



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2015년09월22일
(11) 등록번호 10-1555000
(24) 등록일자 2015년09월16일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/883 (2006.01) B01J 23/28 (2006.01)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 37/08 (2006.01)
C10G 45/08 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0057925
(22) 출원일자 2014년05월14일
심사청구일자 2014년05월14일
(56) 선행기술조사문헌
Akimitsu Matsumura, et al., "Hydrocracking Brazilian Marlim vacuum residue with natural limonite", Fuel, vol. 84, pp.411-416(2005)*
KR1020090099837 A
CN102784646 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한국화학연구원
대전광역시 유성구 가정로 141 (장동)
(72) 발명자
이철위
대전광역시 유성구 반석서로 109, 반석마을아파트 703동 2304호
전영표
대전광역시 유성구 유성대로 1741, 세종아파트 104동 1002호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한라특허법인

전체 청구항 수 : 총 8 항

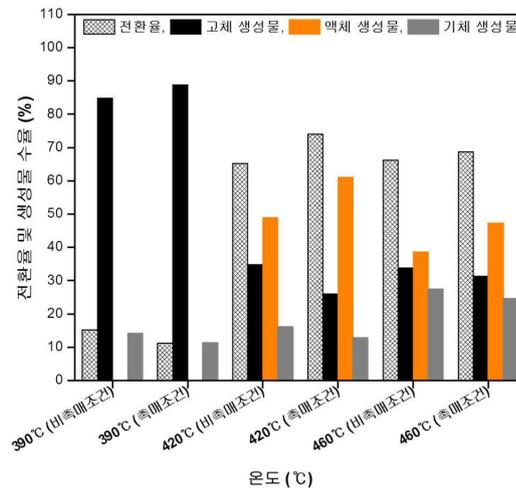
심사관 : 김지우

(54) 발명의 명칭 중질유 개질용 수첨분해 촉매

(57) 요약

본 발명은 고에타이트(Goethite) 담체에 활성금속으로서 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 수첨분해 촉매와 이의 제조방법, 그리고 상기 촉매를 이용한 중질유의 수첨분해 방법에 관한 것이다. 본 발명의 촉매는 감압간사유, 상압간사유, 오일샌드, 비투맨 등의 중질유로부터 고부가가치의 저비점 액체물질(예를 들면, 나프타, 휘발유 등)을 제조하는 수첨분해 공정용 촉매로 유용한 효과가 있다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

임지선

대전광역시 대덕구 홍도로 103

송병진

대전광역시 동구 한남로8번길 12

사후 라마칸타

대한민국 대전광역시 유성구 가정로 141

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 B551179-12-07-00

부처명 산업통상자원부

연구관리전문기관 한국에너지기술평가원

연구사업명 융합연구사업

연구과제명 저가 중질유분의 선택적 고리열림/이성화반응 및 접촉분해에 의한 화학원료 제조기술 개발

기여율 1/1

주관기관 한국화학연구원

연구기간 2013.07.01 ~ 2014.06.30

명세서

청구범위

청구항 1

고에타이트(Goethite) 담체에 활성금속으로 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있으며, 증질유로부터 비점이 상온 내지 220℃인 액체 생성물을 제조하는, 증질유 개질용 수첨분해 촉매.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1~5 중량%와 몰리브데늄 3~10 중량%가 담지되어 있는 것을 특징으로 하는 증질유 개질용 수첨분해 촉매.

청구항 3

- i) 철 전구체를 물에 용해시켜 제조된 철 수용액을 pH 10 내지 12로 조절하여 젤(Gel)을 생성하는 과정;
 - ii) 생성된 젤(Gel)을 50~80℃에서 숙성하고 여과 및 세척한 후에 100~120℃에서 건조하여 고에타이트(Goethite)를 수득하는 과정;
 - iii) 증류수에서 고에타이트(Goethite), 니켈 전구체 및 몰리브데늄 전구체를 혼합 교반한 후에 건조하여, 고에타이트(Goethite) 담체에 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 촉매를 제조하는 과정; 및
 - iv) 촉매를 350~450℃에서 소성하는 과정;
- 을 포함하는 청구항 제 1 항의 증질유 개질용 수첨분해 촉매의 제조방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1~5 중량%와 몰리브데늄 3~10 중량%가 담지되어 촉매를 제조하는 것을 특징으로 하는 증질유 개질용 수첨분해 촉매의 제조방법.

청구항 5

청구항 제 1 항 또는 제 2 항에서 정의된 촉매 존재 하에서 수행하는 증질유의 수첨분해 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 수첨분해는 400~450℃ 온도 및 초기 수소압력 5~10 MPa 조건하에서 수행하는 것을 특징으로 하는 증질유의 수첨분해 방법.

