(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0011047
(43) 공개일자 2017년02월02일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 21/04 (2006.01) *B01J 23/755* (2006.01)
B01J 35/10 (2006.01) *B01J 37/02* (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 21/04 (2013.01)
B01J 23/755 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0102945
(22) 출원일자 2015년07월21일
심사청구일자 2015년07월21일
기술이전 희망 : **기술양도**, **실시권허여**, **기술지도**

전체 청구항 수 : 총 9 항

(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

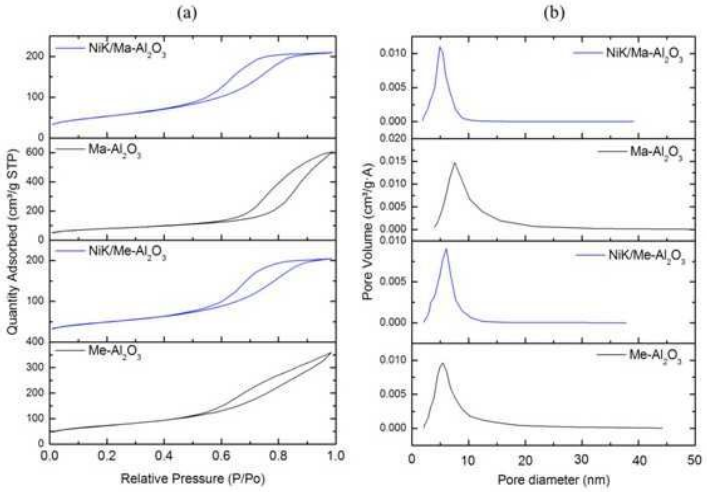
(54) 발명의 명칭 **칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 매크로-메소 다공성 알루미나 촉매 및 이의 제조방법**

(57) 요 약

본 발명은 감압 잔사유 접촉 분해 활성을 가지고 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하며 500-800㎚의 기공 크기를 갖는 다공성 알루미나 촉매에 관한 것이다.

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

대 표 도 - 도1



(52) CPC특허분류
B01J 35/1071 (2013.01)
B01J 37/0203 (2013.01)

명 세 서

청구범위

청구항 1

감압 잔사유 접촉 분해 활성을 가지고 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하며 500-800nm의 기공 크기를 갖는 다공성 알루미나 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 기공은 기공 벽 내에 5-15nm 크기의 메소 세공(mesopore)을 포함하는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미나 촉매.

청구항 3

제2항에 있어서, 상기 니켈 입자는 상기 기공 및 기공 벽 내의 메소 세공에 분산되어 있는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미나 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 니켈 및 칼륨은 3:1-1:3의 질량비로 포함되는 것을 특징으로 하는 다공성 알루미나 촉매.

청구항 5

하기 단계를 포함하는 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 다공성 알루미나 촉매의 제조 방법:

a) 알루미나 전구체 화합물을 용매에 용해하는 단계;

b) 상기 a) 단계의 용액에 폴리스티렌(polystyrene; PS) 입자를 혼합하는 단계;

c) 상기 b) 단계의 혼합물을 여과한 후 건조하여 다공성 알루미나를 수득하는 단계; 및

d) 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액을 상기 c) 단계의 다공성 알루미나에 함침 시키는 단계.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 a) 단계의 알루미나 전구체 화합물은 알루미늄 트리-세크-뷰톡사이드(aluminum tri-sec-butoxide)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 a) 단계의 용매는 2-부탄올인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제5항에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 염은 니켈 나이트레이트 헥사 하이드레이트($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)이고, 상기 칼륨 전구체 염은 질산 칼륨(KNO_3) 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액은 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 다공성 알루미나 촉매 내에 니켈 및 칼륨이 3:1-1:3의 질량비로 포함되도록 함침 되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 매크로-메소 다공성 알루미나 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 알루미나 촉매에 매크로 기공을 도입하여 촉매활성을 향상시켜 감압 잔사유(Vacuum residue; VR)의 접촉 분해에 사용될 수 있는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] 증기 촉매 분해는 중유를 개질시키는 대안으로 제안되었고, 반응 매질로서의 증기의 사용과 수소의 공급원으로 구성된다. 반응은 상대적으로 온화한 조건의 온도(400-500℃)에서 금속 기반의 촉매 존재 하 수행되었고, 더 가벼운 화합물을 기체 및 탄소질의 잔여물(carbonaceous residues)의 형성 없이 생성하는 것을 목표로 한다. 증기 촉매 분해 공정(process)을 위한 천연 제올라이트(A.S.M. Junaid *et al.*, *Fuel* 94(2012)457), 철 산화물 지지된-지르코니아 촉매(E.Fumoto *et al.*, *Energy Fuels* 23 (2009) 1338; E.Fumoto *et al.*, *Energy Fuels* 18 (2004) 1770; E. Fumoto *et al.*, *Energy Fuels* 20 (2006) 1;), 및 알칼리와 전이 화합물과 같은 촉매가 개발되어왔다(S. Rosales *et al.*, *J.Mol.Catal. A:Chem.*246 (2006)146; I. Machin *et al.*, *J.Mol.Catal. A:Chem.*227 (2005)223; J.L. Pinilla *et al.*, *Appl.Catal.A* 459(2013)17).

[0003] 촉매 입자에서 매크로 기공의 존재는 중유 공정에서 중요하다: 무거운 분자는 기공을 통하여 분산되고 활성 부위에 도달한다(M.C.Barrer *et al.*, *Catal.Today* 116(2006)498). 그러므로 촉매의 기공의 크기는 중유의 수소첨가처리(hydroprocessing)에서의 수행을 향상시키기 위한 주요 변수이다. 알루미나는 수소첨가처리 공정을 보조하기 위한 종래의 촉매로서 널리 사용되어 왔다. 최근에는, 다공성의 알루미나가 안트라센(anthracene)연구의 선택적인 증기 접촉 분해를 위하여 적용되어 왔는데, 이는 상기 촉매는 Ni 종(Ni species)에 대한 분산 능력이 우수하여 물 생산물에 매우 취약한 때문이다. 알루미나는 수소첨가처리 종래의 촉매작용의 지지물로 널리 사용되어 왔다. 최근에는, 다공성 알루미나는 안트라센(anthracene)의 선택적인 증기 촉매 분해 연구를 위하여 적용되어 왔는데, 이는 우수한 Ni 종을 분산시키는 능력으로 액체생성물에 대한 매우 높은 선택성을 갖기 때문이다. 다공성에 더하여 알루미나 지지체의 매크로 다공성은 내부에 기공을 갖는 거대 분자의 확산 제한을 감소시킬 수 있어, VR 증기 촉매 분해에서 더 나은 촉매 활성을 가질 것으로 기대될 수 있다. VR 증기 촉매 분해에 대한 NiK 지지된 매크로 메소 다공성 알루미나 촉매는 아직 연구된 바가 없다.

