

(12) 특허협력조약에 의하여 공개된 국제출원

(19) 세계지식재산권기구
국제사무국



(43) 국제공개일
2010년 10월 7일 (07.10.2010)

PCT

(10) 국제공개번호
WO 2010/114323 A2

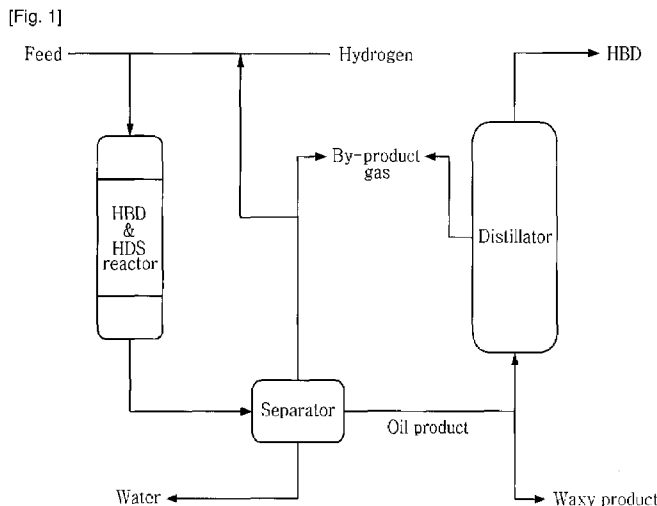
- (51) 국제특허분류:
B01J 27/18 (2006.01) C10L 1/08 (2006.01)
B01J 27/19 (2006.01) C10G 3/00 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2010/002016
- (22) 국제출원일: 2010년 4월 1일 (01.04.2010)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2009-0028222 2009년 4월 1일 (01.04.2009) KR
10-2010-0028284 2010년 3월 30일 (30.03.2010) KR
- (71) 출원인 (US 을(를) 제외한 모든 지정국에 대하여): **에스케이에너지 주식회사 (SK ENERGY CO., LTD.)** [KR/KR]; 서울특별시 종로구 서린동 99, 110-110 Seoul (KR).
- (72) 발명자: **결**
- (75) 발명자/출원인 (US 에 한하여): **이상일 (LEE, Sang Il)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리 2단지 대우아파트 209동 702호, 305-509 Daejeon (KR). **김도완 (KIM, Do Woan)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린 3차 1006동 1104호, 305-509 Daejeon (KR). **전희중 (JEON, Hee Jung)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 원촌동 140-1번지 SK 기술원 CRD 연구소, 305-370 Daejeon (KR). **주상준 (JU,**

- Sang Jun)** [KR/KR]; 부산광역시 사상구 모라 2동 우신아파트 110동 1502호, 617-755 Busan (KR). **유재욱 (RYU, Jae Wook)** [KR/KR]; 대전광역시 유성구 전민동 세종아파트 102동 1406호, 305-728 Daejeon (KR). **오승훈 (OH, Seung Hoon)** [KR/KR]; 서울특별시 강남구 대치1동 선경아파트 3동 1408호, 135-836 Seoul (KR).
- (74) 대리인: **청운특허법인 (LEE & PARK)**; 서울특별시 서초구 서초3동 1543-12 장생빌딩 6층, 137-872 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, TH, 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, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METAL PHOSPHORUS COMPOUND FOR PREPARING BIODIESEL AND METHOD FOR PREPARING BIODIESEL USING THE SAME

(54) 발명의 명칭: 바이오 디젤 제조용 금속 인 화합물 촉매 및 이를 이용한 바이오 디젤 제조방법



(57) Abstract: The present invention relates to a catalyst for preparing biodiesel, and a method for preparing biodiesel using the same. More specifically, the present invention relates to a catalyst for preparing biodiesel, which prepares biodiesel from a feed containing vegetable oil using a catalyst containing a metal phosphorus compound. The catalyst for preparing biodiesel according to the present invention uses a metal phosphorus compound, thereby enhancing preparation activity of HBD even without continuous injection of sulfides, and enabling production of high quality HBD with a low pour point due to the simultaneous procession of hydrogenation and isomerization reactions.

(57) 요약서:

[다음 쪽 계속]

WO 2010/114323 A2



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))

본 발명은 바이오 디젤 제조용 촉매 및 이를 이용한 바이오 디젤 제조방법에 관한 것으로, 더욱 상세하게는 금속 인 화합물을 포함하는 촉매를 이용하여 식물유를 포함하는 피드로부터 바이오 디젤을 제조하는 바이오 디젤 제조용 촉매에 관한 것이다. 본 발명에 따른 바이오 디젤 제조용 촉매는 금속 인 화합물을 사용함으로써, 황화물을 지속적으로 주입하지 않아도 HBD 제조 활성이 높고, 수소화 반응뿐만 아니라 이성화 반응이 동시에 진행되어 유동점이 낮은 고품질의 HBD를 제조할 수 있다.

