



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0011045
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/06 (2006.01) B01J 35/10 (2006.01)
B01J 37/00 (2006.01) C10G 11/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/066 (2013.01)
B01J 35/1066 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0102941
(22) 출원일자 2015년07월21일
심사청구일자 2015년07월21일
기술이전 희망 : 기술양도, 실시권허여, 기술지도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
신은우
서울특별시 강남구 선릉로130길 33 우정에쉐르 아파트 101-903호
웬 휴이 친
울산시 남구 대학로 93 울산대학교 1호관 413호
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 8 항

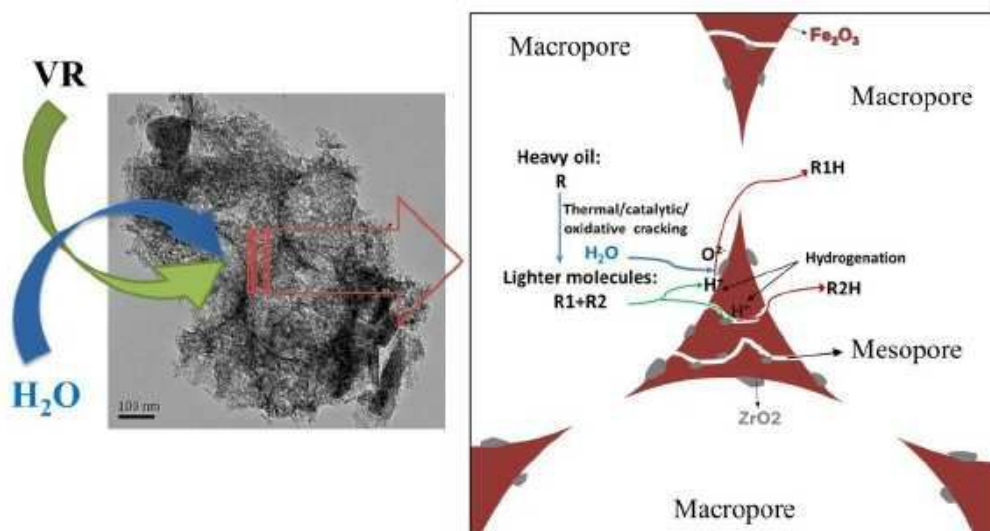
(54) 발명의 명칭 지르코니아를 포함하는 매크로-메소 다공성 레드머드 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 감압 잔사유 접촉 분해 활성을 가지고 지르코니아를 포함하며 100-800nm의 기공 크기를 갖는 다공성 레드머드 촉매에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매를 사용하여 감압 잔사유의 접촉분해를 실시할 경우 기존의 다공성 레드머드 기반의 촉매보다 생성된 액체의 수득률 및 전환율이 현저하게 향상되었고, 매크로-메소 다공성 구조의 안정성으로 인하여 우수한 재생성 또한 나타낼 수 있음이 확인되었다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

B01J 35/1071 (2013.01)

B01J 37/0018 (2013.01)

B01J 2231/641 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

감압 잔사유 접촉 분해 활성을 가지고 지르코니아를 포함하며 100-800nm의 기공 크기를 갖는 다공성 레드머드 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 지르코니아는 전체 촉매 질량 중 0.1-15 중량%로 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 레드머드 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 지르코니아는 레드머드에 분산되어 있거나 무정형(amorphous)으로 포함되는 것을 특징으로 하는 다공성 레드머드 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매는 헤마타이트(hematite)상, 아나타제(anatase)상 및 루타일(rutile)상으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 상을 갖는 것을 특징으로 하는 다공성 레드머드 촉매.

청구항 5

하기 단계를 포함하는 다공성 레드머드 촉매의 제조 방법:

- 지르코니아 전구체 화합물을 용매에 용해하는 단계;
- 상기 a) 단계의 용액을 다공성 레드머드에 분산시키는 단계; 및
- 상기 b) 단계에서 용액이 분산된 레드머드를 건조시킨 후 하소시키는 단계.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 a) 단계의 지르코니아 전구체 화합물은 지르코늄 옥시나이트레이트·하이드레이트($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 a) 단계의 용매는 탈이온수인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 b) 단계의 분산은 레드머드에 대한 전구체 용액이 0.5-1.5 mL/g범위에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 지르코니아를 포함하는 매크로-메소 다공성 레드머드 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 레드머드에 매크로 기공을 도입하여 촉매활성을 향상시켜 감압 잔사유(Vacuum residue; VR)의 접촉 분해에 사용될 수 있는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 석유 잔사유(residue)는 전형적으로 증류 단위의 하부에서 원유 중질-말단 유출물로서 수집된다. 대량의 중질 오일, 예컨대 대기압 및 진공 증류 잔여 오일이 정제 공정의 부산물로서 생성되나, 이러한 잔여 오일을 유용한 탄화수소로 전환시키는 것은 쉽지 않다. 잔여 탄화수소 개질(upgrading)은 종래의 열적 공정 및/또는 수소화공정(hydroprocessing) 및 접촉 분해(catalytic cracking)에 의해 주로 수행되어져 왔다. 중질 오일 분획(fraction)의 가치를 증가시키기 위해 설계된 이러한 기술의 목적은 연료의 H/C 비율을 증가시켜, 보다 경질의 분획을 생성시키기 위한 것이다. 그러나, 이는 공급물(feed) 중의 대량의 탄소의 폐기(열적 및 접촉 분해 공정에서), 또는 수소화분해(hydrocracking) 작업에서 고가의 기체인 고압 수소의 사용을 의미한다. 결과적으로, 저가의 수소 공급원으로서 증기를 사용하는 증기 접촉 분해는, 열적 분해에 비해, 경질 생성물로의 잔여물의 전환을 증가시키기 위한 대안적이고 경제적인 방법으로서 이목을 끌어들였다. 보다 경질이고 보다 가치 있는 생성물로 중질 오일을 전환시키기 위하여 미임계(subcritical) 또는 초임계 조건에서 물을 사용하는 것을 포함하는 몇몇의 연구들이 발표되었다(Clark FD *et al.*, *Energy Fuels* 1994; 8: 380-87; Dutta RP *et al.*, *Energy Fuels* 2000; 14: 671-76; Nassar NN *et al.*, *Energy Fuels* 2011; 25: 1566-70; Fathi MM *et al.*, *Energy Fuels* 2011; 25: 4867-77). 또한, 천연 제올라이트(Junaid ASM *et al.*, *Fuel* 2012; 94: 457-64), 알칼리 및 전이 화합물(Rosales S *et al.*, *J Mol Catal A: Chem* 2006; 246: 146-53; Machin I *et al.*, *J Mol Catal A: Chem* 2005; 227: 223-29; Pinilla JL *et al.*, *Appl Catal A* 2013; 459: 17-25), 및 지르코니아-지지된 철 산화물 촉매(Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2009; 23: 1338-41; Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2004; 18: 1770-4; Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2006; 20: 1-6; Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2011; 25: 524-7)를 포함하는 많은 촉매들이 증기 접촉 분해에 대해 조사되어져 왔다. 상기 물질들 중, 지르코니아-지지된 철 산화물 촉매가 증기 대기 중의 대기압 및 진공 잔사유의 분해를 위해 조사되어져 왔다. 활성 산소 및 수소 종(species)이 반응 동안 후속적으로 촉매에 걸쳐 증기로부터 발생되었다. 활성 산소 종은 중질 오일 분획과 반응하여 보다 경질의 분획 및 이산화탄소를 생성하였고, 활성 수소 종은 상기 보다 경질의 분획에 첨가되었다.

[0003] 레드 머드(red mud)로도 알려진 보크사이트(bauxite) 잔여물은 상당한 규소, 칼슘, 및 나트륨 산화물 분획과 함께, 철, 알루미늄, 및 티타늄 산화물로 구성된다. 레드 머드는 진공 잔사유(vacuum residue; VR)의 슬러리상(slurry-phase) 수소화분해에서 촉매로 사용되어 왔다(Shuyi Z *et al.*, *Energy Fuels* 2007; 21: 3057-62; Mohan SR *et al.*, *Fuel* 2007; 86: 1216-31; Speight JG. *Catal Today* 2004; 98: 55-60; Nguyen-Huy C *et al.*, *Appl Catal A* 2012; 447-448: 186-92).

[0004] 이에 본 발명자들은 감압 잔사유의 증기 접촉 분해에 적용할 수 있고 반응 생성물의 수득률 및 전환율을 향상시키는 등 개선된 촉매 활성을 갖는 신규한 촉매를 개발하고자 실험을 거듭한 끝에 본 발명을 완성하게 되었다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 본 발명은 생성물의 수득률 및 전환율이 향상되고 우수한 재생성을 나타내는 지르코니아를 포함하는 매크로-메소 다공성 레드머드 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 촉매활성이 우수하고 신규한 지르코니아를 포함하는 매크로-메소 다공성 레드머드 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 감압 잔사유 접촉 분해 활성을 가지고 지르코니아를 포함하는 매크로-메소 다공성 레드머드 촉매를 제공한다.

[0008] 본 발명에 있어서, 상기 감압 잔사유는 증류 단위의 하부에서 수득 가능한 원유의 중질-말단 유출물로서, 대량의 중질 오일, 증류 잔여 오일들이 포함되나 이러한 잔여 탄화수소의 개질을 유용한 탄화수소로 전환시키는 것은 쉽지 않다. 이러한 잔여 잔사유의 개질은 열적 공정, 수소화 공정 및 접촉 분해에 의해 주로 수행되어져 왔다.

[0009] 본 발명에 있어서, 상기 접촉 분해(catalytic cracking)는 가솔린의 수율 증가를 위하여 열분해법의 결점을 개선하기 위해 고안된 방법으로, 촉매를 사용하여 석유 증류분을 분해하여 고 옥탄값의 가솔린을 제조하는 것을 의미한다. 실리카 또는 알루미늄산화물 촉매를 사용하여 경유와 중유를 분해하고 주로 가솔린을 생성시키게 된다.

[0010] 본 발명에서는 구체적으로 증기 접촉 분해(steam catalytic cracking)에 활성을 의미하는 것으로, 고압 수소 대

신 저가의 수소 공급원으로서 증기를 사용하여 잔여물의 전환을 증가시키고, 우수한 수득률로 생성물을 얻을 수 있도록 하는 촉매의 개발이 요구되어 오고 있다.

