



- (51) 국제특허분류:
B01J 21/14 (2006.01) B01J 21/12 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2009/006581
- (22) 국제출원일: 2009년 11월 10일 (10.11.2009)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2008-0110965 2008년 11월 10일 (10.11.2008) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 대전시 유성구 장동 71-2, 305-343 Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 김
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): 박종호 (PARK, Jong-Ho) [KR/KR]; 대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 110 동 508 호, 305-721 Daejeon (KR). 오현영 (OH, Hyun-Young) [KR/KR]; 대전시 대덕구 목상동 상록수아파트 104 동 307 호, 306-762 Daejeon (KR). 김종남 (KIM, Jong-Nam) [KR/KR]; 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 101 동 1801 호, 305-755 Daejeon (KR). 고창현 (KO, Chang-Hyun) [KR/KR]; 대전시 서구 둔산 1 동 한마루아파트 5 동 706 호, 302-773 Daejeon (KR). 이광복 (YI, Kwang-Bok) [KR/KR]; 대전시 유성구 전

민동 엑스포아파트 101 동 1004 호, 305-761 Daejeon (KR). 한상섭 (HAN, Sang-Sup) [KR/KR]; 대전시 유성구 지족동 반석마을 3 단지 호반베르디움아파트 309 동 402 호, 305-772 Daejeon (KR). 조순행 (CHO, Soon-Haeng) [KR/KR]; 대전시 유성구 화암동 155-34 28 통 2 반, 305-348 Daejeon (KR). 노남선 (NHO, Nam-Sun) [KR/KR]; 대전시 유성구 지족동 열매마을 5 단지아파트 502-604, 305-770 Daejeon (KR).

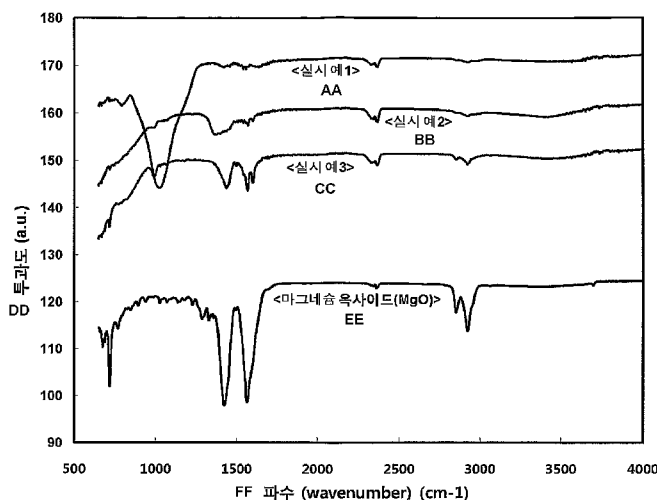
- (74) 대리인: 특허법인 다울 (DAWOOL PATENT AND LAW FIRM); 서울특별시 강남구 역삼동 830-71 인경빌딩 7층, 135-080 Seoul (KR).
- (81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW),

[다음 쪽 계속]

(54) Title: CATALYST FOR ELIMINATING ACIDIC COMPONENTS IN HIGHLY ACIDIC CRUDE OIL AND A PRODUCTION METHOD THEREFOR

(54) 발명의 명칭: 고산도 원유 중의 산성분 제거를 위한 촉매 및 그 제법

[도 1]



AA ... Example 1
BB ... Example 2
CC ... Example 3

DD ... Transmittance (a.u.)
EE ... Magnesium oxide (MgO)
FF ... Wavenumber (cm⁻¹)

(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for eliminating acidic components in highly acidic crude oil by means of a reaction, and to a production method therefor. Highly acidic crude oil contains many acidic components which cause process corrosion, and such acidic components are eliminated by means of a decarboxylation reaction. Examples of catalysts used for decarboxylation reactions in the prior art include alkaline earth metal oxides and hydrates, but these catalysts give rise to a secondary problem in that they enter solution in the form of naphthene salts in the crude oil in the catalytic reaction environment. The present invention provides a decarboxylation catalyst in the form of an alkaline earth metal cation or transition metal cation coupled with a silicate or aluminate or other such anion. This catalyst is stable even in acidic environments, and at the same time it exhibits outstanding decarboxylation activity.