[0004] 이에 본 발명자들은 다공성 알루미나에 매크로 기공을 도입함으로써 향상된 촉매 활성을 갖는 VR의 증기 촉매 분해용 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 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 매크로-메소 다공성 알루미나 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 촉매활성이 우수하고 신규한 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 매크로-메소 다공성 알루미나 촉매 및 이의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 감압 잔사유 접촉 분해 활성을 가지고 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하며 500-800㎚의 기공 크기를 갖는 다공성 알루미나 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 가솔린는 제조하는 것을 의미한다. 실리카 또는 알루미나계 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 대신 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 알루미나는 알루미늄의 산화물을 의미하는 것으로, Al_2O_3의 일반식으로 표시되며 실리카와 더불어 열처리 공정을 통하여 얻어지는 비금속 무기재료인 세라믹스의 가장 중요한 재료이다. 알루미나 중 결정성이 나쁜 형태는 탈수 촉매로서의 작용이 강하여 촉매로 이용된다. 특히 알루미나는 수소첨가처리 반응에서 종래의 촉매작용의 지지물로 널리 사용되어 왔다. 다공성의 알루미나는 선택적인 증기 촉매 분해 연구를 위하여 적용되어 왔다. 이에 본 발명자들은 감압 잔사유 증기 접촉 분해 용도용 알루미나 촉매에 관한 연구는 아직까지 공개된 바 없고, 다공성에 더하여 알루미나 지지체의 매크로 다공성은 더 나은 촉매 활성을 나타낸 것으로 기대하여 본 발명을 완성하였다.

[0012] 본 발명에 있어서, 상기 매크로- 메소 다공성(macro-meesoporous)은 일반적으로 기공의 크기가 50nm이상인 것을 의미하는 것으로, 본 발명에서는 기공의 크기가 500-800nm인 것일 수 있으나, 보다 바람직하게는 기공의 크기가 600-700nm인 것일 수 있다. 매크로-기공의 도입으로 생성물 및 VR 증기 촉매 분해의 전환률의 분포에 영향을 미치는 것을 확인하였고(실시예 2.2 참조), 우수한 표면적의 회복력을 나타내어 매크로 기공 구조의 안정성을 강화하여 그 결과 재생성을 높일 수 있음을 확인하였다(실시예 2.4 참조).

[0013] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 기공은 기공 벽 내에 5-15nm 크기의 메소 세공(mesopore)을 포함할 수 있다.

[0014] 본 발명에 있어서 상기 기공, 즉 매크로 기공은 기공의 벽을 통하여 3차원 적으로 연결되어 있고, 이러한 기공의 벽 내에는 메소 세공을 포함하고 있는데, 이는 구멍의 크기가 약 9nm인 알루미늄 전구체의 수소분해를 통하여 형성되었다. 이는 질소의 흡착/탈착 분석을 통하여 더욱 확실하게 확인될 수 있었다(실시예 1.2 참조).

[0015] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 니켈 입자는 상기 기공 및 기공 벽 내의 메소 세공에 분산될 수 있다.

[0016] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 니켈 및 칼륨은 3:1-1:3의 질량비로 포함할 수 있으나, 바람직하게는 2:1의 질량비로 포함할 수 있다.

[0017] 또한, 본 발명은 a) 알루미나 전구체 화합물을 용매에 용해하는 단계; b) 상기 a) 단계의 용액에 PS(Polystylene)입자를 혼합하는 단계; c) 상기 b) 단계의 혼합물을 여과한 후 건조하여 다공성 알루미나를 수득하는 단계; 및 d) 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액을 상기 c) 단계의 다공성 알루미나에 함침 시키는 단계를 포함하는 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 다공성 알루미나 촉매의 제조 방법을 제공한다.

[0018] 본 발명에 있어서, 상기 다공성 알루미나 촉매는 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)에 의해 제조될 수 있다.

[0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기a) 단계의 알루미나 전구체 화합물은 알루미늄 트리-세크-뷰톡사이드(aluminum tri-sec-butoxide)일 수 있다.

[0020] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 용매는 2-부탄올일 수 있다.

[0021] 본 발명에 있어서 상기 c) 단계의 여과는 고체생성물을 뷰흐너 깔때기(Bunchner funnel)로 이루어지며, 여과된 생성물은 탈 이온수로 완벽하게 세척한 후 40℃에서 12시간 동안 건조될 수 있다. 이후 상기 b) 단계에서 첨가한 PS 입자는 머플 가마(muffle furnance)에서 하소시킴으로써 제거될 수 있다.

[0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 염은 니켈 나이트레이트 헥사 하이드레이트($Ni(NO_3)_2.6H_2O$)이고, 상기 칼륨 전구체 염은 질산 칼륨(KNO_3)일 수 있다.

[0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액은 칼륨이 도핑된 니켈을 포함하는 다공성 알루미나 촉매 내에 니켈 및 칼륨이 3:1-1:3의 질량비로 포함되도록 함침 될 수 있으며, 더 바람직하게는 2:1의 질량비로 포함될 수 있다.

[0024] 본 발명에 있어서 상기 d) 단계의 함침 후 얻은 촉매는 상온에서 24시간 동안 건조될 수 있고, 이후 100℃의 오븐에서 5시간 가열하고, 600℃의 가마에서 4시간 동안 하소될 수 있다.

발명의 효과

[0025] 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 감압 잔사유의 접촉분해를 실시할 경우 기존의 다공성 알루미나 기반의 촉매보다 생성된 액체의 수득률 및 전환률이 현저하게 향상되었고, 매크로-메소 다공성 구조의 안정성으로 인하여 우

수한 재생성 또한 나타낼 수 있음이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

[0026] 도 1a는 N_2 흡착-탈착 등온선이고, 도 1b는 Me-Al_2O_3, Ma-Al_2O_3 지지체 및 NiK/Me-Al_2O_3, NiK/Ma-Al_2O_3 촉매의 기공 크기 분포를 나타낸다.

도 2는 Ma-Al_2O_3의 SEM 사진(도 2a,b) 및 TEM 사진(도 2c)과 NiK/Ma-Al_2O_3의 SEM 사진(도 2d,e) 및 TEM 사진(도 2f)이다.