- [0011] 본 발명에 있어서, 상기 레드머드는 알루미늄 제련에 있어서 보크사이트로부터 알루미늄을 채취한 잔사로, 산화철, 규산 등의 철의 산화물을 다량으로 함유하여 적갈색을 나타내는 폐기물이다. 알루미늄 제련 과정에서 다량으로 생기므로 이를 적절히 활용할 경우 경제적인 효과를 기대할 수 있다. 또한 본 발명에 있어서, 상기 지르코니아는 흰색의 결정체인 산화 지르코늄을 통틀어 이르는 말로 ZrO_2 의 화학식을 갖는다. 많은 촉매들이 상기 접촉 분해를 위하여 시도되어 왔는데, 지르코니아-지지된 철 산화물 촉매 또한 그들 중 하나이다. 본 발명에서는 상기 레드머드에 지르코니아를 함침 시킨 VR의 증기 촉매 분해에 활용 가능한 촉매가 보고된 바 있고(H. Lee *et al.*, *Fuel*, under review), 레드 머드 내의 매크로 기공의 존재와 메조 공극 크기와 관련성에서 착안하여 레드머드에 매크로 기공(macropore)을 도입하였다.
- [0012] 본 발명에 있어서, 상기 매크로-메조 다공성(macro-mesoporous)은 일반적으로 기공의 크기가 50nm이상인 것을 의미하는 것으로, 본 발명에서는 기공의 크기가 100-800nm이나, 보다 바람직하게는 기공의 크기가 150-350nm인 것일 수 있다. 매크로 기공의 도입으로 VR 분해 과정에서 발생한 코크가 기공을 막지 않아 결과적으로 재생성에 영향을 미친다는 것을 확인하였다(실시예 3.4 참조). 또한 표면적 및 공극 용적이 증가하여 수소화 반응에 보다 많은 활성 부위를 공급하여 생성물 및 전환률을 향상시키는 데에 기여함을 확인하였다(실시예 3.3 참조).
- [0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 지르코니아는 전체 촉매 질량 중 0.1-15 중량%로 포함할 수 있으며, 보다 바람직하게는 1-10 중량%로 포함할 수 있다.
- [0014] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 지르코니아는 레드머드에 분산되어 있거나 무정형(amorphous)으로 포함될 수 있다.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 무정형이란 비결정질, 비정질이라고도 하며, 원자나 분자가 규칙적으로 배열된 결정질과는 반대로 규칙성이 없는 상태를 의미한다. 균일한 조성은 가지고 있으나, 원자 배열이 액체와 같이 흐트러져 있어 규칙 바른 격자 상으로 되어 있지 않다. 본 발명에서는 X-선 회절 패턴 분석으로 지르코니아에 상응하는 피크가 관찰되지 않음을 통하여 지르코니아는 레드머드 상에 무정형 또는 고도로 분산된 상으로 존재함을 확인하였다(실시예 2.2 참조).
- [0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 촉매는 헤마타이트(hematite)상, 아나타제(anatase)상 및 루타일(rutile)상으로 구성되는 군에서 선택된 하나 이상의 상을 가질 수 있다.
- [0017] 본 발명에 있어서, 상기 헤마타이트란 적철석(Fe_2O_3)의 구조에 상응하는 것을 나타내는 것으로, 본 발명에 따라 제조된 모든 촉매에서 상기 헤마타이트 구조에 상응하는 XRD 패턴을 확인하였다(실시예 2.2 참조). 또한, 아나타제 및 루타일 2가지 결정형 또한 확인 되었는데, 이는 모두 정팔면체(octahedra, TiO_6^{2-})단위를 기본으로 하여 각각 다른 방식으로 모서리(edge)와 구석(corner)을 점유하여 정방정계(tetragonal) 구조를 가지고 있다.
- [0018] 또한, 본 발명은 a) 지르코니아 전구체 화합물을 용매에 용해하는 단계; b) 상기 a) 단계의 용액을 다공성 레드머드에 분산시키는 단계; 및 c) 상기 b) 단계에서 용액이 분산된 레드머드를 건조시킨 후 하소시키는 단계를 포함하는 다공성 레드머드 촉매의 제조 방법을 제공한다.
- [0019] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 레드머드 촉매는 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)에 의해 제조될 수 있다.
- [0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 지르코니아 전구체 화합물은 지르코늄 옥시나이트레이트·하이드레이트($ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)일 수 있다.
- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 용매는 탈이온수일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계의 분산은 레드머드에 대한 전구체 용액이 0.5-1.5 mL/g범위에서 이루어질 수 있으나, 보다 바람직하게는 1.0 mL/g일 수 있다.
- [0023] 본 발명에 있어서, 상기 c) 단계의 건조는 상온에서 24시간 동안 건조된 후 오븐에서 추가로 6시간동안 이루어질 수 있으며, 상기 c) 단계의 하소는 용광로에서 6시간 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0024] 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 감압 잔사유의 접촉분해를 실시할 경우 기존의 다공성 레드머드 기반의 촉매보다 생성된 액체의 수득률 및 전환률이 현저하게 향상되었고, 매크로-메소 다공성 구조의 안정성으로 인하여 우수한 재생성 또한 나타낼 수 있음이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 상이한 매크로기공 크기를 갖는 신선한 촉매(도 1a) 및 상이한 ZrO_2 함량을 갖는 신선한 촉매에 대한 X선 회절 패턴이다(도 1b).

도 2는 MaRM-150 및 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 촉매의 FTIR 스펙트럼이다.

도 3은 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ (도 3a 및 b), $ZrO_2(3)/MaRM-350$ (도 3c 및 d), 및 $ZrO_2(3)/MaRM-700$ (도 3e 및 f) 촉매에 대해 수득된 SEM 이미지이다.

도 4는 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ (도 4a) 및 $ZrO_2(3)/MaRM-350$ (도 4b) 촉매의 TEM 이미지 이다.

도 5는 VR의 증기 촉매 분해로부터의 생성물 분포 및 전환(도 5a) 및 기체 조성에 대한 촉매 내의 ZrO_2 함량의 효과이다(도 5b). 반응 조건은 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $W/FR = 0.6\text{ h}$ 이다.

도 6은 VR의 증기 접촉 분해로부터의 생성물 분포 및 전환에 대한 촉매 매크로기공 크기의 효과이다. 반응 조건은 $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$, $t = 2\text{ h}$, $W/FR = 0.6\text{ h}$ 이다.

도 7은 VR의 증기 접촉 분해 후, 상이한 매크로기공 크기 및 ZrO_2 함량을 갖는 소비된 촉매(도 7a) 및 상이한 반응 시간 후의 소비된 촉매에 대한 X선 회절 패턴이다(도 7b).

도 8은 VR의 증기 촉매 분해와 관련된 반응 메카니즘 및 $ZrO_2/MaRM$ 촉매에 걸친 VR 접촉 분해에서의 매크로-메소 다공성의 역할을 나타낸 것이다.

도 9는 증기 및 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 촉매와 함께 VR의 반응 및 이후의 재생성 후의 생성물의 분포 및 전환율에 대한 반응 시간의 효과(도 9a) 및 액체 생성물의 수율을 나타낸다(도 9b). 반응 조건은 $T=500^{\circ}\text{C}$, $W/FR=0.6\text{ h}$ 이고 재생산 조건은 $T=600^{\circ}\text{C}$ 이고 공기 중에서 하소 후 증기 처리하였다.

도 10은 다른 반응 시간에서 소비된 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 촉매의 TGA 분석 결과이다.

도 11은 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 촉매 및 $ZrO_2(3)/MeRM$ 촉매의 재생성 비교 결과이다.

도 12는 첫 번째 재생 사이클 후에 소비된 촉매의 XRD 회절 측정 결과이다.

도 13은 첫 번째 재생 사이클 후에 소비된 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 촉매의 SEM 이미지 이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0026] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0027] <실시예 1> 물질 및 촉매 제조

[0028] 상업용 VR(최초 비등점: $454\text{ }^{\circ}\text{C}$, 함량: $538\text{ }^{\circ}\text{C}+$ 잔사유-70 중량%, 황-4.4 중량%, 질소-0.48 중량%, C5 아스팔텐-18.0 중량%, C7 아스팔텐-10.0 중량%, CCR-22.9 중량%, 및 중금속: V-145.1 ppm, Ni-44.5 ppm)이 증기 접촉 분해를 위한 공급원료(feedstock)로서 사용되었다. 본 연구에 사용된 레드 머드(red mud; RM)는 KC Corporation(대한민국, 서울)으로부터 공급되었다. ZrO_2 는 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (대한민국, 경기, Sigma-Aldrich Korea, 99%) 전구체를 이용하여 지지체 상에 적재되었다.

[0029] ZrO_2 -함침 매크로-메소 다공성 레드 머드 촉매는 매크로-메소 다공성 레드 머드 분말의 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)에 의해 제조되었으며, 이는 전구체로서 ZrO_2 수용액을 이용하는 이전에 개시된 절차에 따라 합성되었다(Nguyen-Huy C et al., Appl Catal A 2013; 468: 305-12). 본원에서는, 먼저 $ZrO(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 가 지정된 양의 탈이온수 내에 용해되었다. 200 μL 의 전구체를 함유하는 한 부분이 매크로-메소

다공성 레드 머드 상에 균일하게 분산되었다. 상기 절차는 지지체에 대한 액체의 비율이 1.0 mL/g이 될 때까지 반복되었다. 촉매는 상온에서 24 시간 동안 건조된 후, 100 °C의 오븐에서 12 시간 동안 건조되었다. 상기 촉매의 하소는 용광로(furnace)에서 6 시간 동안 550 °C에서 수행되었다. 본원에서, 상기 촉매는 $ZrO_2(x)/MaRM-y$ 로 표지되었고, 여기서 x는 $[Zr \text{의 질량}] \times 100 / [(Zr + MaRM) \text{의 질량}]$ 으로 계산된 Zr의 중량 퍼센트이고, y는 매크로기공의 크기이다($y = 150, 350, \text{ 및 } 700 \text{ nm}$).

[0030] 비교의 목적을 위해, Pratt 및 Christoverson 방법(Pratt KC, Christoverson V. *Fuel* 1982; 61: 460-2)을 통해 합성된 메조다공성 레드 머드가 지지체로서 사용된 것을 제외하고는, 3 중량% ZrO_2 를 함유하는 ZrO_2 -함침 메조다공성 레드 머드 촉매가 또한 동일한 절차에 따라 제조되었다.

[0031] <실시예 2> 촉매 특성화

[0032] 2.1 특성화 방법

[0033] 촉매의 구조(textural) 특성이 질소 흡착 분석에 의해 측정되었다(Micromeritics ASAP 2020, USA); 샘플은 -196.15 °C에서의 자동 분석 장치 분석 전에, 4 시간 동안 300 °C에서 진공 하에서 탈가스화되었다(degassed). X선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴이 $CuK\alpha$ 방사선($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$)으로 Rigaku RAD-3C 회절계(일본)를 이용하여 $2^\circ (2\theta)/\text{분}$ 의 스캔 속도로 취득되었다; 각각 35 kV 및 20 mA의 전압 및 전류가 X선을 생성시키기 위해 사용되었다. 표면 형태 및 매크로 기공 크기가 필드-방사 주사 전자 현미경(field-emission scanning electron microscopy; FE-SEM, JEOL JSM-600F, 일본)에 의해 특성화되었다. 촉매의 조성은 에너지-분산형 X선 분광계(energy-dispersive X-ray spectrometer; FE-SEM-EDX, JEOL, JSM-600F, 일본)에 의해 측정되었다. 고해상도 투과 전자 현미경(high-resolution transmission electron microscopy; HRTEM, JEM-2100F, JEOL, 일본) 명시 야상(bright-field images) 또한 취득되었다. HRTEM 분석을 위한 샘플이, 촉매를 에탄올 용액에 현탁 시키고 분쇄시킴으로써 제조되었다. 이어서, 분쇄된 촉매 분말을 함유하는 에탄올 용액 두 방울이 탄소 필름으로 코팅된 구리 그리드(grid) 상에 위치되었다. 소비된 촉매의 열 중량 분석(thermogravimetric analysis; TGA)이 Universal Analysis 2000 소프트웨어가 장착된 TA Q50 장치(USA)를 이용하여, 60/40 mL 분-1의 N_2 /공기 유동 하에서, 10 °C 분-1의 가열 속도로 수행되었다. 대략적으로, 15.0 mg의 소비된 촉매가 샘플 팬(pan)에 충전된 후, 공기 유동에서 10 °C/분의 속도로 800 °C로 가열되었다. 각 촉매의 건조된 샘플을 기준으로 하는 코크(coke) 함량은 물 함량을 감산한 후 계산되었다. KBr 분말-압축 펠렛의 형태의 샘플의 적외선 스펙트럼은 주위 조건 하에서 Nicolet 380 푸리에 변환 적외선(Fourier transform infrared; FTIR) 분광 광도계(USA)로 측정되었다.

