



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2013-0097274
(43) 공개일자 2013년09월03일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/16 (2006.01) C10G 47/02 (2006.01)
C10G 45/04 (2006.01)
(21) 출원번호 10-2012-0018797
(22) 출원일자 2012년02월24일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
에스케이이노베이션 주식회사
서울특별시 종로구 종로 26 (서린동)
울산대학교 산학협력단
울산 남구 무거2동 산29
(72) 발명자
김도완
대전광역시 유성구 관평동 한화꿈에그린 3차 100
6동 1104호
고재현
대전광역시 서구 만년동 초원아파트 103동 608호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
청운특허법인

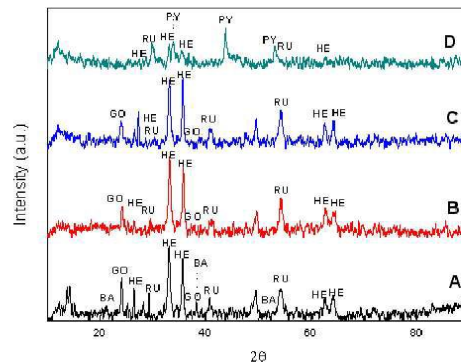
전체 청구항 수 : 총 5 항

(54) 발명의 명칭 염산 및 인산을 이용하여 개질된 레드 머드를 제조하는 방법

(57) 요약

본 발명은 (a) 레드 머드와 물을 혼합하여 슬러리 레드 머드를 제조하는 단계, (b) 상기 슬러리 레드 머드에 염산 및 인산을 첨가하는 단계, 및 (c) 상기 (b) 단계를 거친 레드 머드에 암모니아수를 첨가한 후 이를 여과하여 최종 생성물을 수득하는 단계를 포함하는 개질된 레드 머드를 제조하는 방법에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(72) 발명자

김도경

대전광역시 유성구 전민동 엑스포아파트 304동 206호

서혜련

경기도 용인시 수지구 죽전1동 1325-6 201호

이상일

대전광역시 유성구 관평동 대덕테크노밸리2단지 대우아파트 209동 702호

신은우

서울특별시 강남구 삼성2동 롯데캐슬골드아파트 207동 901호

웬, 휴이 친

울산광역시 남구 대학로 93 울산대학교 1호관 413호

권혁민

울산광역시 남구 야음동 롯데캐슬골드아파트 207동 901호

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 레드 머드와 물을 혼합하여 슬러리 레드 머드를 제조하는 단계,
- (b) 상기 슬러리 레드 머드에 염산 및 인산을 첨가하는 단계, 및
- (c) 상기 (b) 단계를 거친 레드 머드에 암모니아수를 첨가한 후 이를 여과하여 최종 생성물을 수득하는 단계를 포함하는 개질된 레드 머드의 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 (c) 단계 이후에 최종 생성물을 건조 또는 소성 또는 건조 후 소성하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 개질된 레드 머드의 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

상기 인산의 첨가량은 인을 기준으로 3~10 wt%인 것을 특징으로 하는 개질된 레드 머드의 제조방법.

청구항 4

청구항 1 내지 3항 중 어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 개질된 레드 머드.

청구항 5

청구항 4항에 있어서,

상기 개질된 레드 머드는 감압잔사유의 하이드로크래킹 촉매인 것을 특징으로 하는 개질된 레드 머드.

명세서

기술분야

- [0001] 본 발명은 레드머드를 산처리 방법을 통하여 촉매의 활성을 향상시킨 개질된 레드 머드(Red mud)의 제조 방법에 관한 것이다. 좀 더 구체적으로, 염산 및 인산을 이용하여 개질된 레드 머드를 제조하는 방법에 관한 것이다. 또한, 상기 개질된 레드머드를 감압잔사유의 하이드로크래킹 촉매로서 이용하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [0002] 중질유 중 감압잔사유(Vacuum Residue, VR)는 촉매에 심각한 활성저하를 일으키는 물질이 다량 포함된 매우 복잡한 화합물로서 이를 처리시에는 촉매 표면에 많은 코크 생성과 중질유 중에 포함된 금속(Ni, V)이 침착하여 많은 문제를 일으킬 수 있다. 따라서, 이러한 중질유를 처리하기 위해서는 촉매 선정이 매우 중요한 역할을 한다. 슬러리 하이드로크래킹(Slurry hydrocracking) 반응에 사용되는 대부분의 촉매들은 고가이프로 촉매 사용 및 촉매 회수의 어려움이 문제시 되고 있어 촉매 회수 및 처리에 대한 방법이 요구되고 있다.
- [0003] 레드 머드의 경우 보크사이트로부터 알루미늄을 생산하는 베이어(Bayer) 공정으로부터 나오는 산업 부산물로서 매년 약 550 만톤의 상당한 양이 나오므로 가격이 저렴하여 반응 후 회수를 하지 않아도 되는 장점이 있다. 또한, 레드 머드 내에 Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , Na_2O , CaO , MgO 뿐만 아니라 K, Cr, V, Ni, Cu, Mn, Zn 등과

같은 성분이 포함되어 있어 촉매로서의 활성을 가진다. 레드 머드를 전처리 공정 없이 사용하여도 반응성이 있지만, 물성제어를 통하여 레드 머드의 활성을 높일 수 있다.