(57) 요약서: 본 발명은 고산도 원유(High TAN crude) 중의 산성분을 반응을 통하여 제거하기 위한 촉매와 그 제법에 관한 것이다. 고산도 원유는 공정 부식을 일으키는 산성분이 많이 함유되어 있는데, 이러한 산성분을 탈탄산 반응을 통하여 제거한다. 기존의 탈탄산 반응을 위한 촉매로는 알칼리 토금속 산화물이나 수화물이 이용되었는데 이들

촉매들은 촉매 반응환경하에서 원유에 나프텐염의 형태로 녹아들어가 이차적인 문제를 유발한다. 본 발명은 알칼리 토금속 양이온 혹은 전이금속 양이온이 실리케이트 혹은 알루미늄에이트 등의 음이온과 결합한 형태의 탈탄산 촉매를 제공하며 이 촉매는 산성분위기 하에서도 안정하면서 우수한 탈탄산 활성을 보인다.



유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 유럽 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

— 국제조사보고서 없이 공개하며 보고서 접수 후 이를 별도 공개함 (규칙 48.2(g))

【명세서】**【발명의 명칭】**

고산도 원유 중의 산성분 제거를 위한 촉매 및 그 제법

【기술분야】

<1> 본 발명은 원유 및 상압증류공정의 잔사유, 오일샌드로부터 유래한 역청 등 산도가 높은 유분 (High TAN Oil) 중의 산 성분(특히 나프텐산)을 제거하는데 사용하기 위한 촉매 화합물에 관한 것이다.

<2> 원유는 다양한 탄화수소의 혼합물로서, 점도가 높고 다양한 불순물들을 함유하고 있는 경우가 많다. 원유의 주요 불순물로는 황, 금속성분, 질소화합물, 수분, 산성분 등이 있다. 불순물들을 많이 함유하지 않고, API 비중이 높은 원유(경질원유)는 정제공정에서 많은 비용이 들지 않기 때문에 고가로 판매되며, 불순물들을 많이 함유하고 있는 원유는 정제공정의 어려움으로 인해 상대적으로 저가에 판매되고 있다. 불순물들을 많이 함유하고 있는 원유는 그렇지 않은 원유에 비해 상대적으로 저가적으로 거래되고 있기 때문에, 불순물을 비용효과적으로 제거할 수 있는 기술이 개발되면 저가원유로 높은 정유마진을 얻을 수 있는 장점이 있다.

【배경기술】

<3> 나프텐산은 카르복시기(COOH)를 가지고 있는 환상형 탄화수소(C5 또는 C6 환상 탄화수소), 혹은 포화탄화수소를 일컫는 말로서, 원유 중에 다양한 농도로 함유되어 있으며 원유 중의 산성분 농도는 일반적으로 TAN(total acid number, 총괄 산도)으로 나타내어진다. 현재 정유공정에서 주로 처리하고 있는 원유의 TAN 수치는 0.5이하이며, 이 이상의 농도를 가지는 원유는 정제공정 중의 배관 및 용기 등의 부식이 심하여 현재 국내 정유공정에서는 처리하지 않고 있다. 이 때문에 산도가 높은 원유는 낮은 가격에 시장에서 판매되고 있는 실정이다. 산도가 높은 원유는 캘리포니아, 베네주엘라, 북해, 서아프리카, 인도, 중국등 다양한 지역에 부존되어 있다. 이 원유들에서 산성분을 효율적으로 제거하는 기술은 원유 정제회사들이 산도가 높은 중질원유들을 처리할 수 있게 하여 정제마진을 높이게 할 뿐만 아니라, 우리나라의 입장에서 보면 원유 수입선을 다변화할 수 있는 동력이 될 것이다.

<4> 나프텐산 등의 유기산을 제거하기 위한 기존 공정은 산성 원유를 염기성 화학물질을 이용하여 중화하는 방법을 사용하는 것과 산에 대한 내부식성이 있는 합금 등으로 배관 및 용기를 제작 사용하는 방법, 산도가 낮은 원유와 혼합하여 정제공정에 도입하는 방법, 원유 중의 나프텐산을 선택적으로 흡착제거하는 방법, 추출

용액을 사용하여 제거하는 방법등이 있다. 하지만, 중화제를 사용하는 방법은 공정 처리 후 에멀전이 원유 내에 형성되고 한 번 형성된 에멀전은 다시 제거하기가 힘들고, 중화제로 사용되는 물질의 금속성분과 산성분이 결합하여 다양한 나프텐염이 형성된 후 원유 내에 잔존하는 문제점이 있다. 내부식성이 있는 금속의 사용은 투자비용이 과다한 단점이 있으며, 산도가 낮은 원유와 혼합하여 정제공정으로 도입하는 방법은 저가의 높은 산성원유를 많이 사용할 수 없고 비용이 많이 드는 단점이 있다. 흡착제거 기술은 다양한 탄화수소를 가지는 원유 중의 나프텐산을 제거하기에 부적합하며, 추출공정을 사용하는 것은 추출액과 원유의 분리, 수용액을 사용하는 경우에는 에멀전 형성이 문제가 된다.