청구항 7

제 6 항에 있어서,

상기 수첨분해는 상온으로부터 온도구배를 두어 승온 시키면서 진행하되, 온도상승구간과 온도유지구간을 2회 반복하면서 승온시키며, 제1유지구간의 온도가 400~420℃이고, 제1유지구간과 제2유지구간 사이의 온도 차이가 10 내지 30℃인 것을 특징으로 하는 중질유의 수첨분해 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 온도상승구간에서의 승온속도는 3 ~ 20 ℃/min 범위를 유지하는 것을 특징으로 하는 중질유의 수첨분해 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 고에타이트(Goethite) 담체에 활성금속으로서 니켈과 몰리브데넘이 담지되어 있는 수첨분해 촉매와 이의 제조방법, 그리고 상기 촉매를 이용한 중질유의 수첨분해 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석유산업에서의 휘발유(gasoline), 등유(kerosene), 경유(diesel), 중간 증류유, 나프타 제품과 같은 저 비점의 액상 제품에 대한 수요는 꾸준히 증가하고 있는 추세이다. 이에 고품질의 저비점 액상 석유제품의 수요를 만족시키기 위하여, 원유의 정제과정에서 발생하는 저가 중질유를 업그레이딩하여 보다 고부가가치를 갖는 경질 석유 제품 및 석유 화학 원료 유분을 제조하는 기술 개발에 대한 필요성이 지속적으로 제기되어 왔다.

[0003] 최근에는 중질유를 분해하여 경질유를 얻는 방법으로서 수첨분해법에 대하여 관심이 집중되고 있다. 그 이유는 수첨분해에 의하면 가솔린뿐만 아니라 등유(kerosene)나 경유(diesel) 등의 중간 증류 제품도 얻을 수 있고, 또한 운전조건에 따라 생성유의 수율을 변화시킬 수 있으며, 또 생성유의 품질이 환경에 적합한 고품질이기 때문이다.

[0004] 현재 다양한 석유산업 분야에서 수첨분해 기술이 개발되고 있는데, 예를 들면 독일에서 개발된 VEBA-Combi Cracking (VCC) 공정, Exxon Mobil에 의해 개발된 Micro-Cat 기술, 베네수엘라의 INTEVEP에 의해 개발된 HDH 기술, 캐나다의 CANMET 공정과 HC3 기술, 일본에서 개발된 SOC 기술, 미국의 UOP 회사에 의해 개발된 Aurabon 기술 등이다. 이들 기술개발의 핵심은 높은 활성 및 선택성을 가지며 경제성이 높은 촉매를 개발하는 것이다. 하지만 촉매 합성비용, 사용되는 촉매의 양, 가혹한 반응조건(온도, 압력, 반응 시간 등), 코크스 형성 등의 이유로 상업적으로 이용하기에는 한계가 있다.

[0005] 현재 수첨분해 기술에서 지적된 문제점을 해소하기 위하여, 다양한 촉매가 개발되어 있다. 예를 들면, 코크스 형성의 문제를 해소시키기 위하여 전이금속이 분산된 촉매[미국등록특허 제7,691,256호; N. Panariti et al. Applied Catalysis A: General 204 (2000) 203-213]가 개발된 바 있다. 또한 중질유의 수첨 분해 효율 증대시키기 위하여, VIB 그룹과 VIIV 그룹의 전이금속을 수성 매질에서 황화시켜 합성되어진 촉매[미국등록특허 제 4,557,821호, 제4,824,821호]가 개발된 바 있으나, 수용성 촉매 또는 전구체는 수첨분해 조건에서 소결이 일어나고 촉매활성도 저조한 또다른 문제가 있다. 그 이외에도 석탄과 중질잔사유, 폐플라스틱에 대한 수첨분해를 위해서 미세한 크기로 분산된 인(P)이 포함된 촉매와 황화염으로 개질된 산화철 촉매[미국등록특허 제 5,871,638호]가 개발된 바도 있다.

