 5%. ... 50%, 51%, 52%. ... 95%, 96%, 97%, 98%, 99%, 또는 100%이다. 더욱이, 상기에서 계산된 바와 같은,  $R$ 의 임의의 2개의 값에 의해 나타내어지는 임의의 수치 범위가 또한 구체적으로 개시된다. 추가로, 개시 내용의 문맥이 명확하게 달리 시사하지 않는다면, 2개의 종점(endpoint)에 의해 나타내어지는 값들의 범위는 종점 값들을 포함하는 것으로 이해될 것이다.

[0069] 본 명세서에서의 발명은 특정 실시 형태들을 참고하여 기재되어 있지만, 이러한 실시 형태들은 단지 본 발명의 원리 및 응용을 예시하는 것으로 이해되어야 한다. 그러므로 예시적인 실시 형태에 대해 수많은 변경이 이루어질 수 있으며 첨부된 청구범위에 의해 정의되는 바와 같은 본 발명의 사상 및 범주로부터 벗어남이 없이 다른 방식이 고안될 수 있는 것으로 이해되어야 한다.

#### 실시예

##### 실시예 1

[0072] 물을 용기에 첨가하고, 이를 54.2°C의 온도로 가열하였다. pH가 2.85에 도달할 때까지, 교반하면서 상기 물에 황산알루미늄(7 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 당량)의 수성 스트림을 첨가하였다. 이어서, pH가 9.49에 도달할 때까지 알루민산나트륨("SA", 23.5 중량% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 당량)의 수성 스트림을 첨가하였다. SA의 첨가를 중지하고 혼합물을 약 3분 동안 에이징하여 1 스윙 사이클을 완료하였다. 도 1에 도시된 바와 같이 약 55°C의 온도를 유지하면서, 황산알루미늄 용액 및 SA 용액의 첨가를 각각 계속하여, 용액의 pH를 각각 3.4와 9.3 사이, 및 3.5와 9.3 사이에서 2회 더 사이클링시켰다.

[0073] 제3 사이클의 종료 시에, 수성 황산알루미늄을 첨가하여 pH를 3.6으로 감소시켰다. 이어서, 수성 알루민산나트륨을 첨가하여 pH를 약 9.2로 증가시켰다. 이어서, 침전 알루미나 혼합물을 여과하여 필터 케이크를 제공하였다. 필터 케이크를 벨트 필터에서 수세하여 잔류 황산나트륨을 제거하고, 그 후에 약 120°C의 온도에서 건조하였다. 건조된 알루미나 분말을 촉매 지지체 제조를 위해 사용하였다.

[0074] 배치 혼합기에서 질산의 수용액과 혼합하여, 건조된 알루미나 분말을 해교하였다. 공칭 구멍 직경이 1.3 mm인 버튼을 통해 습윤 혼합물을 압출하였다. 압출된 지지체 입자를 120°C에서 건조하고, 이어서 980°C에서 하소시켰다.

[0075] 교반 하에 인산을 물로 희석하여 금속 용액을 제조하였다. 이러한 희석된 용액을 90°C로 가열한 후에, 삼산화 몰리브덴을 천천히 첨가하였다. 몰리브덴을 모두 첨가한 후에, 생성된 용액을 90°C에서 1시간 동안 쿠킹되게 두었다. 용액을 추가의 물로 희석하고 65°C 미만으로 냉각되게 두었다. 이어서, 13%의 질산니켈 용액을 첨가하여 최종 금속 용액을 생성하였다.

[0076] 하소된 지지체를 금속 용액으로 초기 습윤에서 함침시켰다. 함침된 베이스를 510°C에서 하소시켜서, 이하에서 "촉매 A"로 식별되는, 완성된 촉매를 생성하였다. 촉매 A는 5 중량%의 Mo 및 0.25 중량%의 Ni의 공칭 활성 금속 함량을 가졌다. 촉매는 Hg 관입에 의해 측정되는 총 기공 부피가 0.89 cc/g이었고, N<sub>2</sub> 흡착에 의해 측정되는 메조기공(mesopore) 부피가 0.68 cc/g이었고, N<sub>2</sub> 흡착에 의해 측정되는 표면적이 139 m<sup>2</sup>/g이었다.