<5> 원유 중의 나프텐산을 제거하는 또 다른 방법은 촉매반응을 이용하여 나프텐산을 분해하는 방법이 있다. 나프텐산의 분해에 사용되는 반응은 수소를 첨가하는 수첨반응공정, 수소를 첨가하지 않는 반응공정으로 나눌 수 있으며, 수소를 첨가하는 반응에 있어서는 전이금속이 담지된 촉매를 사용하여 200°C- 426°C의 반응 온도, 대기압 혹은 138기압 정도의 압력에서 분해 반응을 수행한다.

<6> 미국특허 제3,876,532호 및 미국특허 제5,928,502호는 정유를 통하여 얻어지는 경유(kerosene) 성분 중의 나프텐산을 전이금속 촉매 하에서 수소를 첨가하는 수첨 반응에 의해 나프텐산을 제거하는 기술을 소개하고 있다. 전이금속 촉매를 사용하지만 수소를 사용하지 않는 공정에 대한 기술이 미국특허 제5,871,636호에 소개되어 있다.

<7> 나프텐산의 또 다른 분해 반응은 산성분 중의 카르복시기를 탈탄산 반응(decarboxylation)을 통하여 분해 제거하는 방법으로 알칼리 토금속 혹은 알칼리 금속 산화물을 촉매로 사용한다. 이 반응은 수소첨가 분해 반응에 비해 수소가 필요하지 않는 장점이 있으며 상대적으로 저온, 저압에서 수행할 수 있다.

<8> 나프텐산 탈탄산 분해 반응과 관련해서 기존에 발표된 특허를 살펴보면, 미국특허 제2,227,811호는 원유 중의 나프텐산을 기상에서 알칼리금속 및 알칼리토금속 산화물의 혼합 산화물을 이용하여 나프텐산의 탈탄산 분해반응을 수행하는 기술을 소개하였으며, 미국특허 출원 (US 20060016723A1)은 알칼리 금속 산화물촉매를 이용한 탈탄산 반응(decarboxylation)으로 액상에서 산성분을 제거하는 기술을 소개하고 있다.

【발명의 상세한 설명】

【기술적 과제】

<9> 기존의 탈탄산 반응을 통한 염기성 촉매들은 유기산의 존재하에서 촉매의 안정성이 나빠 일부 금속 성분들이 나프텐염을 형성한다. 이 염들은 유분중에 녹아서 공정중 배관의 막힘현상을 유발하고, 원유의 물성을 유지하기 위해 다시 금속 성분들을 제거하는 공정이 필요하게 되는 등의 문제가 있는데, 본 발명에서는 이를 해결하고자 한다.

【기술적 해결방법】

<10> 본 발명에서는 유기산의 존재하에서도 안정한 알칼리토금속 실리케이트, 또는 알칼리토금속 알루미늄네이트를 포함하는 촉매 화합물을 제공하여 상기의 문제들을 해결하고 있다.

【유리한 효과】

<11> 본 발명에 따르면, 유기산의 존재하에서도 촉매가 안정하고 염을 형성하지 않음으로써 정제공정 중의 배관의 막힘 현상을 방지하며, 원유의 물성을 유지하기 위해서 금속 성분들을 제거하는 공정이 필요 없다.

【도면의 간단한 설명】

<12> 도 1은 나프테산과 상온접촉 후 MgO 및 본 발명에서 제공하는 촉매의 FT-IR 분광분석 결과.

<13> 도 2는 본 발명이 제공하는 촉매로 연속반응기에서 모델 원유 중의 나프텐산 제거 실험 결과(온도: 250°C, 액시공간속도(LHSV) = 20).

<14> 도 3은 마그네슘옥사이드(MgO) 촉매로 연속반응기에서 모델 원유 중 나프텐산 제거 실험 후 얻어진 모델원유의 사진.

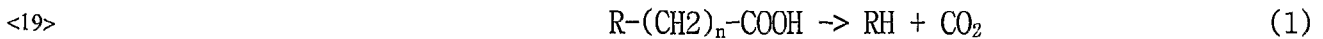
<15> 도 4는 본 발명이 제공하는 촉매로 연속반응기에서 모델 원유 중 나프텐산 제거 실험 후 얻어진 모델원유의 사진.

【발명의 실시를 위한 최선의 형태】

<16> 본 발명의 목적은 높은 산도를 가지는 산성 원유 중의 유기산 성분 특히 나프텐산을 비용 효과적을 제거하기 위한 촉매를 제공하는 데 있다. 기존의 염기성 금속 산화물 촉매는 나프텐산과 반응하여 나프텐염 (Metal naphthenate)을 형성하여 원유 중으로 녹아 나오게 되어 배관에 막힘 현상을 유발하고, 촉매를 지속적으로 사용할 경우 촉매의 활성이 저하된다. 본 발명의 목적은 산성 분위기에서 염기성 금속 산화물 촉매의 용해, 즉 나프텐염(metal naphthenate) 생성이 적게 일어나는 촉매를 제공함으로써, 공정의 효율을 높이고, 장기 운전이 가능한 촉매를 제공하는 것이다.