[0006] 이상에서 살펴본 바와 같이 중질유를 고부가화 시키는 기술로서 수첨분해는 오래전부터 다양하게 개발되어 왔지만, 여전히 더 높은 활성과 선택도를 가지는 새로운 촉매의 개발과 반응조건 개선 등이 절실히 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

- [0007] (특허문헌 0001) 1) 미국등록특허 제7,691,256호
- (특허문헌 0002) 2) 미국등록특허 제4,557,821호,
- (특허문헌 0003) 3) 미국등록특허 제4,824,821호
- (특허문헌 0004) 4) 미국등록특허 제5,871,638호

비특허문헌

- [0008] (비특허문헌 0001) N. Panariti et al. Applied Catalysis A: General 204 (2000) 203-213

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0009] 본 발명은 수침분해 공정에 적용되어 높은 촉매 활성과 저비점의 액체 생성물에 대한 선택도를 높일 수 있는 신규 촉매로서 고에타이트(Goethite) 담체에 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 촉매를 제공하는 것을 발명의 목적으로 한다.
- [0010] 또한, 본 발명은 상기한 신규 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 다른 목적으로 한다.
- [0011] 또한, 본 발명은 상기한 신규 촉매 하에서 증질유를 원료물질로 사용하여 고 수율로 액체 생성물을 제조하는 수침분해 방법을 제공하는 것을 또 다른 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 상기한 과제 해결을 위하여, 본 발명은 고에타이트(Goethite) 담체에, 활성금속으로 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 증질유 개질용 수침분해 촉매를 그 특징으로 한다.
- [0013] 또한, 본 발명은 i)철 전구체를 물에 용해시켜 제조된 철 수용액을 pH 10 내지 12로 조절하여 젤(Gel)을 생성하는 과정; ii)생성된 젤(Gel)을 50~80℃에서 숙성하고 여과 및 세척한 후에 100~120℃에서 건조하여 고에타이트(Goethite)를 수득하는 과정; iii)증류수에서 고에타이트(Goethite), 니켈 전구체 및 몰리브데늄 전구체를 혼합 교반한 후에 건조하여, 고에타이트(Goethite) 담체에 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 촉매를 제조하는 과정; 및 iv)촉매를 350~450℃에서 소성하는 과정; 을 포함하는 증질유 개질용 수침분해 촉매의 제조방법을 그 특징으로 한다.
- [0014] 또한, 본 발명은 고에타이트(Goethite) 담체에, 활성금속으로 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 촉매 존재 하에서 증질유를 수침분해하는 방법을 그 특징으로 한다.