[0004] 종래에는 레드 머드의 활성을 높이기 위해서는 Pratt and Christoverson method을 사용하였다. 레드 머드내의 Na와 Ca는 하이드로크래킹 반응에서 포어 플러깅(pore plugging)현상을 야기시켜 촉매의 비활성화를 일으킨다고 알려져 있다. 따라서, 위 방법은 HCl를 이용하여 레드 머드가 함유하고 있는 Na와 Ca를 제거함으로써 표면적과 기공크기를 증가시켰다. 기공크기가 작을 경우, 기공입구에서 포어 플러깅(pore plugging) 현상이 발생하여 촉매의 성능을 저하시키게 되며, 반면에 기공크기가 커지면 포어 플러깅(pore plugging) 현상이 상대적으로 적게 일어나 촉매의 비활성화를 감소시킬 수 있다. 또한, 분자량이 큰 분자들이 큰 기공 내의 활성점과의 접촉이 용이하여 크래킹반응의 전환율이 향상된다.

[0005] 현재 감압잔사유 반응에 사용되는 대부분의 촉매들은 고가이므로 촉매 사용 및 촉매 회수의 어려움이 문제시 되고 있고, 레드 머드를 전처리 없이 사용하는 경우에는 반응성이 떨어지는 문제점이 있으며, 종래의 레드 머드의 활성을 높이는 방법이 존재하나, 이를 보다 개선시켜 감압잔사유의 하이드로크래킹 촉매로서 기존의 상용 촉매와 비슷한 전환율을 가지는 개질된 레드 머드의 개발이 여전히 요구되고 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0006] 본 발명의 일 구체예는 저가의 폐기 촉매인 레드 머드를 염산 및 인산으로 산처리를 통하여 물성을 경제적으로 제어함으로써 촉매 활성이 개선된 레드 머드 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

[0007] 본 발명의 또 다른 일 구체예는 중질유 중 가장 분자량이 큰 감압잔사유의 하이드로크래킹 반응에서 기존의 상용 촉매와 비슷한 전환율을 가지는 개질된 레드 머드를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 구체예에서, 개질된 레드 머드 촉매의 제조방법은 (a) 레드 머드와 물을 혼합하여 슬러리 레드 머드를 제조하는 단계, (b) 상기 슬러리 레드 머드에 염산 및 인산을 첨가하는 단계, 및 (c) 상기 (b) 단계를 거친 레드 머드에 암모니아수를 첨가한 후 이를 여과하여 최종 생성물을 수득하는 단계를 포함할 수 있다.

[0009] 또한, 상기 (c) 단계 이후에 최종 생성물을 건조 또는 소성 또는 건조 후 소성하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0010] 본 발명의 일 구체예에서, 레드 머드는 보크사이트 원료 광물에서 베이어법(알루미나가 다량 존재하는 원료 광물에 수산화나트륨을 가하여 수산화알루미늄을 추출하는 방법)에 의하여 수산화알루미늄을 추출하고 남은 슬러지를 의미하며, 일반적으로 5~20 μ m의 크기를 갖는 미분체이고, 통상 약 30% 정도의 수분함량을 가진 슬러리 형태로 산출된다. 본 발명에서는 건조된 상태의 레드 머드, 수분을 함유하고 있는 레드 머드, 건조된 상태의 레드 머드 분말에 수분을 공급하여 함수율을 높인 레드 머드 등 다양한 형태의 레드 머드를 이용할 수 있으며, 예를 들면, 레드 머드 슬러지가 미분상태로 산출됨에도 불구하고, 서로 뭉쳐 덩어리상태로 존재하기도 하므로 이를 건식분쇄 또는 습식분쇄를 이용하여 분쇄된 레드 머드 등을 이용할 수 있다.

[0011] 본 발명의 일 구체예에서, 상기 슬러리 레드 머드에 염산 및 인산을 첨가하여 산처리를 하는데, 여기서, 염산의 처리는 20%~35%농도의 염산수용액을 활용할 수 있으며 레드 머드 내의 Na와 Ca를 제거하여 기공구조를 발달시키는 역할을 한다.