<17> 본 발명은 산도가 높은 원유(crude oil) 및 진공가스오일(Vacuum gas oil), 상압증류공정의 잔사유, 오일샌드로부터 유래한 역청 등의 산도가 높은 유분에서 카르복시산(특히 나프텐산)을 탈탄산 반응을 통하여 분해, 제거하는 촉매 및 그 제조방법을 제공하는 것이다.

<18> 탈탄산 반응을 통한 유기산 분해과정은 아래의 식으로 나타낼 수 있다.



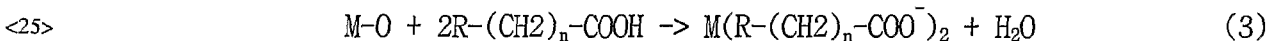
<20> 상기 식에서, R은 C5 또는 C6 환상 탄화수소이다.

<21> 물론 촉매 반응 과정 중에는 분해 주산물인 탄화수소, 이산화탄소 뿐만 아니라 다양한 종류의 반응 부산물이 생성된다. 탈탄산 반응을 촉진하는 기존의 촉매로는 염기성 금속 산화물 촉매가 사용된다. 하지만 기존의 염기성 금속 산화물 촉매는 높은 활성에도 불구하고 산성분위기 하에서 안정성 등이 문제가 된다. 염기성 알칼리 토금속 산화물과 카르복시산이 반응시에 발생하는 두 가지 큰 반응은 상기 식(1)의 탈탄산 반응과 아래 식(2)의 케톤화 반응이다.



<23> 상기 식에서, R₁ 및 R₂는 각각 C5 또는 C6 환상 탄화수소이다.

<24> 염기성 금속 산화물이 위 식(1)과 (2)의 반응을 촉진시키는 기작은 명확하게 밝혀져 있지는 않지만, 식(2)의 케톤화 반응은 카르복시산과 염기성 금속산화물이 반응하여 식(3)과 같은 나프텐염을 형성한 후 온도의 영향으로 나프텐염이 분해되는 과정 중에 케톤이 생성되고 물과 이산화탄소가 발생하는 것으로 대체로 믿어지고 있다.



<26> 상기 식에서, R은 C5 또는 C6 환상 탄화수소이며, M은 알칼리토금속이다.

<27> 이렇게 금속산화물이 카르복시산과 반응하여 염을 만드는 과정은 격자에너지가 낮은 금속산화물에서 더욱 쉽게 발생하는 것으로 알려져 있다. 물론, 반응 온도에 따라 상기 식(3)의 과정을 거치지 않고 식(1)의 직접 탈탄산 반응도 일어날 수 있다. 알칼리 토금속 산화물 촉매의 문제점은 상기 식(3)처럼 나프텐염을 만든다는 데 있다. 이 나프텐염은 오일상에 용해되어 배관의 막힘 현상 등을 유발한다.

<28> 본 발명은 상기와 같이 염기성 금속 산화물 촉매가 가진 단점을 개선하면서 높은 탈탄산 효과를 보이는 촉매를 제공하고 있다. 본 발명의 발견에 의하면, 알칼

리 토금속 양이온이 실리케이트 혹은 알루미늄네이트와 결합하고 있을 경우 내산성이 증대되고 또한 탈탄산 촉매로서의 역할도 우수한 것으로 나타났다. 알칼리 토금속 산화물을 안정하게 만드는 음이온으로는 알루미늄네이트(aluminate), 실리케이트(silicate), 점토(clay), 제올라이트 등이 적용가능하며, 바람직하게는 실리케이트, 알루미늄네이트가 좋다. 실리케이트는 다양한 음전하를 띌 수 있는데, 네오실리케이트(Neosilicate)(또는 오르토실리케이트(orthosilicate: SiO_4^{4-})), 소로실리케이트(Sorosilicate: $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$), 메타실리케이트(Metasilicate: SiO_3^{2-}) 등이 포함된다.

<29> 본 발명의 촉매 화합물을 제조하는데 있어서의 알칼리토금속 실리케이트, 또는 알칼리토금속 알루미늄네이트 촉매의 사용온도는 바람직하게는 150°C 내지 500°C 이다.

<30> 본 발명에서 제공하는 촉매는 화학적으로 합성을 통하여 만들 수 있는데, 이 경우 다양한 알칼리 토금속/Si 몰비율, 알칼리 토금속/Al 몰비율을 가지는 화합물의 합성 가능하며, 본 발명에서 상기 몰비율은 10 이하이며, 바람직하게는 3 이하이다. 이러한 비율이 촉매로서의 역할을 하기에 적합하다.