[0034] 2.2 특성화 결과

[0035] 신선한 촉매의 XRD 패턴이 도 1에 비교되어 있다. 모든 촉매는 Fe_2O_3 헤마타이트(hematite) 구조에 상응하는 반사를 갖는 동일한 XRD 패턴을 나타낸다(JCPDS 33-0664). TiO_2 의 아나타제(anatase)(A) 및 루타일(rutile)(R) 상(phase)과 관련된 다른 피크들 또한 확인되었다. 그러나, ZrO_2 에 상응하는 피크는 관찰되지 않았으며, 이는 다른 연구자들에 의해 제안된 바와 같이(Fernandez-Garcia M *et al.*, *J Catal* 2000; 194: 385-92; Yao MH *et al.*, *J Catal* 1997; 166: 67-74 Daley RA *et al.*, *Appl Catal B* 2005; 60: 117-27; Fumoto E *et al.*, *Appl Catal B* 2006; 68: 154-9), ZrO_2 가 지지체의 표면 상에 무정형 또는 고도로 분산된 상으로 존재함을 의미한다.

[0036] 아래 표 1은 본 연구를 위해 제조된 물질의 구조 특성을 열거하고 있다.

표 1

Catalyst	Surface area (m ² /g)	Pore volume (mL/g)	Pore size (BJH) (nm)
MaRM-150	118	0.37	12.50
MaRM-350	114	0.32	9.96
MaRM-700	103	0.27	10.53
MeRM	103	0.25	6.87
ZrO ₂ (1)/MaRM-150	118	0.33	11.11
ZrO ₂ (3)/MaRM-150	111	0.29	10.85
ZrO ₂ (7)/MaRM-150	111	0.27	9.45
ZrO ₂ (11)/MaRM-150	111	0.27	8.86
ZrO ₂ (3)/MaRM-350	110	0.27	10.86
ZrO ₂ (3)/MaRM-700	87	0.21	10.55
ZrO ₂ (3)/MeRM	91	0.21	8.36

[0037]

[0038]

매크로-메소 다공성 레드 머드 및 메조다공성 레드 머드의 ZrO₂를 이용한 함침은 표면적 및 공극 용적 둘 모두의 감소를 야기하는 반면, 평균 공극 크기는 약간 증가한다. 이러한 결과는, 보다 큰 메조공극이 또한 ZrO₂를 이용한 레드 머드의 함침 동안 형성된다는 것을 나타내며, 이는 본 발명자들의 이전의 연구와 일치한다(H. Lee *et al.*, *Fuel*, under review). 또한, ZrO₂ 함량의 증가는 표면적 및 공극 용적의 약간의 손실을 야기할 뿐만 아니라, 촉매의 평균 공극 크기의 감소를 야기한다. 이러한 결과는, 매크로-메소 다공성 레드 머드로의 ZrO₂의 도입은 공극 폐색(blockage)을 야기할 수 있음을 제시한다.

[0039]

EDX 에 의해 측정된 바와 같은, 촉매의 표면 조성은 아래 표 2에 나타나 있다; 상기 촉매는 주로, 티타니아 및 실리카를 포함하는 다른 산화물과 함께, Fe₂O₃ 및 Al₂O₃로 구성된다. 실제 Zr 함량은 의도된 값과 유사하다.

표 2

Element	MaRM-150	ZrO ₂ (1)/MaRM-150	ZrO ₂ (3)/MaRM-150	ZrO ₂ (7)/MaRM-150	ZrO ₂ (11)/MaRM-150	ZrO ₂ (3)/MaRM-350	ZrO ₂ (3)/MaRM-700
O	61.50	57.69	54.30	45.70	37.29	47.01	46.70
Fe	15.90	17.28	19.38	27.52	28.76	20.02	21.32
Al	13.44	13.81	13.76	12.16	12.16	15.50	15.32
Si	4.74	5.43	5.16	4.09	4.97	7.48	8.56
Na	1.03	0.95	0.59	-	1.11	0.42	0.37
Ca	0.83	0.87	0.97	1.10	1.55	1.30	1.17
Ti	2.57	2.93	3.30	4.46	4.39	3.05	3.69
Zr	-	0.85	2.35	4.82	9.78	3.27	2.86

[0040]

[0041] MaRM-150 및 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 촉매에 대하여 획득된 FTIR 스펙트럼(도 2)은 대략 3435, 1630, 1026-1050, 557, 및 466 cm^{-1} 의 파수에서 5 개의 흡수 밴드를 나타낸다. 강한 밴드는 3435 cm^{-1} 의 히드록실-연신(stretching) 영역에서 관찰되고, 이는 레드 머드 내의 H_2O 의 존재 때문일 것이다(Armstrong JA *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater* 2000; 41: 89-97; Ruan HD *et al.*, *Spectrochim Acta, Part A* 2001; 57: 2575-86; Gok A *et al.*, *Eur Polym J* 2007; 43: 2471-80). $\sim 1630\text{ cm}^{-1}$ 의 밴드는 알루미늄실리케이트 구조 내부에 가두어진 물 분자에 기인한다(Gok A *et al.*, *Eur Polym J* 2007; 43: 2471-80). 466 cm^{-1} 및 557 cm^{-1} 은 각각 T-O 굽힘(여기서, T = Si 또는 Al임) 및 SiO_4 또는 AlO_4 사면체의 4- 또는 6-원 고리 진동에 기인하는 것으로 여겨질 수 있다(Barnes MC *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater* 1999; 31: 303-19). Si-O-Al 구조/framework의 비대칭 연신으로 인하여, 추가적인 피크는 또한 1026-1050 cm^{-1} 에서 관찰된다(Barnes MC *et al.*, *Microporous Mesoporous Mater* 1999; 31: 303-19).

[0042] $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 및 MaRM-150 FTIR 스펙트럼의 비교는 일부 약간의 차이를 나타낸다. 특히, 전자의 1026 cm^{-1} 에서의 피크는 더 큰 파수로 약간 이동된다. 감소된 Si-O-Al 결합 강도를 나타내는 이러한 효과는(Castaldi P *et al.*, *Clays Clay Miner* 2008; 56: 461-69) ZrO_2 함침 공정과 연관될 수 있고, 이는 초기 구조가 변형된다는 것을 의미한다.

[0043] ZrO_2 -함침 매크로-메소 다공성 레드 머드 촉매에 대해 수득된 전계방출형 주사전자현미경(FE-SEM) 이미지(도 3)는 전형적인 3 차원 매크로다공성 형태를 나타내며; 대략 150, 350, 및 700 nm의 구체 공극 크기가 명확히 관찰된다. 모든 샘플의 큰 분획(FE-SEM 이미지에 따른 입자의 >90%)이 1 마이크로미터의 범위에 걸쳐 3 차원의 고도로 정렬된 다공성 구조를 가진다. $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 및 $ZrO_2(3)/MaRM-350$ 촉매의 단계적인 매크로 다공성 및 메조다공성 구조에 관한 정보는 또한, 도 4에 개시된 바와 같이, TEM 이미지로부터 수득된다. 도면에 나타난 바와 같이, 매크로 기공의 균일한 분포가 수득된다. 상기 매크로 기공은 정렬되지 않은 웜홀-유사(wormhole-like) 메조공극에 의해 연결되며, 상기 결과는 본 발명자들의 이전 연구에서 확인된바 있다(Nguyen-Huy C *et al.*, *Appl Catal A* 2013; 468: 305-12). 이러한 불규칙적인 메조공극은, 질소 흡착/탈착 분석에 의해 확인된 바와 같이, 약 9-11 nm의 공극 크기를 갖는 헤마타이트 철 산화물 입자에 의해 형성된다.

[0044] <실시예 3> 증기 접촉 분해

[0045] 3.1 증기 접촉 분해 방법

[0046] VR에 대한 증기 접촉 분해는 대략 0.5 g의 촉매가 적재된 고정층 반응기 내에서 주위 대기압하의 500 °C에서 수행되었다. VR은 점도를 감소시키기 위해 톨루엔으로 희석되었고, 10 중량% VR을 갖는 수득된 용액은 공급원료로서 사용되었다. 예비 실험에서, 모든 촉매는 톨루엔에 대해 불활성인 것으로 확인되었다. 시간 인자 W/F_R (여기서, F_R 은 톨루엔이 없는 VR의 유동 속도이고, W는 촉매의 양이다)는 0.6 시간이었다. 증기 및 질소의 혼합물이 캐리어 기체로서 상기 반응기 내로 도입되었다. 질소의 유동 속도는 $75\text{ cm}^3/\text{분}$ 이었고, 증기의 유동 속도는 100 °C에서 0.3 mL/분의 속도로 테이프 히터를 이용한 물의 증발에 의해 규정되었다. 액체 생성물이 아이스 트랩으로 수집되었고, 모의 증류 기체 크로마토그래피(simulated distillation gas chromatography; SIMDIS-GC, AC Analytical Controls, Agilent 7890)를 통해 분석되었다; 분석 조건은 ASTM D-2887(모의 증류) 및 ASTM D-5307 방법을 기준으로 하였다(ASTM, D 2887, Annual book of ASTM Standards, Philadelphia; 1989, vol. 05.02; ASTM, D 5307, Annual book of ASTM Standards, Philadelphia; 1992, vol. 05.02). 비응축 기체가 아이스 트랩을 통과하였고, 이는 HP-PLOT Q 컬럼을 갖는 열 전도도 검출기 기체 크로마토그래프로 분석되었다(TCD; Acme 6100 GC, Young Lin instrument Co. Ltd., 대한민국). 재생성을 보장하기 위하여, 각 실험은 수회 반복되었다.

[0047] 3.2 증기 접촉 분해 결과 1- ZrO_2 함량의 효과

[0048] ZrO_2 함량의 함수로서 VR 전환 및 생성물 수율이, 1-11 중량% 농도를 갖는 촉매에 대하여, 500 °C의 반응 온도 및 2 시간의 반응 시간으로 수행된 시험에서 측정되었다; 상기 수득된 결과는 도 5 및 아래 표 3에 개시되어 있

다.

