



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2014-0121320
(43) 공개일자 2014년10월15일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 47/04 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2013-0096140

(22) 출원일자 2013년08월13일

심사청구일자 2013년08월13일

(30) 우선권주장

1020130037061 2013년04월04일 대한민국(KR)

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울 영등포구 여의동로 143, A동 2104호 (여의도동, 대우트림프월드)

엄희준

서울 성북구 인촌로12길 58, A동 503호 (안암동3가, 버디버디빌)

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

특허법인이지

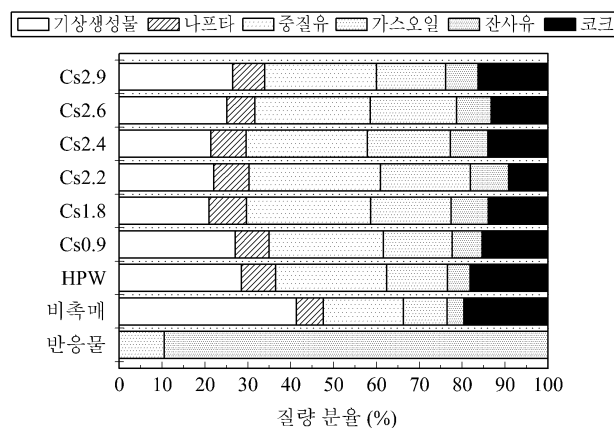
전체 청구항 수 : 총 4 항

(54) 발명의 명칭 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법 및 상기 촉매의 재생 방법

(57) 요약

본 발명은 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법 및 상기 촉매의 재생 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 초중질유의 수소화 분해 반응에 세습으로 치환된 헤테로폴리산을 촉매로 이용하여 경질유를 제조하며, 사용된 촉매를 재사용하기 위해 재생하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 세습으로 치환된 헤테로폴리산을 이용한 경질유의 생산방법은 중질유의 분해 반응에 주로 사용되는 유동식 접촉 분해 촉매(FCC)에 비하여 훨씬 높은 반응성을 가지고 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 제조할 수 있으며, 초중질유를 분해하기 위한 높은 온도 조건에서도 촉매의 내구성이 유지되며, 높은 액상 수득률, 아스팔텐 전환 및 수첨탈금속화(hydrodemetallization; HDM) 활성을 나타낸다.

대 표 도 - 도9



(72) 발명자

김성민

서울 송파구 중대로20길 18-33, (가락동)

허영걸

대전광역시 유성구 장동 한국에너지기술연구원 청
정화석연료연구센터 그린빌딩 202호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2012R1A2A1A03009667

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

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

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

특허청구의 범위

청구항 1

- (a) 초중질유 및 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 여기서 $x = 2.0 \sim 2.75$)를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;
- (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및
- (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 $3 \sim 4$ 시간동안 수소화 분해하는 단계;
- 를 포함하는 경질유의 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 $1 \sim 10^\circ$ 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 경질유의 제조 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 비표면적은 $28 \sim 62 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 경질유의 제조 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매는 CsNO_3 용액 및 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 용액을 혼합하여 진공 증발 건조(vacuum evaporation drying)한 후 진공 건조(vacuum drying)하는 단계; 및 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 단계로 제조되며,

상기 제조된 촉매는 케진(keggin) 구조를 가지는 것인 경질유의 제조 방법.

명세서

기술분야

[0001] 본 발명은 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법 및 상기 촉매의 재생 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 초중질유의 수소화 분해 반응에 세슘으로 치환된 헥테로폴리산을 촉매로 이용하여 경질유를 제조하며, 사용된 촉매를 재사용하기 위해 재생하는 방법에 관한 것이다.

배경기술

[0002] 국내의 경우 휘발유, 경유뿐만 아니라 다양한 석유화학원료를 원유로부터 생산하고 있다. 현재까지 시추가 용이하고 휘발유, 경유 및 납사 성분이 많이 포함된 경질 원유를 주로 사용하고 있었으나, 이러한 고급 경질 원유의 매장량이 한계에 도달함에 따라 경질유 기반의 석유화학에서 중질유 또는 초중질유 기반으로 패러다임의 전환이 있을 것으로 예상된다.

[0003] 또한, 전 세계 원유 수요 예측량은 2010년 약 8천만 배럴/일로 중국, 인도 등 아시아와 중남미 신흥 발전국의

소비량 증가로 인해서 매년 1.7% 가량 증가할 것으로 내다보며 2015년경에는 9천만 배럴을 넘어설 것으로 전망되고 있다. 소비원유 중 전 세계적으로 경질유(light distillate)와 중질유(middle distillate) 소비량이 많을 뿐만 아니라 증가폭도 각각 2.8%와 4.4%로 다른 생산품에 비해 높은 경향을 나타내고 있다. 특히 중남미와 아시아 태평양지역의 신흥 발전국들의 발전과 함께 경질유 및 중질유의 소비는 더욱 증가할 것으로 예상된다.

[0004] 상기와 같은 문제를 해결하기 위해 경질유분을 대체할 에너지원에 대한 다양한 연구가 진행 중에 있으나, 기존의 생산 설비를 이용할 수 있는 에너지 개발이 쉽지 않기 때문에 현 시점에서 매장량이 풍부한 오일 샌드 또는 베네수엘라의 초중질유에 대한 관심이 매우 높은 상황이다.

[0005] 초중질유란, 미국석유회사가 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 증류할 때 발생하는 감압잔사유(vacuum residue) 역시 매우 낮은 API 값을 가지기 때문에 초중질유로 분류될 수 있다.

[0006] 중질유의 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.

[0007] 또한, 수소화 분해법에서 다양한 촉매들의 가능성이 보고되고 있으나, 초중질유와 같이 보다 더 극한의 조건에서 분해반응을 일으키기에 촉매의 내구성이 충분하지 않거나 초중질유의 금속 성분에 의해 촉매능이 상실되는 문제점이 있다.

[0008] 따라서, 수소를 효율적으로 이용할 수 있는 촉매 및 분해 공정의 개발에 대한 중요성이 대두되고 있다.

[0009] 종래 기술(비특허문헌 1)에 따르면, 제올라이트 촉매에 귀금속을 담지한 중질유 생산 방법에 대하여 기재하고 있으나, 상기와 같은 종래 기술은 초중질유의 분해 조건에서 사용되기 어려운 담지체를 포함하고 있다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0010] (비특허문헌 0001) 고체산 촉매상에서 FT WAX의 수소첨가 분해반응에 의한 중질유 생산, 정현도 등, 한국신·재생에너지학회 춘계학술대회 초록집, 2010, p114

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 이와 같은 기술적 배경 하에서, 본 발명자들은 예의 노력한 결과, 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법을 개발하기에 이르렀다.

[0012] 결국, 본 발명의 목적은 초중질유의 수소화 분해 반응에 세슘으로 치환된 헤테로폴리산을 촉매로 이용하여 경질유를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0013] 상기와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해,

[0014] 본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 초중질유 및 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$, 여기서 $x = 2.0 \sim 2.75$)를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 $400 \sim 500^{\circ}C$ 에서 3 ~ 4 시간동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유의 제조 방법이 제공될 수 있다.

