



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2019-0091800
(43) 공개일자 2019년08월07일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 37/04 (2006.01) B01J 21/08 (2006.01)
B01J 27/053 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 37/04 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2018-0010807
(22) 출원일자 2018년01월29일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
김찬훈
서울특별시 동대문구 제기로2길 7-4, 211호
이기쁨
전라북도 전주시 완산구 강변로 106-3, 102동 1002호
(74) 대리인
정은열

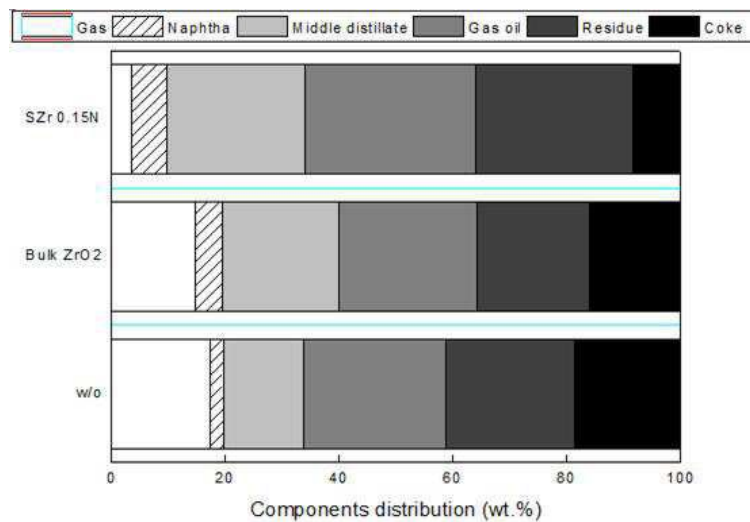
전체 청구항 수 : 총 1 항

(54) 발명의 명칭 **졸-겔 법을 이용한 코어-셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매의 합성방법 및 이를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법으로, 보다 구체적으로 실리카를 코어로 하고 황산화 지르코늄이 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조체를 포함하는, 초중질유의 수소첨가분해 반응을 통하여 경질유를 제조하는 방법에 관한 것이다. 중질유 분해 반응에 주로 사용되는 이황화 텅스텐 벌크 촉매에 비하여 높은 액상 수득률과 아스팔텐 전환율을 나타낸다.

대표도 - 도3



(52) CPC특허분류

B01J 27/053 (2013.01)

B01J 35/008 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2015R1A2A1A13001856