발명의 효과

- [0015] 본 발명의 촉매는 고에타이트 담체상에 니켈과 몰리브데늄이 담지된 다중금속 산화물 촉매로서, 증질유의 수침분해 반응에 적용되어 우수한 촉매활성을 나타낸다.
- [0016] 따라서 본 발명의 촉매는 감압잔사유, 상압잔사유, 오일샌드, 비투맨 등의 증질유로부터 끓는점이 30℃ 내지 380℃인 고부가가치의 저비점 액체 생성물(예를 들면, 휘발유, 등유, 경유, 나프타 등)을 제조하는 수침분해 공정용 촉매로 유용한 효과가 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 수침분해 반응온도에 따른 전환율과 각각의 생성물의 수율 변화를 비교한 그래프이다.
 도 2는 단일 온도 또는 2단계 온도 조건에서 수침분해 반응을 수행하였을 때의 전환율과 각각의 생성물의 수율 변화를 비교한 그래프이다.
- 발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**
- [0018] 본 발명은 고에타이트(Goethite) 담체에 활성금속으로서 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 증질유 개질용 수침분해 촉매를 그 특징으로 한다.
- [0019] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 촉매는 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1~5 중량%와 몰리브데늄 3~10 중량%가 담지된다.
- [0020] 본 발명의 보다 바람직한 구현예에 따르면, 본 발명의 촉매는 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1~3 중량%와 몰리브데늄 3~8 중량%가 담지된다.
- [0021] 본 발명의 다른 양태에 따르면, 본 발명은 i)철 전구체를 물에 용해시켜 제조된 철 수용액을 pH 10 내지 12로 조절하여 젤(Gel)을 생성하는 과정; ii)생성된 젤(Gel)을 50~80℃에서 숙성하고 여과 및 세척한 후에 100~120℃에서 건조하여 고에타이트(Goethite)를 수득하는 과정; iii)증류수에서 고에타이트(Goethite), 니켈 전구체 및 몰리브데늄 전구체를 혼합 교반한 후에 건조하여, 고에타이트(Goethite) 담체에 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 촉매를 제조하는 과정; 및 iv)촉매를 350~450℃에서 소성하는 과정; 을 포함하는 증질유 개질용 수침분해 촉매의 제조방법을 그 특징으로 한다.
- [0022] 본 발명에 따른 촉매의 제조방법을 각 과정별로 세분화하여 보다 구체적으로 설명하면 하기와 같다.
- [0023] i)과정은 철 수용액을 젤화하는 과정이다.
- [0024] 구체적으로는 철 전구체를 물에 용액시켜 철 수용액을 제조한 후에, 철 수용액에 알칼리 수용액을 첨가하여 pH 10 내지 12로 맞추어 줌으로써 젤(Gel)을 생성한다. 본 발명에서 사용하는 철 전구체는 촉매제조 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물이며, 본 발명은 이들 화합물의 선택에 있어 특별한 제한을 두지는 않는다. 구체적으로 철 전구체는 산화철, 질산철, 황산철 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 상기 젤화를 위해 사용되는 알칼리 수용액은 알칼리금속 또는 알칼리토금속의 수산화물, 산화물, 탄산염, 황산염 등의 알칼리 화합물을 물에 용해시켜 제조하여 사용할 수 있다.
- [0025] ii)과정은 고에타이트(Goethite)를 수득하는 과정이다.
- [0026] 구체적으로는 상기에서 제조한 젤(Gel)을 50~80℃에서 12~24시간동안 숙성하고, 여과 및 세척한 후에 100~120℃에서 건조하여 고에타이트(Goethite)를 수득한다.
- [0027] iii)과정은 고에타이트 담체에 니켈과 몰리브데늄을 담지시켜 촉매를 제조하는 과정이다.
- [0028] 구체적으로는 증류수에 고에타이트, 니켈 전구체 및 몰리브데늄 전구체를 용해시킨 수용액을 상온에서 혼합 교반해준 다음, 건조하여 고에타이트 담체에 니켈과 몰리브데늄이 담지되어 있는 "(Ni,Mo)/Goe" 촉매를 제조한다. 이때, 활성금속의 전구체로 사용된 니켈 전구체 및 몰리브데늄 전구체는 촉매제조 분야에서 통상적으로 사용되는 화합물이며, 본 발명은 이들 화합물의 선택에 있어 특별한 제한을 두지는 않는다. 구체적으로 활성금속의 전구체는 금속의 산화물, 할라이드, 알콕사이드, 나이트레이트염, 아세테이트염, 아세트아세토네이트염, 설페이트염, 암모늄염 등 중에서 선택된 1종 또는 2종 이상의 화합물을 사용할 수 있다. 활성금속으로서 담지되는 니켈과 몰리브데늄은 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1~5 중량%와 몰리브데늄 3~10 중량% 함량으로 담지될 수 있다. 보다 바람직하기로는 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1~3 중량%와 몰리브데늄 3~8 중량% 함량으로 담지될 수 있다.
- [0029] iv)과정은 (Ni,Mo)/Goe 촉매를 소성하는 과정이다.
- [0030] 구체적으로는 상기 방법을 통해 제조된 Ni,Mo/Goe 촉매를 350~450℃에서 1~4시간 동안 소성하여, 본 발명이 목적하는 촉매를 제조한다.
- [0031] 이상에서 설명한 본 발명의 촉매 제조방법에서는 활성금속을 황화처리하는 단계를 포함하지 않는 장점이 있다.

종래에는 수침분해용 촉매 제조 시에 황화처리 과정을 수행하여 중질유에 포함된 황성분에 의한 촉매의 피독 저항성을 갖도록 하고 있으나, 황화처리는 공정상 별도의 황화공정 수행 및 황화공정에 사용하는 황화물에 의한 장치부식 및 누출에 의한 환경오염 유발의 단점이 있다. 그러나 본 발명에 따른 제조방법에 의하면 별도의 황화처리 없이도 활성이 우수한 촉매를 제조할 수 있다.

[0032] 본 발명의 또 다른 양태에 따르면, 본 발명은 상기한 (Ni,Mo)/Goe 촉매 존재 하에서 중질유의 수침분해하는 방법을 그 특징으로 한다.

[0033] 본 발명의 (Ni,Mo)/Goe 촉매는 중질유(예를 들면, 감압잔사유, 상압잔사유, 오일샌드, 비투멘 등)로부터 끓는점이 30℃ 내지 380℃인 고부가가치의 저비점 액체 생성물(예를 들면, 휘발유, 등유, 경유, 나프타 등)을 생산하는 수침분해에 적용되어 우수한 촉매 활성을 나타낸다.

[0034] 상기 수침분해는 통상의 촉매반응기를 사용하여 당 분야에서 널리 알려진 방법에 의해 수행할 수 있다. 본 발명의 실험예에서는 주로 슬러리형 반응기를 사용하고 있으나, 본 발명이 사용하는 반응기가 이에 한정되는 것은 아니다. 본 발명의 수침분해는 400~450℃ 온도 및 초기 수소압력 5~10 MPa 조건하에서 수행할 수 있다.