표 3

	ZrO ₂ (3)/ MeRM	ZrO ₂ (1)/ MaRM-150	ZrO ₂ (3)/ MaRM-150	ZrO ₂ (7)/ MaRM-150	ZrO ₂ (11)/ MaRM-150	ZrO ₂ (3)/ MaRM-35	ZrO ₂ (3)/ MaRM-350	ZrO ₂ (3)/ MaRM-700
Yield/wt. %								
Coke	1.87	2.42	1.79	2.09	1.62	1.70	1.70	1.97
Gas	5.26	4.71	5.35	5.04	5.52	5.43	5.43	5.06
Nap.	0.81	1.30	1.50	1.35	1.50	1.40	1.40	1.20
Diesel	18.41	23.11	22.76	21.33	25.39	22.42	22.42	21.15
VGO	41.58	42.86	44.85	42.91	44.45	48.61	48.61	45.15
Unreactive	32.05	25.57	23.74	27.25	21.51	20.42	20.42	25.45
Liquid yield	60.80	67.27	69.11	65.59	71.34	72.43	72.43	67.50
Conversion	67.95	74.43	76.26	72.75	78.49	79.58	79.58	74.55

[0049]

[0050]

상기 표 3은 생성물 분포 및 VR의 증기 촉매 분해로부터의 전환률에 대한 ZrO₂의 함량 및 매크로기공 사이즈의 효과를 나타낸다(반응 조건은 T=500℃, t=2h, W/FR=0.6h이다).

[0051]

도 5(a)의 데이터는, VR 전환이 ZrO₂ 함량에 약간만 의존하고 연구된 범위의 ZrO₂ 농도에 대하여 약 74-78 중량%에 도달한다는 것을 나타낸다. 또한, ZrO₂ 함량은, VR 증기 분해 생성물 내의 각각의 탄화수소 분획의 부분에 대해 효과가 없었다. 도 5(a)는 또한, 생성물 분포가 ZrO₂ 함량이 증가됨에 따라 현저하게 변하지 않음을 나타낸다. 반응의 주요 생성물은 디젤 및 진공 가스 오일(vacuum gas oil; VGO)이고, 코크 수율은 약 2 중량%이다. 이러한 결과는 증가된 ZrO₂ 함량을 갖는 촉매의 구조 특성에 기인한 것일 수 있다. 본 발명자들의 이전의 연구에서(H. Lee *et al.*, *Fuel*, under review), VR 화합물을 분해하는 촉매 활성은 철 산화물 상의 ZrO₂ 함량 및 표면적의 조합에 의존하였다. ZrO₂ 함량이 증가함에 따른 표면적의 감소는 액체 수율 및 전환의 감소를 야기하였다. 그러나, 매크로 다공성의 존재 하에서는, 촉매의 표면적은 감소되지 않고, 공극 용적 및 평균 공극 크기가 약간 감소한다(상기 표 1 참조). 따라서, (시험된 범위의 ZrO₂ 함량에서는) ZrO₂ 함량의 증가는 VR 증기 분해의 촉매 활성에 영향을 주지 않는다.

[0052]

도 5(b)는, 500 ℃의 반응 온도 및 W/FR=0.6 h의 시간 인자에서의 접촉 분해 후의 기체 조성을 나타낸다. 모든 촉매에 대한 반응의 기상 분석에서, CO₂는 검출되지 않았다. Fumoto *et al.*(Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2004; 18: 1770-4)은, Zr(X)/Fe 촉매에 대한 중질 오일의 증기 촉매 분해에서 CO₂가 주요 기상 생성물이었음을 보고하였다. CO₂는 ZrO₂에 걸쳐 H₂O로부터 생성된 활성 산소 종을 통한 중질 오일의 분해로부터 생성되었다.

[0053]

따라서, 본 연구에서 분석된 기상에서의 CO₂의 결핍은, 활성 산소 종을 이용한 VR의 분해가 증기 접촉 분해 반응에서 약하다는 것을 나타낸다.

[0054]

3.3 증기 접촉 분해 결과 2- 매크로 기공 크기의 효과

[0055]

생성물 수율에 대한 매크로 기공 크기의 효과는 ZrO₂(3)/MaRM 촉매를 이용하여 조사되었다; ZrO₂(3)/MeRM 촉매가 또한 제조되었고 비교를 위해 시험되었다. 도 6는, 500 ℃에서 2 시간의 반응 시간 및 W/FR=0.6 h의 시간 인자에서의 VR의 증기 접촉 분해에 대한 생성물 수율을 나타낸다; 반응 결과에 대한 특정 숫자들이 표 3에 개시되어 있다. 매크로 기공 크기의 함수로서의 액체 수율 및 VR 전환은 화산 모양의 곡선을 나타낸다. ZrO₂(3)/MaRM-150 및 ZrO₂(3)/MaRM-350 촉매는, ZrO₂(3)/MeRM 샘플에 비해, 보다 높은 VR 전환 및 보다 큰 액체 수율을 나타낸다. 수소화공정 촉매의 활성이 주로 공극 구조에 영향을 받는다는 것을 알려져 있다(Absi-Halabi M *et al.*,

Fuel 1995; 74: 1211-15). 본 발명자들의 이전 연구에 따르면(Nguyen-Huy C *et al.*, *Appl Catal A* 2013; 468: 305-12), 레드 머드 내의 매크로 기공의 존재는 메조공극의 길이를 감소시켰고, 메조공극 크기를 증가시켰다. 따라서, $ZrO_2(3)/MeRM$ 샘플보다 큰 표면적, 공극 용적 및 공극 크기를 갖는 $ZrO_2(3)/MaRM-150$ 및 $ZrO_2(3)/MaRM-350$ 촉매는(상기 표 1참조), 증기 접촉 분해에서 활성 부위로의 훨씬 우수한 접근성을 제공한다. 매크로 기공의 크기가 700 nm로 증가되는 경우, 표면적 및 공극 용적은 감소한다(표 1 참조). 결과적으로, 액체 수율 및 VR 전환은 $ZrO_2(3)/MaRM-700$ 촉매에 대해 감소한다. 그러나, 코크 수율은 거의 일정하며, 모든 샘플에 대해 약 1.7-1.9 중량%이다.

[0056] VR의 증기 접촉 분해에 대하여, 4 가지의 주요 반응이 제시되어 왔다: 열적 분해, 촉매 상의 산성 부위와 관련된 접촉 분해, ZrO_2 및 철 산화물에 의해 발생하는 산화 분해, 및 철 산화물에 의해 생성되는 수소화. 상기 공정들 중, 코크는 2 가지의 주요 반응, 열적 분해 및 접촉 분해에 의해 생성된다. 모든 촉매가 거의 동일한 함량의 Al 및 Si를 갖기 때문에(상기 표 2 참조), 샘플의 산도(acidity) 또한 상당히 유사하다. 그러므로, 동일한 반응 조건 하에서, 코크 형성은 열적 분해 및 접촉 분해에 의해 촉매에 걸쳐서 유사한 방식으로 영향 받으며, 이는 거의 동일한 코크 수율을 야기한다. 증기의 존재 하의 $ZrO_2/FeOx$ 촉매에 걸친 산화 분해(oxidative cracking)는, ZrO_2 에 걸쳐 H_2O 로부터 생성된 활성 산소 종에 의한 중질 오일의 산화 분해로 정의되며, 상기 공정은 $FeOx$ 표면에서 일어나고 CO_2 를 생성한다(Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2004; 18: 1770-4). 도 7(a)는, 고정층 반응기에서의 2 시간 반응 후, 상이한 매크로 기공의 크기 및 ZrO_2 함량을 갖는 소비된 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다. 모든 패턴은 자성의 Fe_3O_4 상(phase)을 나타내며(JCPDS file No. 19-0629), 이는 반응 동안 철 산화물이 헤마타이트 구조에서 마그네타이트(magnetite) 구조로 변형되었음을 나타낸다. 모든 촉매에서의 반응 후의 철 산화물 상의 변형은 산화 분해가 일어났음을 나타낸다. 철 산화물 구조 내의 격자 산소는 촉매의 표면에 걸쳐서 잔사유를 분해함으로써 소비되어, 헤마타이트를 마그네타이트 상으로 변형시킨다. 그러나, 모든 촉매에 대한 반응의 기상 분석에서는 CO_2 가 존재하지 않았으며, 이는 상기 증기 접촉 분해 반응에서 산화 분해가 지배적인 공정이 아님을 의미한다.

[0057] 다음 표 4는 상이한 촉매에 대한 VR의 증기 접촉 분해 후, VR의 H/C 비율 및 S 함량, 및 액체 생성물을 비교하고 있다.

표 4

	VR	No catalyst	$ZrO_2(3)/MeRM$	$ZrO_2(3)/MaRM-150$	$ZrO_2(3)/MaRM-350$	$ZrO_2(3)/MaRM-700$	$ZrO_2(7)/MaRM-150$	$ZrO_2(11)/MaRM-150$
H/C ratio (mol)	1.34	1.32	1.76	1.91	1.88	1.78	1.80	1.87
S (wt%)	4.40	4.14	3.49	3.36	3.39	3.50	3.54	2.88

[0058]

[0059] 보다 낮은 S 함량 및 훨씬 높은 H/C 비율로 알 수 있는 바와 같이, 액체 생성물의 질이 촉매의 사용을 통해 개선된다. 액체 생성물의 H/C 비율의 현저한 증가는, 촉매의 존재 하에서 수소화가 두드러짐을 의미한다. $ZrO_2/MaRM$ 촉매를 갖는 액체 상의 H/C 비율은 $ZrO_2(3)/MeRM$ 촉매를 갖는 액체 상보다 높으며, 이는 $ZrO_2/MaRM$ 촉매가 보다 많은 수소화 반응을 제공한다는 것을 제시한다. 매크로 기공 크기의 증가는 H/C 비율의 감소를 야기하며, 이는 감소된 표면적 및 공극 용적 때문일 것이다.

[0060] VR의 증기 촉매 분해와 관련된 반응 메카니즘 및 $ZrO_2/MaRM$ 촉매에 걸친 VR 접촉 분해에서의 매크로-메소 다공성의 역할은 도 8에 개시되어 있다. VR은 열적 분해, 접촉 분해, 및 산화 분해에 의한, 보다 작은 분자를 생성한다. 생성된 분자는 이후 공극 표면에 분포된 활성 부위를 차지하고 활성 수소 종과 반응하여, 안정화된다. 수소화를 위한 활성 부위는 Fe_2O_3 이고(Nguyen-Huy C *et al.*, *Appl Catal A* 2012; 447-448: 186-92; Nguyen-Huy C *et al.*, *Chem Eng Technol* 2013; 36: 1365-70; Nguyen-Huy C *et al.*, *Appl Catal A* 2013; 468: 305-12), ZrO_2 는 H_2O 로부터 활성 수소 종을 공급하기 위한 활성 부위이다(Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2009; 23: 1338-41; Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2004; 18: 1770-4; Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2006; 20: 1-6;

Fumoto E *et al.*, *Energy Fuels* 2011; 25: 524-7). ZrO_2 /MaRM 촉매 내의 매크로 기공의 존재는 공극 내부로의 더 짧은 화학물질의 확산 시간을 야기하여, 활성 수소화 부위로의 훨씬 우수한 접근성을 야기한다. 또한, ZrO_2 /MaRM 촉매의 보다 높은 표면적 및 보다 큰 공극 용적은 수소화 반응에 대한 보다 많은 활성 부위를 공급할 수 있다.

[0061] 3.4 증기 접촉 분해 결과 3-반응 시간의 효과 및 촉매의 재생성

[0062] VR 전환에 대한 반응 시간의 효과는 $ZrO_2(3)$ /MaRM-150 촉매로 500 °C에서 연구되었다; 수득된 결과는 도 9(a) 및 아래 표 5에 개시되어 있다.