명세서

발명의 명칭: 바이오 디젤 제조용 금속 인 화합물 촉매 및 이를 이용한 바이오 디젤 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 바이오 디젤 제조용 금속 인 화합물 촉매 및 이를 이용한 바이오 디젤 제조방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 고유가가 지속되면서 세계적으로 대체 에너지 자원의 개발 및 온실가스의 저감에 대한 필요성이 대두되면서, 바이오 에너지 자원의 개발이 활발하게 진행되고 있다. 더 나아가 전세계적으로 세제 및 법제화에 따른 국내외 바이오 디젤의 공급이 확대되면서 바이오 에너지 관련 시장은 연간 8-12%의 높은 성장세를 유지하고 있다.
- [3] 바이오 매스에서 디젤 유분을 제조하는 기술로서 대표적인 것은 FAME(Fatty Acid Methyl Ester)를 제조하는 기술이다. FAME는 바이오매스에서 얻어지는 대체에너지라는 장점 외에, 물성 측면에서도 기존의 광유에서 얻어지는 디젤 유분에 비해서 세탄가가 높은 장점이 있지만, 산화 안정성이 낮고, 제조 단가가 높은 단점이 있었다.
- [4] 차세대 기술로서 제시된 것이 수소화 반응을 통해 트리글리세라이드를 직접 수소화시켜 제조하는 HBD(Hydrofined biodiesel)이다. HBD는 기존의 광유에서 얻어지는 디젤에 비해서는 생산 단가가 높지만, 기존의 FAME와 비교할 때, 생산단가가 낮으며, 수소화 공정을 거치기 때문에 산화안정성이 상대적으로 높다.
- [5] 그리고 세탄가가 100에 가까운 고급 디젤유를 생산할 수 있는 장점이 있다. 또한 에너지 효율이나 온실가스 저감 측면에서 광유나 FAME에 비해서 HBD 연료가 가장 우수한 장점이 있다.
- [6] HBD를 제조하는 공정은 크게 두가지로 나뉜다. 하나는 수소화 공정(Hydrotreating process)만으로 이루어진 공정이고, 다른 하나는 수소화 공정 후단에 이성화 공정(Isomerization process)을 붙인 공정이다.
- [7] HBD에서 Hydro-treating은 수소화 반응을 통해 지방 또는 지방산을 가수소화하는 의미로 사용하며, 유사 용어로서, hydrogenation, deoxygenation(탈산화), hydrodeoxygenation, decarboxylation, decarbonylation을 혼용해서 쓴다. decarboxylation 및 decarbonylation은 피드의 지방 또는 지방산 중의 탄소하나가 빠져나가면서 수소화가 일어나기 때문에 HBD 제조에 있어서는 수소화 반응과 유사 용어로서 혼용해서 사용한다.
- [8] 일반적으로 바이오 디젤을 제조하는 피드로 사용되는 식물유는 트리글리세라이드로 구성되어 있다. 이러한 에스테르 형태의

트리글리세라이드를 수소화 처리를 하게 되면 C15-C18 파라핀물질을 얻게 되는데 이러한 물질의 끓는점이 디젤 영역에 해당하여 바이오 디젤로 사용할 수 있다.

- [9] 하지만, HBD의 경우 파라핀계의 바이오 디젤이기 때문에 유동점이 높은 단점이 있다. 유동점은 연료가 유동할 수 있는 최저온도를 의미하는데, 일반적으로 유동점이 높으면, 상대적으로 저온에서 액체로 유지되지 못하는 문제가 생기게 된다. HBD의 경우 파라핀계의 디젤이기 때문에 유동성이 높아 저온 안정성 면에서 석유에서 얻어진 광유 디젤이나 FAME에 비해 불리한 점이 있었다. 저온 안정성 문제는 피드를 얻기 쉽고, HBD를 적용하기 유리한 동남 아시아 등의 고온 지역에서는 큰 문제가 되지 않지만, 유럽이나 북미 지역 등의 저온 지역에서는 반드시 해결해야 하는 문제이다.
- [10] 이를 해결하기 위한 방법은 현재까지 2 가지이다. 하나는 소량의 바이오 디젤을 광유에 섞는 것이었다. 이 경우, 바이오 디젤이 광유에 분산되기 때문에 바이오 디젤의 높은 유동점 문제를 어느 정도 해결할 수 있었다. 하지만, 온도에 따라서 첨가해야 하는 바이오 디젤의 양의 한계량이 정해져 있어, 기준 이상을 첨가하지 못하는 단점이 있었다. 다른 하나의 방법은 이성화 처리를 통해 유동점을 높이는 것이다. 이 방법은 파라핀 계열의 탄화수소를 가지가 많은 탄화수소로 바꾸어 상대적으로 유동점을 높이는 방법인데 이 경우 광유와 같은 수준의 유동점을 가지는 바이오 디젤을 제조할 수 있다. 하지만, 이 경우 높은 장비 설치비가 들고, 이성화 공정 역시 수소화 공정이기 때문에 높은 유지비가 필요하다는 단점이 있다.
- [11] HBD를 제조하는 데 있어 다른 하나의 문제는 촉매의 활성 상태를 지속적으로 유지하기 위해서 황화물을 넣어주어야 한다는 점이다. HBD에 사용되는 촉매는 기존의 수소화 촉매로 주로 VIB족과 VIII족의 화합물 형태로 되어 있다. 이러한 촉매의 경우, 촉매의 활성점이 VIB-VIII-Sulfur/담체의 혼합 구조를 가지고 있는데, 반응 중에 황이 지속적으로 떨어져 나가기 때문에, 황 성분을 지속적으로 주입해 주어 활성점을 유지해 주어야 하는 단점이 있다.
- [12] 기존의 수소화 공정의 경우, 피드 자체에 황이 포함되어 있었기 때문에 따로 황화합물을 혼합하지 않아도 촉매의 활성이 유지되었다. 하지만, HBD 제조 반응의 경우, 피드로 사용하는 식물유에는 황이 포함되어 있지 않고, 오히려 황과 같은 족인 산소가 포함되어 있어 촉매가 산소와의 반응으로 쉽게 비활성화되는 단점이 있었다.
- [13] 이를 극복하기 위해서, 1% 이내의 DMDS(di-Methyl Disulfide) 등의 황화합물을 피드와 혼합하여 처리하거나 황이 포함된 탄화수소를 피드와 혼합하여 처리하고 있는 실정이다.
- [14] 기존의 HBD 제조 기술을 개시하고 있는 문헌들이 있는 바, US 4,992,605에서는 crude 팜 오일을 피드로 하여, 기존 상용 수소화(hydrotreating) 촉매로 CoMo, NiMo, 또는 전이 금속을 사용하여, 바이오 디젤을 제조하는 공정을

개시하고 있다.