[0015] 일 실시예에 있어서, 상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 $1 \sim 10^{\circ}$ 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0016] 일 실시예에 있어서, 상기 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 비표면적은 $28 \sim 62 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매는 CsNO_3 용액 및 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 용액을 혼합하여 진공 증발 건조(vacuum evaporation drying)한 후 진공 건조(vacuum drying)하는 단계; 및 $500 \sim 550^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 단계로 제조되며, 상기 제조된 촉매는 케진(keggin) 구조를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산을 이용한 경질유의 생산방법은 중질유의 분해 반응에 주로 사용되는 유동식 접촉 분해 촉매(FCC)에 비하여 훨씬 높은 반응성을 가지고 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 생산할 수 있으며, 초중질유를 분해하기 위한 높은 온도 조건에서도 촉매의 내구성이 유지되며, 높은 액상 생성물의 수득률, 아스팔텐 전환율 및 수첨탈금속화(hydrodemetallization; HDM) 활성을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0019] 도 1은 다공성 담지체 촉매와 콜로이드성 또는 분자성 촉매에 따른 끓는점이 525°C 이상인 잔유의 전환율 및 이에 포함된 아스팔텐의 전환율을 나타낸 것이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 제조 과정을 나타낸 것이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 세슘의 치환량에 따른 열분해(TGA)분석 결과를 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 세슘의 치환량에 따른 FT-IR 분석 결과(케진 구조)를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 세슘의 치환량에 따른 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 세슘의 치환량에 따른 표면 산점(surface acid site) 결과를 나타낸 것이다.

도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)를 이용한 초중질유의 분해 과정을 나타낸 것이다.

도 8은 초중질유에 포함된 아스팔텐의 구조를 나타낸 것이다.

도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)를 이용하여 분해된 생성물의 성분 함량을 나타낸 것이다.

도 10은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)를 이용하여 분해된 생성물의 금속 함량 및 HDM 전환율을 나타낸 것이다.

도 11은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)를 이용하여 분해된 생성물의 황 함량 및 HDS 전환율을 나타낸 것이다.

도 12는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 재생 전 및 후를 나타낸 것이다.

도 13은 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 재생 온도에 따른 TGA 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 14는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 재생 후 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 15는 본 발명의 일 실시예에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 재생 후 FT-IR 분석 결과를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

이하 본 발명을 보다 더 상세히 설명한다.

본 발명의 일 측면에 따르면, (a) 초중질유 및 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$, 여기서 $x = 2.0 \sim 2.75$)를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 $3 \sim 4$ 시간동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유의 제조 방법이 제공될 수 있다.

일 실시예에 있어서, 상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 $1 \sim 10^\circ$ 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

본 발명은 초중질유의 수소화 분해 반응에 세슘으로 치환된 헤테로폴리산을 촉매로 이용하여 경질유를 제조하는 방법으로, 종래 담지체에 담지된 촉매에 해당하는 유동식 접촉 분해 촉매(FCC)를 사용하여 중질유를 분해하는 방법과는 구별된다.

일반적인 중질유(heavy oil)의 수소화 분해 반응(hydrocracking)의 온도 조건은 약 $270 \sim 400^\circ\text{C}$ 인 반면, 초중질유(extra heavy oil)의 수소화 분해 반응의 온도 조건은 약 $370 \sim 500^\circ\text{C}$ 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.

중질유의 경우 아스팔텐(asphaltene)과 같은 중질 물질(heavy material)이 거의 존재하지 않으며, 니켈 또는 바나듐과 같은 금속 성분이 매우 미량 포함되어 있다. 또한, 물질 역시 초중질유에 비해 우수하기 때문에 코크(coke)의 발생량도 상대적으로 적다. 따라서, 산화 알루미늄과 같은 담지체를 적용하여 분해 반응을 위한 비표면적을 증가시키고 동시에 산성을 띄는 담지체를 사용함으로써 촉매의 활성을 증가시킨다.

다만, 담지체는 표면에 미세 기공을 다수 포함하고 있으며, 상기 기공 내에 분해 반응의 활성 구성요소인 니켈, 몰리브덴 또는 헤테로폴리산 등을 포함하고 있는 형태를 취하고 있다. 따라서, 도 1에 나타난 바와 같이, 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 막게되는 결과, 촉매의 활성이 소멸되는 문제점이 발생한다.

따라서, 본 발명은 초중질유의 수소화 분해 반응을 위해 담지체에 담지되지 않으며, 수소화 구성요소로서 니켈 또는 몰리브덴을 포함하지 않는 세슘으로 치환된 독자적인 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)를 제공하므로, 초중질유에 포함된 과량의 금속 성분의 담지체로의 침착에 의한 촉매의 비활성이 야기되지 않으며, 상기 촉매로 금속 성분이 침착되더라도 공촉매(co-catalyst)로서 작용할 수 있다.

본 발명에 따른 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)에 있어서, 상기 x 의 범위는 $2.0 \sim 2.75$ 이다. 상기 x 의 범위($2.0 \sim 2.75$)는 세슘의 치환량(x)에 따른 고체 촉매의 구조 유지, 비표면적 및 표면 산점 등과 상기 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매를 이용하여 초중질유를 분해할 때, 생성되는 고상(solid), 액상(liquid) 및 기상(gas) 생성물의 수득률을 통해 결정된 것이다. 세슘의 치환량(x)이 2.75 를 초과할 경우, 액상 생성물의 수득률이 60 중량% 이하로 급격히 감소하며, 고상 및 기상 생성물의 수득률이 증가한다.

초중질유의 수소화 분해 반응에 촉매를 사용하지 않는 경우보다 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매를 사용할 경우 고상 및 기상 생성물의 수득률은 감소하는 반면 경질유가 포함된 액상 생성물의 수득률은 증가한다. 이는 세슘의 치환량이 증가함에 따라 촉매의 표면 산점(surface acid site) 및 비표면적 역시 증가하기 때문이다.

- [0030] 일 실시예에 있어서, 상기 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 비표면적은 $28 \sim 62 \text{ m}^2/\text{g}$ 일 수 있다. 상기 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매의 비표면적 및 표면 산점의 증가 경향은 다소 차이가 존재한다. 촉매의 표면 산점은 세슘의 치환량이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내나, 세슘의 치환량이 2.75를 초과할 경우 감소되는 경향을 나타내며, 촉매의 비표면적은 세슘의 치환량이 증가함에 따라 거의 비례하여 증가한다. 촉매의 전체 산량은 세슘의 치환량에 따라 반비례하여 감소하게 된다.
- [0031] 촉매의 표면 산점은 촉매의 비표면적과 전체 산량의 곱으로써 계산되는 것이며, 세슘의 치환량이 2.0 ~ 2.75 일 경우 촉매의 표면 산점이 높게 유지됨에 따라 초중질유의 수소화 분해 반응의 수득률이 높게 유지될 수 있다.
- [0032] 일 실시예에 있어서, 상기 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매는 CsNO_3 용액 및 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 용액을 혼합하여 진공 증발 건조(vacuum evaporation drying)한 후 진공 건조(vacuum drying)하는 단계; 및 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 단계로 제조되며, 상기 제조된 촉매는 케진(keggin) 구조를 가질 수 있다.
- [0033] 중질유의 분해 반응에 사용되는 대부분의 헥테로폴리산 촉매 또는 담지체에 담지된 헥테로폴리산 촉매의 경우, $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 구조의 변형이 일어나 더 가혹한 온도 조건에서 분해 반응이 필요한 초중질유의 분해 반응에는 적합하지 않다.
- [0034] 다만, 본 발명에 따른 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 경우 CsNO_3 용액 및 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 용액을 혼합하여 진공 증발 건조(vacuum evaporation drying)한 후 진공 건조(vacuum drying)하는 단계를 거쳐 최종적으로 $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 단계를 통해 제조되는 것을 특징으로 한다.
- [0035] 초중질유의 수소화 분해 반응의 온도 조건은 약 $370 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 로서 초중질유의 조성에 따라 달라지나, 일반적으로 적어도 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도 조건을 필요로 한다. 따라서, 초중질유의 수소화 분해에 사용되는 촉매는 적어도 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도에서 촉매의 구조 및 활성이 유지되어야 한다.
- [0036] 따라서, $500 \sim 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 소성하는 단계를 통해 제조된 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매의 경우, 적어도 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 초중질유의 분해 조건에서 촉매의 구조 및 활성이 상실되지 않고 유지될 수 있다. 특히, 본 발명에 사용되는 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매는 케진(Keggin) 구조를 가지고 있으며, 가혹한 조건의 초중질유의 수소화 분해 반응에서도 상기 케진 구조가 유지될 수 있음을 특징으로 한다.
- [0037] 케진(Keggin) 구조란, 하나의 헥테로원자를 4개의 산소 원자가 둘러싸고 있는 정사면체 구조를 의미한다. 상기 케진 구조의 안정성은 음이온(anion) 내의 금속을 쉽게 제거할 수 있도록 해준다. 따라서, 초중질유에 포함된 다양한 금속 성분을 제거하기 위해서 상기 케진 구조를 적어도 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 이상의 온도 조건에서도 유지하는 것이 필수적이다.
- [0038] 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단하기 위한 척도로서 액상 생성물의 수득률 및 C5-아스팔텐의 전환율을 이용할 수 있다. 상기 액상 수득률 및 C5-아스팔텐 전환율을 구하는 식은 하기의 수식 1 및 2에 기재되어 있다.