[0012] 또한, 인산의 첨가량은 인을 기준으로 3~10 wt%일 수 있으며, 좀더 구체적으로, 50%~85%농도의 인산을 인을 기준으로 3 ~ 10 wt% 함량 투입할 수 있다. 적절한 인산의 첨가량은 첨가된 인과 무기물촉매와의 상호작용을 고려하여 투입하며, 인의 함량을 초과하는 경우 초과 투입된 인이 무기물촉매의 활성점의 촉매독으로 작용하는 문제점이 발생할 수 있다. 인산을 염산과 같이 처리하였을 때, 무기 담체(inorganic support)의 안정성이 확보되고 활성상(active phase)의 분산도가 향상되어 감압잔사유의 하이드로크래킹 전환율이 증가한다. 또한 인산 처리로 인하여, 인이 레드 머드 내에 담지되며, 기공크기 또한 10 nm 이상 증가하게 된다.

[0013] 본 발명의 일 구체예에서, 본 발명의 제조 방법에 따라 제조된 개질된 레드 머드는 감압잔사유의 하이드로크래킹 촉매로 사용될 수 있다. 본 발명의 일 구체예에 따라 제조된 레드 머드를 사용하면, 촉매가 없는 열분해(thermal cracking) 보다 높은 전환율을 보이며, 염산 및 인산을 이용하여 산처리한 레드 머드는 표면적 증가 등의 기본 물성이 변하고 이러한 변화가 감압잔사유의 하이드로크래킹 반응에서 반응 전환율을 높이게 된다. 따

로서, 본 발명의 제조 방법에 따라 레드 머드를 처리하면 우수한 활성을 갖는 감압잔사유의 하이드로크래킹 촉매가 제조된다.

발명의 효과

- [0014] 본 발명의 일 방법에 따라 제조된 레드머드는 기공크기, 기공부피 및 비표면적이 높아져 촉매의 활성이 우수하다.
- [0015] 또한, 본 발명의 일 방법에 따라 제조된 레드머드는 기존 상용촉매와 상등한 감압잔사유 하이드로크래킹 반응을 통한 전환율을 나타내는 이점을 갖는다.
- [0016] 또한, 본 발명의 일 방법에 따라 제조된 레드머드는 무기 담체(inorganic support)의 안정성이 확보되고 활성상(active phase)의 분산도가 향상되며, 기공크기, 기공부피 및 표면적을 증가시켜 촉매의 활성을 높이고 촉매의 포어 플러깅 현상을 방지할 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0017] 도 1은 제조예 1(A), 제조예 2(B), 제조예 3(C), 및 제조예 5(D)에 따른 레드 머드의 X선 회절(x-ray diffraction, XRD) 패턴 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 2와 제조예 1 내지 4에 따른 레드 머드 촉매의 질소 흡착에 의한 기공구조 분석 결과를 도시한 그래프이다.
- 도 3은 제조예 1 내지 3에 따른 레드 머드 촉매의 NH₃-TPD(암모니아 승온 탈착) 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 4는 다양한 종류의 레드 머드 촉매의 감압잔사유의 하이드로크래킹 반응 중 시간에 따른 반응 압력의 변화를 나타낸 그래프이다.
- 도 5는 다양한 종류의 레드 머드 촉매의 감압잔사유의 하이드로크래킹 반응 결과를 기상, 액상, 고상 생성물의 분포 및 전환율로 나타낸 그래프이다.
- 도 6은 다양한 종류의 레드 머드 촉매의 반응결과에서 액상 생성물의 분포를 GC-SIMDIS로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다.
- 도 7은 다양한 종류의 레드 머드 촉매의 감압잔사유의 하이드로크래킹 반응 결과 각 촉매의 전환율 및 구체적 생성물 분포를 나타낸 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0018] 이하, 본 발명에 따른 레드 머드의 제조방법을 하기의 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기의 실시예에 의하여 본 발명의 범주가 제한되는 것은 아니다.
- [0019] 제조예 1: 전처리 하지 않은 레드 머드(RM)
- [0020] 보크사이트로부터 알루미나를 생산하는 베이어법에 의하여 수산화알루미늄을 추출하고 남은 건조된 슬러지를 사용하였다.
- [0021] 제조예 2: 염산으로 처리된 레드 머드 촉매 (ARM)
- [0022] 10g의 제조예 1의 레드 머드에 190g의 H₂O를 첨가하고 이를 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 레드 머드 슬러리에 18g의 농도 35%의 염산을 첨가한 후, 30분 동안 가열하였다. 그 후, 상기 용액에 총 부피가 800 cm³가 되도록 증류수를 첨가하고, 다시 이 용액의 pH가 8이 되도록 NH₄OH를 투입하였다. 이 때 생성된 침전물을 여과하고 이 침전물을 약 40℃에서 증류수로 세 번 세척하였다. 상기 세척된 레드 머드를 약 110℃에서 24시간 동안 건조한 후, 약 500℃에서 2 시간 동안 에어로 소성시켜 염산으로 처리된 레드 머드 촉매(Activated Red Mud (ARM))를 제조하였다.