도 3은 신선한 촉매(도 3a) 및 2시간의 VR의 증기 촉매 분해 반응 후의 촉매(도 3b)의 X-선 회절도 이다.

도 4는 다른 촉매를 사용하여 2시간의 VR의 촉매 분해 반응 후의 액체 생성물 수득률(도 4a) 및 가스 성분(도 4b)이다.

도 5는 NiK/Ma-Al_2O_3 촉매의 사용 및 재생성을 통한 증기와 VR의 일련의 반응후 액체 생성물 수득률을 나타낸다.

도 6은 첫 번째 재생성 사이클 후 사용된 NiK/Ma-Al_2O_3의 SEM 이미지(도 6a) 및 이를 확대한 이미지(도 6b)이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0027] 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.

[0028] **<제조예> 촉매의 제조**

[0029] 1. 다공성 알루미나의 제조

[0030] 다공성의 알루미나는 졸-겔법을 이용하여 합성되었다(W. Deng, *et al.*, *Adv. Funct. Mater* 13(1) (2003) 61). 과정은 다음과 같다: 6.0g의 세틸트리메틸 암모늄 브로마이드(cetyltrimethylammonium bromide; CTAB, 알드리치)는 525ml의 탈이온수 및 225ml의 에탄올(알드리치)을 포함하는 혼합물에 첨가되었고, 60℃에서 20분동안 격렬하게 교반되었다. 이후 10ml의 암모늄 하이드록사이드(ammonium hydroxide)가 용액에 첨가되었고, 30g의 알루미넘 트리-세크-뷰톡사이드(aluminum tri-sec-butoxide;ASB) 알드리치)가 교반 중 적가 방식으로 첨가되었다. 결과 혼합물은 60℃에서 다루어 졌고 3시간 동안 교반을 계속 하였다. 고체 생성물은 여과되었고, 24시간 동안 100℃에서 건조한 후, 600℃에서 6시간 동안 하소되었다. 이에 따라 수득한 샘플은 Me-Al_2O_3로 명명되었다.

[0031] 2. 매크로 기공 알루미나의 제조

[0032] 매크로기공 알루미나는 다음과 같은 절차에 따라 합성되었다: 10g의 ATSB은 10g의 2-뷰탄올에 용해시켰고 그 결과 완성된 용액은 ATSB가 완전히 용해될 때까지 교반되었다. 이전의 연구에 설명된 바와 같이 합성된 6.7g의 PS 콜로이드성의 입자는(C. Nguyen-Huy *et al.*, *Shim,Appl. Catal.A* 468(2013)305), 지속적으로 교반되고 있는 용액에 첨가되었고 용액은 이후 4시간 동안 교반되었다. 고체생성물은 뷰흐너 깔때기(Bunchner funnel)로 여과되었고 탈 이온수로 완벽하게 세척하였으며 40℃에서 12시간 동안 건조되었다. PS비드(PS beads)는 공기 중 머플 가마(muffle furnace)안의 건조된 샘플의 하소(calcinatio)로 제거되었다. 온도는 1℃/분 으로 600℃까지 올렸고 6시간 동안 유지하였다. 이에 따라 수득한 샘플은 Ma-Al_2O_3로 명명되었다.

[0033] 3. 촉매의 제조

[0034] K로 도핑된 지지된 니켈 촉매는 초기 습식 함침법(Incipient wetness impregnation)으로 $Ni(NO_3)_2.6H_2O$(시그마 알드리치 한국) 및 KNO_3(시그마 알드리치 한국) 전구체 염의 수용성 용액을 Ni 8중량% 및 K 4중량%를 달성하도록 함침시킴으로써 준비되었다. 촉매는 상온에서 24시간동안 건조되었고 이후 100℃의 오븐에 5시간 동안 둔 후 600℃의 가마에서 4시간 동안 하소되었다. 촉매는 다른 곳에서 수소의 흐름 내 600℃에서 2시간 동안 환원되었다.

[0035] **<실시예 1> 촉매의 특성화**

[0036] 1.1 촉매의 특성화 방법

[0037] 촉매의 구조적 특징은 질소 흡착 분석(nitrogen sorption analysis)을 통하여 측정되었다(Micromeritics ASAP 2020, 미국). 표면 형태학 및 기공의 크기는 필드-방사 주사 전자 현미경(Field-emission scanning electron microscopy, FE-SEM, JEOL JSM-600F, 일본)으로 확인하였다. 촉매의 구성은 결정되었다. 에너지 분산형 X-선 분광계(energy-dispersive X-ray spectrometer, FE-SEM-EDX, JEOL, JSM-500F. 일본)로 결정되었다. 고-해상도 투과 전자 현미경(High-resolution transmission electron microscopy, HRTEM, JEM-2100J, JEOL, 일본) 명시야상(bright-field image) 또한 확인되었다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴은 Cu Ka 복사선(1= 1.5418 Å)으로 2° (2Θ)/분의 주사 속도, 35kV 및 20mA로 작동한 리가쿠 RAD-3C 회절장치(Rigaku RAD-3C diffractometer, 일본)를 사용하여 얻어졌다. XRD 패턴으로부터 평균 결정 크기는 아래 수학식 1의 데바이-셰러의 방정식(Debye-Scherrer's equation)를 사용하여 평가되었다.

수학식 1

[0038] $$L = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

[0039] 상기 식에서 k = 0.9는 형상계수 이고, λ는 X-선 방사선 파장이며, Θ는 브랙 각(Bragg angle), β는 특정 회절 피크에서의 FWHM(full sidth at half maximum)이다.

[0040] 1.2 특성화 결과

[0041] 알루미나 지지체 및 촉매의 구조적 특징은 N_2흡착/탈착 기술로부터 수득되었고 아래 표 1과 같다; 등온선 및 기공의 분포는 도 1에 나와 있다. 표 1은 Ma-Al_2O_3 지지체가 Me-Al_2O_3보다 더 높은 표면적 뿐만 아니라 더 큰 기공 부피 및 기공 사이즈를 갖는다는 것을 나타낸다.