수학식 1

$$\text{액상 수득률(liquid yield, wt\%)} = \frac{\text{반응물 중량} - \text{고상생성물 중량} - \text{기상생성물 중량}}{\text{반응물 중량}} * 100$$

[0039]

수학식 2

$$\text{C5 아스팔텐 전환율(\%)} = \frac{23.05 - \text{C5 아스팔텐}}{23.05} * 100$$

[0040]

[0041]

초중질유의 분해 반응을 통해 제조되는 경질유는 액상 생성물에 포함되어 있으며, 상기 액상 생성물은 끓는점이 약 35 ~ 130 °C인 경질 나프타(Naphtha), 끓는점이 약 130 ~ 220 °C인 중질 나프타 및 이를 제외한 경질유 및 중질유 생성물을 포함한다. 고상 생성물은 주로 코크(coke)를 의미한다. 따라서, 반응물인 초중질유로부터 고상 및 기상 생성물을 제외한 액상 생성물의 수득률을 계산함으로써 촉매의 세습 치환량에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단할 수 있다.

[0042]

또한, 초중질유에 다량으로 포함되어 있는 C5-아스팔텐의 전환율, 즉 초중질유의 경질유 및/또는 중질유로의 전환율을 계산함으로써 촉매의 세습 치환량에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단할 수 있다.

[0043]

일 실시예에 있어서, 경질유의 제조에 사용된 상기 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매는 air 또는 산소 급기 조건에서 200 ~ 400 °C로 2 ~ 3 시간 동안 처리함으로써 촉매의 활성을 재생할 수 있다. 바람직하게는 40 ml/s의 air 조건 하에서 400 °C로 2 ~ 3 시간 동안 처리함으로써 촉매의 활성을 재생할 수 있다.

[0044]

이하 실시예를 통해 본 발명을 더욱 상세히 설명한다. 다만 이러한 실시예들로 본 발명의 범위를 한정하는 것은 아니다.

[0045]

1. 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 제조 방법

[0046]

본 발명의 일 실시예에 따른 세습으로 치환된 헤테로폴리산($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 촉매는 도 2에 따라 제조되었다. 우선, $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ (Aldrich)를 300 °C에서 2시간동안 열처리한 뒤 탈이온수에 용해시켰으며(0.08 mol/l), 마찬가지로 원하는 세습의 치환량($x = 0, 1.0, 2.0, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0$)을 얻기 위해 설정된 CsNO_3 (Aldrich, +99.9%)의 양을 탈이온수에 용해시켰다(질산염의 최종 몰농도는 0.02 mol/l로 고정됨). 상온에서 $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 용액으로 CsNO_3 용액을 1 ml/min의 속도로 적가(dropwise)하였다. 용액 내에 하얀색 침전물이 형성되었다. $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 의 H는 이온교환법에 의해 Cs로 치환되었다. 상기 혼합 용액은 상온에서 하룻밤동안 방치되었으며, 이어서 60 °C에서 3시간동안 진공 증발 건조(vacuum evaporation drying) 공정 및 70 °C에서 12시간동안 진공 건조(vacuum drying) 공정을 거친 후, 최종적으로 500 °C에서 2시간동안의 소성(calcination) 공정을 거쳐 고체 촉매로 제조되었다.

[0047]

생성된 고체 촉매의 케긴 이온(keggin ion)당 실제 Cs 함량은 ICP-MS (7700X, Agilent Technologies) 분석을 사용하여 측정되었다. 본 실시예 및 도면에서 제조된 모든 촉매는 하기의 표 1과 같이 실제 Cs 함량을 반영한 축약형으로 표현된다.

[0048]

표 1

[0049]

촉매 ($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)	Cs 치환 (x)	케긴 이온당 실제 Cs 함량	축약형
$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	0	-	HPW
$\text{Cs}_1\text{H}_2\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	1.0	0.86	Cs0.9
$\text{Cs}_2\text{H}_1\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	2.0	1.76	Cs1.8
$\text{Cs}_{2.25}\text{H}_{0.75}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	2.25	2.23	Cs2.2

$\text{Cs}_{2.5}\text{H}_{0.5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	2.5	2.37	Cs2.4
$\text{Cs}_{2.75}\text{H}_{0.25}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	2.75	2.58	Cs2.6
$\text{Cs}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	3.0	2.87	Cs2.9

[0050] (예를 들어, Cs의 치환량(x)가 2인 경우 Cs1.8로 축약하여 표현함)

[0051] 2. 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 열분해 분석 결과

[0052] 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 열분해 분석은 TGA Q50(TA 장치) 상에서 수행되었다. 15 ± 2 mg의 시료가 사용되었으며, 질소 대기 하에서 30 내지 600 °C의 온도 범위에 10 °C/분의 주사 속도가 적용되었다. 상기 TGA 분석의 결과는 도 3에 도시되어 있다.

[0053] 상기 촉매의 주요 질량 손실은 200 °C 이하에서 관찰되었다. 상기 질량 손실은 헥테로폴리산 구조 내의 수화물의 제거와 연관되어 있다. 또한, 상기 질량 손실은 Cs 함량이 증가함으로써 감소될 수 있다. 1.8 이상의 Cs 함량을 가진 촉매는 600 °C 까지 고온 영역에서의 촉매의 질량 손실이 그보다 작은 Cs 함량을 가진 촉매보다 적은 것을 확인할 수 있다. 따라서, 본 발명에 따른 세슘 함량을 가진 헥테로폴리산 촉매는 높은 소성 온도(500 °C)에서도 분해되지 않고 가혹한 조건에서 사용 가능하다는 것을 의미한다.

[0054] 3. 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 FT-IR 분석 결과

[0055] FT-IR 분석은 촉매의 구조 안정성을 평가하기 위해 수행되었다. HPW (300 °C에서 소성) 및 세슘으로 치환된 헥테로폴리산(500 °C에서 소성)의 스펙트럼은 도 4에 도시되어 있다.