#### 비교 실시예 1

[0077] 황산알루미늄의 수성 스트립을 알루민산나트륨의 수성 스트립과 혼합함으로써 공침에 의해 알루미나를 제조하였다. 초기 pH 안정화 기간 후에, 두 스트립의 첨가 속도를 조정하여 슬러리의 pH를 7 내지 8에서 유지하였다. 침전 공정의 종료 시에, pH를 9 초과로 증가시켰다. 이어서, 침전 알루미나 혼합물을 여과하고 벨트 필터에서 수세하여 잔류 황산나트륨을 제거하였다. 필터 케이크를 건조하였다. 건조된 알루미나 분말을 촉매 베이스 제조를 위해 사용하였다.

[0079] 배치 혼합기에서 질산의 수용액과 혼합하여, 건조된 알루미나 분말을 해교하였다. 공칭 구멍 직경이 1.3 mm인 버튼을 통해 습윤 혼합물을 압출하여 구형 입자를 제공하였다. 압출된 베이스 입자를 120°C에서 건조하고, 이어서 1040°C에서 하소시켜서 알루미나 지지체를 제공하였다.

[0080] 교반 하에 인산을 물로 희석하여 금속 용액을 제조하였다. 이러한 희석된 용액을 90°C로 가열한 후에, 삼산화 몰리브덴을 천천히 첨가하였다. 몰리브덴을 모두 첨가한 후에, 생성된 용액을 90°C에서 1시간 동안 쿠킹되게 두었다. 용액을 추가의 물로 희석하고 65°C 미만으로 냉각되게 두었다. 이어서, 13%의 질산니켈 용액을 첨가하여 최종 금속 용액을 생성하였다.

[0081] 압출된 지지체를 금속 용액으로 초기 습윤에서 함침시켰다. 함침된 지지체를 510°C에서 하소시켜서, 이하에서 "촉매 B"로 식별되는, 완성된 촉매를 생성하였다. 촉매 B는 5 중량%의 Mo 및 0.25 중량%의 Ni의 공칭 활성 금속 함량을 가졌다. 촉매는 Hg 관입에 의해 측정되는 총 기공 부피가 0.76 cc/g이었고, N<sub>2</sub> 흡착에 의해 측정되는 메조기공 부피가 0.52 cc/g이었고, N<sub>2</sub> 흡착에 의해 측정되는 표면적이 107 m<sup>2</sup>/g이었다.

#### 실시예 2

[0083] 각각 실시예 1 및 비교 실시예 1에서 제조된 촉매 A 및 촉매 B의 성능을 하기와 같이 평가하였다: 촉매 펠렛을 관류형(plug-flow) 반응기에 로딩하였다. 공급물은 대기압 잔유 및 수소로 이루어졌다. 잔유는 362 ppm의 V 및 71 ppm의 Ni의 금속 함량 및 4.6 중량%의 황 함량을 가졌다. 반응기 온도를 713°F에서 유지하였고, 평균 시간당 공간 속도는 0.75 L/(L.h)이었다. 금속 및 황 변환율에 대한 비교 결과가 하기 표에 제공되어 있다. 결과는, 3가지 상이한 가동 시간(time-on-stream) 값(209, 401, 및 617 시간)에서 수집된 액체 생성물 샘플에 대해 제공되어 있다.