표 1

[0042]

Catalyst	Ni domain size (nm)	Surface area (m^2/g)	Pore volume (ml/g)	Pore size (BJH) (nm)
Me-Al_2O_3	-	257	0.55	6.93
NiK/Me-Al_2O_3	9.6	174	0.31	5.75
Ma-Al_2O_3	-	279	0.93	9.46
NiK/Ma-Al_2O_3	14.5	189	0.32	5.04

[0043] 예상한 바와 같이, 특정 표면적 및 기공의 부피는 모든 지지체에서 금속 산화물의 함침 후에 금속 산화물에 의한 기공의 부분적인 덮임으로 인하여 줄어들었다. 이는 이전에 보고된 연구 결과와 일치한다(J.L. Pinilla *et al.*, *Appl. Catal. A* 459 (2013) 17). Ni의 함침 후, Me-Al_2O_3 및 Ma-Al_2O_3의 기공의 부피는 각각 43.6% 및 65.6%로 감소하였다. Me-Al_2O_3 및 Ma-Al_2O_3의 표면적은 Ni 함침 후 각각 ca. 83m^2/g(257 → 174 m^2/g) 및 ca. 90m^2/g(279 → 189m^2/g)으로 감소하였다. NiK/Ma-Al_2O_3의 특정 표면적 및 기공 부피의 감소는 NiK/Me-Al_2O_3보다 확연하였는데, NiK/Ma-Al_2O_3위에 더 많은 금속을 로딩할 수 있기 때문이다.

[0044] Ma-Al_2O_3에 매크로 기공의 존재는 FE-SEM 및 TEM 분석을 통하여 확인되었다(도 2). 준비된 Ma-Al_2O_3 및 NiK/Ma-Al_2O_3의 FE-SEM 이미지는(도 2a,b 및 c,d) ca. 650nm의 기공 입구 지름의 규칙적인 다공성 구조를 나타낸다. 각

각의 매크로 기공은 매크로 기공의 벽에서 구멍을 통하여 3차원적으로 연결되어 있다. 촉매의 계층 적인 매크로 다공성 구조 및 Ma-Al_2O_3지지체의 Ni 함침에 대한 더 자세한 정보는 도 2c 및 f에 나타나 있다. 도 2c는 Ma-Al_2O_3의 HR-TEM 이미지를 나타내는데, 이는 높은 매크로 기공 구조 및 매크로 기공 벽 내의 불규칙한 메소 세공이 Ma-Al_2O_3내에 형성되었다는 것을 확실시 하였다. 이러한 불규칙한 메소 세공(mesopore)은 구멍의 크기가 약 9nm인 알루미늄 전구체의 수소분해를 통하여 형성되었고, 이는 질소 흡착/탈착 분석으로 더 확실시 되었다. 도 2e 및 f는 Ni이 ca.16nm의 지름을 갖는 기공에 잘 분포 되고 위치되었다는 것을 명확하게 나타낸다. 이는 또한 N_2 흡착/탈착 연구에 따라 Ni 입자는 매크로 기공에 위치할 뿐만 아니라 메소 세공에 분산되었다는 것을 확실히 하였다.

[0045] 도 3a는 신선한 촉매의 XRD 패턴을 나타낸다. 이는 반사체의 존재는 금속의 Ni에 의해 할당될 수 있음을 나타내었다(JCPDS 87-712). 게다가 NiO 반사체가 관찰되지 않았기 때문에 촉매는 수행된 조건에서 완전하게 환원되었다는 결론을 낼 수 있었다. 촉매의 결정 도메인 크기는 상기 표 1에 요약되어 있다. NiK/Ma-Al_2O_3 촉매는 14.5 nm의 Ni 결정 도메인 사이즈를 갖는데, 이는 TEM 연구와 일치한다. 아래 표 2의 EDX 결과는 실제 Ni 및 K 함량이 의도한 바와 유사하다는 것을 나타낸다.

표 2

[0046]

	NiK/Me-Al_2O_3	NiK/Ma-Al_2O_3	*Spent NiK/Ma-Al_2O_3
C	-	-	36.74
O	58.33	58.01	40.45
Al	33.14	31.95	16.30
K	3.33	3.31	1.32
Ni	5.19	6.73	3.03
S	-	-	1.46
V	-	-	0.10

[0047] 상기 표 2에서 *는 2시간의 500℃에서 VR의 증기 촉매 분해 후를 나타낸다.

[0048] **<실시예 2> 촉매 실험**

[0049] 2.1 실험 방법

[0050] 실험은 0.5g의 촉매가 올려져 있는 고정된-베드(fixed-bed) 반응기에서 500℃ 및 주변 대기 압력 조건에서 수행되었다. 10 중량%의 VR(Vaccum residue)이 톨루엔에 첨가된 용액은 공급 원료로 사용되었다. 예비 실험에서 모든 촉매는 톨루엔에 비활성이도록 확인되었다. 시간 계수 W/F_R은 0.6h인데, F_R은 VR의 톨루엔이 없을 때의 흐름 속도 이고 W는 촉매의 양이다. 증기와 질소의 혼합물은 반응기에 운반 가스(carrier gas)로서 넣어졌다. 질소의 흐름 속도는 75cm^3/분이고, 증기의 흐름 속도는 테이프 히터(tape heater)에 의한 100℃에서 0.3ml/분의 물의 증발로 정의 되었다(and the flow rate of steam was defined by vaporization of 0.3ml/min water at 100ºC by tape heater). 액체 생성물은 아이스 트랩(ice trap)으로 수집되었고 GC-SIMDIS로 분석되었다(AC Analytical Controls. Agilent 7890). 압축할 수 없는 가스는 아이스 트랩에 통과하도록 하였고, 열전도성 검출기 기체 크로마토그래프로 HP-PLOT Q 컬럼(TCD; Acme 6100 GC, Young Lin instrument Co. Ltd,. 한국)으로 분석 하였다. 실험의 재현성을 평가하기 위해서 각각의 실험은 다수 반복되었다.

[0051] 2.2 실험 결과 1-수득률 및 전환율 확인

[0052] VR의 증기 촉매 분해 이후 생성물 분포는 도 4 및 아래 표 3에 나타나 있다.

표 3

	VR	No catalyst	NiK/Me-Al_2O_3	NiK/Ma-Al_2O_3
Yield/wt.%				
Coke	-	1.64	1.90	1.36
Gas	-	5.50	2.38	2.92
Gasoline	-	1.48	4.05	9.52
Diesel	2.86	9.13	13.49	12.57
VGO	21.11	39.49	36.25	40.81
560 °C+	76.03	42.74	41.90	32.80
Liquid yield	-	50.10	53.79	62.90
Conversion	-	57.26	58.10	67.20

[0053]

[0054] 상기 표 3은 각각 다른 촉매 하에서 2시간의 증기 촉매 분해 후의 생성물 분포를 나타낸다. 반응 조건은 T=500℃이고 W/F는 0.06h이다.