표 5

	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 1h	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 2h	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 3h	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 4h	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 2h, 1 st reg	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 2h, 2 nd reg	$ZrO_2(3)$ / MaRM-150, 2h, 3 rd reg
Yield/wt. %							
Coke	1.40	1.79	1.61	2.92	1.79	1.82	1.88
Gas	5.73	5.35	5.53	4.21	5.35	5.31	5.26
Nap.	1.55	1.50	2.34	2.54	3.03	2.73	2.74
Diesel	24.31	22.76	13.04	13.66	16.33	15.59	15.44
VGO	44.25	44.85	47.81	41.58	49.90	49.65	47.82
Unreactive	22.74	23.74	29.63	35.07	23.59	24.88	26.86
Liquid yield	70.11	69.11	63.19	57.78	69.26	67.97	66.00
Conversion	77.26	76.26	70.37	64.93	76.41	75.12	73.14

[0063]

[0064] 상기 표 5는 생성물 분포 및 VR의 증기 촉매 분해로부터 얻은 전환률에 대한 반응 시간 및 재생성성의 효과를 나타낸다(반응 조건은 T=500°C, W/F R=0.6h이고, 재생성 조건은 T=600°C이며, 공기 중에서 하소 후 증기 처리되었다).

[0065] VR 전환 및 생성물 분포는 반응 시간이 1 시간에서 2 시간으로 증가됨에 따라 변화하지 않음이 밝혀졌다. 그러나 2 시간에서 4 시간으로의 반응 시간의 증가는 VR 전환 및 디젤 수율 모두의 현저한 감소를 초래한 반면, 코크 및 가솔린 수율은 약간 증가하였다. 이러한 결과는, 촉매가 2 시간의 반응 시간 후에 탈활성화(deactivated)됨을 나타낸다. 촉매 활성의 소실은 주로 촉매 상의 금속(Ni, V 등) 및 코크 증착 때문이었다. 촉매의 표면적은 또한 2 시간의 반응 시간 후에 급격히 감소하였다(아래 표 6 참조).

표 6

Spent catalysts	Reaction time (h)	Surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Pore size (BJH) (nm)
ZrO ₂ (1)/MaRM-150	2	31	0.08	18.4
ZrO ₂ (3)/MaRM-150	2	29	0.06	14.5
ZrO ₂ (7)/MaRM-150	2	29	0.08	23.1
ZrO ₂ (11)/MaRM-150	2	23	0.05	18.1
ZrO ₂ (3)/MaRM-350	2	10	0.03	32.6
ZrO ₂ (3)/MaRM-700	2	10	0.02	18.3
ZrO ₂ (3)/MeRM	2	6	0.01	13.8
ZrO ₂ (3)/MaRM-150	1	36	0.08	27.7
ZrO ₂ (3)/MaRM-150	3	28	0.07	24.1
ZrO ₂ (3)/MaRM-150	4	15	0.04	31.2

[0066]

[0067]

상기 표 6은 질소 흡착으로부터 얻은 반응 시간 후에 소비된 촉매의 구조적 특징을 나타낸다.

[0068]

도 9(a) 및 도 10은, 반응 시간이 1 시간에서 4 시간으로 증가됨에 따라 코크 수율이 증가함을 나타낸다. 코크는 지지체 및 활성 금속 부위를 덮고 있어, 촉매의 표면적 및 총 용적 모두의 감소를 초래한다. 따라서 촉매는 2 시간의 반응 시간 후에 탈활성화되어, VR 전환 및 액체 수율의 감소를 야기한다. 1 시간에서 2 시간의 반응 시간에 대해서는 증기 촉매 분해가 지배적인 반면, 2 시간 내지 4 시간에서는 촉매 탈활성화 때문에 열적 분해가 더욱 효과적이다. VGO로부터의 직접적인 디젤 생산은 증기 접촉 분해에 대해 더욱 유리한 반면, VGO로부터의 가솔린 생산은 열적 분해 동안 더욱 선호된다(Fathi MM *et al.*, *Ind Eng Chem Res* 2013; 52: 612-23). 따라서, 반응 시간이 연장됨에 따라, 디젤 수율이 감소되는 반면, 가솔린 수율은 약간 증가한다. 상이한 반응 시간 후, 소비된 ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매에 대해 수득된 XRD 패턴은 도 7(b)에 개시되어 있다. 도면에 나타난 바와 같이, 철 산화물은 1 시간의 반응 시간 후에 산화 분해를 통해 마그네타이트 구조로 변형된다. 반응 시간이 증가함에 따라, 헤마타이트 피크의 세기 또한 증가하며, 이는 마그네타이트 구조가 헤마타이트 상으로 다시 재 산화됨을 의미한다. 촉매가 탈활성화됨에 따라, 잔사유를 분해하는 것에 의한 철 산화물 내의 격자 산소의 소비가 감소된다. 반면, 격자 산소를 상실하는 철 산화물 매트릭스에는 ZrO₂에 걸쳐 H₂O로부터 생성된 활성 산소 종이 공급되고, 이는 마그네타이트의 재산화를 야기한다.

[0069]

촉매의 재생성은 반복된 반응 및 재생 사이클을 통해 고정층 반응기 내에서 ZrO₂(3)/MaRM-150로 시험된다; 3 번의 반응 및 재생 사이클 후에 수득된 생성물 분포 및 전환이 도 9(b) 및 표 5에 개시되어 있다. 상기 결과는, VR 전환 및 액체 수율이 첫 번째 사이클 후에 거의 변하지 않았고, 두 번째 및 세 번째 사이클 후에 약간 감소하였음을 나타낸다. 따라서, ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매가 우수한 재생성을 나타낸다는 결론이 수득된다. ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매의 재생성은 ZrO₂(3)/MeRM 샘플과 비교되었다; 상기 결과는 도 11에 개시되어 있다. 도면에 나타난 바와 같이, ZrO₂(3)/MaRM-150 샘플은 ZrO₂(3)/MeRM 촉매보다 개선된 촉매 성능 및 우수한 재생성을 나타낸다. 첫 번째 사이클 동안, VR의 전환은 재생된 ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매에 대해 거의 일정한 반면, 재생된 ZrO₂(3)/MeRM 샘플에 대해서는 감소하였다. ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매의 향상된 재생성은 재생 후의 우수한 안정성에 기인하는 것일 수 있다. 아래 표 7은 첫 번째 재생 후 질소 흡착에 의해 측정된 바와 같은, 재생된 촉매의

구조 특성을 나타낸다.

표 7

	ZrO ₂ (3)/MeRM 1 st reg	ZrO ₂ (3)/MaRM-150 1 st reg
Pore size (nm)	11.4	10.78
Surface area (m ² /g)	61	84
Pore volume (mL/g)	0.18	0.22
Loss of surface area (%)	32.96	23.64

[0070]

[0071] 상기 표 7은 질소 흡착으로부터 얻은 첫 번째 재생성된 촉매의 구조적 특징을 나타낸다.

[0072] ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매는 ZrO₂(3)/MeRM 샘플에 비해, 보다 낮은 표면적 손실을 나타낸다. 재생 후 촉매의 표면적 손실은 주로 샘플 상의 금속 및 코크 증착 때문일 수 있다. 첫 번째 재생된 촉매의 조성은 아래 표 8에 기재되어 있다; 적은 양의 V 및 C가 재생된 촉매 모두에서 검출되었다.

표 8

Element	O	Fe	Al	Si	Na	Ca	Ti	Zr	C	Others(V, S)
ZrO ₂ (3)/MeRM1 st reg	35.67	37.48	9.51	3.12	0.29	1.51	5.42	2.95	3.20	0.84
ZrO ₂ (3)/MaRM-150 1 st reg	43.73	26.36	13.18	5.68	0.36	0.97	2.72	2.67	3.60	0.74

[0073]

[0074] 상기 표 8은 소비된 촉매(첫번째 재생성 후) 조성을 EDX로 측정된 결과이다(wt%).

[0075] 재생 단계 동안 코크 증착물이 연소되에도 불구하고, 적은 양의 코크가 공극 내부에 잔류한다. 잔여 코크는 증착된 금속과 함께 공극이 플러그(plugged)되게 하고, 이는 표면적 및 공극 용적 모두의 감소를 초래한다. 보다 큰 크기의 메조공극 및 ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매 내의 매크로 기공의 존재는 공극 플러그의 발생을 감소시키는 데에 효과적이며, 이는 첫 번째 재생된 ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매의 보다 적은 표면적 손실을 야기한다. 또한, 철 산화물 상으로부터 헤마타이트 구조를 회복하는 능력의 향상은(도 12 참조), 재생 후의 매크로 기공성 구조의 우수한 안정성과 함께(도 13참조), 증기 접촉 분해에 있어서의 ZrO₂(3)/MaRM-150 촉매의 개선된 재성성을 야기한다.

[0076] 즉, 본 발명에서는 초기 습식 함침법(Incipient wetness impregnation)으로 제조된 ZrO₂-함침된 매크로-메소 다공성 레드머드 촉매는 고정층 반응 조건에서의 감압 잔사유 증기 접촉 분해에서 훌륭한 촉매활성을 나타내었다. 다공성 구조의 존재는 활성 수소화 부위의 접근성 뿐만 아니라 산화 분해를 향상시켜주는 역할을 하여, 그 결과 촉매 활성을 강화한다. 이는 ZrO₂-함침된 다공성 레드머드 촉매와 비교하였을 때 차례로 더 나은 전환율, 액체 수율 및 액체 생성물 내에서 더 높은 H/C 비율을 갖도록 한다(실시에 3.3 및 표 4 참조). 감압 잔사유의 증기 접촉 분해를 위한 촉매 활성화에 대한 다양한 요소의 효과에 대한 연구는 ZrO₂의 함량은 VR 전환율 또는 VR 증기분해 생성물에서 개개의 수소 부분의 묶은 아무런 영향이 없다는 것을 밝혀냈다. 이와는 대조적으로, 다공의 크기는 VR 전환율의 약간의 효과를 미쳤다. 반응 시간의 증가는 VR 전환율 및 디젤 수율을 모두 감소시킨 반면, 가솔린의 수율 및 코크(coke)의 양은 증가하였다. 최적으로 반응시간은 2시간 인 것으로 확인되었다(실시에 3.4 참조). 촉매는 커다란 구멍 부피, 철 산화물 상 내에서 적철석(hematite) 형태의 우수한 회복, 및 재생성

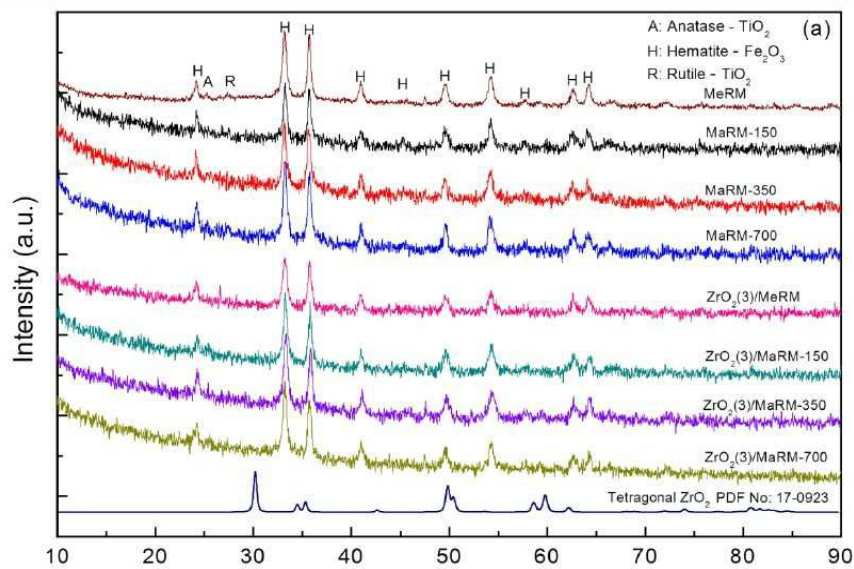
후 다공성 구조의 우수한 안정성으로 인하여 우수한 재생성을 나타냈다.