- [15] US 2007/0175795에서는 트리글리세리드의 수소화를 위한 촉매의 성분으로서 Ni, Co, Fe, Mn, W, Ag, Au, Cu, Pt, Zn, Sn, Ru, Mo, Sb, V, Ir, Cr, Pd가 사용될 수 있다고 개시하고 있다.
- [16] US 7232935에서는 식물유를 피드로 하여, 수소화 공정 후단에 이성화 공정을 순차적으로 거쳐서 HBD를 만드는 촉매 공정을 개시하고 있다.
- [17] US 7279018에서는 수소화 처리 후 이성화 처리된 HBD에 0-20% 내외의 합산화물을 섞어 생성물을 만드는 특허를 개시하고 있다.
- [18] 또한 US 2007/0010682에서는 수소화(hydrotreating) 공정 및 이성화(isomerization) 공정으로 이루어지고, 공급원료가 5 중량% 이상의 유리 지방산(free fatty acids)과 희석제를 포함하며, 이 때 희석제: 공급원료 비율이 5~30:1인 것으로 한정되어 있다.
- [19] US 20060207166에서는 제올라이트와 같은 이성화 기능을 가진 담체에 수소화 반응용 활성 금속을 담지한 촉매를 이용하여, 수소화 공정과 이성화 공정을 한 스텝에서 진행되는 공정을 개시하고 있다.
- [20] 전술한 바와 같이 HBD를 생산하기 위해서 현재로서는 특화된 수소화 촉매 없이 기존 상용 수소화 촉매를 사용하거나 이를 개량하여 HBD 제조 반응에 적용하는 실정이다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [21] 상기한 문제점을 극복하기 위해 본 발명은 금속인 화합물 촉매를 이용하여, 황화물을 도입하지 않고도 높은 수소화 반응 활성을 보이며, 또한 이성화 공정의 부가 없이도 단일 수소화 공정에서 유동점이 낮은 고품질의 바이오 디젤 제조용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.
- [22] 또한 본 발명의 목적은 상기 촉매를 사용하여, 바이오 디젤을 제조하는 방법을 제공하는 것이다.
- [23] 또한, 본 발명의 다른 목적은 상기 제조방법에 의해 제조된 바이오 디젤을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [24] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명의 일 구현에는 수소화 반응 또는 이성화 반응에 활성성분으로 사용하는 금속인 화합물을 포함하는 바이오 디젤 제조용 촉매를 제공한다.
- [25] 본 발명의 다른 일 구현에는 활성성분으로 VIB족 금속, VIII족 금속, VIIB족 금속 단독 또는 이들의 혼합 금속에 P가 결합된 바이오 디젤 제조용 촉매를 제공한다.
- [26] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 촉매는 금속인 화합물을 단독으로 사용하거나, 담체 또는 바인더로써 카본, 알칼리토금속산화물,

- 알카리금속산화물, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리콘 카바이드, 실리콘 카바이드, 니오비아, 알루미늄 포스페이트 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오 디젤 제조용 촉매로 포함한다.
- [27] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 금속 VIB족 금속에 P가 결합된 촉매는 MoP 또는 WP이고, Mo 또는 W가 1~90 wt%, P는 10~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매로 포함한다.
- [28] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 금속 VIII족 금속에 P가 결합된 촉매는 Ni₂P, PdP, 또는 PtP이고, Ni 또는 Pd, Pt가 1~90 wt%, P는 10~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매로 포함한다.
- [29] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 금속 VIIB족 금속에 P가 결합된 촉매는 Co₂P, RuP, FeP, 또는 MnP이고, Co 또는 Ru, Fe, Mn이 1~80 wt%, P는 20~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매로 포함한다.
- [30] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 P가 결합된 촉매는 NiMoP, CoMoP, CoNiMoP, CoNiP, NiWP, CoWP, CoNiWP, 또는 MoWP이고, 활성금속이 1~95 wt%, P는 5~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매로 포함한다.
- [31] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 VIB족, VIIB족, VIII족 금속 단독 또는 이들의 혼합 금속은 담체에 대하여 1~100 wt%으로 함유한다.
- [32] 본 발명의 다른 일 구현에는, 전술한 촉매 존재하에서, 수소화 반응 또는 이성화 반응을 통해 바이오 디젤을 제조하는 방법을 제공한다.
- [33] 본 발명의 다른 일 구현에는, 바이오 디젤 제조는 식물유, 식물성 지방, 동물성 지방, 어유, 재생지방(recycled fat), 식물성 지방산, 동물성 지방산 또는 이들의 혼합물의 바이오매스를 피드로 한다.
- [34] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 지방의 경우 트리글리세라이드의 각 체인을 구성하는 탄소의 개수가 1 내지 28개인 지방이고, 상기 지방산의 경우, 탄소의 개수가 1 내지 28개인 지방산이다.
- [35] 본 발명의 다른 일 구현에는, 바이오 디젤 제조는 피드로 바이오매스 이외에 하나 이상의 탄화수소 혼합물을 0~99%로써 추가로 혼합하여 사용한다.
- [36] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기의 탄화수소는 케로센(kerosene), 디젤, LGO, recycled HBD를 포함한다.
- [37] 본 발명의 다른 일 구현에는, 피드를 수소화 처리를 통해 전처리하는 공정, 수첨 탈산화 반응 후의 미반응 수소를 분리하는 공정, 생성된 탄화수소를 냉각, 분리하는 공정을 부가하는 공정을 포함한다.
- [38] 본 발명의 다른 일 구현에는, 상기 바이오 디젤 제조방법에 따라 제조된 바이오 디젤을 제공한다.

발명의 효과

- [39] 본 발명에 따른 바이오 디젤 제조용 촉매는 황화물을 도입하지 않고 수소화 활성이 높은 수준으로 장기간 유지되며, 단일 수소화 공정만으로 장기 활성이

높으면서도 유동점이 낮은 고품질의 바이오 디젤을 제조할 수 있다.

도면의 간단한 설명

[40] 도 1은 피드로써 100% 식물유를 사용하는 경우의 HBD 공정 흐름도이다.

[41] 도 2는 피드로써 식물유에 탄화수소를 혼합하여 사용하는 경우에 사용되는 공정 흐름도이다.