[0023] 제조예 3: 염산 및 인산으로 처리된 레드 머드 촉매 (PARM 4%)

[0024] 10g의 제조예 1의 레드 머드에 190g의 H₂O를 첨가하고 이를 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 레드 머드 슬러리에 18g의 농도 35%의 염산 및 1.5 g의 농도 85%의 인산을 첨가한 후 30분 동안 가열하였다. 그 후, 상기 용액에 총 부피가 800 cm³가 되도록 증류수를 첨가하고, 다시 이 용액의 pH가 8이 되도록 NH₄OH를 투입하였다. 이때 생성된 침전물을 여과하고 이 침전물을 약 40℃에서 증류수로 세 번 세척하였다. 상기 세척된 레드 머드를 약 110℃에서 24시간 동안 건조한 후, 약 500℃에서 2 시간 동안 에어로 소성시켜 염산 및 인산으로 처리된 레드 머드 촉매(PARM 4%)를 제조하였다.

[0025] 제조예 4: 염산 및 인산으로 처리된 레드 머드 촉매(PARM 8%)

[0026] 인산의 함량을 두 배로 변화시킨 점을 제외하고는 제조예 3과 동일한 방법으로 제조하였다.

[0027] 제조예 5: 황화처리된 레드 머드 촉매 (SARM)

[0028] 10g의 제조예 1의 레드 머드에 190g의 H₂O를 첨가하고 이를 교반하여 슬러리를 제조하였다. 상기 레드 머드 슬러리에 18g의 농도 35%의 염산을 첨가한 후, 30분 동안 가열하였다. 그 후, 상기 용액에 총 부피가 800 cm³가 되도록 증류수를 첨가하고, 다시 이 용액의 pH가 8이 되도록 NH₄OH를 투입하였다. 이때 생성된 침전물을 여과하고 이 침전물을 약 40℃에서 증류수로 세 번 세척하였다. 상기 세척된 레드 머드를 약 110℃에서 24시간 동안 건조한 후, 약 500℃에서 2 시간 동안 에어로 소성시켰다. 그리고 400℃에서 2시간 동안 5:50:45비율로 혼합된 H₂S:H₂:Ar 혼합기체를 60 ml/min 속도로 흘려주면서 제조예 2의 레드머드를 황화시키면서 황화처리된 레드 머드 촉매(SARM)를 제조하였다.

[0029] 하기 표 1은 레드 머드의 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 성분 분석 결과를 나타낸다.

표 1

	제조예 1 (RM)	제조예 2 (ARM)	제조예 3 (PARM 4%)	제조예 5 (SARM)
Fe	23.32	22.84	25.11	28.78
O	42.78	50.38	48.24	30.95
Al	10.39	12.20	11.26	13.81
Si	4.73	4.10	3.93	5.14
Na	6.18	0.29	0.41	0.23
Ca	4.03	1.47	2.91	1.62
Ti	4.25	3.82	4.29	4.71
P	-	-	3.84	-
S	-	-	-	14.77

[0031] 상기 표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 레드 머드의 기본 성분으로 Fe이 가장 많으며, 염산처리에 의한 활성화 결과 Na과 Ca의 양이 현격히 줄어들음을 확인할 수 있었다. 한편, 염산 및 인산으로 동시에 처리한 결과, Na과 Ca의 양이 현격히 줄어들 뿐만 아니라 인의 양이 증가한 것을 확인할 수 있었다. 이는 인산 처리의 결과 레드 머드내에 인이 담지되었다는 것을 나타낸다. 황화처리 결과 레드 머드내에 황이 담지되었다는 것을 나타낸다.

[0032] 하기 표 2는 각 제조예에 따른 레드 머드의 기본 물성을 나타낸다.