[0035] 본 발명의 바람직한 구현예에 따르면, 수침분해를 상온으로부터 온도구배를 두어 승온시키면서 진행하되, 온도 상승구간과 유지구간을 2회 반복하면서 승온시키면서 수행하는 것이다. 구체적으로는 상기 수침분해는 상온으로부터 400~420℃까지 온도를 상승시키는 제1온도상승구간, 400~420℃를 유지시키면서 수침분해를 수행하는 제1유지구간, 제1유지구간의 온도 대비 10℃ 내지 30℃ 온도를 상승시키는 제2온도상승구간, 상승된 온도를 유지시키면서 수침분해를 수행하는 제2유지구간으로 구분하여 수행하는 것이다. 또한, 상기 제1온도상승구간과 제2온도상승구간에서의 승온속도는 3 ~ 20 ℃/min 범위를 유지하는 것이 좋다. 상기와 같이 본 발명이 수침분해를 수행할 때 온도상승구간 및 온도유지구간을 구분하여 수침분해를 수행하게 되면, Saturate 및 액체 생성물의 함량을 높일 수 있고 더 나아가 액체 생성물의 수율을 증대시키는 효과를 얻을 수 있다.

[0036] 상기한 수침분해를 수행하게 되면, 기체 생성물은 반응기 밖으로 배출되고, 고체 또는 액체 생성물은 유출기 공정에 의해 반응기로부터 분리된다. 고체 또는 액체 생성물은 원심분리 및 0.45 μm의 시린지 필터를 통해 필터링한 후 TLC-FID 및 TGA 분석 장비를 이용하여 분석하였다.

[0037] 이상에서 설명한 바와 같은 본 발명은 하기의 실시예 및 실험예에 의거하여 더욱 상세히 설명하겠는 바, 본 발명이 실시예 및 실험예에 의해 한정되는 것은 아니다.

[0038] [실시예] 촉매의 제조

[0039] 실시예 1: 1%Ni-4.5%Mo/Goe 촉매의 제조

[0040] 증류수 100 mL에 철 전구체로서 $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 40 g을 넣고 30분 동안 교반하였다. 반응용액의 pH가 12가 되도록 2M NaOH 수용액을 첨가하여 겔을 생성시켰다. 생성된 겔은 70℃에서 24시간 동안 숙성하였다. 겔을 여과하여 세척한 후 100℃의 진공오븐에서 24시간 건조하여 고에타이트(Goethite)를 제조하였다.

[0041] 증류수 50 mL에 고에타이트(Goethite) 5 g을 넣고 1시간 동안 교반하여 담체 용액을 제조하였다. 별도의 용기에서 증류수 10 mL에 니켈 전구체로서 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.25 g과 몰리브데늄 전구체로서 $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ 0.43 g을 넣고 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기에서 준비한 담체 용액과 전구체 용액을 혼합하여 1시간 동안 교반한 후에 회전증발기를 사용하여 건조하고, 상승온도 2℃/min의 조건으로 최종 400℃에서 2시간 동안 소성하였다. 그 결과 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 1 중량%와 몰리브데늄 4.5 중량%가 담지된 촉매를 제조하였으며, 이하 '1%Ni-4.5%Mo/Goe' 촉매로 명명한다.

[0042] 실시예 2: 3%Ni-7.5%Mo/Goe 촉매의 제조

[0043] 상기 실시예 1에 따른 방법으로 촉매를 제조하되, 전구체 용액 제조시에 니켈 전구체로서 $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 0.76

g과 몰리브데늄 전구체로서 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.75 g을 사용하였다. 그 결과 촉매 전체 중량을 기준으로 니켈 3 중량%와 몰리브데늄 7.5 중량%가 담지된 촉매를 제조하였으며, 이하 '3%Ni-7.5%Mo/Go' 촉매로 명명한다.

[0044] 비교예 1: 1%Ni-4.5%Mo/ γ - Al_2O_3 촉매의 제조

[0045] 본 촉매를 제조하기 위하여 증류수 50 mL에 γ - Al_2O_3 (Strem chemical 사) 5 g을 넣고 1시간동안 교반하여 담체 용액을 제조하였다. 별도의 용기에서 증류수 10 mL에 니켈 전구체로서 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g과 몰리브데늄 전구체로서 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.43 g을 넣고 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기에서 준비한 담체용액과 전구체용액을 혼합하여 1시간 동안 교반한 후에 회전증발기를 사용하여 건조하고 상승온도 2°C/min의 조건으로 최종 400°C에서 2시간 동안 소성하였다. 그 결과 감마-알루미나 담체 중량을 기준으로 니켈 1 중량%와 몰리브데늄 4.5 중량%가 담지된 촉매를 제조하였으며, 이하 '1%Ni-4.5%Mo/ γ - Al_2O_3 ' 촉매로 명명한다.