[0077]

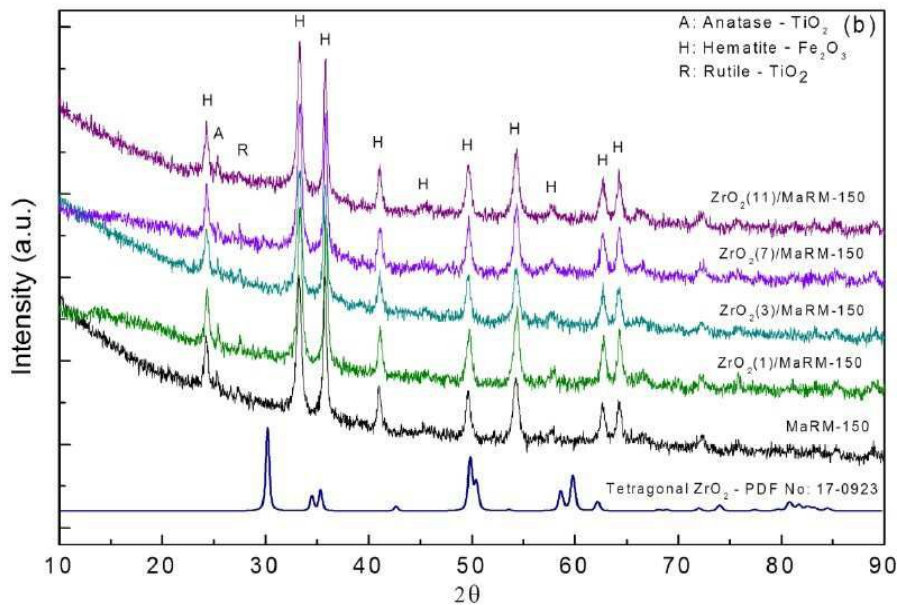
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