[0056] 세슘의 치환량에 따라 다양한 흡수 피크 강도가 나타났다. FT-IR 스펙트럼은 케진 구조에 해당하는 4개의 주요 흡수 피크를 나타낸다; $\nu_{\text{as}}(\text{P-O}) = 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{W-O}) = 983 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(\text{W-O}_c\text{-W}) = 890 \text{ cm}^{-1}$ 및 $\nu(\text{W-O}_e\text{-W}) = 798 \text{ cm}^{-1}$. 헥테로폴리산의 Cs 함량이 변함에 따라 $\nu(\text{W-O}) = 983 \text{ cm}^{-1}$ 피크가 992 및 984 cm^{-1} 로 갈라졌다. 상기와 같은 피크의 갈라짐은 W=O 와 상호작용하는 $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ 중 (984 cm^{-1}) 및 Cs^+ 이온(992 cm^{-1})과 연관되어 있다. HPW(300 °C에서 소성)의 경우, 4개의 주요 흡수 피크가 명백히 나타났으나, 500 °C에서 소성한 경우, HPW의 모든 피크는 넓어졌으며, $\nu(\text{W-O}_c\text{-W}) = 890 \text{ cm}^{-1}$ 피크가 사라졌다. 상기 결과는 고온 소성하는 동안 헥테로폴리산(HPW)의 케진 구조가 부분적으로 분해된 것을 의미한다.

[0057] 반면, Cs의 치환량(x)이 2 이상(축약형 Cs1.8)인 경우, 500 °C의 고온 소성에도 불구하고 4개의 주요 흡수 피크가 명백하게 나타났다. 이러한 결과는 본 발명에 따른 세슘 함량을 가진 헥테로폴리산 촉매는 높은 소성 온도(500 °C)에서도 분해되지 않고 케진 구조를 유지할 수 있다는 것을 의미한다.

[0058] 4. 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 XRD 및 BET 분석 결과

[0059] 상기 실시예 1에 따라 제조된 고체 촉매는 X선 회절 분석(XRD)을 통해 상기 촉매의 구조가 분석되었다. 구체적으로, 상기 촉매의 XRD 패턴은 40 kV 및 150 mA에서 Ni-filtered Cu-K α 복사(radiation) ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$)으로 작동되는 X선 회절 분석기, D/MAX-2500V/PC (Rigaku)를 사용하여 상온에서 얻어졌다.

[0060] 분석 결과, 세슘으로 치환된 헥테로폴리산($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)은 $\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 의 결정 구조를 가지고 있는것이 확인되었다(도 5 참조). 상기 케진 구조는 초중질유의 금속 성분에 제거에 필수적인 구조로서, 초중질유의 가혹한 분해 조건에서 촉매의 결정 구조 유지가 필수적이다.

[0061] 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매는 500 °C 이상의 고온 소성 조건에서도 헥테로폴리산의 특이적인 구조인 케진 구조가 유지되었다. 또한, 세슘의 치환량(x)이 2.0, 2.25, 2.5 및 2.75

인 경우, 특히 각 결정 구조에 해당하는 피크가 잘 관찰되었다.

[0062] 촉매의 비표면적은 ASAP 2010 (측미법) 상의 BET 방법에 의해 측정되었으며, 상기 측정 결과는 하기의 표 2에 기재되어 있다.

표 2

촉매	HPW	Cs0.9	Cs1.8	Cs2.2	Cs2.4	Cs2.6	Cs2.9
결정 크기 (nm)	20.9	17.7	16.3	14.1	15.4	15.7	16.6
비표면적 (m ² /g)	4.2	9.7	28.6	35.2	40.9	62.0	82.1

[0064] (예를 들어, Cs0.9 = Cs₁H₂PW₁₂O₄₀, 표 1 참조)

[0065] 상기 촉매의 비표면적은 세슘의 치환량(x)이 0, 1.0, 2.0, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0 으로 증가함에 따라, 비표면적은 4.2, 9.7, 28.6, 35.2, 40.9, 62.0, 82.1 m²/g으로 증가하였다. 특히, 세슘의 치환량이 1.0 에서 2.0으로 증가함에 따라 촉매의 비표면적이 9.7에서 28.6로 급격하게 증가함을 확인할 수 있었다.

[0066] 5. 세슘으로 치환된 헥사몰리브산 촉매(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀)의 산도 분석 결과

[0067] 상기 실시예 1에 따라 제조된 고체 촉매의 산도(총 산 밀도)를 측정하기 위해 암모니아 승온 탈착법(NH₃-Temperature Programed Desorption; TPD) 분석을 수행하였으며, 상기 결과는 하기의 표 3에 나타나있다.

표 3

촉매	HPW	Cs0.9	Cs1.8	Cs2.2	Cs2.4	Cs2.6	Cs2.9
NH ₃ -탈착 (mmol/g)	1.32	1.02	0.54	0.51	0.43	0.27	0.16

[0069] 상기 TPD 분석은 암모니아가 탈착되는 전체 면적이 중요하며, 총 탈착되는 면적을 통해 촉매에 흡착되는 암모니아의 양을 계산할 수 있다. 암모니아는 촉매의 수소와 1:1로 반응함에 따라 음이온당 양이온의 수로서 계산을 하며, 촉매 표면 상의 음이온의 수는 음이온의 크기가 동일하다고 가정했을 때 촉매의 비표면적에 비례하기 때문에 표면 산점은 결과적으로 탈착되는 암모니아의 양과 비표면적의 곱을 통해서 계산하였다.

[0070] 정해진 농도의 암모니아(NH₃)의 TPD 분석을 통해 교정(calibration) 데이터를 확보하였으며, 이를 통해 탈착되는 암모니아(NH₃)의 함량을 계산하였다. 촉매의 치환된 세슘의 함량이 증가함에 따라 총 산 밀도는 감소하였으며, 이에 따라 NH₃ 탈착은 급격하게 감소되었다. 제조된 촉매 중에서 HPW가 가장 큰 총 산 밀도를 나타내지만, HPW는 가장 작은 표면적을 가지고 있어 반응물이 산점에 용이하게 접촉할 수 없어 큰 촉매 활성을 나타냄을 의미하지 않는다.

[0071] 도 6에 도시된 Arb 단위당 표면 산점(surface acid site)은 하기의 수학적 식 3에 따라 계산되었다.

수학적 식 3

[0072] 표면 산점 = 표면 상의 음이온의 수 * 음이온당 양이온의 수

[0073] 세슘으로 치환된 헤테로폴리산에 있어서 세슘의 치환량(x)이 증가함에 따라 전체적인 총 산 밀도는 감소하나, 비표면적을 고려한 표면 산점을 계산했을 때는 세슘의 치환량(x)이 증가할수록 급격하게 증가하였다. 다만, 세슘의 치환량(x)이 2.0에서 2.25로 증가할 때 표면 산점의 증가폭이 가장 유의미하게 컸으며, 2.25를 초과할 경우 표면 산점은 다소 감소되는 경향을 나타내었다. 세슘의 치환량이 2.25인 경우(Cs_{2.25}), 비치환된 헤테로폴리산(HPW)보다 3.2 배 이상 큰 표면 산점을 나타내었다. 또한, 세슘의 치환량(x)이 2.75를 초과할 경우 표면 산점은 급격히 감소되었다.

[0074] **6. 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀)을 이용한 초중질유의 수소화 분해 반응 결과**

[0075] 초중질유의 수소화 분해 반응을 통한 경질유의 제조 방법에 최적화된 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매의 세슘의 치환량을 결정하기 위해 도 7의 순서에 따라 가혹한 실험 조건 하에서 감압잔사유를 분해하여 생성물의 수득률 및 전환율 등을 계산하였다. 상기 감압잔사유는 과량의 아스팔텐을 포함하고 있으며, 상기 아스팔텐의 구조는 도 8에 나타나 있다.