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 전략공모_전략과제

연구과제명 초중질유로부터 경질유 및 화학원료 생산을 위한 슬러리 반응기용 분산형 촉매 및 친환경 반응용매 시스템 개발

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2017.05.01 ~ 2018.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시켜 실리카 혼합 용액을 합성하는 단계;
- (b) 상기 혼합 용액에 지르코늄 전구체를 용해시켜 실리카-지르코니아 코어-셸 입자를 합성하는 단계; 및
- (c) 황산 용액에 상기 입자를 분산시키는 단계;를 포함하는 황산화 지르코니아 코어-셸 구조의 고체산촉매 합성 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 실리카를 코어로 하고 황산화 지르코니아를 상기 코어를 둘러싸는 코어-셸 구조체를 포함하는, 초중질유의 수소첨가분해 반응을 통하여 경질유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 들어 중국, 인도, 러시아 등 non-OECD 국가들의 비약적인 발전으로 인해 에너지의 수요가 지속적으로 증가할 것이라고 예상되고 있다. 현재까지, 그리고 향후 신재생에너지의 상용화 시대가 도래하기 전까지는 원유가 인류의 주 에너지원이므로, 에너지에 대한 수요 증가는 곧 원유에 대한 수요의 증가와도 같다. 한편 최근 저유가 시기가 지속되어 원유의 과공급이 유지되는 것과 더불어, 90년대 이후로 추가적인 원유 매장량의 발견이 정제되고 있고 이미 경질 원유의 매장량이 한계에 도달했다고 알려져 있으므로, 원유 수요의 증가는 경질 원유의 고갈을 촉진한다고 판단할 수 있다.
- [0003] 위와 같은 문제를 해결하기 위하여 경질 원유를 대체할 에너지원으로 태양열 에너지, 지열 에너지, 수소에너지, 풍력 등 다양한 방법에서의 재생에너지에 대한 연구가 진행 중에 있으나, 극히 일부분만 수혜를 받을 수 있거나, 재생에너지의 인프라 구축 비용이 비싸기 때문에 현 시점에 적용하기에는 쉽지 않다. 따라서 현 시점에서 매장량이 풍부한 오일 샌드 또는 베네수엘라의 초중질유가 기존 재래형 원유인 경질 원유를 대체할 수 있는 자원으로 주목받고 있다.
- [0004] 초중질유란, 미국석유허회가 정한 API(American Petroleum Institute) 값 기준으로 10° 이하를 갖는 원유를 말하며, 베네수엘라 산(産) 원유 및 오일샌드에서 추출한 원유 성분인 역청(bitumen)이 초중질유에 해당된다. 또한, 원유를 증류할때 발생하는 감압잔사유(vacuum residue) 역시 매우 낮은 API 값을 가지기 때문에 초중질유로 분류될 수 있다.
- [0005] 초중질유의 분해법으로는 접촉분해법, 수소화분해법 및 열분해법 등과 같은 다양한 방법이 존재한다. 초중질유의 경질화를 위한 열분해 공정은 고온의 열을 통해 탄소-탄소(C-C) 결합을 끊어 점도를 낮추거나 코크의 생산을 통해 액상의 수소/탄소(H/C) 분율을 높이는 쪽으로 연구가 진행되고 있다. 상기와 같은 열분해법은 초기 운전비용이 적게 들고 비교적 용이한 방법에 해당되어 많이 이용되고 있으나, 과량의 탄소 손실에 의해 공정 효율이 떨어지며 수소의 손실이 발생해 고급 원유의 생산이 어렵다는 단점이 존재한다.
- [0006] 또한, 수소화 분해법에서 다양한 촉매들의 가능성이 보고되고 있으나, 초중질유와 같이 보다 더 극한의 조건에서 분해반응을 일으키기에 촉매의 내구성이 충분하지 않거나 초중질유의 금속 성분에 의해 촉매성능이 상실되는 문제점이 있다.
- [0007] 따라서, 수소를 효율적으로 이용할 수 있는 촉매 및 분해 공정의 개발에 대한 중요성이 대두되고 있다.
- [0008] 종래 기술(비특허문헌 1)에는, 제올라이트 촉매에 귀금속을 담지한 중질유 생산 방법에 대하여 기재하고 있으나, 상기와 같은 종래 기술은 초중질유의 분해 조건에서 사용되기 어려운 담지체를 포함하고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

- [0009] (비특허문헌 0001) 고체산 촉매상에서 FT WAX의 수소첨가 분해반응에 의한 중질유 생산, 정현도 등, 한국신재생에너지학회 춘계학술대회 초록집, 2010, p114