#### [표 1]

	바나듐 변환율(%)			니켈 변환율(%)			황 변환율(%)			MCR 변환율(%)		
시간	209	401	617	209	401	617	209	401	617	209	401	617
촉매												
A	68.7	67.4	65.7	51.0	51.3	50.6	40.8	41.2	43.1	26.4	26.8	29.3
B	65.5	64.2	63.5	45.5	45.6	49.0	35.8	33.5	36.2	22.7	23.9	23.6

#### [0085]

[0086] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 촉매 B의 성능과 비교하여, 본 발명의 저온 pH-스윙 알루미나를 사용하여 제조된 촉매 A는 탈금속화 및 탈황에 대해 향상된 촉매 활성을 나타내었다. 촉매 A는 촉매 B와 비교하여 증가된 MCR 변환율을 또한 나타내었다.

[0087] 이러한 개시 내용 및 그의 원리는, 예를 들어, 하기에 열거된 단락들에서의 것들을 포함하는, 대안적인 실시 형태들에 대한 근거를 제공한다:

[0088] 1. 중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 촉매 조성물로서, 상기 촉매 조성물은

[0089] (a) 구형 또는 실질적으로 구형 형상의 입자를 포함하는 침전 알루미나를 포함하는 지지체; 및

[0090] (b) 주기율표의 6족의 금속, 주기율표의 9족의 금속, 주기율표의 10족의 금속, 인 및 이들의 조합으로 이루

어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매제를 포함하며,

[0091] 상기 지지체는 약 0.8 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피를 갖되, 상기 총 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 40% 이상은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖는, 촉매 조성물.

[0092] 2. 제1 단락에 있어서, 상기 하나 이상의 촉매제는 코발트, 니켈, 몰리브덴, 인 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매.

[0093] 3. 제1 단락에 있어서, 상기 지지체의 상기 총 기공 부피의 약 0.04 cc/g 내지 약 0.2 cc/g은 350 Å 초과의 직경을 갖는 기공인, 촉매.

[0094] 4. 제1 단락에 있어서, 상기 지지체의 상기 총 기공 부피의 약 0.4 cc/g 내지 약 0.8 cc/g은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공인, 촉매.

[0095] 5. 제1 단락에 있어서, 상기 지지체의 상기 총 기공 부피의 약 0.04 cc/g 내지 약 0.2 cc/g은 1500 Å 초과의 직경을 갖는 기공인, 촉매.

[0096] 6. 제1 단락에 있어서, 상기 지지체를 구성하는 상기 침전 알루미나는

[0097] (a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성 슬러리를 형성하는 단계;

[0098] (b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨가하여 시드 알루미나를 침전시키는 단계;

[0099] (c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;

[0100] (d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;

[0101] (e) pH가 약 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및

[0102] (f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 상기 침전 알루미나를 회수하는 단계에 의해 제조되었으며;

[0103] 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 15°C 내지 약 72°C의 온도로 유지되는, 촉매.

[0104] 7. 제1 단락에 있어서, 상기 침전 알루미나는 질소 총 기공 부피가 0.9 cc/g 초과이고 BET 표면적이 약 80 내지 약 180 m<sup>2</sup>/g인, 촉매.

[0105] 8. 제1 단락에 있어서, 상기 침전 알루미나를 구성하는 입자는 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 가지며, 이때 상기 제1 치수에 대한 상기 제2 치수의 비가 1.0 미만인, 촉매.

[0106] 9. 제6 단락에 있어서, 상기 지지체는

[0107] (g) 단계 (f)의 상기 침전 알루미나를 건조하는 단계;

[0108] (h) 건조된 알루미나를 해고하는 단계;

[0109] (i) 해고된 알루미나를 압출하는 단계; 및

[0110] (j) 압출물을 약 700°C 내지 약 1060°C의 범위의 온도에서 하소시켜 지지체 입자를 얻는 단계에 의해 제조되는, 촉매.

[0111] 10. 제6 단락에 있어서, 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 48°C 내지 약 68°C에서 유지되는, 촉매.

[0112] 11. 제6 단락에 있어서, 상기 산성 화합물은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매.

[0113] 12. 제11 단락에 있어서, 상기 산성 화합물은 황산알루미늄인, 촉매.