표 2

[0033]

	제조예 1 (RM)	제조예 2 (ARM)	제조예 3 (PARM 4%)	제조예 4 (PARM 8%)
기공지름(nm)	25.49	7.48	12.78	16.60
비표면적(m ² /g)	21.87	127.71	104.83	97.03
기공부피(cm ³ /g)	0.14	0.23	0.31	0.39

[0034]

각 제조예에 따른 레드 머드의 질소 흡착에 의한 기공구조 분석 결과를 도시한 도 2와 각 레드 머드의 기본 물성을 나타낸 표 2로부터 알 수 있듯이, 제조예 1의 레드 머드는 기본적으로 큰 기공 크기와 낮은 비표면적을 가지고 있다. 염산처리한 제조예 2의 경우에는 Na와 Ca가 빠져나가면서 기공구조가 발달하여 10nm 이하로 기공 크기가 작아지고 비표면적은 증가하였다. 한편, 염산/인산처리한 제조예 3 및 4는 기존의 염산처리만한 제조예 2보다 큰 기공 크기를 가지게 되고 비표면적은 소량 감소하였다. 따라서, 제조예 3 및 4는 제조예 1 및 2에 비하여 촉매의 물성이 우수하게 향상되었음을 확인할 수 있었다.

[0035]

도 1은 제조예 1 내지 3 및 5에 따른 레드 머드의 XRD 패턴을 도시한 그래프이다(여기서, A: 제조예 1, B: 제조예 2, C: 제조예 3, D: 제조예 5의 결과임). 레드 머드의 기본 성분과 결정구조는 산화철 계열이며, 산처리(염산 및 인산 처리)에 의해 기본 성분 및 결정구조가 변하지 않는다는 것을 확인할 수 있다. 다만, 제조예 5와 같이 황화 처리시 이들이 황화철 구조로 변화된다는 것을 확인할 수 있다.

[0036]

도 3은 제조예 1 내지 3에 따른 레드 머드 촉매의 산점 변화를 확인하고자 NH₃-TPD 실험을 수행한 결과를 나타낸 그래프이다. 각 레드 머드의 TPD 패턴은 전형적인 결과이며, 산처리 이후, 산점은 크게 증가하는 것이 확인되었다. 하지만, 염산처리와 염산/인산처리에서는 산점 변화면에서 큰 차이가 없었다.

[0037]

하이드로크래킹 반응 실험

[0038]

HCK반응장치(모델명: R-201)로 실험하였으며, 반응기는 내부 용적이 100ml인 배치(batch)형 고압용 오토클래브(autoclave)를 사용하였다. 고온의 반응 온도를 유지하기 위해 반응기 외부에는 600℃까지 승온시킬 수 있는 가열장치(heater)를 설치하였다. 냉각(Cooling)은 설정(set up)된 온도를 넘게 되면 물이 U자 형태의 관으로 흘러 들어가 온도를 낮추도록 설계되었다. 반응기에는 두 개의 입구(inlet) 및 출구(outlet) 가스 라인이 설치되어 있으며, 입구 라인(inlet line)은 수소와 질소 주입에 사용되고, 출구 라인(outlet line)은 압력 벤트(vent)시에 사용되었다.

[0039]

실시예 1 (압력 변화)

[0040]

내부 용적이 100ml인 반응기에 감압잔사유 30g과 함께 1.2 g의 레드 머드 촉매를 넣고, 반응 초기 수소 압력이 90-95bar정도가 되도록 Mass Flow Controller (MFC)를 이용하여 수소를 반응기 내부로 흘려주었다. 압력 Leak 확인한 뒤, 가열장치를 사용하여 490℃까지 승온시켜 압력을 150 bar정도로 유지한 후, 2시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 반응온도에서의 압력을 기록하고, 상온으로 냉각시켜 초기 압력과 비교 기록하여 ΔP를 측정하였다.

[0041]

여기서, 촉매를 사용하지 않은 경우(blank), 제조예 1~4, 및 지용성 촉매(oil-soluble catalyst) (10% Mo naphthanate 1.2 g = 4,000 ppm Mo)를 사용하여 레드 머드 촉매를 변경하는 것을 제외하고, 나머지는 동일한 조건에서 반복 실험하였으며, 상기 압력변화의 결과는 도 4에 나타낸다.

[0042]

도 4은 다양한 종류의 각 레드 머드 촉매의 하이드로크래킹 반응 중 반응기 내의 반응 압력 변화를 도시한 그래프이다. 레드 머드가 하이드로크래킹 촉매로서 하이드로크래킹 반응속도 및 수소의 소모량면에서 촉매의 성능을 확인하고자 각 촉매의 하이드로크래킹 반응 중 반응기 내의 반응 압력 변화를 실험하였다. 촉매가 없는 경우(blank), 수소화 반응이 진행되지 않고 열분해 반응이 주로 일어나기 때문에 반응 중 압력 변화가 없거나 증가하나, 전처리하지 않은 레드 머드 촉매나 지용성 촉매(oil-soluble catalyst)의 경우, 하이드로촉매에 의한 수소화 반응이 크래킹과 더불어 많이 진행되기 때문에 수소의 소모에 의한 압력감소가 일어난다. 산처리한 레드 머드촉매의 경우 비슷한 양의 수소를 소모하고, 지용성 촉매(10% Mo naphthanate 1.2 g = 4,000 ppm Mo)의 경우 보다 많은 양의 수소를 소비하는 것을 보아 수소화 반응을 포함한 분해 반응의 속도가 상대적으로

높을 것으로 추정된다.