[0076] 우선, 100 ml 반응기에 반응물인 감압잔사유(API도 = 2.32, SK 이노베이션)를 30 g 충전하고, 세슘으로 치환된 헤테로폴리산(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀, 여기서 x = 0, 1.0, 2.0, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0) 촉매를 반응물 중량 대비 10% (3 g)로 충전하였다. 10 bar의 수소를 통해 3회의 퍼징(purging) 과정을 거친 후 70 bar의 수소를 충전하였다. 반응 온도를 420 °C에 맞추기 위해 30분 동안 가열하고, 정상 상태(steady state)에 도달하기 위해 30 분 동안 유지하였다. 이어서 1000 rpm에서 4시간 교반을 한 후 냉각 재킷(cooling jacket)을 통해 반응기를 상온까지 냉각한 후 생성물의 물성을 분석하였다.

[0077] 초중질유의 수소화 분해 반응 후 생성물은 고상(코크), 액상(나프타, 중질유, 가스 오일, 잔여물) 및 기상 생성물로 분리되었으며, 생성된 액상 생성물은 ICP, 원소분석(Elemental Analysis; EA) 및 가상 증류(Simulated distillation; SIMDIS) 분석을 통해 성분이 분석되었다. 하기의 표 4 및 도 9에는 상기 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀)의 x 값(0, 1.0, 2.0, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0)에 따른 초중질유의 분해 결과가 기재되어 있다.

표 4

[0078]

촉매	비촉매	x=0	x=1.0	x=2.0	x=2.25	x=2.5	x=2.75	x=3.0
기상 생성물 (중량%)	41.3	28.5	27.0	20.9	22.1	21.4	25.1	26.4
액상 생성물 (중량%)	39.3	53.3	57.6	65.3	68.7	64.7	61.7	57.4
고상 생성물 (중량%)	19.4	18.2	15.3	13.7	9.2	13.9	13.2	16.2
액상 생성물 분포(중량%)								
C5-177°C (나프타)	16.1	15	13.7	13.4	11.8	12.6	10.6	13.1
177-343°C (중질유)	47.5	48.5	46.3	44.3	44.6	43.9	43.6	45.4
345-525°C (가스 오일)	25.9	26.6	28.0	28.9	30.6	29.8	32.8	28.3
>525°C (잔사유)	10.5	9.9	12.0	13.4	13.0	13.7	13.0	13.2
C5-아스팔텐 (전환율(%))	11.7 (48.9)	6.1 (73.3)	6.1 (73.4)	5.6 (75.4)	4.9 (78.7)	5.0 (78.3)	5.8 (74.6)	6.5 (71.7)

[0079] 우선, 세슘으로 치환된 헤테로폴리산 촉매(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀)를 초중질유의 수소화 분해 반응에 사용할 경우, 대조군(비촉매)보다 초중질유의 성분인 주요 C5-아스팔텐의 전환율이 최대 8% 높았다. 특히, 세슘의 치환량(x)이 2.0 ~ 2.75인 경우 74.6 ~ 78.7%의 높은 전환율을 나타내었다.

- [0080] 또한, 대조군의 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 41.3 중량%, 39.3 중량% 및 19.4 중량%로 액상 생성물의 수득율은 낮은 반면 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률이 높다.
- [0081] 반면, 세슘의 치환량(x)이 2.0인 경우(Cs1.8), 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 20.9 중량%, 65.3 중량% 및 13.7 중량%로 대조군(비촉매), 세슘의 치환량(x)이 0 (HPW) 및 1.0 (Cs0.9)인 경우보다 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률은 급격히 감소하였으며, 액상 생성물의 수득률은 증가하였다.
- [0082] 특히, 세슘의 치환량(x)이 2.25인 경우(Cs2.2), 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 22.1 중량%, 68.7 중량% 및 9.2 중량%로 세슘의 치환량이 0 및 1.0 인 경우보다 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률은 급격히 감소하였으며, 액상 생성물의 수득률은 크게 증가하였다. C5-아스팔텐의 전환율이 78.7%로 실험한 촉매 중에서 가장 높았다.
- [0083] 또한, 세슘의 치환량(x)이 2.0 ~ 2.75 인 경우, 액상 생성물에 포함된 황의 함량이 실험한 촉매 중에서 가장 낮아 높은 품질의 경질유를 제조할 수 있음을 확인할 수 있었다.
- [0084] 따라서, 상기의 결과를 통해 헥테로폴리산 촉매에 있어서 세슘의 치환량이 증가함에 따라 촉매의 비표면적 및 표면 산점이 증가하게 되어 이로 인해 초중질유의 수소화 분해 반응이 촉진된 것을 확인할 수 있다. 다만, 세슘의 치환량(x)이 2.75 를 초과할 경우, 상대적으로 헥테로폴리산($H_xPW_{12}O_{40}$) 부분이 감소하게 되어 촉매의 케진 구조 유지가 어렵게 되므로 수소화 분해 반응에 따른 액상 생성물의 수득률 및 전환율이 세슘의 치환량이 2.75 인 경우보다 급격하게 저감됨을 확인할 수 있다.
- [0085] 즉, 본 발명에 따른 세슘으로 치환된 헥테로폴리산을 이용한 경질유의 제조 방법은 세슘의 치환량(x)의 조절에 따라 헥테로폴리산의 케진 구조의 유지 및 촉매의 활성 유지라는 상반된 효과의 균형을 맞추는데 그 특징이 있는 것으로, x가 2.0 ~ 2.75 인 경우, 최대의 촉매 효과를 나타냄을 확인하였다.
- [0086] 또한, 하기의 표 5에는 상기 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$)의 x 값(0, 1.0, 2.0, 2.25, 2.5, 2.75, 3.0)에 따른 초중질유의 분해 결과 생성된 유분의 API($^{\circ}$) 측정값이 기재되어 있다. 상기 API 값은 생성물의 품질을 결정하는 지표이다. 반응물인 감압잔사유의 API 값은 매우 낮은 2.32로서 매우 낮은 품질의 초중질유를 나타냈다.

표 5

[0087]

항목	$^{\circ}$ API
반응물(감압잔사유)	2.32
비촉매	15.43
$H_3PW_{12}O_{40}$	16.82
$Cs_1H_2PW_{12}O_{40}$	16.25
$Cs_2H_1PW_{12}O_{40}$	16.12
$Cs_{2.25}H_{0.75}PW_{12}O_{40}$	19.09
$Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$	18.51
$Cs_{2.75}H_{0.25}PW_{12}O_{40}$	19.07
$Cs_3PW_{12}O_{40}$	16.81

- [0088] 상기 표 5의 결과에 따르면, 비촉매인 경우보다 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$)를 사용할 경우 생성된 유분의 API도가 높음을 확인할 수 있었으며, 특히 세슘의 치환량(x)이 2.25 ~ 2.75 인 경우 API도가 최대값을 나타내었다.

- [0089] 7. 세슘으로 치환된 헥테로폴리산 촉매($Cs_xH_{3-x}PW_{12}O_{40}$)을 이용한 초중질유의 금속 성분 제거 결과

[0090] 수첨탈금속화(hydrodemetallization; HDM) 전환율 및 수첨탈황화(hydrodesulfurization; HDS) 전환율은 초중질유의 분해 반응시 촉매의 활성을 나타내는 또 다른 중요한 지표에 해당한다. 액상 생성물에 포함된 금속 및 황의 함량은 ICP 및 EA 분석을 통해 측정되었으며, 상기 HDM 및 HDS는 하기의 수학적식에 따라 계산되었다.