- [0114] 13. 제6 단락에 있어서, 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화나트륨, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매.
- [0115] 14. 제13 단락에 있어서, 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨인, 촉매.
- [0116] 15. 제6 단락에 있어서, 단계 (a)의 상기 초기 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위인, 촉매.
- [0117] 16. 제6 단락에 있어서, 단계 (b)의 상기 제2 슬러리 및 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리의 pH는 약 7.5 내지 약 10의 범위인, 촉매.
- [0118] 17. 제6 단락에 있어서, 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위인, 촉매.
- [0119] 18. 제6 단락에 있어서, 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 약 9 내지 약 9.5의 범위인, 촉매.
- [0120] 19. 금속-함유 중질 탄화수소 분획을 수소화처리하여 금속을 제거하는 방법으로서, 상기 방법은 금속 및 선택적으로 황을 함유하는 중질 탄화수소 분획을 수소화처리 공정 조건 하에서 제1 단락의 촉매와 접촉시키는 단계 및 상기 중질 탄화수소 분획 중의 금속의 함량을 감소시키는 단계를 포함하는, 방법.
- [0121] 20. 제19 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 분획은 약 300°C 내지 약 450°C의 범위의 반응 온도, 약 25 내지 약 200 바의 수소 압력, 약 150 내지 약 1500 Nl/l의 범위의 H<sub>2</sub>:오일 비, 및 약 0.1 내지 5 hr<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 상기 촉매와 접촉되는, 방법.
- [0122] 21. 제19 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 분획은 니켈, 바나듐 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하는, 방법.
- [0123] 22. 제19 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 분획은 황을 함유하고, 황의 함량은 금속의 감소와 동시에 감소되는, 방법.
- [0124] 23. 제19 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 분획은 미세탄소 잔사(MCR) 함량을 갖고 상기 중질 탄화수소 분획의 상기 MCR 함량은 감소되는, 방법.
- [0125] 24. 중질 탄화수소 공급물의 미세탄소 잔사(MCR) 함량을 감소시키는 방법으로서, MCR 함량을 갖는 중질 탄화수소 공급물을 수소화처리 공정 조건 하에서 제1 단락의 촉매와 접촉시키는 단계 및 상기 중질 탄화수소 공급물의 상기 MCR 함량과 비교하여 감소된 MCR 함량을 갖는 수소화처리된 탄화수소 분획을 제공하는 단계를 포함하는, 방법.
- [0126] 25. 제24 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 분획은 약 300°C 내지 약 450°C의 범위의 반응 온도, 약 25 내지 약 200 바의 수소 압력, 약 150 내지 약 1,500 Nl/l의 범위의 H<sub>2</sub>:오일 비, 및 약 0.1 내지 5 hr<sup>-1</sup>의 공간 속도에서 상기 촉매와 접촉되는, 방법.
- [0127] 26. 제23 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 공급물은 니켈, 바나듐 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 금속을 함유하고, 상기 수소화처리된 탄화수소 분획은 상기 중질 탄화수소 공급물과 비교하여 감소된 함량의 금속을 갖는, 방법.
- [0128] 27. 제25 단락에 있어서, 상기 중질 탄화수소 공급물은 황을 함유하고, 상기 수소화처리된 탄화수소 분획은 상기 중질 탄화수소 공급물과 비교하여 감소된 함량의 황을 갖는, 방법.
- [0129] 28. 제1 단락에 있어서, 상기 지지체의 상기 기공 부피 및 기공 크기 분포 특성을, 접촉각,  $\Theta = 140^\circ$  및 25°C에서 0.47 N/m의 수은 표면 장력으로, 대략 대기압 내지 약 4,000 바의 압력 범위에서 수은 기공률 측정기를 사용하여 수은 침투 기공률 측정법에 의해 측정되는, 촉매.
- [0130] 29. 중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 수소화변환 촉매를 위한 알루미나 지지체로서, 상기 알루미나는 약 0.9 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피, 약 250 m<sup>2</sup>/g 내지 약 500 m<sup>2</sup>/g의 표면적, 및 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 갖는 구형 또는 실질적으로 구형의 입자를 포함하며, 이때 상기 제1 치수에 대한 상기 제2 치수의 비는 1.0 미만인, 알루미나 지지체.
- [0131] 30. 제29 단락에 있어서,