<31> 알칼리 토금속 실리케이트, 또는 알칼리 토금속 알루미늄네이트의 제조에는 졸-겔법, 침전법, 고온소성법, 고체 확산법, 고온 분무법등 다양한 방법이 적용될 수 있다. 또한 담지 촉매에 많이 사용되는 비표면적이 넓은 알루미늄나 혹은 실리카 기질에 알칼리토금속 등을 고르게 분산한 후 고온 소성과정($500-2000^\circ\text{C}$)을 거쳐 기질 표면의 일부만 알칼리 토금속 알루미늄네이트 혹은 알칼리 토금속 실리케이트로 변환되게 하여 제조할 수도 있다.

<32> 상기 제조 과정 중 전이금속 양이온(Fe, Ni, Cu등) 혹은 알칼리 금속양이온을 추가하여 알칼리 토금속 양이온의 일부를 전이금속 양이온 혹은 알칼리 금속양이온으로 대체하거나, 알칼리 토금속 양이온 대신 전이금속 양이온 혹은 알칼리 금속 양이온을 사용할 수 있다.

<33> 알칼리 토금속 양이온과 실리케이트가 결합한 물질은 자연상태에서 다양한 형태로 존재한다. 알칼리 토금속의 일종인 마그네슘의 경우, 포르스테라이트(Forsterite: Mg_2SiO_4), 탈크(Talc: $\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$), 엔스터타이트(Enstatite: MgSiO_3) 등 다양한 형태로 부존하며, 일부 마그네슘 양이온이 전이금속으로 치환된

형태로 자연상태에서 많이 발견된다. 이렇게 자연상태에서 존재하는 알칼리 토금속 실리케이트 화합물도 본 발명의 일부로 고산도의 원유 중 산성분을 제거하기 위해 사용이 가능하다.

<34> 아래의 실시 예에 침전법을 이용해 촉매를 제조하는 한 예를 보이며, 이러한 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것이며, 본 발명의 사상 및 범위 내에서 다양한 변화 및 변경이 가능함을 본 기술분야의 전문가라면 인지할 수 있을 것이다.

<35> <실시예 1>

<36> Mg/Si의 비율이 1:1인 마그네슘-실리케이트(magnesium-silicate)를 침전법을 이용하여 제조하였다. 먼저 10g의 소듐-실리케이트(sodium-silicate)를 100ml의 증류수에 녹인다. 이 용액에 $MgCl_2$ 12.5g을 100ml의 증류수에 녹인 마그네슘 클로라이드 용액을 소듐-실리케이트 용액에 교반을 하면서 천천히 투입한다. 마그네슘클로라이드 용액을 완전히 투입한 후 10분 정도 교반을 통하여 충분히 침전이 형성되게 한 다음, 교반액에 형성된 침전물을 필터링을 통하여 회수하고, 이 파우더 물질을 증류수로 6차례 세정한다. 얻어진 촉매는 80°C에서 건조하여 최종 촉매를 제조하였다.

<37> <실시예 2>

<38> 알루미네이트에 의해 안정화된 촉매의 제조 방법은 아래와 같다. 먼저 10g의 소듐-알루미네이트(sodium-aluminate)를 3g의 NaOH가 녹아있는 100ml의 증류수에 녹인다. 이 용액에 $MgCl_2$ 12g을 100ml의 증류수에 녹인 $MgCl_2$ 용액을 소듐-알루미네이트 용액에 교반을 하면서 천천히 투입한다. $MgCl_2$ 용액을 완전히 투입한 후 10분 정도 교반을 통하여 충분히 침전이 형성되게 한 다음, 교반액에 형성된 침전물을 필터링을 통하여 회수하고, 이 파우더 물질을 증류수로 6차례 세정한다. 얻어진 촉매는 80°C에서 건조하여 최종 촉매를 제조하였다.

<39> <실시예 3>

<40> 알루미네이트에 의해 안정화된 촉매를 제조하는 또 다른 방법이다. 먼저 15g의 aluminum-nitrate와 8.5g의 $MgCl_2$ 를 200ml의 증류수에 녹인다. 이 용액에 NaOH 10g을 200ml의 증류수에 녹인 용액을 교반을 하면서 천천히 투입한다. 침전이 더 이상 형성되지 않을 때 까지 NaOH용액을 투입한 후 10분 정도 교반을 통하여 충분히 침전이 형성되게 한 다음, 교반액에 형성된 침전물을 필터링을 통하여 회수하

고, 이 파우더 물질을 증류수로 6차례 세정한다. 얻어진 촉매는 80°C에서 건조하여 최종 촉매를 제조하였다.