수학적식 4

$$\text{HDM conversion (\%)} = \frac{141.46 \text{ ppm} - [\text{Ni} + \text{V contents (ppm)}]}{\text{VR (141.46 ppm)}} \times 100$$

수학적식 5

$$\text{HDS conversion (\%)} = \frac{4.80 \text{ wt.\%} - [\text{S contents (wt.\%)}]}{\text{VR (4.80 wt.\%)}} \times 100$$

[0093] 도 10에는 반응물 및 생성물에 포함된 금속 성분 (Ni, V)의 함량을 측정하여 불순물인 금속 성분의 제거 정도를 나타내고 있다. 본 발명의 일 실시예에 따라 제조된 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매를 이용하여 감압잔사유를 수소화 분해할 경우, 금속 성분(Ni, V)의 함량이 급격하게 감소되는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 니켈(Ni)의 경우는 세습으로 치환된 헤테로폴리산($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) 촉매를 사용할 경우 비촉매보다 더 효과적으로 제거됨을 확인하였다. 이는 니켈이 도 8에 따른 아스팔텐 구조의 중심에 존재하게 되어 촉매 없이 제거하기 어렵기 때문이다.

[0094] HDS 전환율 역시 세습의 치환량에 대하여 화산형 곡선을 나타내고 있다(도 11 참조). 상기의 결과는 액상 생성물의 수득률 및 표면 산점의 경향과 유사하게 나타난 것을 확인할 수 있었다. 특히, 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 x 값이 2.25인 경우(즉, Cs2.2), 액상 생성물에 있어서의 가장 낮은 황 함량 및 가장 높은 HDS 전환율을 나타내었다.

[0095] 8. 초중질유의 분해 반응에 사용된 세습으로 치환된 헤테로폴리산 촉매($\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)의 회수 및 재생

[0096] 상기의 실시예에서 가장 높은 촉매 활성을 나타낸 Cs2.2 헤테로폴리산 촉매에 대하여 재생 온도, 시간 및 재생 환경(air 또는 O_2 조건)에 따른 영향을 평가하였다.

[0097] 열중량 분석(TGA; thermogravimetric analysis) 장치를 통해 사용된 촉매의 온도별 질량 변화를 분석한 결과, 약 100 °C 부근에서 수분의 제거로 인한 질량 변화가 발생하였으며, 약 400 °C 부터 질량 변화가 진행되는 것을 확인하였다. 400 °C 부터 진행되는 질량 변화는 촉매에 포함된 코크가 제거됨으로써 나타나는 현상으로 판단된다(도 13 참조).

[0098] 가스 크로마토그래피 분석을 통해 온도에 따라 생성되는 CO_2 를 측정하여 코크의 제거됨을 확인하였으며, XRD (X-ray diffraction), FT-IR (Fourier Transform Infrared spectroscopy), ICP (Inductively Coupled Plasma) 및 EA (Elemental Analysis) 등을 통해 촉매의 구조 및 물성을 확인하였다.

[0099] 구체적으로 Air를 40 ml/s로 흘리며 온도를 증가 시킨 결과 400 °C부터 CO_2 가 검출되었으며, 약 2 시간의 재생 과정 후 CO_2 가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하였다. O_2 분위기에서는 200 °C 부터 코크의 연소가 발생하였으며 CO_2 가 과량 검출되었다. 약 30분의 재생 과정으로도 CO_2 가 더 이상 검출되지 않는 것을 확인하였다(도 12 참조). 즉, 도 12를 참조하면 재생 전 촉매에 포함된 코크가 재생에 의하여 제거된 것을 확인할 수 있다.

[0100] 또한, EA 분석을 통해 Cs2.2 헤테로폴리산 촉매에 포함되어 있는 탄소 및 황 성분의 함량을 확인한 결과는 하기의 표 6에 기재되어 있다.

표 6

촉매(Cs2.2)		C (%)	S (%)
재생 전	평균	48.572	12.527
	표준편차	0.08	0.48
재생 후	평균	0.448	0.088
	표준편차	0.12	0.02

[0102] 초중질유의 분해 반응에 사용된 상기 촉매는 재생 전 48.572%의 탄소 함량 및 12.527%의 황 함량을 나타내었으나, 400 °C의 air 조건 하에서 재생시킨 결과 탄소의 함량은 0.448% 및 황의 함량은 0.088%로 급격하게 감소된 것을 확인하였다.

[0103] XRD 분석을 통한 재생 후의 촉매의 구조 분석 결과는 도 14에 도시되어 있다. 상기 XRD 분석 방법은 실시예 4의 방법과 동일하며, 재생된 촉매는 도 5의 Cs2.2 촉매와 동일한 회절 피크를 나타내었다. 또한, 세슘이 첨가됨에 따라 Cs₃PW₁₂O₄₀ 구조가 형성되어 이에 따른 피크가 나타나게 된다.

[0104] 다만, 분해 반응에 촉매를 사용하기 전과 비교했을 때, VO₂ 회절 피크가 추가적으로 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 이는 반응물에 포함되어 있던 금속 성분이 촉매에 의한 분해 반응 동안 촉매에 침적되어 발생한 것으로 판단된다.

[0105] 정확한 금속 성분의 함량을 확인하기 위해 ICP 분석을 수행하였으며, 분석 결과는 하기의 표 7에 기재되어 있다.

표 7

촉매(Cs2.2)	Ni (ppm)	V (ppm)
재생 전	859.503	602.269
재생 후	422.905	175.056

[0107] 분석 결과, 재생 후에도 촉매에는 니켈 및 바나듐과 같은 금속 성분이 존재하는 것을 확인할 수 있었으며, 이중 니켈은 초중질유의 분해 반응에 사용되는 조촉매로서 활용될 수 있어 촉매의 성능 향상에 기여할 수 있다.

[0108] 재생 후 촉매의 구조(케진 구조) 유지 여부를 확인하기 위해 FT-IR 분석을 수행하였으며, 분석 결과는 도 15에 도시되어 있다. air 조건(400 °C)에서 재생된 촉매의 경우, 기존 촉매의 케진 구조에 해당하는 $\nu_{as}(P-O) = 1080 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(W=O) = 983 \text{ cm}^{-1}$, $\nu(W-O_c-W) = 890 \text{ cm}^{-1}$ 과 $\nu(W-O_c-W) = 798 \text{ cm}^{-1}$ 피크가 명확하게 유지되는 것을 확인할 수 있었으나, O₂ 조건(200 °C)에서 재생한 촉매의 경우 주 피크의 강도가 급격히 감소된 것을 확인할 수 있었다. 이는 촉매를 O₂ 조건에서 재생할 경우, 급격한 코크의 연소로 인해 촉매의 케진 구조가 일부 붕괴되고, 촉매 사이의 응집(aggregation)에 의해 기본 입자의 크기가 증가함에 따른 현상으로 판단된다.

[0109] 또한, BET 분석을 통해 재생 전 및 후의 촉매의 비표면적 변화를 측정한 결과 air 조건에서 재생된 촉매의 경우 재생 후에도 26.4 m²/g의 높은 비표면적을 유지하였으나, O₂ 조건에서 재생한 촉매의 경우 8.15 m²/g로 비표면적이 급격하게 감소된 것을 확인할 수 있었다(표 8 참조).

표 8

촉매(Cs2.2)	air 조건 (m ² /g)	O ₂ 조건 (m ² /g)
재생 전	35.2	35.2
재생 후	26.4	8.15

[0111] 이어서, 소성 온도에 따른 영향을 확인하기 위해 코크가 연소될 수 있는 기준 온도인 400 °C (air 조건)를 기준으로 초중질유의 분해에 사용된 촉매를 재생하였으며, 400 °C 보다 높은 온도에서 촉매를 재생할 경우 코크는 효과적으로 제거할 수 있었으나 촉매의 비표면적은 급격히 감소하는 것을 확인할 수 있었다(표 9 참조).