- [0132] (a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성 슬러리를 형성하는 단계;
- [0133] (b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨가하여 시드 알루미나를 침전시키는 단계;
- [0134] (c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;
- [0135] (d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;
- [0136] (e) pH가 약 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및
- [0137] (f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 상기 침전 알루미나를 회수하는 단계에 의해 제조되며;
- [0138] 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 15°C 내지 약 72°C의 온도로 유지되는, 알루미나.
- [0139] 31. 제30 단락에 있어서, 상기 산성 화합물은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 알루미나.
- [0140] 32. 제31 단락에 있어서, 상기 산성 화합물은 황산알루미늄인, 알루미나.
- [0141] 33. 제30 단락에 있어서, 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화나트륨, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 알루미나.
- [0142] 34. 제33 단락에 있어서, 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨인, 알루미나.
- [0143] 35. 제30 단락에 있어서, 상기 초기 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위인, 알루미나.
- [0144] 36. 제30 단락에 있어서, 상기 제2 슬러리 및 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리의 pH는 약 7.5 내지 약 10의 범위인, 알루미나.
- [0145] 37. 제30 단락에 있어서, 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위인, 알루미나.
- [0146] 38. 제30 단락에 있어서, 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 약 9 내지 약 9.5의 범위인, 알루미나.
- [0147] 39. 제29 단락의 알루미나를 포함하는 촉매 지지체로서, 상기 지지체는 약 0.8 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 촉매 기공 부피를 갖되, 상기 촉매 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 촉매 기공 부피의 40% 이상은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 촉매 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖는, 촉매 지지체.
- [0148] 40. 제30 단락의 알루미나를 포함하는 촉매 지지체로서, 상기 지지체는 약 0.8 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 촉매 기공 부피를 갖되, 상기 촉매 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 촉매 기공 부피의 40% 이상은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 촉매 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖는, 촉매 지지체.
- [0149] 41. 침전 알루미나 조성물의 제조 방법으로서,
- [0150] (a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성 슬러리를 형성하는 단계;
- [0151] (b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨가하여 시드 알루미나를 침전시키는 단계;
- [0152] (c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;
- [0153] (d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;