<41> <실시예 4>

<42> <실시예 1, 2, 3>에서 만들어진 촉매의 안정성을 상업적으로 얻어지는 MgO와 비교하였다. MgO는 확인하기 위해, 실험 방법은 다음과 같다. CPCA(시클로-펜탄카르복실산(cyclo-pentane carboxylic acid)), CHCA(시클로-헥산 카르복실산(cyclo-hexane carboxylic acid)), CHPA(시클로-헥산 프로피온산(cyclo-hexane propionic acid)), BA(벤조산(benzoic acid)), TP-CHCA(트랜스-펜틸시클로헥산 카르복실산(trans-pentylcyclohexane carboxylic acid))가 각각 0.5wt% 용해된 도데칸(Dodecane) 용액을 만들고, 이 용액에 소성과정을 거친 MgO와 상기 <실시예 1>, <실시예 2>, <실시예 3>에서 얻어진 촉매를 용액중의 나프텐산의 무게에 대해 20wt%씩 첨가하였다. 상온에서 2시간 반응이 일어나게 한 다음, 100°C에서 건조하고 촉매를 회수하였다. 이 과정을 거쳐 건조된 MgO와 <실시예 1>, <실시예 2>, <실시예 3>에서 만들어진 촉매를 각각 FT-IR분석을 수행하였으며 그 결과를 [도 1]에 나타내었다. 다양한 흡수 파장이 관찰되는데, 여기서 주목하는 것은 1413cm^{-1} , 1561cm^{-1} 에서 나타나는 흡수밴드이다. 이 흡수밴드는 금속이 나프텐산과 반응하여 염을 형성할 경우 생성되는 금속 양이온과 RCOO^- 기 형성되는 공명구조에서 얻어지는 것으로 알려져 있다. MgO의 경우 상온에서 반응을 시켰음에도 불구하고 상기 두 밴드가 큰 것으로 보아 나프텐염이 많이 형성된 것을 알 수 있다. [도 1]로부터 <실시예 1>에서 만들어진 촉매가 가장 안정하고, 다음으로 <실시예 2>, <실시예 3>임을 알 수 있다.

<43> <실시예 5>

<44> <실시예 1>에서 제조된 촉매를 이용하여 연속반응기를 이용한 탈탄산 활성화 실험을 수행하였다. 반응에 사용된 용액은 도데칸(dodecane)에 <실시예 4>에서 보인 5개의 나프텐산을 각각 0.5wt%씩 용해한 모사 원유이다. [도 2]에 반응온도 250°C에서 액체공간속도(LHSV)가 20인 조건에서 탈탄산 반응을 수행하였을 경우의 촉매 활성을 나타낸다. 모사원유로 제조된 원유에 함유된 나프텐산 성분의 거의 대부분이 제거되는 것을 볼 수 있다.

<45> 본 발명이 제공하는 촉매는 기존 염기성 촉매에 비해 산성 물질 - 나프텐산

등- 을 분해하는 공정에 적용함에 있어 기존의 촉매에 비해 훨씬 안정적이고 반응 과정 중 나프텐염을 형성하지 않는다. 이 촉매를 적용하면 나프텐산을 제거한 후 원유 혹은 가스오일등의 고산도 유분 처리 후 원유로 용해되는 금속 성분인 나프텐염을 제거하기 위한 후단 공정이 필요하지 않고, 촉매의 활성 손실없이 장기 운전이 가능하여 공정의 경제성을 더 높일 수 있다.

<46> <실시예 6>

<47> 연속반응기에서 상기 <실시예 1>에서 제조된 촉매와 마그네슘옥사이드(MgO) 촉매의 안정성을 비교하였다. 촉매의 반응 활성 실험에 사용된 용액은 <실시예 5>에서 보인 모사원유를 사용하였다. 반응온도는 250°C, 액시공간속도(LHSV)는 20으로 두 촉매에 대해 일정하게 유지하였다. [도 3]과 [도 4]는 마그네슘옥사이드(MgO)촉매와 본 발명이 제공하는 촉매로 반응 한 후 얻어진 제품의 사진을 나타낸다. 마그네슘옥사이드 촉매는 반응물에서 고체상의 부유물이 많이 생성되는 것을 볼 수 있는 반면 <실시예 1>에서 제조된 촉매는 부유물이 없는 깨끗한 제품이 얻어지는 것을 볼 수 있다. 이로부터, 본 발명이 제공하는 촉매가 반응조건에서 더 안정함을 알 수 있다.