[0046] 비교예 2: 1%Ni-4.5%Mo/ Fe_2O_3 촉매의 제조

[0047] 본 촉매를 제조하기 위하여 증류수 50 mL에 Fe_2O_3 (Sigma-Aldrich 사) 5 g을 넣고 1시간동안 교반하여 담체용액을 제조하였다. 별도의 용기에서 증류수 10 mL에 니켈 전구체로서 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 0.25 g과 몰리브데늄 전구체로서 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 0.43 g을 넣고 교반하여 전구체 용액을 제조하였다. 상기에서 준비한 담체용액과 전구체용액을 혼합하여 1시간 동안 교반한 후에 회전증발기를 사용하여 건조하고 상승온도 2°C/min의 조건으로 최종 400°C에서 2시간 동안 소성하였다. 그 결과 산화철 담체 중량을 기준으로 니켈 1 중량%와 몰리브데늄 4.5 중량%가 담지된 촉매를 제조하였으며, 이하 '1%Ni-4.5%Mo/ Fe_2O_3 ' 촉매로 명명한다.

[0048] [실험예]

[0049] 본 실험예에서 사용된 증질유는 감압잔사유이며, 감압잔사유의 조성 및 물성은 하기 표 1에 정리하여 나타내었다.

표 1

[0050]

구 분	감압잔사유의 조성 및 물성	
원소분석	C	84 중량%
	H	10.71 중량%
	S	4.84 중량%
	N	0.14 중량%
	기타	0.31 중량%
	합 계	100 중량%
	H/C 몰분율	1.45
금속성분 분석 (ICP analysis)	Ni	36.4 ppm
	V	151 ppm
	Fe	38.3 ppm
	Ca	25 ppm
	Si	198 ppm
SARA 분석 (TLC-FID analysis)	Saturate	4 중량%
	Aromatic	61 중량%
	Resin	18 중량%
	Asphaltene	17 중량%
	합 계	100 중량%

분별증류	상온 내지 150℃	0.05 중량%
	150~220℃	0.01 중량%
	220~343℃	4.59 중량%
	343~450℃	45.82 중량%
	450~550℃	34.06 중량%
	550~900℃	2.01 중량%
	잔유	13.46 중량%
	합 계	100 중량%

[0051]

[0052]

실험예 1. 수첨분해 반응온도에 따른 생성물의 수율 변화

[0053]

상기 표 1에 나타난 바와 같은 조성을 이루는 감압잔사유는 390~460℃ 반응온도, 수소 압력 70 bar, 교반 속도 600 RPM의 조건에서 2시간동안 수첨분해반응을 수행하였다, 그 결과 생성된 고체, 액체, 기체의 수율과 감압잔사유의 전환율을 도 1에 정리하여 나타내었다. 또한, 얻어진 생성물에 대한 SARA 분석 결과는 하기 표 2에 나타내었다.

표 2

[0054]

촉매	반응조건			생성물의 SARA 함량(%)				
	온도 (℃)	초기압력 (bar)	시간 (h)	성상	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
무촉매	390	70	2	액체	12	49	14	24
				고체	N/D	N/D	N/D	N/D
	420	70	2	액체	20	74	4	N/D
				고체	5	68	12	14
	460	70	2	액체	7	86	6	N/D
				고체	N/D	70	23	N/D
1Ni-4.5Mo/Goe (실시예 1)	390	70	2	액체	18	60	12	8
				고체	N/D	N/D	N/D	N/D
	420	70	2	액체	24	67	7	N/D
				고체	4	41	17	36
	460	70	2	액체	15	80	5	N/D
				고체	3	83	10	2

[0055]

[0056]

상기 표 2의 SARA 분석결과에 의하면, 온도조건이 동일한 경우 촉매반응이 비 촉매반응에 비교하여 Saturate 생성물의 함량이 상대적으로 높았으며, 그 중 반응온도 420℃의 조건에서 수행된 수첨분해반응의 생성물이 가장 Saturate 생성물의 함량이 많은 것으로 확인되었다. 이는 420℃의 반응온도가 저비점의 액상생성물의 수율과 함량으로 미루어 볼 때 가장 최적화 할 수 있는 온도임을 알 수 있다.