- [0154] (e) pH가 약 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및
- [0155] (f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 상기 침전 알루미나를 회수하는 단계를 포함하며;
- [0156] 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 15°C 내지 약 72°C의 온도로 유지되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0157] 42. 제41 단락에 있어서, 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 48°C 내지 약 68°C에서 유지되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0158] 43. 제41 단락에 있어서, 상기 산성 화합물은 황산알루미늄, 질산알루미늄, 황산암모늄, 알루미늄 클로로하이드레이트 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0159] 44. 제43 단락에 있어서, 상기 산성 화합물은 황산알루미늄인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0160] 45. 제41 단락에 있어서, 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨, 수산화알루미늄, 수산화나트륨, 수산화암모늄 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0161] 46. 제45 단락에 있어서, 상기 알칼리성 화합물은 알루민산나트륨인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0162] 47. 제41 단락에 있어서, 상기 초기 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0163] 48. 제41 단락에 있어서, 상기 제2 슬러리 및 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리의 pH는 약 7.5 내지 약 10의 범위인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0164] 49. 제41 단락에 있어서, 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0165] 50. 제41 단락에 있어서, 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 약 9 내지 약 9.5의 범위인, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0166] 51. 중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 촉매 조성물로서, 상기 촉매 조성물은
- [0167] (a) 구형 또는 실질적으로 구형 형상의 입자를 포함하는 침전 알루미나를 포함하는 지지체; 및
- [0168] (b) 주기율표의 6족의 금속, 주기율표의 9족의 금속, 주기율표의 10족의 금속, 인 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는 하나 이상의 촉매제를 포함하며,
- [0169] 상기 지지체는 약 0.8 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피를 갖되, 상기 총 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 40% 이상은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖는, 촉매 조성물.
- [0170] 52. 제51 단락에 있어서, 상기 하나 이상의 촉매제는 코발트, 니켈, 몰리브덴, 인 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매.
- [0171] 53. 제51 단락에 있어서, 기공 크기 분포는 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 0.04 cc/g 내지 약 0.2 cc/g 가 350 Å 초과의 직경을 갖는 기공; 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 0.4 cc/g 내지 약 0.8 cc/g가 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖는 기공; 상기 지지체의 총 기공 부피의 약 0.04 cc/g 내지 약 0.2 cc/g가 1500 Å 초과의 직경을 갖는 기공; 및 이들의 조합으로 이루어진 군으로부터 선택되는, 촉매.
- [0172] 54. 제51 단락에 있어서, (i) 상기 침전 알루미나는 질소 총 기공 부피가 0.9 cc/g 초과이고 BET 표면적이 약 80 내지 약 180 m<sup>2</sup>/g이거나; (ii) 상기 침전 알루미나를 구성하는 입자는 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 가지며, 이때 상기 제1 치수에 대한 상기 제2 치수의 비가 1.0 미만이거나; (iii) (i) 및 (ii) 둘 모두인, 촉매.
- [0173] 55. 제51 단락에 있어서, 상기 지지체를 구성하는 상기 침전 알루미나는
- [0174] (a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성 슬러리를 형성하는 단계;

- [0175] (b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨가하여 시드 알루미나를 침전시키는 단계;
- [0176] (c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;
- [0177] (d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;
- [0178] (e) pH가 약 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및
- [0179] (f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 상기 침전 알루미나를 회수하는 단계에 의해 제조되었으며;
- [0180] 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 15°C 내지 약 72°C의 온도로 유지되는, 촉매.
- [0181] 56. 제55 단락에 있어서, 상기 지지체는
- [0182] (g) 단계 (f)의 상기 침전 알루미나를 건조하는 단계;
- [0183] (h) 건조된 알루미나를 해교하는 단계;
- [0184] (i) 해교된 알루미나를 압출하는 단계; 및
- [0185] (j) 압출물을 약 700°C 내지 약 1060°C의 범위의 온도에서 하소시켜 지지체 입자를 얻는 단계에 의해 제조되는, 촉매.
- [0186] 57. 제55 단락에 있어서, 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 48°C 내지 약 68°C의 온도로 유지되는, 촉매.
- [0187] 58. 제54 단락에 있어서, 단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 단계 (d) 및 단계 (e) 중 하나 이상에서의 pH는 다음과 같이 제어되는, 촉매:
- [0188] (a) 상기 초기 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위이고;
- [0189] (b) 상기 제2 슬러리의 pH는 약 7.5 내지 약 10의 범위이고;
- [0190] (c) 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리의 pH는 약 7.5 내지 약 10의 범위이고;
- [0191] (d) 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위이고;
- [0192] (e) 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 약 9 내지 약 9.5의 범위임.
- [0193] 59. 금속, 황, 미세탄소 잔사 및 이들의 혼합물로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분을 함유하는 중질 탄화수소 분획을 수소화처리하는 방법으로서, 상기 방법은 상기 중질 탄화수소 분획을 수소화처리 공정 조건 하에서 제1 단락의 촉매와 접촉시키는 단계, 및 상기 중질 탄화수소 분획 중의 금속, 황 및 미세탄소 잔사로 이루어진 군으로부터 선택되는 성분의 함량을 본래 존재하는 수준과 비교하여 감소시키는 단계를 포함하는, 수소화처리 방법.
- [0194] 60. 중질 탄화수소의 수소첨가 탈금속화에서 개선된 활성 및 안정성을 갖는 수소화변환 촉매를 위한 알루미나 지지체로서, 상기 알루미나는 약 0.9 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피, 약 250  $\text{m}^2/\text{g}$  내지 약 500  $\text{m}^2/\text{g}$ 의 표면적, 및 (120) XRD 평면을 따라 측정되는 제1 치수 및 (020) XRD 평면을 따라 측정되는 제2 치수를 갖는 결정 구조를 갖는 구형 또는 실질적으로 구형의 입자를 포함하며, 이때 상기 제1 치수에 대한 상기 제2 치수의 비는 1.0 미만인, 알루미나 지지체.
- [0195] 61. 제60 단락에 있어서, 약 0.8 cc/g 내지 약 1.2 cc/g의 범위의 총 기공 부피를 포함하되, 상기 총 기공 부피의 8% 초과는 350 Å 초과의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 40% 이상은 약 200 Å 내지 약 500 Å의 범위의 직경을 갖고, 상기 총 기공 부피의 5% 이상은 1500 Å 초과의 직경을 갖는, 촉매 지지체.
- [0196] 62. 제51 단락 또는 제60 단락의 촉매 지지체로서 사용하기에 적합한 침전 알루미나 조성물을 제조하는 방법으로서,
- [0197] (a) pH가 5 미만인 초기 수성 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 물에 첨가함으로써 수성