[0055] VR의 성분 및 촉매가 없을 때의 실험 결과 또한 비교를 위하여 도 4에 나타나 있다. 생성물은 다섯 개의 그룹으로 분류되었다: 기체, 가솔린(< 180℃), 디젤(180-350 ℃), VGO(350-560℃) 및 잔사유(560℃+). 촉매가 없을 때 가스의 수득률은 5.5 중량%이고, VR은 CO_2의 생성 없이 분해되었다(도 2b 참조). 이 결과는 VR 분해는 열 분해를 통하여 일어난다는 것을 나타낸다. 주요 액체 생성물은 VGO(39.49 중량%)이다. 촉매가 있을 때는, 가벼운 탄화수소(가솔린+디젤)의 수득률이 증가하였고 기체의 수득률은 감소하였다. 다른 지지체의 종류는 생성물 분포에 다른 영향을 미쳤다. 매크로 기공의 알루미나(NiK/Ma-Al_2O_3)의 사용은 명백하게 가솔린 및 디젤의 수득률을 증가시켰고 잔사유(560℃+)의 수득률은 감소하였다. NiK/Me-Al_2O_3촉매의 기체, 가솔린, 디젤 및 VGO의 수득률은 각각 2.38 중량%, 4.05 중량%, 13.49 중량% 및 36.25 중량% 이다. NiK/Ma-Al_2O_3촉매에 대하여 가솔린 및 VGO의 수득률은 각각 9.52 중량% 및 40.81 중량%로 증가하였다. 그러나 코크의 수득률은 촉매가 있거나, 없을 때 둘 다의 결과에서 동일하였는데, 이는 코크는 주로 열 분해를 통하여 생성되었다는 것을 나타낸다. 요약하면, 알루미나 지지체에 매크로 기공의 도입은 생성물 및 VR 증기 촉매 분해의 전환률의 분포에 영향을 미친다. NiK/Ma-Al_2O_3촉매는 NiK/Me-Al_2O_3보다 더 많은 액체 수득률 및 더 높은 전환률을 생성한다.

[0056] 2.3 실험결과 2-H/C 비율 확인

[0057] 물과 탄화수소(물+공급체)의 상호작용은 두 가지 주요 공정을 포함한다: 증기 재형성 및 증기 분해. 증기 재형성은 촉매 존재 하에서 CO_2의 형성을 포함한다(D. Duprez *et al.*, *J. catal* 90 (1984) 292; D. Duprez, *App. Catal. A* 82(1992)11). 반면, 증기 촉매 분해는 두 기능을 가진 메커니즘을 따르는데, 이는 Pereira 및 동료들의 연구와 같다(J. Carrazza *et al.*, US 5 688 395(1997)). 생성된 분자는 이후 촉매의 활성 부위에 거주하고, 촉매의 다른 활성화 부위를 통하여 물로부터 생성된 활성 수소종과 안정화 되기 위하여 반응한다. 증기 촉매 분해는 또한 아주 작은 양이지만 CO_2를 생산한다.

[0058] A. Duprez는 물은 지지체 부위에서 하이드록실 그룹으로 활성화되고, 금속 부분은 탄화수소의 해리석 화합흡착(dissociative chemisorption)에 관여하여, 그 결과 라디칼의 수소첨가가 일어난다는 것을 제안하였다(D. Duprez, *App. Catal. A* 82(1992) 11). 나아가 I.v a chin *et al.*은 금속의 니켈, 포타슘 및 물의 증기 촉매 분해 공정에서 아스팔텐(asphaltene) 모델 분자와의 이론적인 상호작용을 제안하였다(I.v a chin *et al.*, *J. Mol. Catal. A; Chem.* 227(2005) 223). 그 결과 대전된 및 중성의 시스템에서 Ni 원자에서 아스팔텐으로의 해리된 H_2O로부터의 수소이동이 발견되었다. 2시간의 VR의 증기 촉매 분해 후 사용된 촉매에서 NiO상(JCPDS: 75-0197)의 존재는 Ni 분위에서의 H2)분자의 해리는 알칼리의 존재로 가능하다는 것을 나타낸다(도 3b 참조). NiK/Ma-Al_2O_3촉매에서 매크로 기공의 존재는 화학물질의 내부로의 더 짧은 확산 시간을 초래하고, 그러므로 수소 분해를 위한 Ni 활성 부위로의 더 나은 접근성을 가져와 더 높은 액체 수득률 및 더 높은 전환율을 일으킨다. 아래 표 4는 각각 다른 촉매로 VR을 증기 촉매 분해한 후의 VR 및 액체 생성물에서 H/C 비율을 비교한 것이다.

표 4

[0059]

	VR	No catalyst	NiK/Me-Al_2O_3	NiK/Ma-Al_2O_3	NiK/Ma-Al_2O_3 1st reg.	NiK/Ma-Al_2O_3 2nd reg.
H/C ratio (mol)	1.34	1.32	1.40	1.57	1.54	1.45

[0060] 상기 표 4는 고정된-베드 반응기에서 500℃에서 2시간 동안의 증기 촉매 분해 반응 후의 VR 및 액체 생성물에서의 H/C 비율이다.

[0061] 2.4 실험결과 3-재생성 측정

[0062] 액체 생성물에서 H/C 비율이 증가하는 것은 촉매의 존재와 함께 수소 첨가가 강하게 일어난다는 것을 나타낸다. NiK/Ma-Al_2O_3촉매와 액체 상의 H/C 비율은 NiK/Me-Al_2O_3촉매와 액체상의 비율보다 큰데, 이는 NiK/Ma-Al_2O_3촉매가 수소 첨가 반응이 더 일어나도록 한다는 것을 나타낸다. 도 4b는 NiK/Ma-Al_2O_3촉매 하에서 가스 상 내의 CO_2 함량은 NiK/Me-Al_2O_3촉매 하에서보다 더 높다는 것을 나타내고, 이는 반응물의 Ni 활성 부위로의 더 나은 접근성 및/또는 NiK/Ma-Al_2O_3촉매위에 더 많은 Ni로딩을 암시한다. CO_2는 주로 Ni 촉매를 포함한 가벼운 탄화수소의 증기 개질로부터 발생하였다(D. Duprez, *App. Catal. A* 82(1992) 11).