【청구의 범위】**【청구항 1】**

원유 및 상압증류공정의 잔사유, 또는 오일샌드로부터 유래한 역청인 산도가 높은 유분 (High TAN oil) 중의 산 성분(특히 나프텐산)을 제거하는데 사용하기 위한 촉매 화합물로서, 알칼리토금속 양이온을 실리케이트, 또는 알루미늄네이트 음이온과 반응시킴으로써 얻어지는 알칼리토금속 실리케이트, 또는 알칼리토금속 알루미늄네이트를 포함하는 촉매 화합물.

【청구항 2】

제 1항에 있어서, 촉매 화합물이 알칼리토금속 실리케이트 또는 알루미늄네이트이며, 알칼리토금속/Si 또는 Al의 몰비율이 10 이하인 촉매 화합물.

【청구항 3】

제 1항에 있어서, 촉매 화합물이 침전법, 고온소성법 또는 졸-겔법으로 제조되는 촉매 화합물.

【청구항 4】

제 1항에 있어서, 알루미늄나 혹은 실리카 기질에 알칼리토금속을 수용액에 용해한 후 분산한 후 고온 소성 과정을 거쳐 제조됨으로써 기질 표면의 일부만 알칼리토금속 알루미늄네이트화 또는 실리케이트화시킨 촉매 화합물.

【청구항 5】

원유 및 상압증류공정의 잔사유, 오일샌드로부터 유래한 역청 등 산도가 높은 유분 (High TAN oil) 중의 산 성분(특히 나프텐산)을 제거하는데 사용하기 위한 촉매로서, 포르스테라이트(Forsterite: Mg_2SiO_4), 탈크(Talc: $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$), 또는 엔스터타이트(Enstatite: $MgSiO_3$)의 천연광물인 촉매.

【청구항 6】

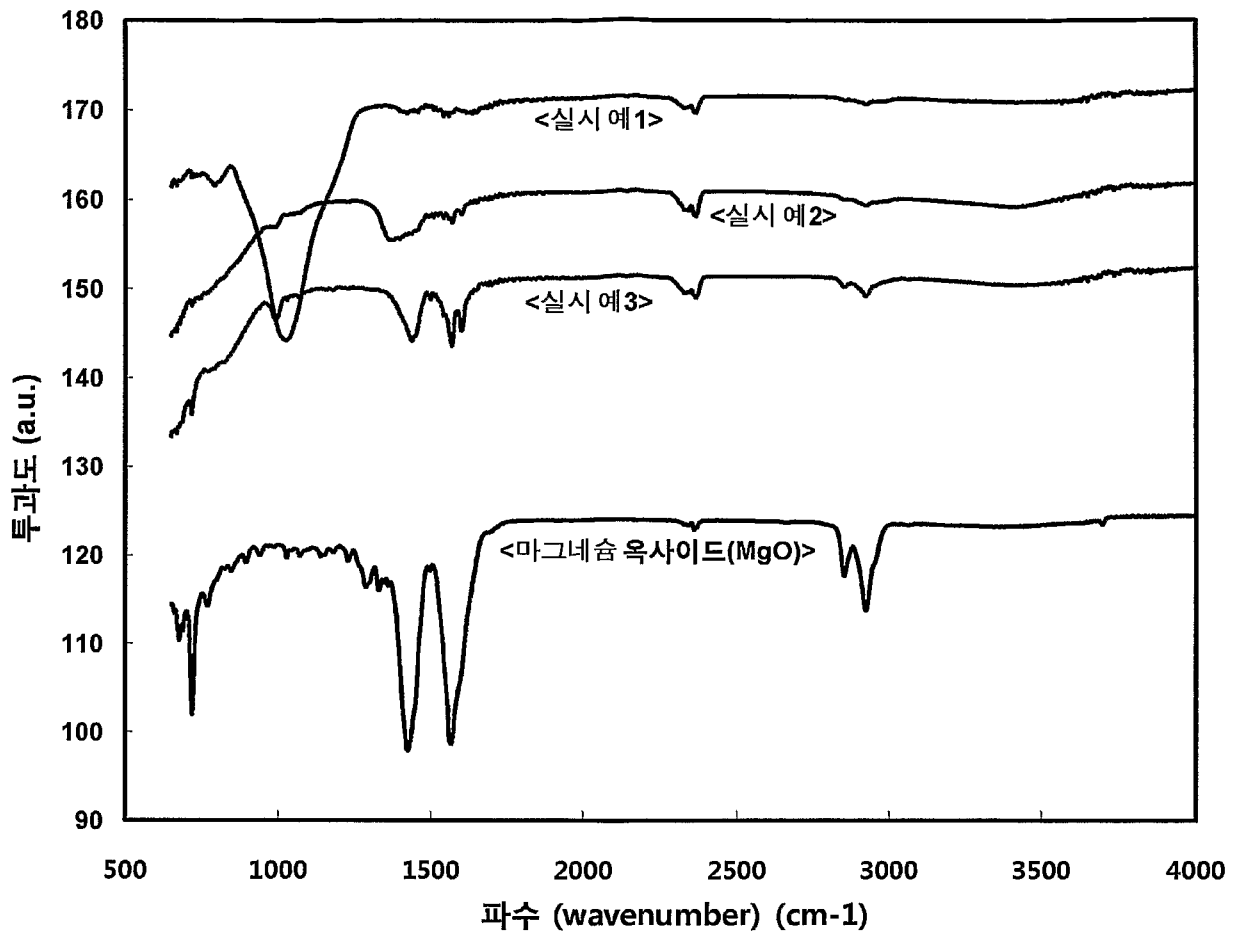
제 1항에 있어서, 유기산에 대한 저항성이 높은 알칼리 토금속 실리케이트, 알칼리 토금속 알루미늄네이트 화합물에 나트륨, 또는 칼륨의 알칼리토금속이 추가로 첨가되는 촉매.