[0043] 실시예 2 (전환율 및 선택도)

[0044] 실시예 1의 반응이 끝나고 생성물 분석을 위해서 수소를 배기시켜 압력을 상압으로 내린 후, 생성물의 양을 측정함으로써 촉매의 활성을 확인하고자 전환율 및 선택도를 구하였다. 생성물은 액상(liquid), 기상(gas), 고상(solid) (잔여물+레드 머드+코크)로 구분된다. 각 생성물 기상, 액상, 및 고상 생성물은 저울(balance)을 사용하여 무게를 측정함으로써 전환율 및 선택도(수율)를 구하였다. 위 전환율 및 선택도 결과를 도 5 및 도 7에 나타낸다.

[0045] 액상 선택도 (wt%) = [고상 생성물의 무게]/[감압잔사유의 투입량]×100

[0046] 고상 선택도 (wt%) = [반응기내의 고상 무게]/[감압잔사유의 투입량]×100

[0047] 기상 선택도 (wt%) = {[감압잔사유의 투입량] - [액상 및 고상 생성물의 무게]}/[감압잔사유의 투입량]×100

[0048] 전체 전환율 (wt%) = 100 - (액상선택도 + 기상선택도)

[0049] 도 5는 다양한 종류의 각 레드 머드 촉매의 감압잔사유의 하이드로크래킹 반응 결과를 도시한 그래프이다. 상기 반응은 배치 반응기에서 진행되었으며, 열분해(thermal cracking)와 비교하기 위해서 촉매가 없는 조건(blank test)도 수행하였다. 반응 조건 490℃는 열분해에 의한 크래킹(cracking)도 일어날 정도로 충분히 높은 반응 온도이며, 약 60%의 반응 전환율과 45%의 액상 생성물이 생성되었다. 한편, 레드 머드 촉매를 사용할 경우, 반응 전환율의 향상이 이루어졌으며 동시에 액상 생성물의 수율도 같이 높아졌다. 반응 전환율의 경우, 전처리를 하지 않은 레드 머드(RM)보다는 염산 처리한 ARM 촉매(비교예 1)가 더 높고, 이보다도 인이 첨가된 PARM 촉매(실시예 1)의 전환율이 더 높음을 확인할 수 있다. 즉, 염산 처리와 염산/인산 처리에 의해 반응 전환율의 증가가 이루어졌다. 또한, 액상 생성물의 수율도 염산/인산 처리한 촉매(PARM 4%)가 가장 높았으며, 이는 레드 머드를 다양한 산처리를 통해 변형할 경우, 변형된 물성에 의해 감압잔사유 하이드로크래킹 반응 효율이 증가됨을 의미한다. 한편, 비교를 위해 지용성 촉매(oil-soluble catalyst) (10% Mo naphthanate 1.2 g = 4,000 ppm Mo)를 사용하여 동일한 조건에서 실험한 반응 결과를 도시하였다.

[0050] 실시예 3 (GC-SIMDIS 분석)

[0051] 특히 액상의 혼합물은 다양한 오일 성분으로 구성되어 있는데 이를 보다 정밀하게 분석하기 위해 GC-SIMDIS 분석을 추가로 수행하였다. 위 GC-SIMDIS 분석 결과는 도 6에 나타낸다.

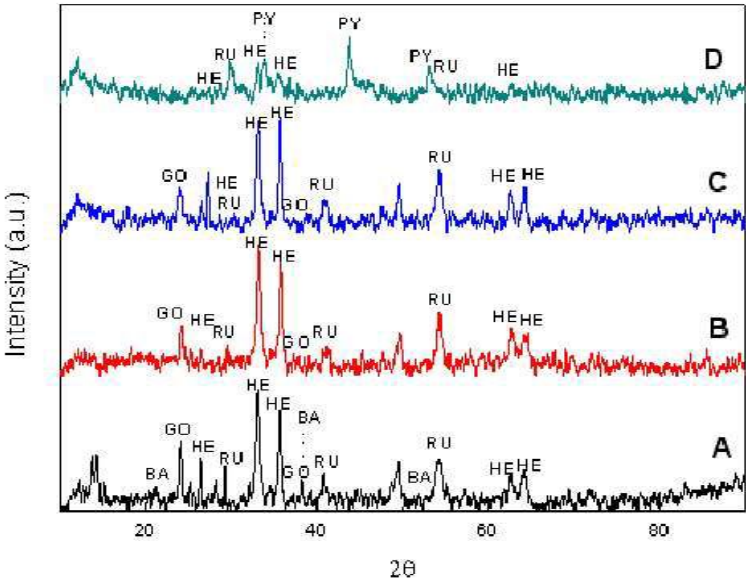
[0052] 도 6은 각 촉매의 반응결과에서 액상 생성물의 분포를 GC-SIMDIS로 분석한 결과를 나타낸 그래프이다. 먼저, 촉매가 없는 조건에서는 열분해가 많이 일어나기 때문에 상대적으로 가벼운 성분 즉, 나프타 및 디젤이 상대적으로 많이 생성되고, 촉매가 있는 경우 촉매에 의한 하이드로크래킹 반응이 상대적으로 많이 진행되기 때문에 디젤 및 VGO(Vacuum Gas Oil)가 상대적으로 많이 생성되었다.