발명의 내용

해결하려는 과제

- [0010] 본 발명에서는 코어-셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매의 합성법을 제공하고, 이를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0011] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0012] (a) 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시켜 실리카 혼합 용액을 합성하는 단계;
- [0013] (b) 상기 혼합 용액에 지르코늄 전구체를 용해시켜 실리카-지르코니아 코어-셸 입자를 합성하는 단계; 및
- [0014] (c) 황산 용액에 상기 입자를 분산시키는 단계;를 포함하는 황산화 지르코니아 코어-셸 구조의 고체산촉매 합성 방법을 제공한다.
- [0015] 본 발명에 따르면, 상기 실리카 혼합 용액을 상온에서 증류수, 에탄올 순서로 분산 및 수집하여 소량의 암모니아와 물을 제거하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 실리카-지르코니아 코어-셸 입자 합성단계와 황산처리에서의 마지막 단계에서 공기 분위기하에 600 ℃ 의 온도에서 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 본 발명은 (a) 상기 제조된 황산화 지르코니아 코어-셸 구조의 입자 및 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 ~ 500 ℃ 에서 3 내지 4 시간 동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0018] 본 발명의 황산화 지르코니아 코어-셸 구조 입자의 경우 상온 상압 단일 단계 방법으로 합성이 매우 용이하다는 장점이 있다.
- [0019] 또한 황산화 지르코니아 코어-셸 촉매의 표면은 황산화 지르코늄으로 둘러싸여있어, 고온(400 ℃ 이상)의 공기 조건하에서 안정적이다. 이와 같은 특징 때문에 반응 후 코크와 함께 회수하여 재사용 할 수 있다는 장점이 있다.
- [0020] 또한 본 발명에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용한 경질유의 생산방법은 지르코니아 bulk 촉매에 비하여 월등히 높은 반응성을 가지고 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 생산할 수 있으며, 높은 액상 생성물의 수득률 및 높은 아스팔텐 전환율을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0021] 도 1은 본 발명의 실시예 1에 따라 합성된 황산화 지르코니아 코어-셸 촉매 입자의 TEM 이미지이며, 단일 사진 (좌), 다수 사진 (우)을 나타낸다.
- 도 2는 도 1을 2.5배 확대한 이미지이다.
- 도 3은 황산화 지르코니아 코어-셸 촉매와 벌크 ZrO_2 촉매를 적용한 초중질유의 분해 결과를 나타낸 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0022] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0023] 본 발명은 코어-셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법을 제공한다.
- [0024] 일 실시예에 있어서, 상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 ~ 10°인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.
- [0025] 일 실시예에 있어서, (a) 초중질유 및 코어-셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 370 ~ 500 °C 에서 3 ~ 4 시간동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0026] 일반적인 중질유(heavy oil)의 수소화 분해 반응(hydrocracking)의 온도 조건은 약 270 ~ 400 °C 인 반면, 초중질유(extra heavy oil)의 수소화 분해 반응의 온도 조건은 약 370 ~ 500 °C 로서 중질유의 분해 반응 조건보다 상대적으로 더 가혹한 조건을 요구한다. 또한, 초중질유는 중질유에 비하여 과량의 금속 및 황 성분을 포함하기 때문에 분해 반응에 사용되는 촉매의 강한 내구성이 요구된다.
- [0027] 초중질유의 수소 첨가 분해 반응에서는 촉매의 산점이 반응 조건에서 탄소-탄소 결합을 끊어 반응물의 C/H 비율을 낮추고, 이를 통해 보다 경질의 유분을 생성하는 데에 기여를 한다. 때문에 상용촉매인 MoS₂, WS₂ 기반의 촉매들은 산점을 가진 알루미늄과 같은 담체에 담지함으로써 분해 반응을 위한 비표면적을 증가시킴과 동시에 산성을 겸비하여 촉매의 성능을 증진시킨다.
- [0028] 다만, 담지체는 표면에 미세 기공을 다수 포함하고 있으며, 담지체를 포함하는 촉매를 초중질유의 수소화 분해 반응에 사용할 경우, 아스팔텐과 같은 중질 물질이 담지체의 기공 안으로 침투하여 질량 이동 제한(mass transfer limitation)이 발생하고, 초중질유에 포함된 과량의 금속 성분에 의해 코크(coke)가 발생하게 되어 담지체의 기공을 막게 되는 결과, 촉매의 활성이 소멸되는 문제점이 발생한다.
- [0029] 따라서 본 발명은 초중질유의 수소화 분해 반응을 위해 기공이 거의 존재하지 않는 코어-셸 구조의 초강산촉매를 제공하므로, 질량 이동 제한(mass transfer limitation)으로 인한 촉매의 비활성에 대해 고려할 필요 없고, 초중질유의 분해 메커니즘인 산점을 갖춤으로써 반응 활성을 증진시키는 촉매로서 작용할 수 있다.
- [0030] 또한 코어-셸 구조의 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매는 표면이 황산화 지르코늄으로 이루어져있어 산소가 존재하는 고온 조건에서도 화학적으로 안정함으로, 반응 후 반응물을 여과하여 얻어지는 코크와 촉매를 공기 조건 하에서 소성하여 코크를 제거하고 촉매를 재사용할 수 있는 가능성이 있다.
- [0031] 상기 촉매 합성과정 중 코어로 사용되는 실리카의 경우, 실리카 전구체와 에탄올, 암모니아수 합성 용액을 혼합 및 교반하여 제조할 수 있고, 셸로 사용되는 지르코니아의 경우 합성된 실리카 용액에 지르코늄 전구체와 계면활성제를 첨가하여 교반함으로써 제조할 수 있다. 마지막으로 황산 처리는 실리카-지르코니아 분말과 다양한 노르말 농도의 황산 용액을 혼합 및 교반하여 제조할 수 있다.
- [0032] 본 발명의 황산화 지르코늄 기반 코어-셸 입자 제조방법은
- [0033] (a) 실리카 전구체를 에탄올, 물, 암모니아수 용매에 용해시켜 혼합 용액을 합성하는 단계;
- [0034] (b) 상기 혼합 용액에 지르코늄 전구체를 용해시켜 실리카-지르코니아 코어-셸 입자를 합성하는 단계; 및
- [0035] (c) 황산 용액에 상기 입자를 분산시키는 단계;를 포함하는 황산화 지르코니아 코어-셸 구조의 고체산촉매 합성 방법을 포함한다.
- [0036] 상기 (a) 단계에서 사용되는 실리카 전구체는 Tetraethyl orthosilicate (98%)로 선정하였고, 28-30% 의 농도를 가진 암모니아수를 선정하였다.
- [0037] 상기 (b) 단계에서 사용되는 지르코늄 전구체는 Zirconium butoxide(80%)로 선정하였고, 계면활성제로는 Lutensol A05를 사용하였다.
- [0038] 상기 코어-셸 입자는 200nm의 평균 지름을 가질 수 있다.
- [0040] 이하, 본 발명의 이해를 위하여 구체적인 실시예를 통하여 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기의 실시예에 의해서 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