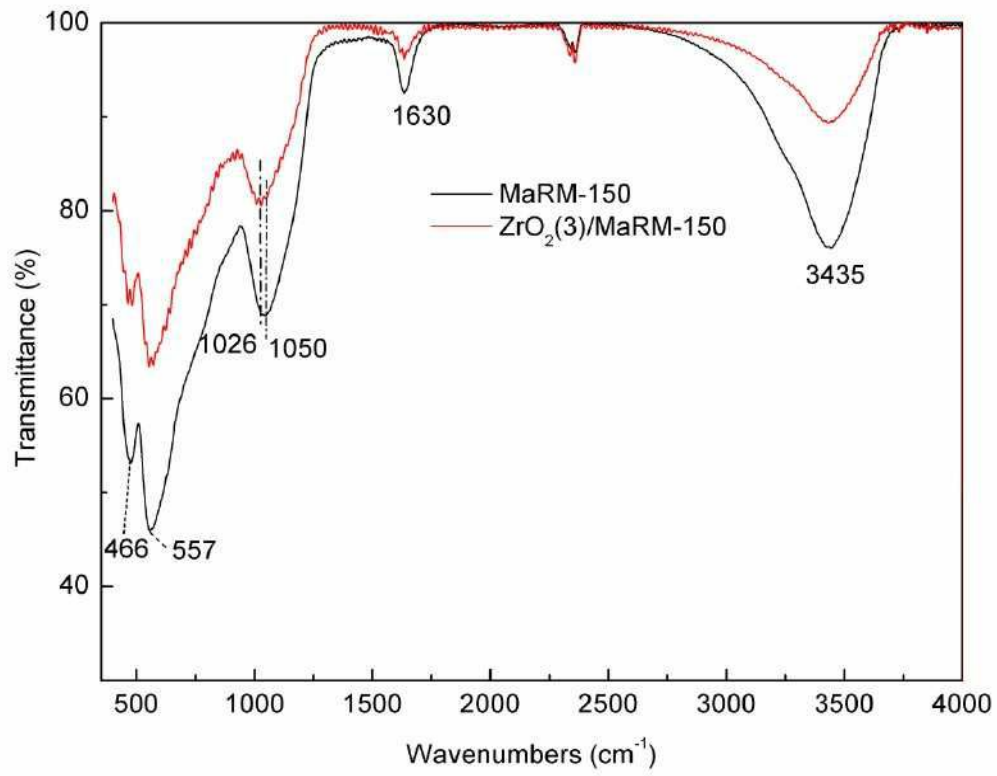
도면1a



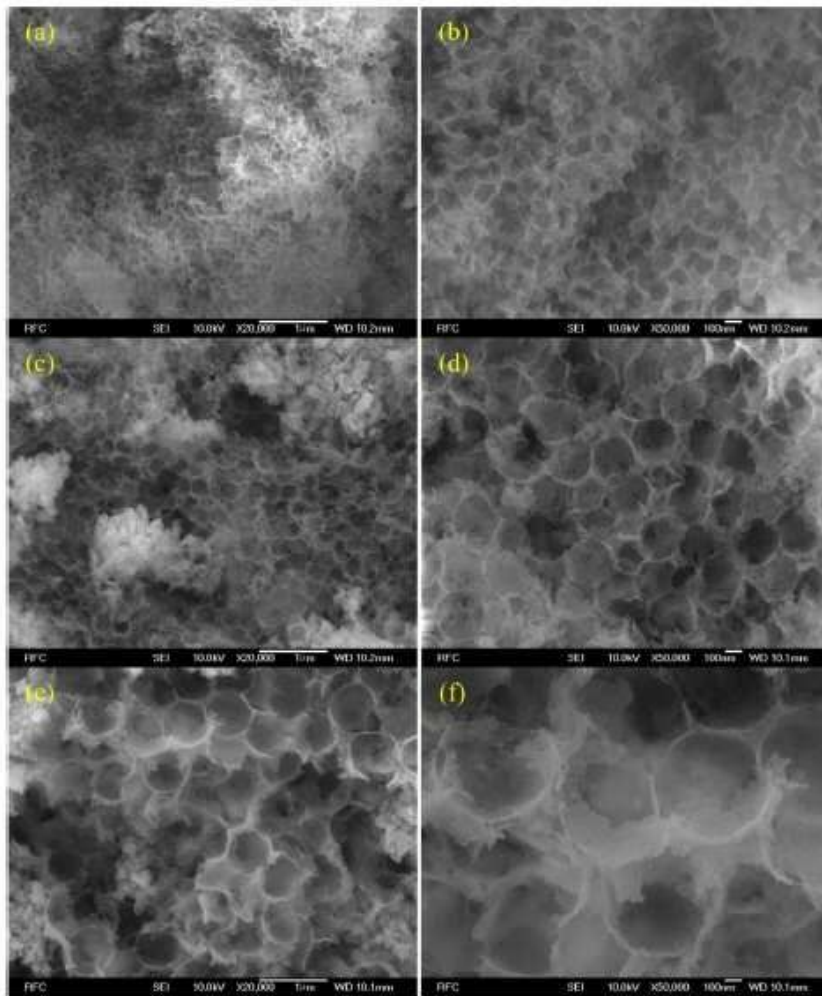
도면1b



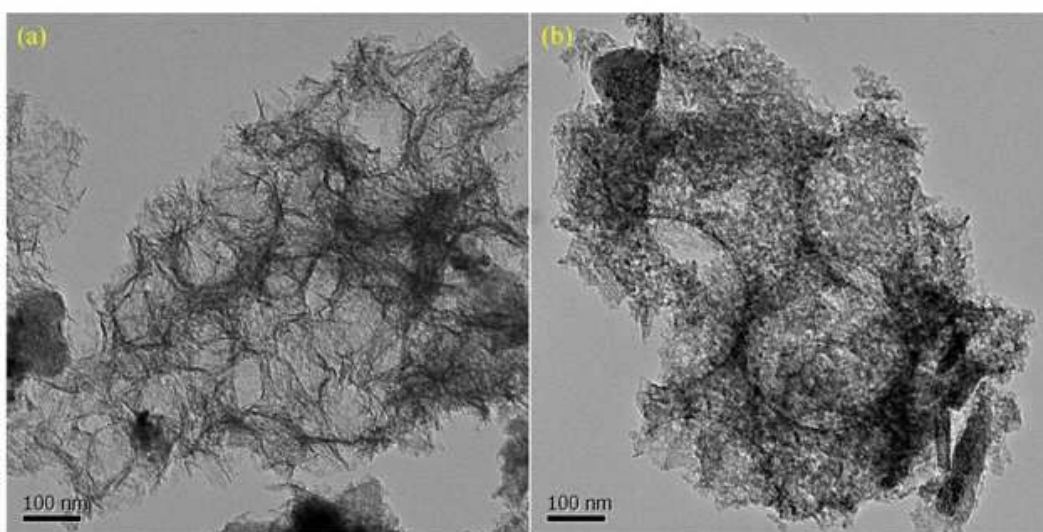
도면2



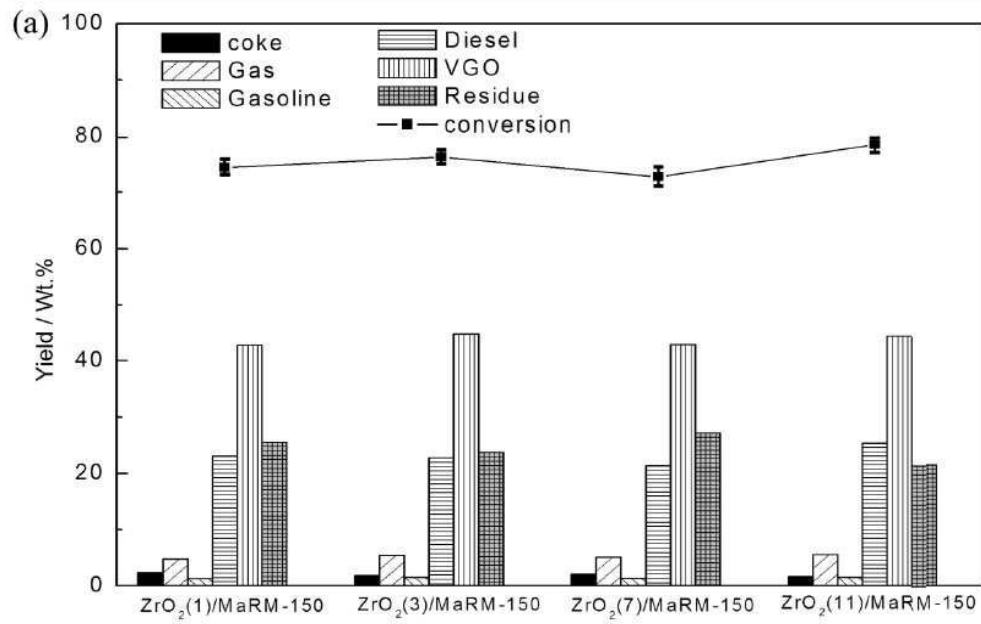
도면3



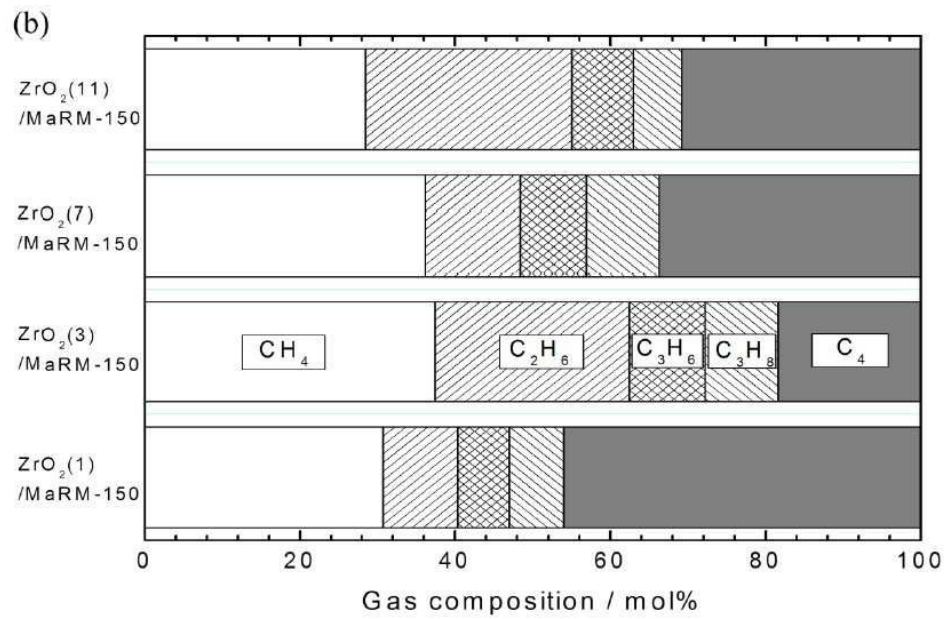
도면4



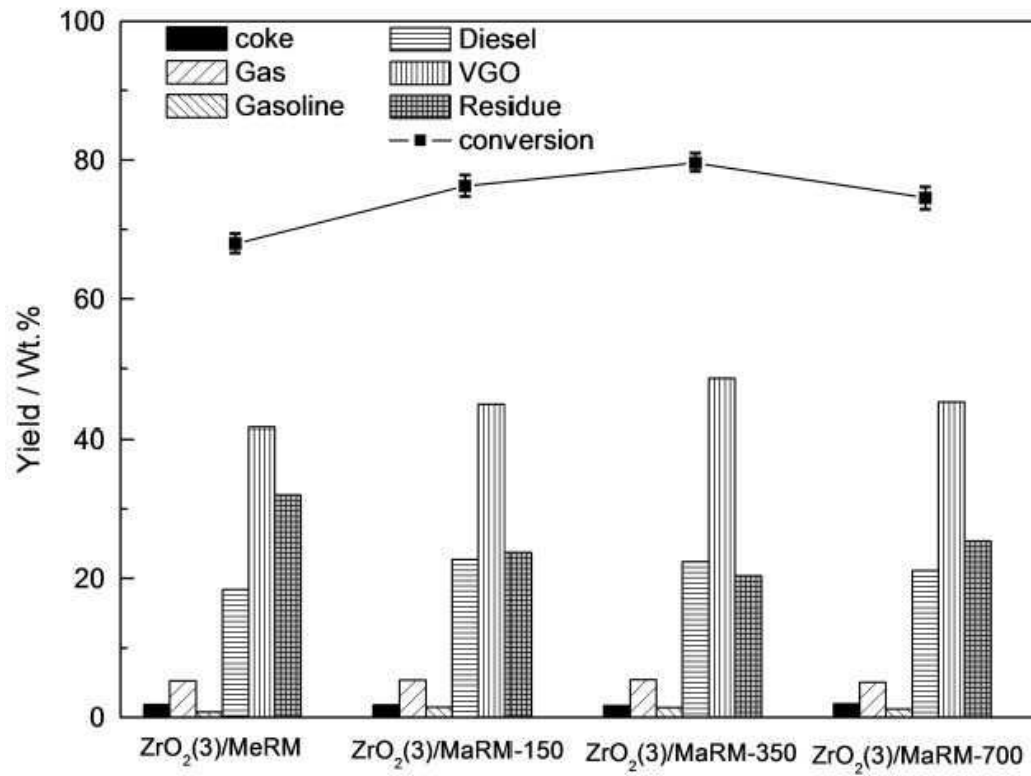
도면5a



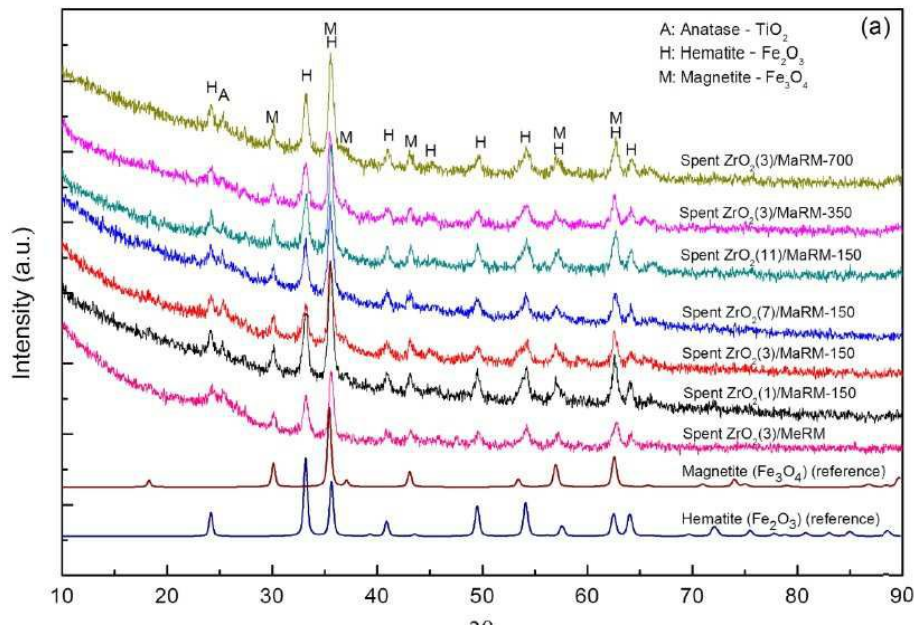
도면5b