슬러리를 형성하는 단계;

- [0198] (b) pH가 7 초과인 제2 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 상기 초기 슬러리에 첨가하여 시드 알루미나를 침전시키는 단계;
- [0199] (c) 단계 (a) 및 단계 (b)를 추가로 1회 이상 반복하여 pH가 7 초과인 알루미나-함유 슬러리를 제공하는 단계;
- [0200] (d) pH가 5 미만인 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 산성 화합물을 단계 (c)의 상기 알루미나-함유 슬러리에 첨가하는 단계;
- [0201] (e) pH가 약 9 이상인 최종 알루미나 슬러리를 제공하기에 충분한 양으로 알칼리성 화합물을 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리에 첨가하는 단계; 및
- [0202] (f) 상기 최종 알루미나 슬러리로부터 상기 침전 알루미나를 회수하는 단계를 포함하며;
- [0203] 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 15°C 내지 약 72°C의 온도로 유지되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0204] 63. 제62 단락에 있어서, 단계 (a) 내지 단계 (e) 동안의 온도는 약 48°C 내지 약 68°C로 유지되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.
- [0205] 64. 제62 단락에 있어서, 단계 (a), 단계 (b), 단계 (c), 단계 (d) 및 단계 (e) 중 하나 이상에서의 pH는 다음과 같이 제어되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법:

  - [0206] (a) 상기 초기 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위이고;
  - [0207] (b) 상기 제2 슬러리의 pH는 약 7.5 내지 약 10의 범위이고;
  - [0208] (d) 단계 (d)의 상기 알루미나 슬러리의 pH는 약 2.0 내지 약 4.5의 범위이고;
  - [0209] (e) 단계 (e)의 상기 최종 알루미나 슬러리의 pH는 약 9 내지 약 9.5의 범위임.

- [0210] 65. 제62 단락에 있어서, 상기 촉매 지지체는

  - [0211] (g) 단계 (f)의 상기 침전 알루미나를 건조하는 단계;
  - [0212] (h) 건조된 알루미나를 해고하는 단계;
  - [0213] (i) 해고된 알루미나를 압출하는 단계; 및

- [0214] (j) 압출물을 약 700°C 내지 약 1060°C의 범위의 온도에서 하소시켜 지지체 입자를 얻는 단계에 의해 제조되는, 침전 알루미나 조성물의 제조 방법.

## 도면

## 도면1