[0063] 촉매의 재생성성은 고정된-베드 반응기에서 NiK/Ma-Al_2O_3와 함께 반응 및 재생성을 반복함으로써 시험되었다. 2회 반응 및 재생성 사이클로부터 수득된 생성물 분포 및 전환율은 도 5에 나타나 있다. 결과는 VR 전환율 및 액체 수득률은 2회의 반복 후에도 거의 변화하지 않고, NiK/Ma-Al_2O_3촉매는 매우 우수한 재생성성을 나타낸다는 결론을 밝혀냈다. NiK/Ma-Al_2O_3촉매의 우수한 재생성성은 촉매의 우수한 표면적의 회복 및 재생성 후의 매크로 기공의 우수한 안정성으로 설명될 수 있다. 도 6은 계층적인 매크로 기공은 첫번째 재생성 사이클 후에도 여전히 안정하다는 것을 명백하게 나타낸다.

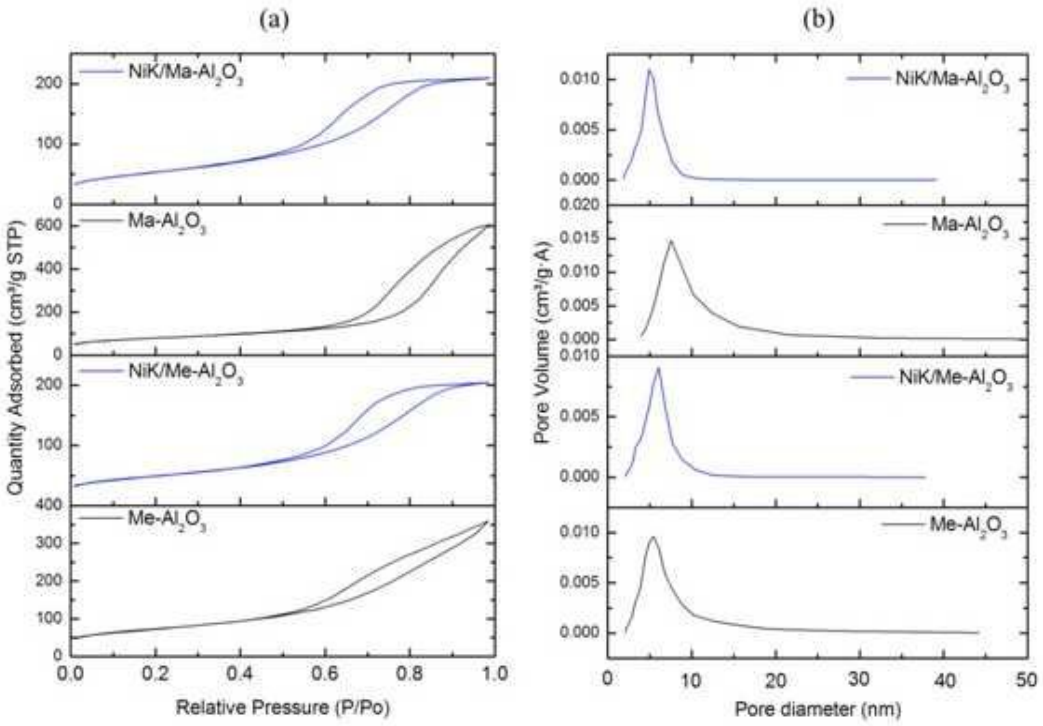
[0064] 매크로 기공성의 Al_2O_3 지지된 K로 도핑된 Ni 기반의 촉매는 알루미나 지지체로의 매크로 기공성의 도입으로써 성공적으로 제조되었다. 매크로기공성 Al_2O_3에 Ni은 고도로 분산되었고, 이는 높은 표면적 및 높은 기공성 구조의 크기를 가졌다(실시예 1 참조). 감압 잔사유의 증기 촉매 분해는 고정된-베드 반응기에서 500℃ 및 주변의 대기 압력에서 수행되었다. NiK/Ma-Al_2O_3촉매에서 매크로 기공의 존재는 기공 내 화학물질의 더 짧은 확산 시간을 초래하였고, 그러므로 수소 첨가 분해를 위한 Ni 활성 부위로의 더 나은 접근성을 제공하였고, 그 결과 다공성 Al_2O_3지지된 NiK 기반의 촉매보다 더 많은 액체 수득률 및 더 높은 전환율을 갖도록 하였다. 나아가, 재생성 후의 우수한 표면적 회복력 및 매크로 기공 구조의 우수한 안정성은 NiK/Ma-Al_2O_3의 훌륭한 재생성성을 초래하였다(실시예 2 참조).

[0065] 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

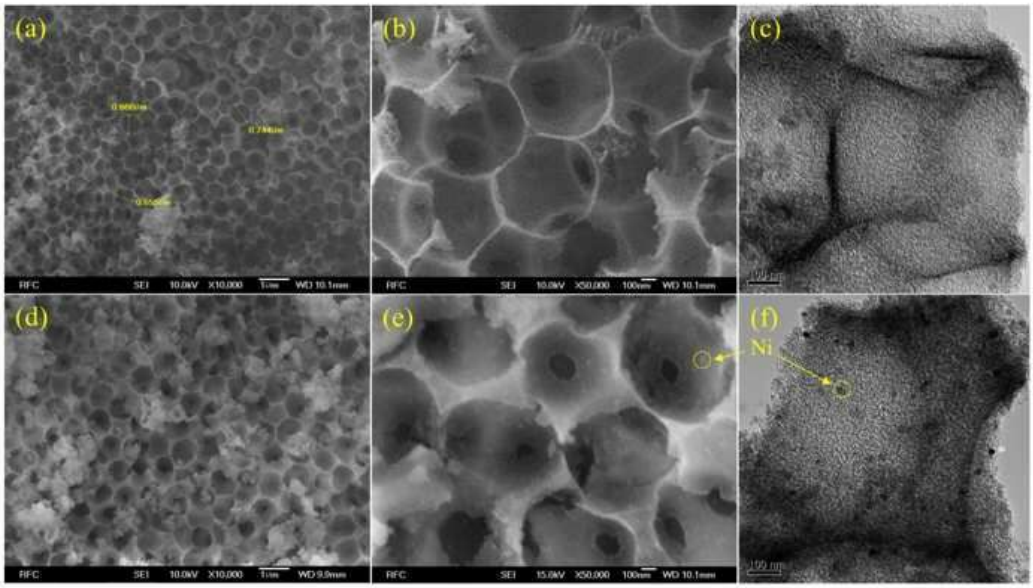
수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