발명의 실시를 위한 최선의 형태

[42] 이와 같은 본 발명을 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

[43] 본원 발명은 금속 인 화합물 촉매를 이용하여, 수소화 반응을 통해 바이오 디젤을 제조하는 촉매이다.

[44] 본원 발명은 금속 인 화합물을 포함하는 촉매로써, 금속 인 화합물 형태로 단독 사용할 수 있으며, 담체 또는 바인더를 사용하여 금속 인 화합물을 담체에 담지할 수도 있다.

[45] 금속 인 화합물이 포함된 촉매를 황화물을 첨가하지 않아도 장기간 높은 수소화 활성을 유지하며, 이성화 공정의 부가 없이, 단일 수소화 공정만으로 HBD의 유동점을 낮출 수 있다.

[46] 따라서, 본 발명에 사용되는 금속 인 화합물이 담지된 촉매는 HBD 공정뿐만 아니라, 황화물을 도입하지 않아도 되는 수소화 공정에 적용 가능하며, 본 발명에 사용되는 금속 인 화합물이 담지된 촉매는 HBD 공정뿐만 아니라 수소화 공정을 통해 얻어지는 생산물의 유동점을 낮추는 모든 공정에 적용 가능하다.

[47] 본 발명에 사용되는 활성 성분은 VIB족, VIII족, VIIB 족 또는 이들의 혼합물에 금속 인 화합물이 결합한 성분이다.

[48] 본 발명의 발명자는 상기 금속에 인을 도입함으로써 금속의 산점을 높일 수 있었고, 이에 따라 HBD 제조를 위한 수소화 반응에 효율적이면서도, 수소화 반응 뿐만 아니라, 이성화 반응을 효율적으로 유도하였다.

[49] 본 발명의 금속 인 화합물로는 VIB족 금속과 인이 결합한 MoP 또는 WP, VIII족 금속과 인이 결합한 Ni₂P, PdP, PtP, VIIB족 금속과 인이 결합한 Co₂P, RuP, FeP, MnP이 바람직하지만 이에 한정되지는 않는다.

[50] 본 발명에 사용되는 금속 인 화합물의 예로써 MoP, NiMoP, CoMoP, CoNiMoP, CoNiP, Ni₂P, Co₂P, WP, NiWP, CoWP, CoNiWP 등의 물질을 사용할 수 있다.

[51] 본 발명의 활성 성분 중 VIB족 금속에 P가 결합한 촉매는 1~90 wt%가 포함되는데, 1 wt% 미만으로 담지될 경우 촉매의 활성이 매우 낮아 촉매로서 작용을 하지 못하며, 90 wt% 이상은 제조가 불가능하다.

[52] 본 발명에 사용되는 촉매는 상기 금속 인 화합물 형태로 단독 사용할 수 있으며, 담체 또는 바인더를 사용하여 금속 인 화합물을 담체에 담지할 수도 있다. 촉매 담체 또는 바인더로써 카본, 무기금속산화물 또는 이들의 혼합물이 바람직하다. 또한, 무기금속산화물로는 알카리토금속산화물, 알카리금속산화물, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리콘 카바이드, 니오비아,

- 알루미늄 포스페이트 또는 이들의 혼합물을 사용할 수 있다.
- [53] 상기 VIB족, VIII족 금속, VIIB족 금속에 P가 결합한 촉매에 활성금속 1~90 wt%가 포함되는데, 1 wt% 미만으로 담지될 경우 촉매의 활성이 매우 낮아 촉매로서 작용을 하지 못하며, 90 wt% 이상은 제조가 불가능하다.
- [54] 본 발명의 바이오 디젤 제조는 바이오 디젤 제조는 식물유, 식물성 지방, 동물성 지방, 어유, 재생지방(영문기재), 식물성 지방산, 동물성 지방산 또는 이들의 혼합물의 바이오매스를 피드로 사용할 수 있다.
- [55] 상기 지방의 경우 트리글리세라이드의 각 체인을 구성하는 탄소의 개수가 1 내지 28개인 지방이고, 상기 지방산의 경우, 탄소의 개수가 1 내지 28개인 지방산을 사용하는 것이 바람직하지만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [56] 바이오 디젤 제조는 피드로 바이오매스 이외에 하나 이상의 탄화수소혼합물(0~99%)을 추가로 혼합하여 사용할 수 있으며, kerosene, 디젤, LGO, recycled HBD를 사용하는 것이 바람직하지만 이에 한정되는 것은 아니다.
- [57] HBD 제조 공정은 피드를 수소화 처리를 통해 전처리하는 공정, 수첨 탈산화 반응 후의 미반응 수소를 분리하는 공정, 생성된 탄화수소를 냉각, 분리하는 공정을 부가하는 공정을 포함할 수 있지만, 임의의 목적에 따라 한 두 단계의 공정을 가감할 수 있음은 물론이다.
- [58] 피드로써 100% 식물유를 처리하는 공정을 도 1에 예시적으로 기재하였지만, 본 발명이 이에 한정되는 것은 아니다.
- [59] 도 2에서는 피드로써 식물유에 탄화수소를 혼합하여 사용하는 경우에 사용되는 공정 흐름도이다. 100% 식물유를 사용하는 경우에 비해서 탄화수소를 분리하기 위한 fractionator가 포함되어 있는 차이점이 있다.
- [60] 식물유에 1%의 DMDS가 혼합된 물질이 피드로 사용되고, 이 피드와 수소가 HBD 반응기에 동시에 도입되어 수소화 처리된다. 반응물은 스트리퍼(stripper)에서 증류되어 끓는점 별로 분류되어 HBD를 선별하여 추출하고 나머지는 재순환(recycling)시키는 시스템이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [61] 이하, 본 발명의 기술을 이용하여 제조한 HBD 촉매 및 이를 이용하여, 바이오매스로부터 수소화 공정을 거쳐 바이오 디젤을 제조하는 방법을 다음과 같이 구체적으로 설명하고자 한다.
- [62] 실시예 1: MoP/ZrO₂ 촉매의 제조
- [63] 지름 1mm 크기의 ZrO₂를 담체로 사용하여 Mo이 약 5 중량%, P가 약 3 중량%인 촉매를 제조하였다.
- [64] 제조에 사용된 Mo 전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 "AHM")를 사용하였고, P 전구체로는 Ammonium phosphate(이후 "AP")를 사용하였다.
- [65] AP와 AHM을 증류수에 녹여 제조한 수용액을 ZrO₂담체에 함침 시킨 다음, 150

°C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 MoP/ZrO₂를 제조하였다.