[0053] 도 5는 다양한 종류의 각 레드 머드 촉매의 전환율과 기상, 액상, 고상 생성물의 수율을 나타내고, 도 6은 액상 생성물의 GC-SIMDIS 결과를 나타내고 있다. 도 7은 도 5와 6의 결과를 통합하여 다시 계산한 결과를 보여주고 있으며, 도 7에서는 각 촉매의 전환율이 낮아지는데 이는 GC-SIMDIS 결과 관측된 액상의 residue을 다시 빼주었기 때문이다. 도 5와 도 7에서 반응전환율은 제조예 1(RM)보다 제조예 2의 레드 머드 (ARM)가 높았고, 제조예 2의 레드 머드 (ARM)보다 제조예 3의 레드 머드(PARM 4%)가 높았으며, 액상 생성물의 수율 또한 동일한 경향을 보였다. 또한, 액상의 성분 분석에서는 인산첨가로 인해 VGO(Vacuum Gas Oil)가 많이 생성되었으며 이는 하이드로크래킹 반응이 촉진된 것으로 추정된다.

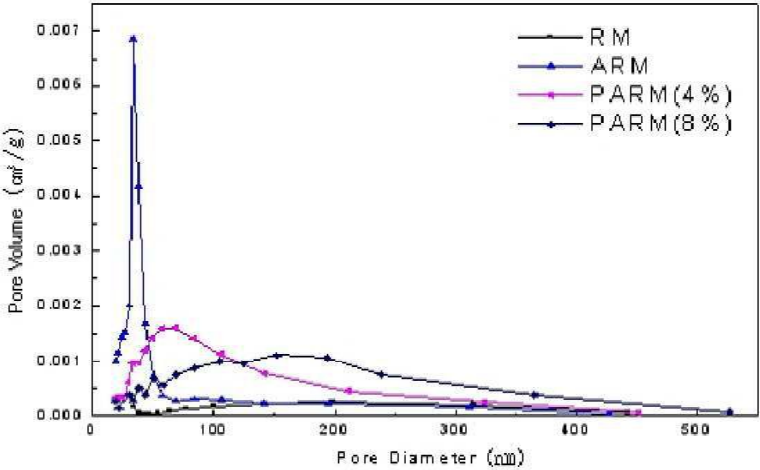
[0054] 한편, 본 발명은 기재된 실시예에 한정되는 것이 아니고, 본 발명의 사상 및 범위를 벗어나지 않고 다양하게 수정 및 변형을 할 수 있음은 이 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자에게는 자명하다. 따라서, 그러한 변형예 또는 수정예들은 본 발명의 특허청구범위에 속한다고 해야 할 것이다.