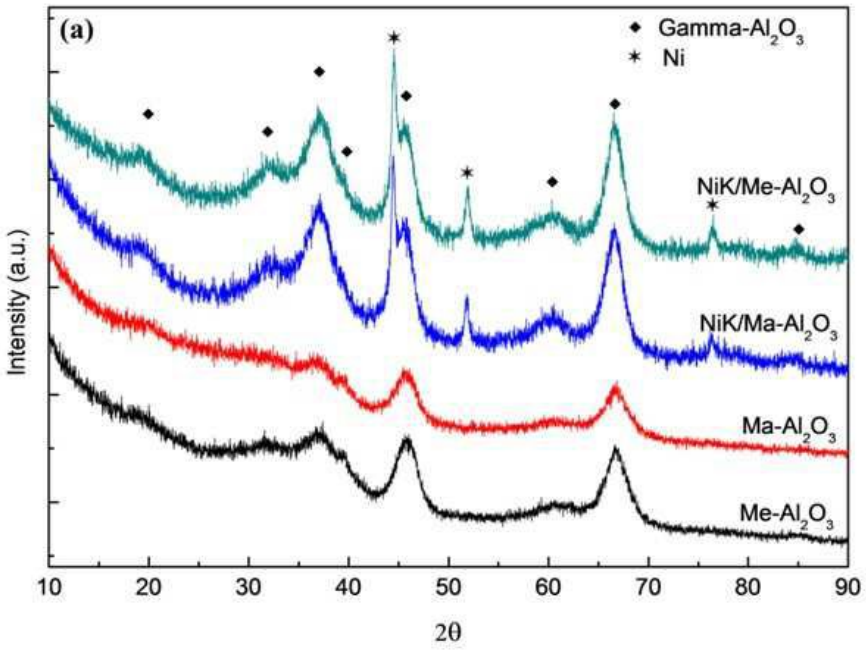
도면1



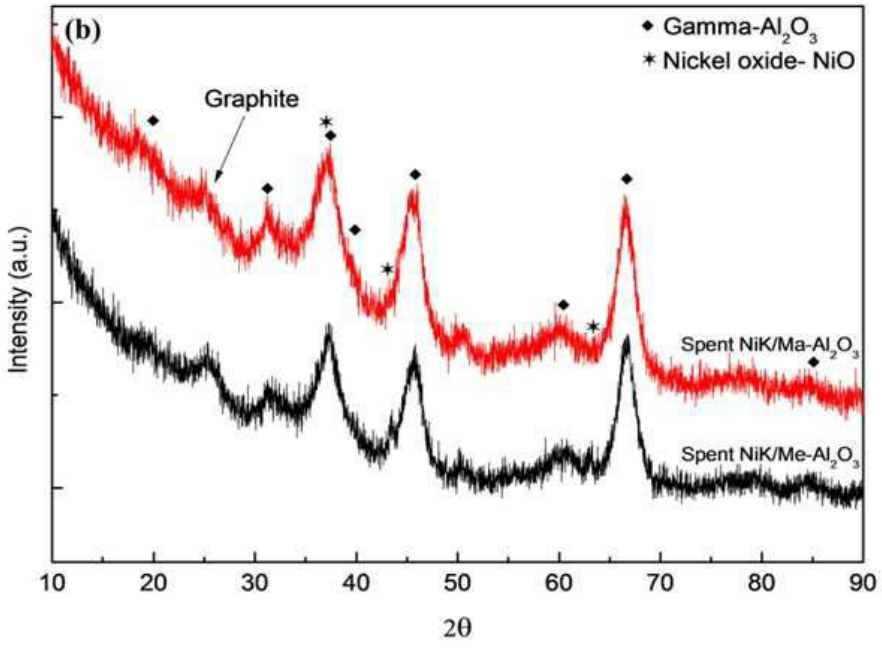
도면2



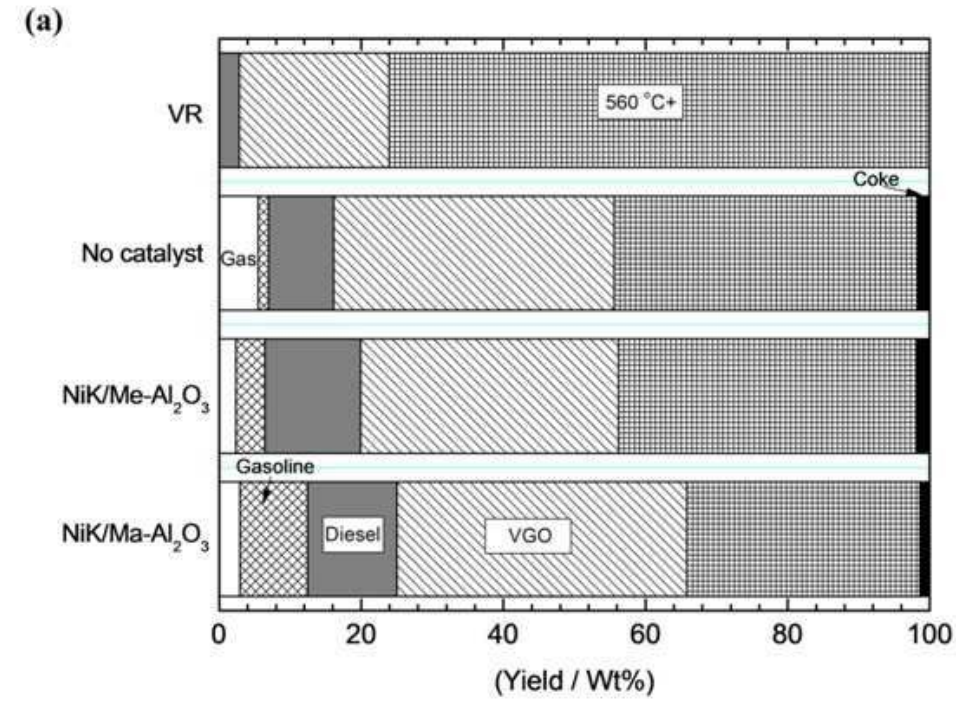
도면3a


(a)
Gamma-Al2O3
Ni
NiK/Me-Al2O3
NiK/Ma-Al2O3
Ma-Al2O3
Me-Al2O3
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ

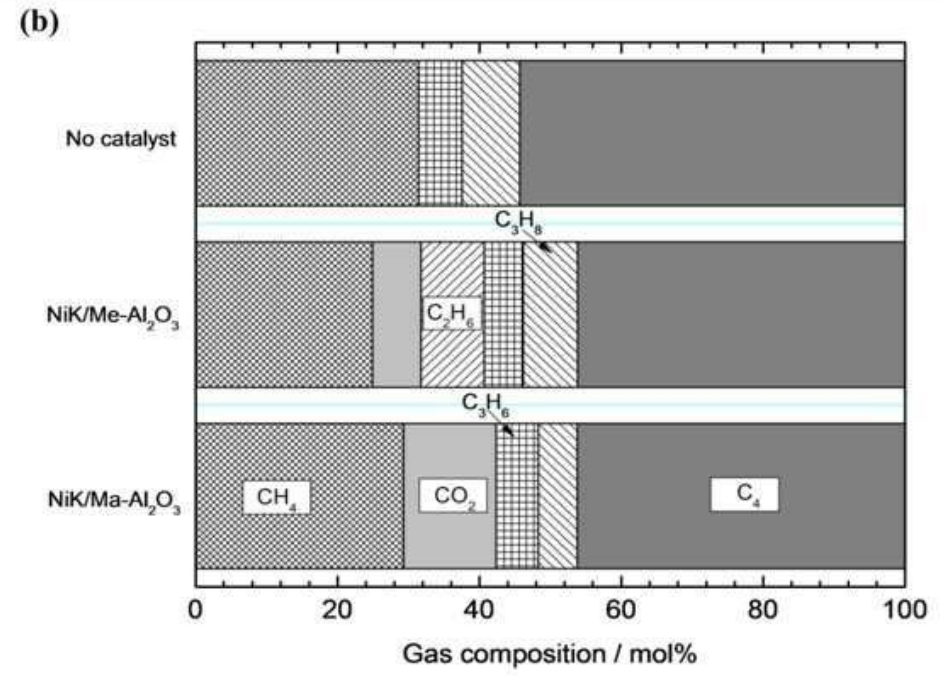
도면3b


(b)
Gamma-Al2O3
Nickel oxide- NiO
Graphite
Spent NiK/Ma-Al2O3
Spent NiK/Me-Al2O3
Intensity (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
90
2θ

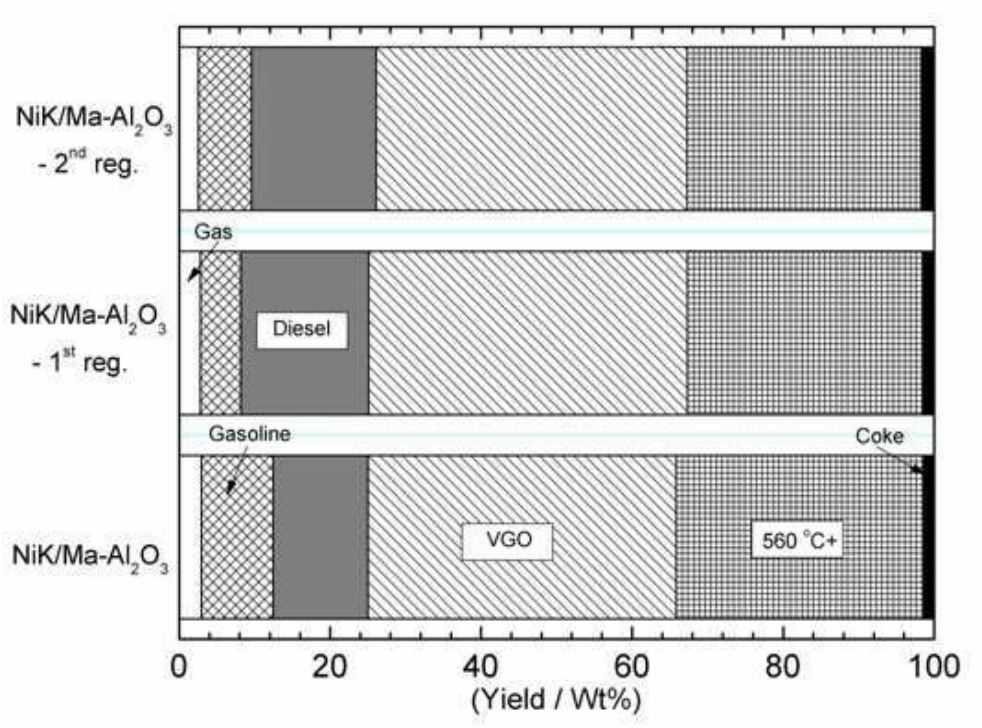
도면4a


(a)
VR
560 °C+
Coke
No catalyst
Gas
NiK/Me-Al2O3
Gasoline
NiK/Ma-Al2O3
Diesel
VGO
0
20
40
60
80
100
(Yield / Wt%)

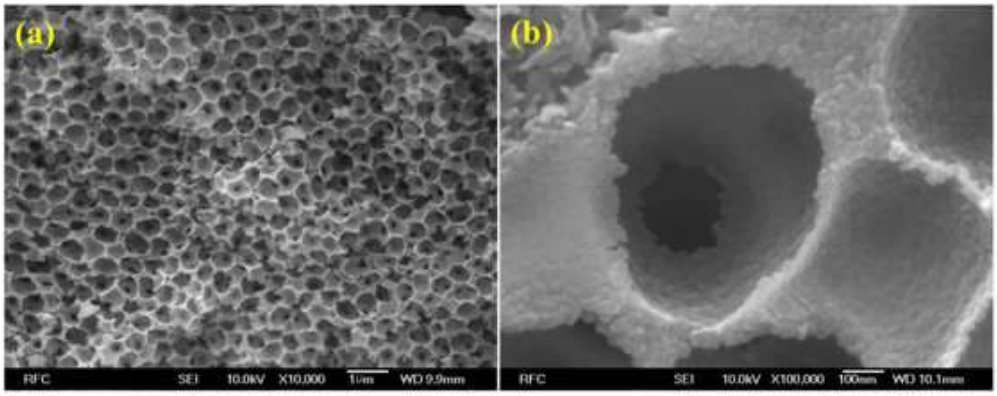
도면4b


(b)
No catalyst
C3H8
NiK/Me-Al2O3
C2H6
C3H6
NiK/Ma-Al2O3
CH4
CO2
C4
0
20
40
60
80
100
Gas composition / mol%

도면5


NiK/Ma-Al2O3
- 2nd reg.
Gas
NiK/Ma-Al2O3
- 1st reg.
Diesel
Gasoline
Coke
NiK/Ma-Al2O3
VGO
560 °C+
0
20
40
60
80
100
(Yield / Wt%)

도면6


(a)
(b)