- [66] AHM의 molybdenum acetate, molybdenum chloride, molybdenum hexacarbonyl, phosphomolybdic acid, molybdic acid 등의 다양한 형태의 폴리브데늄 전구체를 사용할 수 있으며 이에 한정되는 것은 아니다. P 전구체 역시 마찬가지로, 아인산, red phosphorous, yellow phosphorous 등이 사용될 수 있으며 위 AP에 한정하는 것은 아니다.
- [67] 상기 절차에 따라 제조한 촉매 6 cc를 원통형 반응기에 충전 한 다음, 상온 조건에서 반응압력 30 bar, H₂ flow를 200 cc/min의 속도로 흘리면서 650 °C까지 승온하고 650 °C 에서 도달하면 2시간 동안 전처리 하였다.
- [68] 상기 방법으로 전처리한 Mo/ZrO₂촉매를 반응온도 320 °C, 반응 압력 30 bar, 수소 100 cc/min의 도입 조건에서, 피드인 대두유(soybean oil) 100 %를 0.1 cc/min (LHSV = 1)의 속도로 반응시켰다. 8시간마다 시료 채취(sampling) 하였고, 얻어진 생성물(product)의 반응 성상은 simdist로, 촉매의 leaching 여부는 ICP 분석으로, 이성화 정도는 GC를 통해 분석하였다.
- [69] 실시에 2: Ni₂P/ZrO₂촉매의 제조
- [70] 지름 1mm 크기의 ZrO₂를 담체로 사용하여 Ni이 약 6 중량%, P가 약 3중량%가 되도록 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Ni 전구체로는 Nickel nitrate (이후 "NN")를 사용하였으며, P 전구체로는 Ammonium phosphate(이후 "AP")를 사용하였다.
- [71] Ni 금속의 경우 nickel acetate, nickel acetylacetonate, nickel chloride, nickel hydroxide, nickel oxlate 등의 다양한 전구체를 사용할 수 있으며, 상기 전구체로만 한정하는 것은 아니다.
- [72] Ni₂P/ZrO₂촉매는 다음과 같은 순서로 제조되었다.
- [73] 먼저 NN과 AP를 증류수에 녹여 제조한 수용액을 ZrO₂담체에 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 Ni₂P/ZrO₂를 제조하였다.
- [74] 실시예 1과 동일한 조건으로 전처리하고 반응을 실시하였고, 분석 역시 동일하게 진행하였다.
- [75] 실시에 3: WP 촉매의 제조
- [76] 담체를 사용하지 않고, W과 P가 분자비 대비 1:1이 되도록 WP powder 촉매를 제조하였다. W 전구체는 Ammonium metatungstate (이후 AMT)이고, P 전구체로는 Ammonium phosphate(이후 "AP")를 사용하였다.
- [77] W 금속의 경우, tungsten hexacarbonyl, tungsten chloride 등 다양한 전구체를 사용할 수 있으며, 꼭 AMT에 한정하는 것은 아니다.
- [78] WP 촉매는 다음과 같은 순서로 제조되었다.
- [79] 먼저 AMT와 AP를 증류수에 녹여 제조한 수용액을 분자비대로 섞은 뒤에 건조시키고, 500 °C에서 6시간 동안 연속으로 소성하였다. 얻어진 생성물을

막자사발로 갈아서 균일하게 혼합된 물질을 얻었다. 이를 100% 수소 조건에서 663 oC에서 2시간 동안 유지하여 최종 WP 촉매를 제조하였다.

[80] 실시예 1과 동일한 조건으로 전처리하고 반응을 실시하였고, 분석 역시 동일하게 진행하였다.

[81] 실시예 4: NiMoP/ZrO₂ 촉매의 제조

[82] 지름 1mm 크기의 ZrO₂를 담체로 사용하여 Mo가 약 5 중량%, Ni가 약 5 중량%, P가 약 3 중량%가 되도록 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo 전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 "AHM")를 사용하였으며, Ni 전구체로는 Nickel nitrate (이후 "NN"), P 전구체로는 Ammonium phosphate (이후 "AP")를 사용하였다.

[83] 먼저 AHM와 AP를 증류수에 녹이고, ZrO₂담체에 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 MoP/ZrO₂를 제조하였다.

[84] NN을 증류수에 녹이고, 제조된 MoP/ZrO₂촉매에 함침시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 NiMoP/ZrO₂촉매를 제조하였다.

[85] 실시예 1과 동일하게 전처리하고 반응을 실시하였으며, 분석 역시 동일하게 진행하였다.

[86] 실시예 5: MoP/Al₂O₃ 촉매의 제조

[87] 지름 1mm 크기의 Al₂O₃를 담체로 사용하여 Mo이 약 5 중량%, P가 약 3중량%가 되도록 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo 전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 "AHM")를 사용하였으며, P 전구체로는 Ammonium phosphate (이후 "AP")를 사용하였다.

[88] MoP/Al₂O₃ 촉매는 다음과 같은 순서로 제조되었다.

[89] AHM와 AP를 증류수에 녹여 제조한 수용액을 Al₂O₃ 담체에 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 MoP/Al₂O₃촉매를 제조하였다.

[90] 실시예 1과 동일하게 전처리하고 반응을 실시하였으며, 분석 역시 동일하게 진행하였다.

[91] 실시예 6: MoP/ZrO₂ 촉매의 혼합피드(80% kero-20% 대두유) 반응 실험

[92] 실시예 1과 동일하게 MoP/ZrO₂촉매를 제조하였다.