실시예 1.

100 ml 미디어 병에 Ethanol 75 ml, DI water 10 ml, NH_4OH 3.14 ml 을 넣고 상온에서 마그네틱 교반기를 이용하여 600 rpm 으로 교반하였다. 약 30분 경과 후 Tetraethyl orthosilicate 6 ml 을 넣고 마찬가지로 600 rpm 으로 약 12시간 동안 교반하였다. 이후 상기 혼합 용액을 10000 rpm에서 5분간 원심분리하여 실리카-지르코니아 코어셸 입자를 수집하고, 물을 이용하여 분산 및 원심분리를 2회 반복하여 잔여 암모니아를 제거하였다. 이어서 에탄올을 이용하여 분산 및 원심분리를 1회 진행하여 잔여 물을 제거하였고 200 ml 미디어병에 용액을 옮기고 에탄올 120 ml을 첨가하여 초음파 처리를 진행하였다. 상기 용액에 Lutensol solution 0.616 ml 와 DI water 0.616 ml를 첨가해 15분간 초음파 처리를 진행하였다. 이후 Zirconium butoxide 2.27 ml 을 첨가하고 600 rpm 으로 12시간동안 교반하였다. 합성된 용액을 에탄올로 분산 및 원심분리를 1회 진행하여 세척을 진행하였고, 60 °C에서 8시간 동안 건조 후 600 °C 의 공기 조건하에서 3시간동안 소성을 진행하였다. 합성된 실리카-지르코니아 분말을 50 ml 삼구 플라스크에 넣고 20 ml 의 황산 용액(임의의 황 비율)을 첨가하여 마그네틱 교반기로 상온에서 30분동안 교반하였다. 황산 처리된 촉매를 물로 원심분리 및 분산하여 잔여의 황산을 제거하였고 120 °C 에서 12시간동안 건조 후 600 °C 의 공기 조건하에서 소성을 진행하였다.