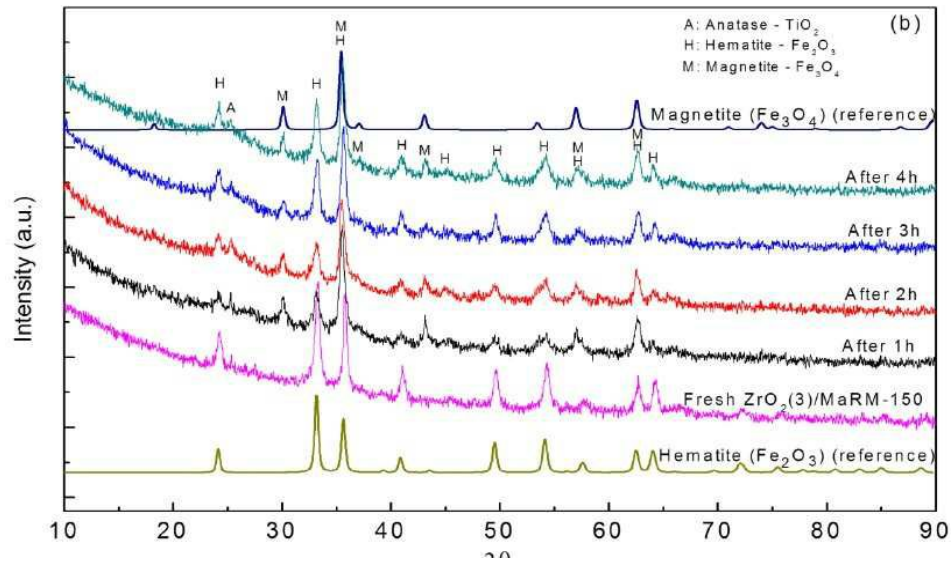
도면6



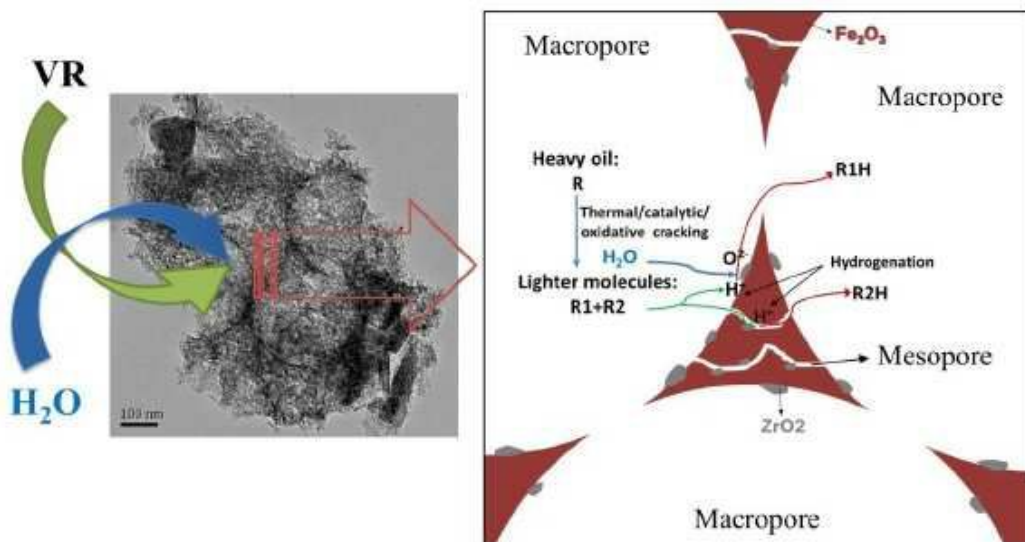
도면7a



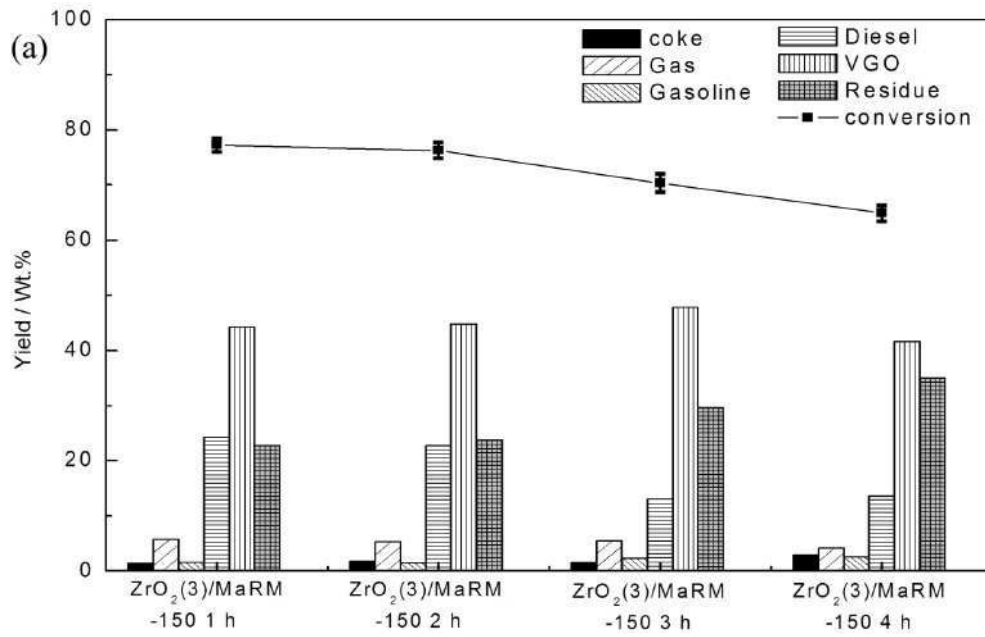
도면7b



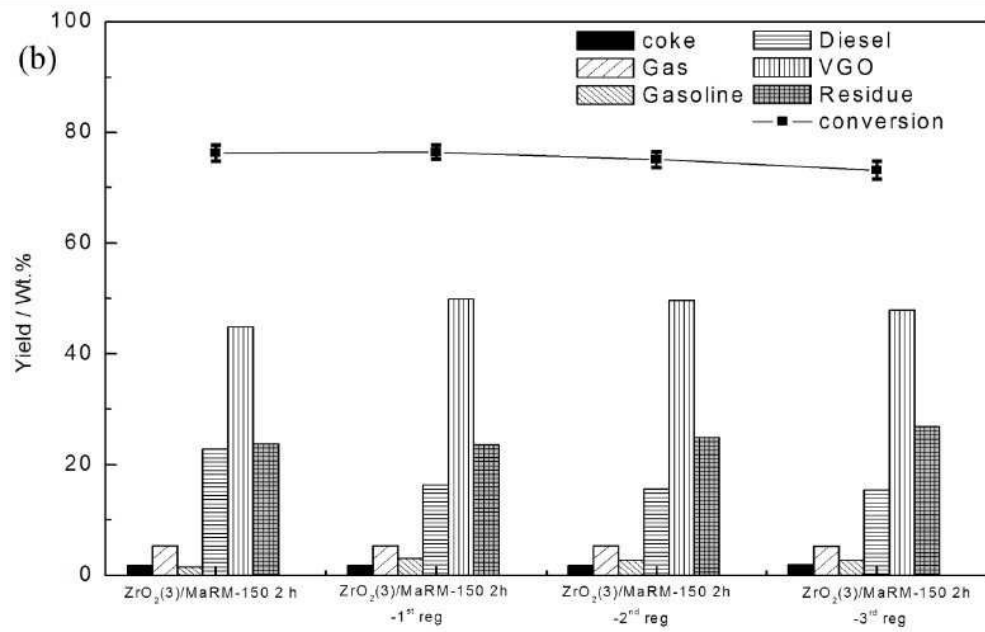
도면8



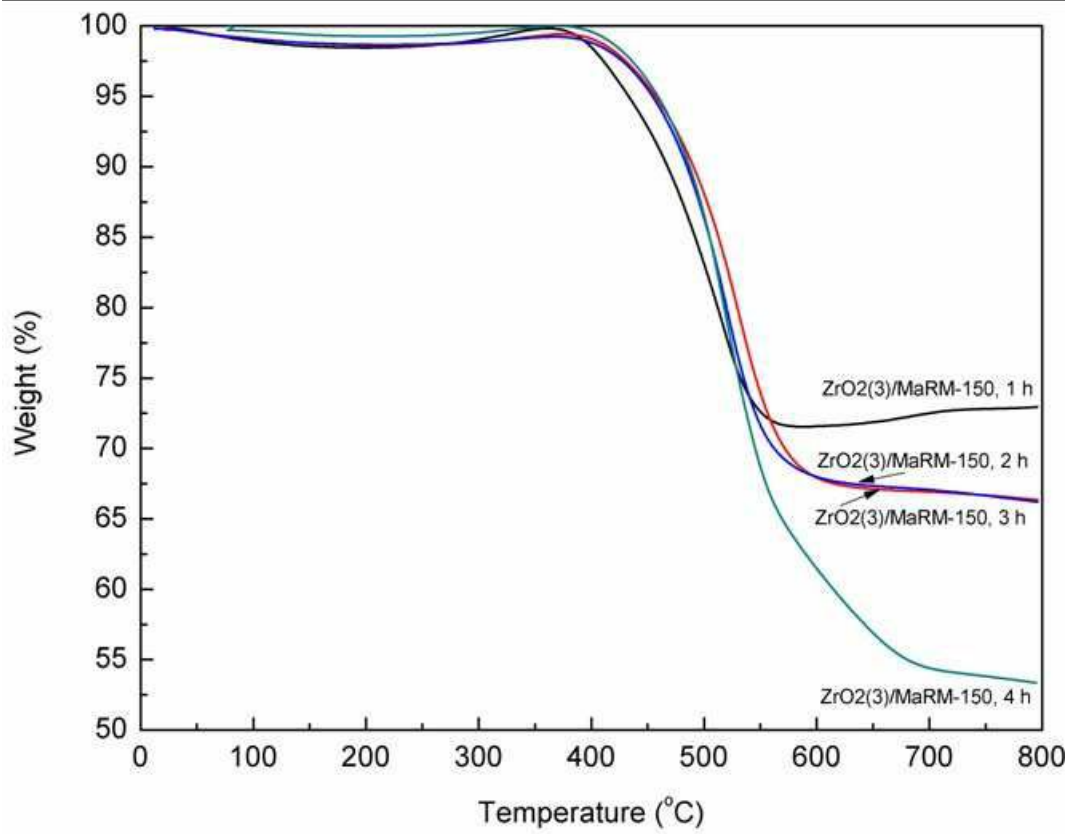
도면9a



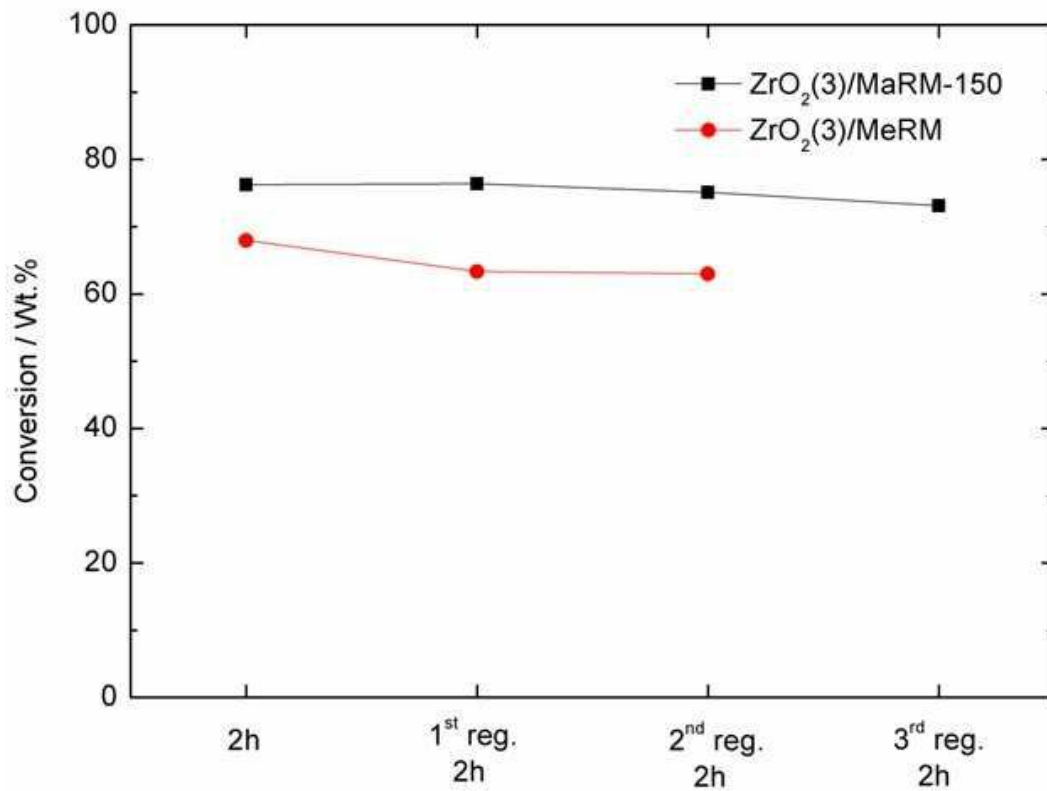
도면9b



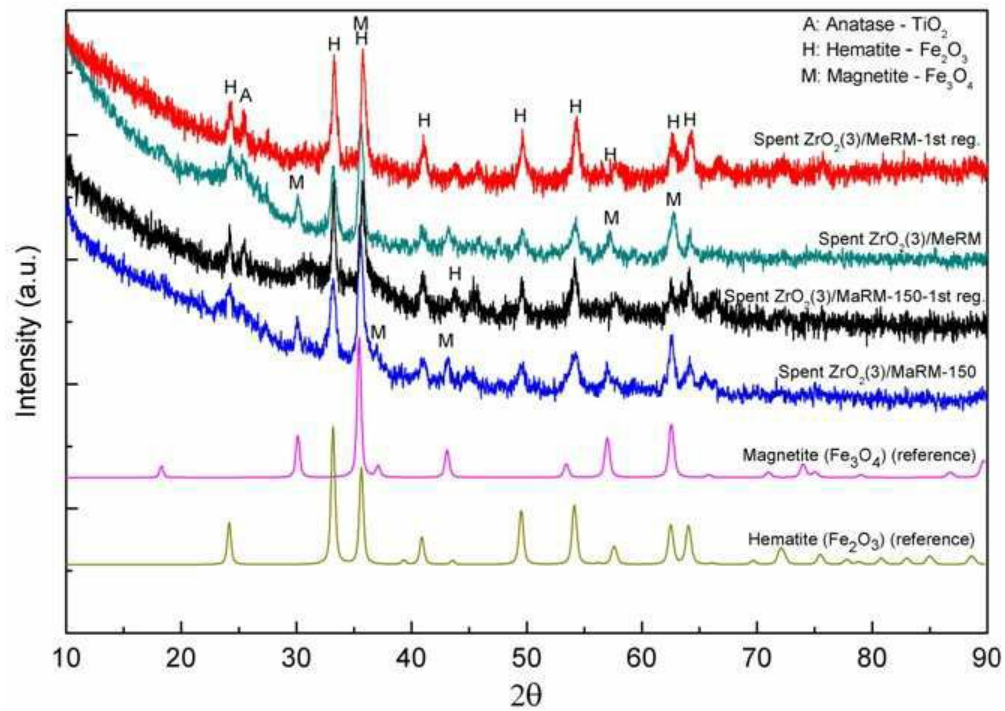
도면10



도면11



도면12



도면13