도면

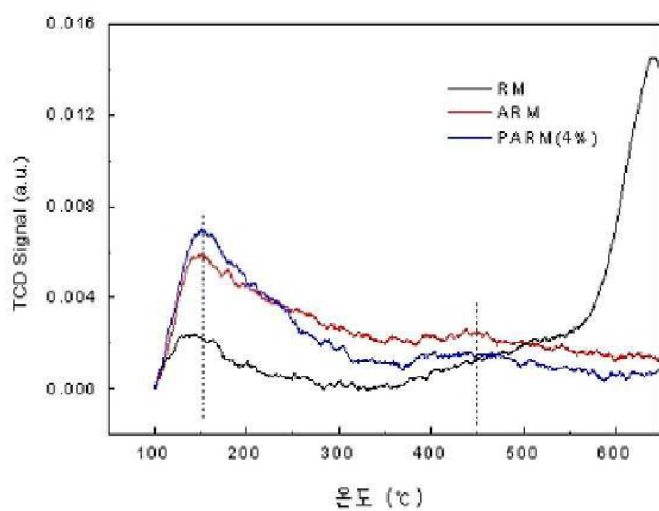
도면1



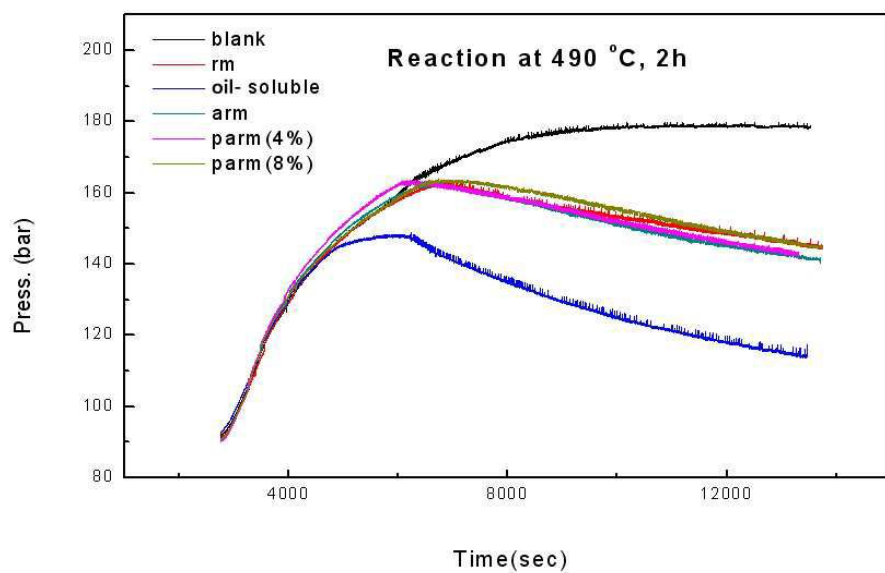
도면2



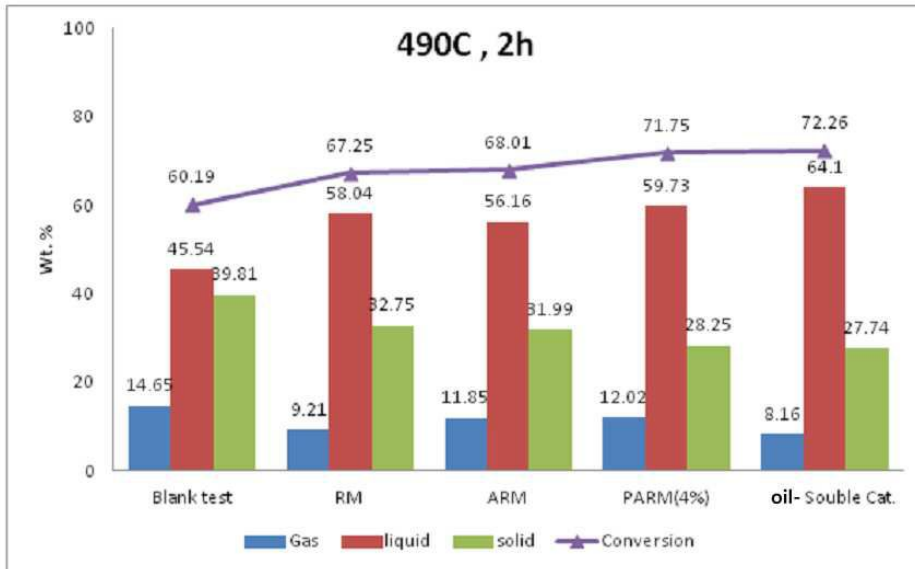
도면3



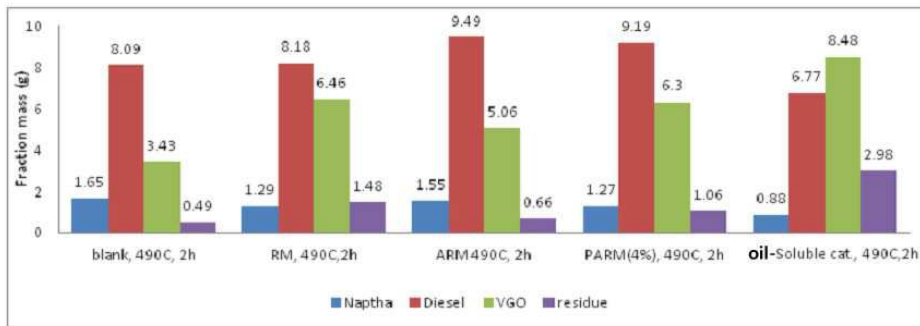
도면4



도면5



도면6



도면7