실시예 2.

100 ml 반응기에 반응물인 감압잔사유 ($\text{API}^\circ = 2.32$, SK 이노베이션)를 30 g 충전하고, 코어셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매를 1.5 g 충전하였다. 10 bar의 수소를 통해 3회의 퍼징(purging) 과정을 거친 후 70 bar의 수소를 충전하였다. 반응 온도를 400 °C에 맞추기 위해 30분 동안 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달하기 위해 10분 동안 유지하였다. 이어서 1000rpm에서 4시간 교반을 한 후 냉각 재킷(cooling jacket)을 통해 반응기를 상온까지 냉각한 후 생성물의 물성을 분석하였다.

초중질유의 수소화 분해 반응 후 생성물은 고상(코크), 액상(나프타, 중간 유분, 가스 오일, 잔여물) 및 기상 생성물로 분리하였으며, 생성된 액상 생성물은 가상 증류(Simulated distillation; SIMDIS) 분석을 통해 성분을 분석하였고, 그 결과를 표 1, 도 3에 나타내었다.

표 1

촉매	비촉매	벌크 ZrO_2	황산화 $\text{SiO}_2@\text{ZrO}_2$ 0.15N
기상 생성물 (중량%)	17.3	14.8	3.6
액상 생성물 (중량%)	64.1	69.2	88
고상 생성물 (중량%)	18.6	16	8.44
액상 생성물 분포 (중량%)			
~177 °C (나프타)	3.6	6.84	6.94
177 °C ~ 343 °C (중간 유분)	22.1	29.37	27.71
343 °C ~ 525 °C (가스 오일)	38.9	35.1	34
525 °C ~ (잔사유)	35.4	28.69	31.35

우선, 대조군의 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 17.3 중량%, 64.1 중량% 및 18.6 중량%로 액상 생성물의 수득율은 낮은 반면 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률이 높았다.

반면, 코어셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매 0.15 N(노르말 농도)의 경우, 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 3.6 중량%, 88 중량% 및 8.44 중량% 로 대조군(비촉매), 벌크 ZrO_2 촉매에 비해 액상 생성물의 수득율은 증가하고 고상 생성물의 수득율은 크게 감소하였다.

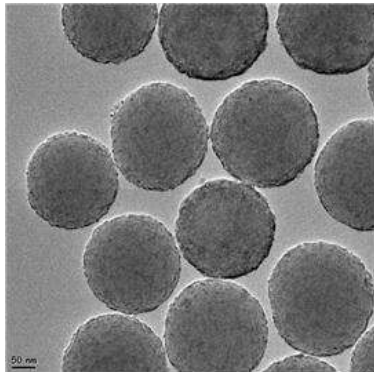
따라서, 상기의 결과를 통해 코어셸 구조를 갖는 황산화 지르코늄 기반 고체산촉매의 경우, 초중질유의 수소화 분해 반응이 촉진된 것을 확인할 수 있었다.

이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물

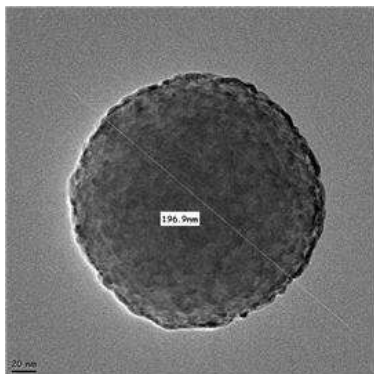
에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

도면1



도면2



도면3