[93] HBD 반응용 피드로써 탄화수소 혼합 피드(80% kerosene -20% 대두유)를 사용하였고, 나머지는 실시예 1과 동일하게 전처리하고 반응을 실시하였다.

[94] 실시예 7: MoP/ZrO₂ 촉매의 황 화합물 도입 실험

[95] 실시예 1과 동일하게 MoP/ZrO₂촉매를 제조하였다.

[96] 제조된 MoP/ZrO₂촉매 6 cc를 원통형 반응기에 충전 한 다음, 상온 조건에서 반응압력 45 bar, H₂ flow를 16 cc/min의 속도로 흘리면서 R-LGO + 3% DMDS 혼합용액을 0.04 cc/min의 속도로 도입하면서, 400 °C까지 승온하고, 400 °C 에

- 도달하면 3시간 동안 유지하여 전처리 하였다.
- [97] 상기 방법으로 전처리한 MoP/ZrO₂ 촉매를 반응온도 350 °C, 반응 압력 30 bar, 수소 100 cc/min의 도입 조건에서, 피드인 1% DMDS(di-Methyl Disulfide)가 포함된 대두유(soybean oil)를 0.1 cc/min (LHSV = 1)의 속도로 반응시켰다. 시료는 8시간마다 채취(sampling) 하였고, 얻어진 생성물(product)의 반응 성상은 simdist로, 촉매의 leaching 여부는 ICP 분석을 통해 확인하였다.
- [98] 실시에 8: CoMoP/TiO₂ 촉매의 황 화합물 도입 실험
- [99] 지름 1mm 크기의 TiO₂를 담체로 사용하여 상기 실시예 1과 같은 방법으로 Mo이 약 5 중량%, P가 약 3 중량%인 촉매를 제조하였다.
- [100] 제조에 사용된 Mo 전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 "AHM")를 사용하였고, P 전구체로는 Ammonium phosphate(이후 "AP")를 사용하였다.
- [101] 제조된 MoP/TiO₂ 촉매에 Co 5 중량%를 담지하였다. 제조에 사용된 Co 전구체로는 Cobalt nitrate hexahydrate(이후 "CNH")를 사용하였다.
- [102] Co 금속의 경우, cobalt acetate, cobalt carbonate, cobalt chloride, cobalt phosphate 등을 사용할 수 있으며, CNH에 한정하는 것은 아니다.
- [103] CNH을 증류수에 녹여 제조한 CoMoP/TiO₂를 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 CoMoP/TiO₂를 제조하였다.
- [104] 상기 절차에 따라 제조한 촉매 6 cc를 원통형 반응기에 충전 한 다음, 상온 조건에서 반응압력 30 bar, H₂ flow를 200 cc/min의 속도로 흘리면서 650 °C까지 승온하고 650 °C 에서 도달하면 2시간 동안 전처리 하였다.
- [105] 상기 방법으로 전처리한 CoMoP/TiO₂ 촉매를 반응온도 320 °C, 반응 압력 30 bar, 수소 100 cc/min의 도입 조건에서, 피드인 대두유(soybean oil) 100 %를 0.1 cc/min (LHSV = 1)의 속도로 반응시켰다. 8시간마다 시료 채취(sampling) 하였고, 얻어진 생성물(product)의 반응 성상은 simdist로, 촉매의 leaching 여부는 ICP 분석으로, 이성화 정도는 GC를 통해 분석하였다.
- [106] 비교예 1: NiMo/Al₂O₃ 촉매의 제조
- [107] 지름 1mm 크기의 Al₂O₃를 담체로 사용하여 폴리브데늄이 약 10 중량%, Ni이 약 3중량 %가 되도록 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo 전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 "AHM")를 사용하였으며, Ni 전구체로는 Nickel nitrate hexahydrate (이후 "NNH")를 사용하였다.
- [108] NiMo/Al₂O₃ 촉매는 다음과 같은 순서로 제조되었다.
- [109] 먼저 AHM을 증류수에 녹여 제조한 수용액을 Al₂O₃ 담체에 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 Mo/ Al₂O₃를 제조하였다.
- [110] NNH 3.06 g을 증류수에 녹인 다음, 상기 Mo/ Al₂O₃촉매를 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 NiMo/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

- [111] 상기 절차에 따라 제조한 촉매 6 cc를 원통형 반응기에 충전 한 다음, 상온 조건에서 반응압력 45 bar, H₂ flow를 16 cc/min의 속도로 흘리면서 R-LGO + 3% DMDS 혼합용액을 0.04 cc/min의 속도로 도입하면서, 400 °C까지 승온하고, 400 °C에 도달하면 3시간 동안 유지하여 전처리 하였다.
- [112] 상기 방법으로 전처리한 NiMo/ZrO₂ 촉매를 반응온도 350 °C, 반응 압력 30 bar, 수소 100 cc/min의 도입 조건에서, 피드인 1% DMDS(di-Methyl Disulfide)가 포함된 대두유(soybean oil)를 0.1 cc/min (LHSV = 1)의 속도로 반응시켰다. 7일이 지난 후, 대두유와 함께 도입했던, DMDS 1%를 cutting하고, 대두유 100 %를 도입하였다. 시료는 8시간마다 채취(sampling) 하였고, 얻어진 생성물(product)의 반응 성상은 simdist로, 촉매의 leaching 여부는 ICP 분석을 통해 확인하였다.
- [113] 비교예 2: CoMo/Al₂O₃ 촉매의 제조
- [114] 지름 1mm 크기의 Al₂O₃를 담체로 사용하여 폴리브데늄이 약 10 중량%, Co가 약 3중량 %가 되도록 촉매를 제조하였다. 제조에 사용된 Mo전구체로는 Ammonium heptamolybdate tetrahydrate (이후 "AHM")를 사용하였으며, Co 전구체로는 Cobalt nitrate hexahydrate (이후 "CNH")를 사용하였다.
- [115] CoMo/Al₂O₃ 촉매는 다음과 같은 순서로 제조되었다.
- [116] 비교예 1과 같은 방법으로 Mo/ Al₂O₃를 제조하였다.
- [117] CNH를 증류수에 녹인 다음, 상기 Mo/ Al₂O₃촉매를 함침 시킨 다음, 150 °C 2시간 동안 건조한 뒤, 500 °C에서 2시간 동안 연속으로 소성하여 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.
- [118] 상기 비교예 1과 같은 방법으로 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 전처리하였다.
- [119] 상기 방법으로 전처리한 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 반응온도 350 °C, 반응 압력 30 bar, 수소 100 cc/min의 도입 조건에서, 피드인 1% DMDS(di-Methyl Disulfide)가 포함된 대두유(soybean oil)를 0.1 cc/min (LHSV = 1)의 속도로 반응시켰다. 7일이 지난 후, 대두유와 함께 도입했던, DMDS 1%를 cutting하고, 대두유 100 %를 도입하였다. 시료는 8시간마다 채취(sampling) 하였고, 얻어진 생성물(product)의 반응 성상은 simdist로, 촉매의 leaching 여부는 ICP 분석을 통해 확인하였다.
- [120] 하기 표 1은 금속 인 화합물을 사용하여 HBD 제조 실험으로 생성물 중 디젤 selectivity 값을 나타낸다.
- [121] 표 1