표 9

[0112]

촉매(Cs ₂ .2)	400 °C (m ² /g)	450 °C (m ² /g)	500 °C (m ² /g)
재생 후	26.4	19.9	15.3

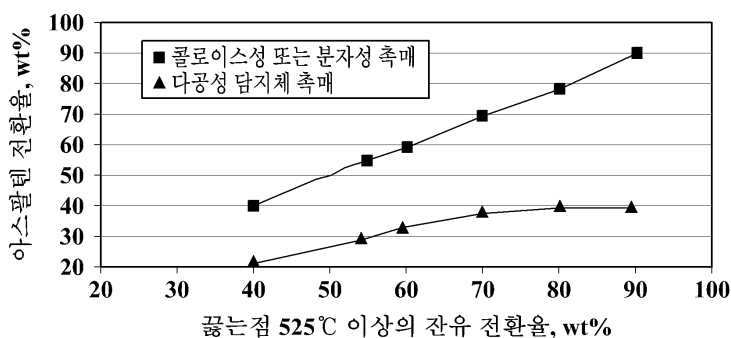
[0113] 본 발명에서는 초중질유를 분해하기 위해 수소를 첨가하여 분해하는 수소화분해(hydrocracking) 공정을 이용하였으며, 촉매로는 매우 강한 브뢴스테드 산을 가지고 있으며, 우수한 산화·환원 특성을 갖는 세습으로 치환 헤테로폴리산(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) 촉매를 사용하였다. 특히, 본 발명에서는 다양한 폴리산 구조 중 열적 내구성이 강하며, 강한 산점을 포함하고 있는 케긴 구조(XM₁₂O₄₀^{tr})를 제조하였으며, 케긴 구조를 가지는 헤테로폴리산 촉매를 수소화 분해 공정에 적용하여 경질유를 제조하였다.

[0114] 일반적인 헤테로폴리산 촉매의 경우 300 °C 이하의 온도에서도 쉽게 열분해되는 경향이 있다. 다만, 본 발명에 따른 세습으로 치환된 헤테로폴리산(Cs_xH_{3-x}PW₁₂O₄₀) 촉매의 경우 500 °C의 고온 소성 공정에서도 케긴 구조가 상실되지 않음을 확인하였으며, 이로 인해 가혹한 조건의 초중질유의 경질화 반응에 적용이 가능하다.

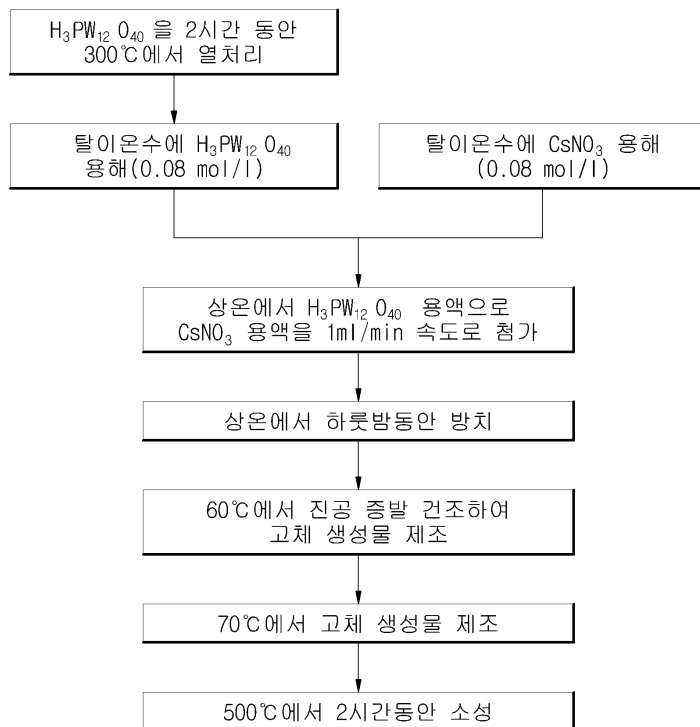
[0115] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