【청구항 7】

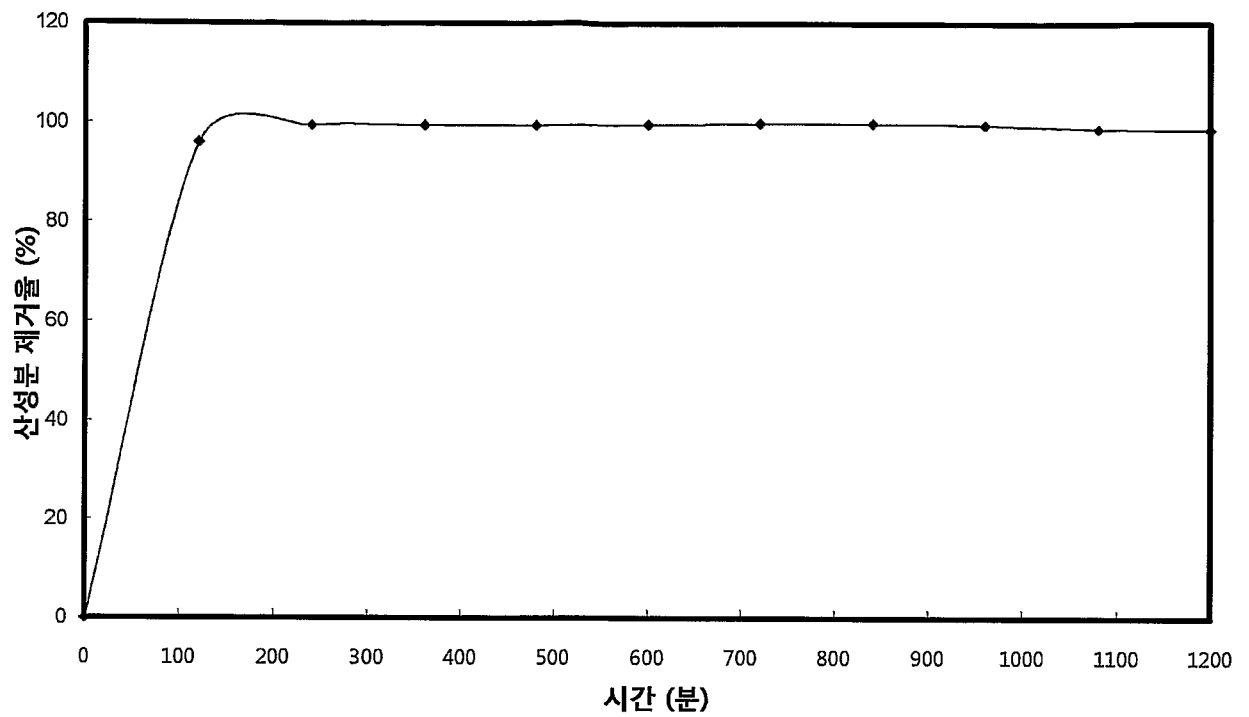
제 1항에 있어서, 알칼리토금속 실리케이트, 또는 알칼리토금속 알루미늄네이트 촉매의 사용온도가 150°C 내지 500°C인 촉매 화합물.

【도면】

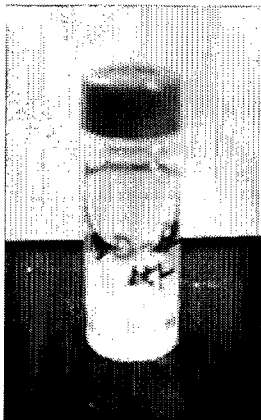
【도 1】



【도 2】



【도 3】



【도 4】