촉매	성분 디젤 selectivity (%)	1일	15일	30일
실시예 1	MoP/ZrO ₂	97	97	96
실시예 2	Ni ₂ P/ ZrO ₂	92	90	84
실시예 3	WP	93	90	85
실시예 4	NiMoP/ ZrO ₂	94	93	93
실시예 5	MoP/Al ₂ O ₃	93	91	89
실시예 6	MoP/ ZrO ₂ (혼합피드)	99	99	99
실시예 7	MoP/ ZrO ₂ (DMDS 포함)	94	93	93
실시예 8	CoMoP/TiO ₂	93	93	93
비교예 1	NiMo/ Al ₂ O ₃	92	91	86
비교예 2	CoMo/ Al ₂ O ₃	91	89	88

- [122] 표 1에 나타난 결과를 보면 MoP/ZrO₂촉매의 경우, 혼합피드로써 황화합물을 함께 도입하지 않고도, 촉매 활성이 일정하게 유지되는 것을 확인할 수 있었다.
- [123] HBD 제조 반응에서 금속 인 화합물 촉매에 대한 황의 촉매독 영향을 확인하기 위해서 DMDS(dimethyl disulfide)를 도입한 실시예 7의 결과로부터, 황을 포함하는 케로센이나 디젤등의 석유계 탄화수소를 혼합피드로써 사용하더라도 촉매 활성을 유지할 수 있음을 확인하였다.
- [124] 하기 표 2는 실시예 1~5, 실시예 7~8, 및 비교예 1~2의 생성물 중 isomer의 비율을 나타내며, 실시예 6의 경우 식물유와 혼합되는 R-케로센의 성상에 따라 생성물 중 isomer의 비율도 달라진다.
- [125] 표 2

촉매	Iso-C15/C15 (%)	Iso-C16/C16 (%)	Iso-C17/C17 (%)	Iso-C18/C18 (%)
실시예 1	0	7.6	21.4	30.3
실시예 2	0	0.7	2.0	2.3
실시예 3	0	6.8	23.9	28.3
실시예 4	0	2.3	8.1	11.9
실시예 5	0	8.2	24.0	29.3
실시예 7	0	7.1	19.9	29.8
실시예 8	0	0	4.3	5.9
비교예 1	0	0	6.6	8.2
비교예 2	0	0	6.1	7.5

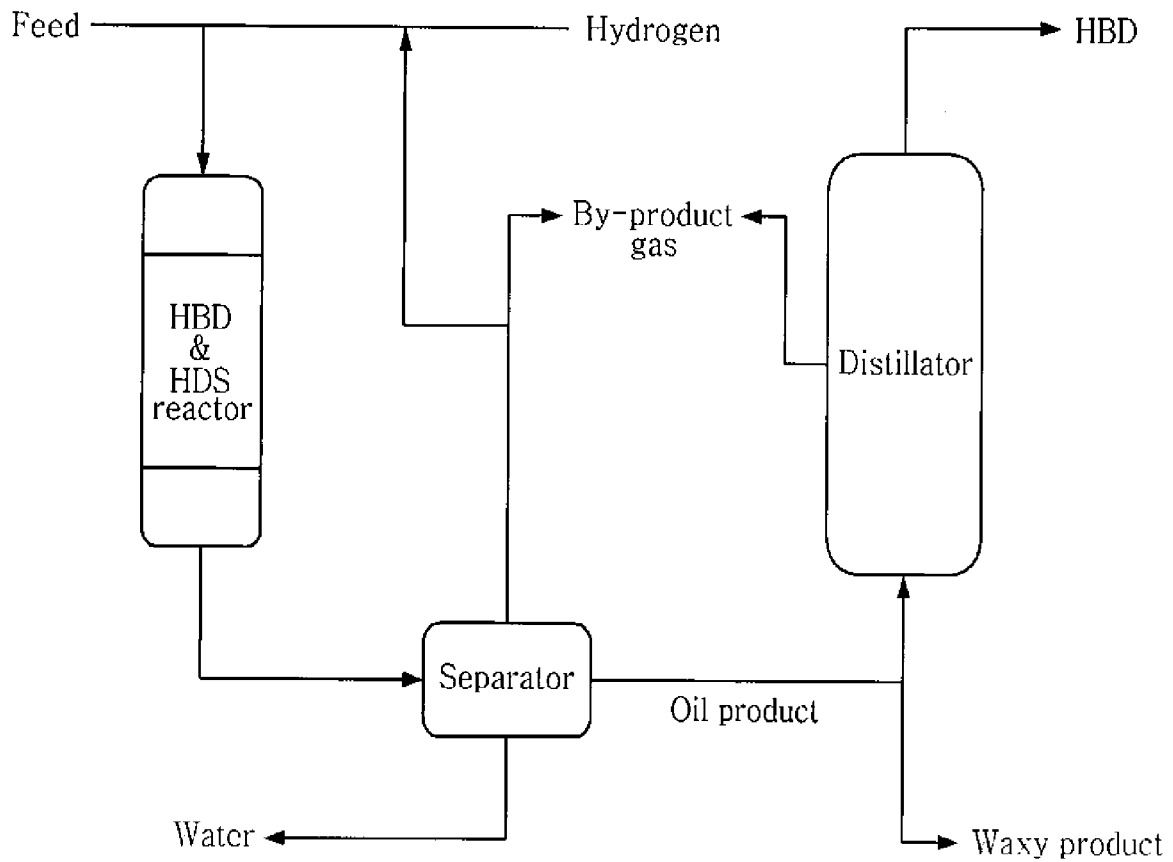
- [126] 표 2에 나타난 결과를 보면, 비교예 1의 NiMo/Al₂O₃ 촉매의 경우 이성화되는 비율이 거의 없음을 확인할 수 있었다. 비교예 2의 NiMo/Al₂O₃ 촉매의 경우 이성화되는 비율이 6~8%로 매우 작은 수준이었다.
- [127] 따라서 NiMo/Al₂O₃ 촉매나, NiMo/Al₂O₃ 촉매를 통해 제조된 HBD의 경우 저온 안정성을 확보할 수 없다.
- [128] 실시예 1의 MoP/ZrO₂ 촉매를 통해 얻은 HBD 생성물의 경우 이성화 비율이 20~30% 가까이 진행되어 있음을 확인하였다. 별도의 이성화 반응 공정 없이 자체적으로 이성화 비율이 20~30% 가까이 진행되었음을 확인하였고, 이를 통해 상대적으로 저온에서도 안정적인 HBD를 제조할 수 있음을 확인하였다.