[0057]

또한, 도 1에는 촉매조건 또는 비촉매 조건에서 수첨분해반응을 수행할 때 반응온도 변화에 따른 전환율과 각각의 생성물의 수율 변화를 비교하여 나타내었다. 도 1에 의하면, 비 촉매조건과 촉매조건은 반응온도 390℃에서 공통적으로 액체 생성물로 전환되지 않고 고체 생성물로만 전환되었다. 그리고, 반응온도를 400℃ 이상으로 승온시켰을 때 액체 생성물의 수율이 증대되었다. 특히 촉매조건은 비촉매 조건에 비교하여 액체 생성물의 수율이 보다 우수한 것으로 확인되었다. 예를 들면 촉매조건에서 420℃로 승온시켰을 때 전환율의 향상은 물론이고 액체 생성물의 수율이 62%까지 증가하는 경향을 보였으며, 460℃에서는 액체 생성물의 수율이 53%로 다소 감소하는 경향을 나타내었으며 고체 생성물로의 전환도 늘어났다.

[0058]

실험예 2. 반응시간별 온도변화에 따른 생성물의 수율 변화

[0059]

상기 표 1에 나타난 바와 같은 조성을 이루는 감압잔사유는 410~460℃ 반응온도, 수소 압력 70 bar, 교반 속도 600 RPM의 조건에서 상기 실시예 1에서 제조된 촉매(1Ni-4.5Mo/Goe) 하에서 1~6시간 동안 수첨분해반응을 수행

하였다. 그 결과 생성된 고체, 액체, 기체 생성물의 수율과 감압잔사유의 전환율을 도 2에 정리하여 나타내었다. 또한, 얻어진 생성물에 대한 SARA 분석 결과는 하기 표 3에 나타내었다.

표 3

[0060]

반응조건 (촉매: 1Ni-4.5Mo/Goe)	생성물의 SARA 함량 (%)				
	성상	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
단일단계: 410℃, 70bar, 6시간	액체	27	64	7	N/D
	고체	6	40	15	37
단일단계: 420℃, 70bar, 2시간	액체	24	67	7	N/D
	고체	4	41	17	36.03
단일단계: 460℃, 70bar, 2시간	액체	15	80	5	N/D
	고체	3	83	10	2
제1구간: 410℃, 70bar, 2.5시간 제2구간: 430℃, 70bar, 1시간	액체	26	67	5	N/D
	고체	5	50	18	26

[0061]

[0062]

상기 표 3의 SARA 분석결과에 의하면, 단일 온도구간 또는 2단계 온도구간으로 구분에서 수첨분해 반응을 수행하더라도 Saturate, Aromatic, Resin, Asphaltene의 함량비는 거의 비슷한 결과를 나타내고 있다. 다만, 2단계 온도구간으로 구분에서 온도를 조절하면서 반응을 수행한 경우 410℃ 단일 온도조건의 반응에 비교하여 반응시간을 크게 단축시키는 효과가 있고, 460℃ 단일 온도조건의 반응에 비교하여 Saturate의 함량을 높일 수 있는 효과가 있다.

[0063]

또한, 도 2에는 단일 온도 또는 2단계 온도 조건에서 수첨분해 반응을 수행하였을 때의 전환율과 각각의 생성물의 수율 변화를 비교하여 나타내었다. 도 2에 의하면, 2단계로 온도조건을 조절하여 반응을 수행한 경우 단일 온도조건에 비교하여 액체 생성물의 수율이 향상되는 효과가 있음을 확인할 수 있다. 즉, 전환율에 있어서는 전환율이 72±5%로서 단일 온도 또는 2단계 온도 조건에서 유사한 결과를 나타내었고, 기체 생성물의 수율도 10±2%로서 유사하였다. 그러나, 액체 생성물의 수율에 있어서는 2단계로 온도조건을 조절하여 반응을 수행한 경우 70%로 높았으나, 단일 온도 조건에서 반응을 수행한 경우는 60% 정도로 상대적으로 낮음을 확인할 수 있다.

[0064]

실험예 3. 촉매에 따른 생성물의 수율 변화

[0065]

촉매에 따른 수첨분해 효율을 비교하기 위하여, 상기 표 2에 나타낸 바와 같은 조성을 이루는 감압잔사유는 450℃ 반응온도, 수소 압력 70 bar, 교반 속도 600 RPM, 반응시간 2시간의 조건에서 수첨분해를 수행하였다. 각 촉매 하에서의 반응결과로 생성된 고체, 액체, 기체의 수율과 감압잔사유의 전환율은 하기 표 4에 정리하여 나타내었다.