청구범위

- [청구항 1] 수소화 반응 또는 이성화 반응에 활성성분으로써 금속 인 화합물을 포함하는 바이오 디젤 제조용 촉매.
- [청구항 2] 청구항 1에 있어서, 상기 촉매는 활성성분으로 VIB족 금속, VIII족 금속, VIIB족 금속 단독 또는 이들의 혼합 금속에 P가 결합된 것을 특징으로 하는 바이오 디젤 제조용 촉매.
- [청구항 3] 청구항 2에 있어서, 상기 촉매는 금속 인 화합물을 단독으로 사용하거나, 담체 또는 바인더로써 카본, 알카리토금속산화물, 알칼리금속산화물, 알루미늄, 실리카, 실리카-알루미늄, 지르코니아, 티타니아, 실리콘 카바이드, 니오비아, 알루미늄 포스페이트 또는 이들의 혼합물을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오 디젤 제조용 촉매.
- [청구항 4] 청구항 2에 있어서, 상기 금속 VIB족 금속에 P가 결합된 촉매는 MoP 또는 WP이고, Mo 또는 W가 1~90 wt%, P는 10~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매.
- [청구항 5] 청구항 2에 있어서, 상기 금속 VIII족 금속에 P가 결합된 촉매는 Ni₂P, PdP 또는 PtP이고, Ni 또는 Pd, Pt의 금속성분이 1~90 wt%, P는 10~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매.
- [청구항 6] 청구항 2에 있어서, 상기 금속 VIIB족 금속에 P가 결합된 촉매는 Co₂P, RuP, FeP, 또는 MnP이고, Co 또는 Ru, Fe, Mn의 금속성분이 1~90 wt%, P는 10~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매.
- [청구항 7] 청구항 2에 있어서, 상기 P가 결합된 촉매는 NiMoP, CoMoP, CoNiMoP, CoNiP, NiWP, CoWP, CoNiWP, 또는 MoWP이고, 활성금속 성분이 1~95 wt%, P는 5~99 wt%를 포함하는 바이오디젤 제조용 촉매.
- [청구항 8] 청구항 1항 내지 7항 중 어느 한 항에 따른 촉매 존재 하에서, 수소화 반응 또는 이성화 반응을 통해 바이오 디젤을 제조하는 방법.
- [청구항 9] 청구항 8에 있어서, 바이오 디젤 제조는 식물유, 식물성 지방, 동물성 지방, 어유, 재생지방(recycled fat), 식물성 지방산, 동물성 지방산 또는 이들의 혼합물의 바이오매스를 피드로 하는 것임을 특징으로 하는 바이오 디젤을 제조하는 방법.
- [청구항 10] 청구항 9에 있어서, 상기 지방의 경우 트리글리세라이드의 각 체인을 구성하는 탄소의 개수가 1 내지 28개인 지방이고, 상기 지방산의 경우, 탄소의 개수가 1 내지 28개인 지방산인 것을 특징으로 하는 바이오 디젤을 제조하는 방법.
- [청구항 11] 청구항 8에 있어서, 바이오 디젤 제조는 피드로 바이오매스 이외에

- 하나 이상의 탄화수소 혼합물을 0~99%로써 추가로 혼합하여 사용하는 것을 특징으로 하는 바이오 디젤을 제조하는 방법.
- [청구항 12] 청구항 11에 있어서, 상기의 탄화수소는 케로센(kerosene), 디젤, LGO, recycled HBD를 포함하는 것을 특징으로 하는 바이오 디젤을 제조하는 방법.
- [청구항 13] 청구항 8에 있어서, 피드를 수소화 처리를 통해 전처리하는 공정, 수침 탈산화 반응 후의 미반응 수소를 분리하는 공정, 생성된 탄화수소를 냉각, 분리하는 공정을 부가하는 공정을 포함하는 바이오 디젤을 제조하는 방법.
- [청구항 14] 청구항 8에 의해 따라 제조된 바이오 디젤.

[Fig. 1]



[Fig. 2]