표 4

[0066]

촉매	전환율(%)	생성물의 수율(%)		
		고체	액체	기체
1%Ni-4.5%Mo/Goe (실시예 1)	77	29	53	20
3%Ni-7.5%Mo/Goe (실시예 2)	78	24	56	19
1%Ni-4.5%Mo/γ-Al ₂ O ₃ (비교예 1)	77	22	48	26
1%Ni-4.5%Mo/Fe ₂ O ₃ (비교예 2)	62	38	41	24
Goethite	68	32	47	22
무촉매	69	30	38	31

[0067]

[0068]

상기 표 4의 결과에 의하면, 전환율만 비교했을 때는 본 발명의 고에타이트 담지촉매(실시예 1, 2)는 알루미늄 담지촉매(비교예 1)와 거의 대등한 결과를 나타내고 있고, 산화철 담지촉매(비교예 2)에 비교하여서는 우수함을 알 수 있다. 그러나, 액체 생성물을 비교하였을 때는 본 발명의 고에타이트 담지촉매(실시예 1, 2)가 알루미늄 담지촉매(비교예 1)에 비교하여 현격하게 우수하다는 것을 알 수 있다. 따라서 본 발명이 목적하는 액체 생성물을 고수율로 제조하는 수첨분해 반응을 수행하는데 있어, (Ni,Mo)/Goe 촉매가 적합하다는 것을 확인할 수 있다.

[0069]

실험예 4. 액체 생성물의 비점 분포

[0070]

상기 실험예 3의 방법으로 수첨분해를 수행하였다. 각 촉매반응을 수행하여 얻는 액체 생성물을 모아서 비점(boiling point) 분포를 비교하기 위하여 TGA 분석한 결과와 SARA 분석한 결과는 하기 표 5에 나타내었다.

표 5

[0071]

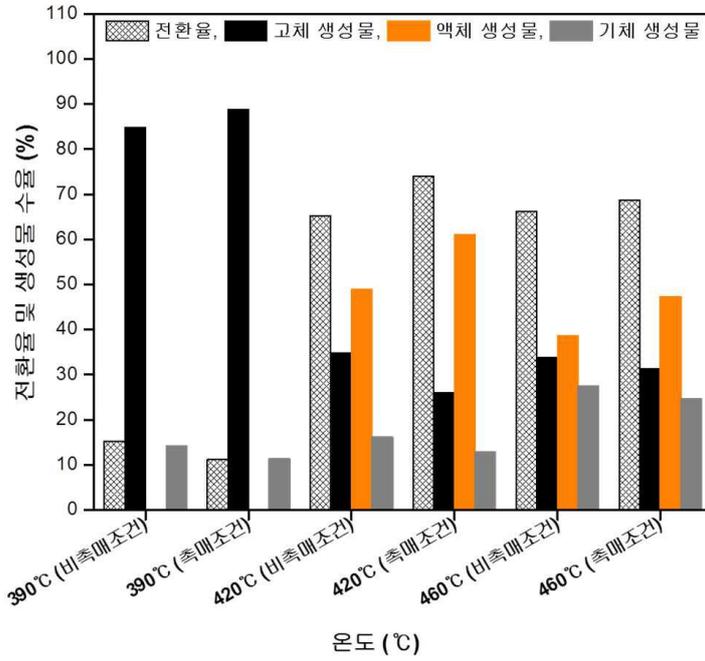
촉매	액체 생성물의 비점 분포		액체 생성물의 SARA 함량 (%)			
	상온~220℃	220~990℃	Saturate	Aromatic	Resin	Asphaltene
1%Ni-4.5%Mo/Goe (실시예 1)	86	14	15	80	5	N/D
3%Ni-7.5%Mo/Goe (실시예 2)	73	27	13	85	2	N/D
1%Ni-4.5%Mo/ γ -Al ₂ O ₃ (비교예 1)	64	36	10	84	6	N/D
1%Ni-4.5%Mo/Fe ₂ O ₃ (비교예 2)	69	31	9	88	3	N/D
Goethite	61	39	8	86	6	N/D
무촉매	62	38	9	85	6	N/D

[0072]

상기 표 5에 의하면, 본 발명의 고에타이트 담지촉매(실시예 1, 2)를 사용하여 얻은 액체 생성물은 저비점 물질의 함량이 높다는 것을 알 수 있다. 또한, 각 촉매반응을 수행하여 얻는 액체 생성물을 SARA 분석한 결과로서 본 발명의 고에타이트 담지촉매(실시예 1, 2)를 사용하여 얻은 액체 생성물은 Saturate의 함량이 다른 촉매에 비교하여 상대적으로 높음을 알 수 있다. 따라서, 본 발명이 목적하는 나프타와 휘발유 또는 디젤과 같은 저비점 물질을 제조하기 위한 수첨분해용 촉매로서는 (Ni,Mo)/Goe 촉매가 적합하다는 것을 확인할 수 있다.

도면

도면1



도면2