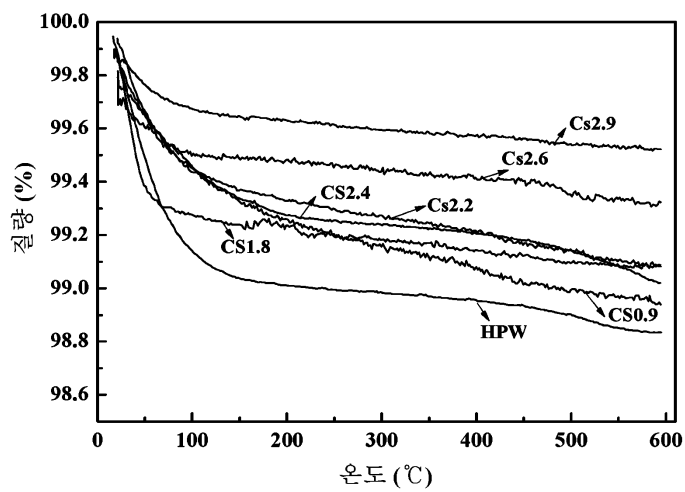
도면1



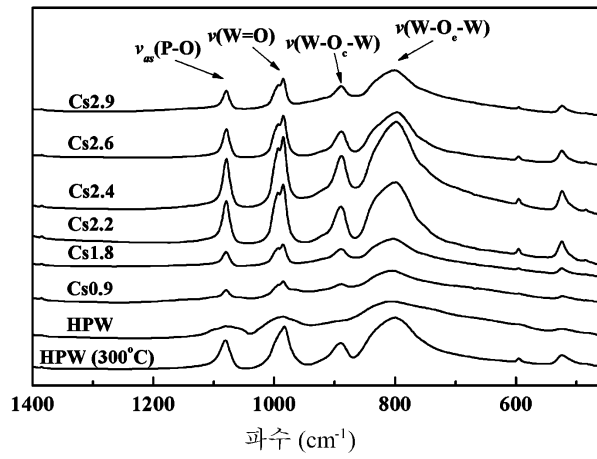
도면2



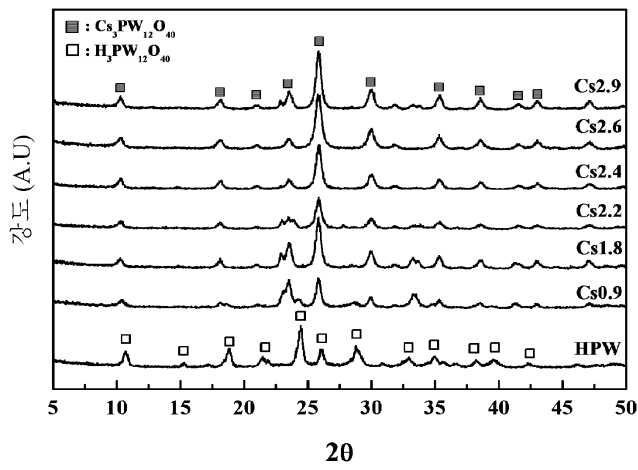
도면3



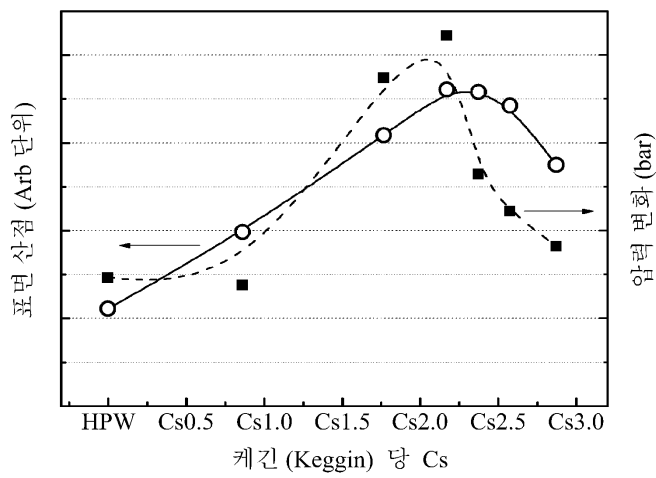
도면4



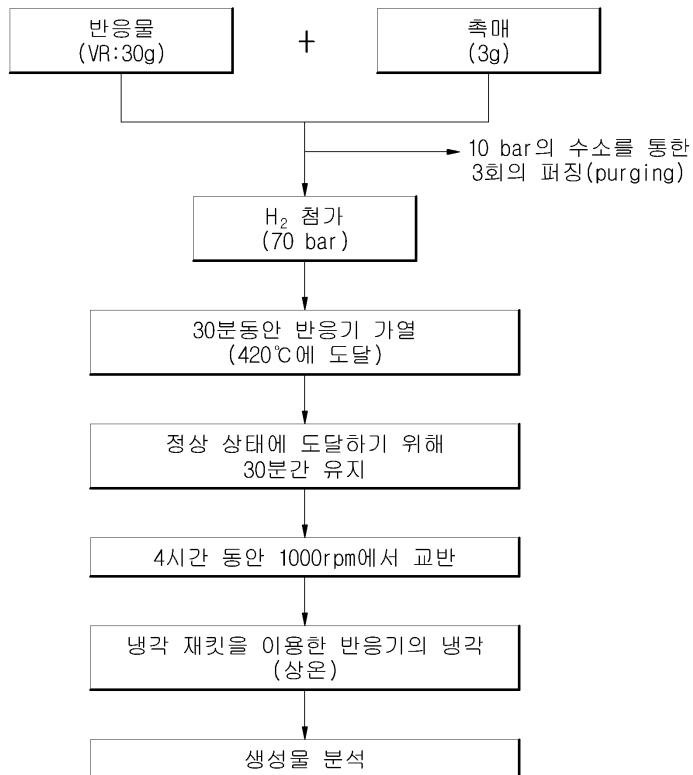
도면5



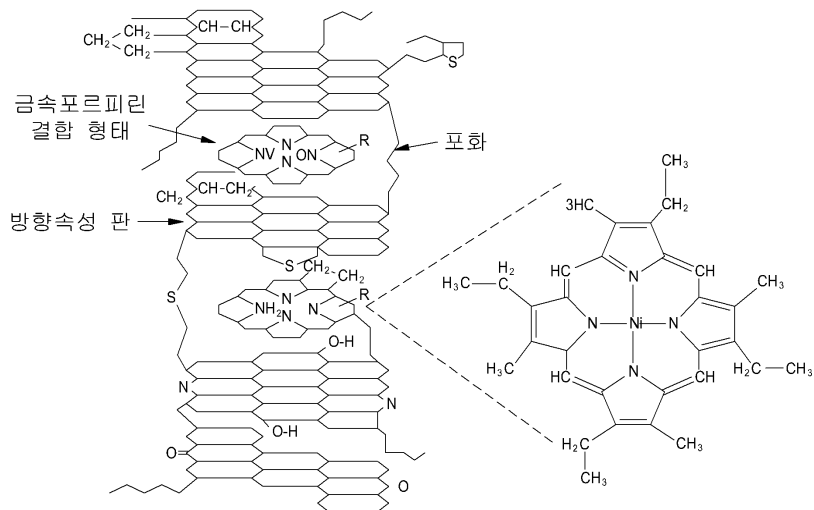
도면6



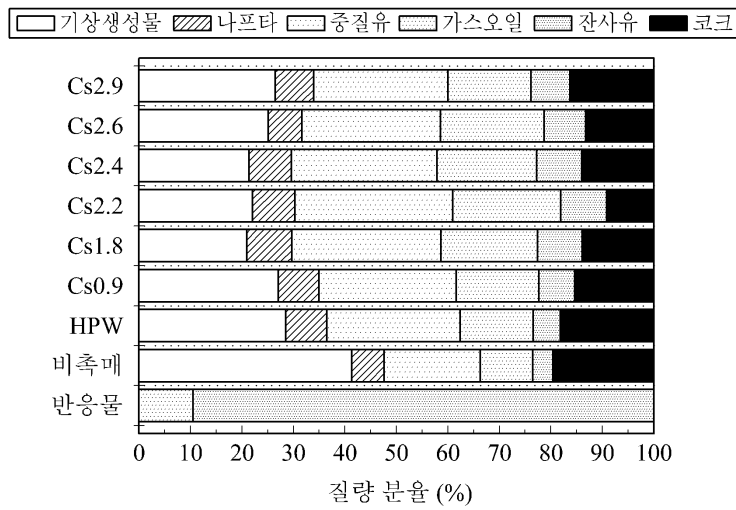
도면7



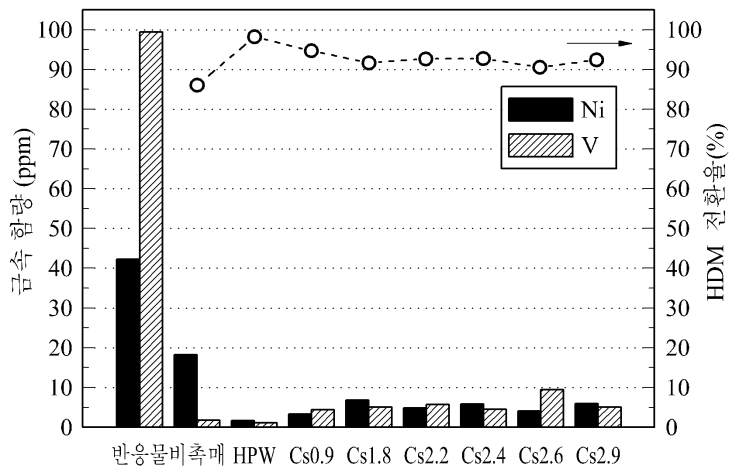
도면8



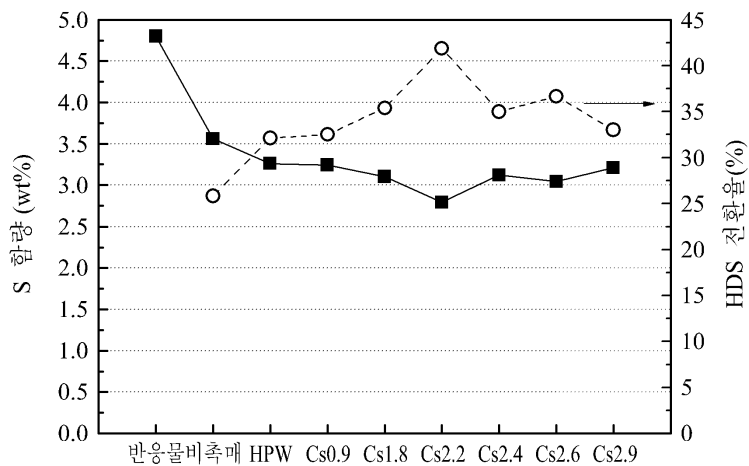
도면9



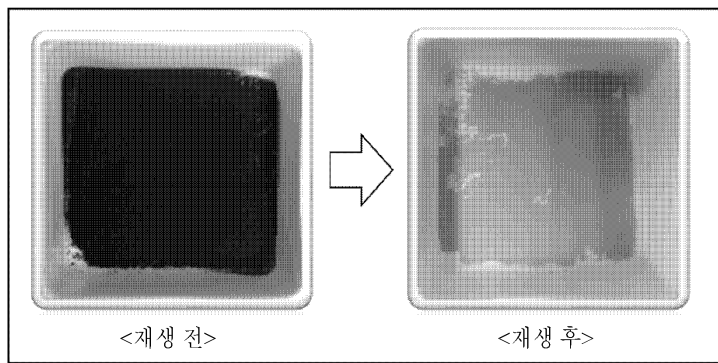
도면10



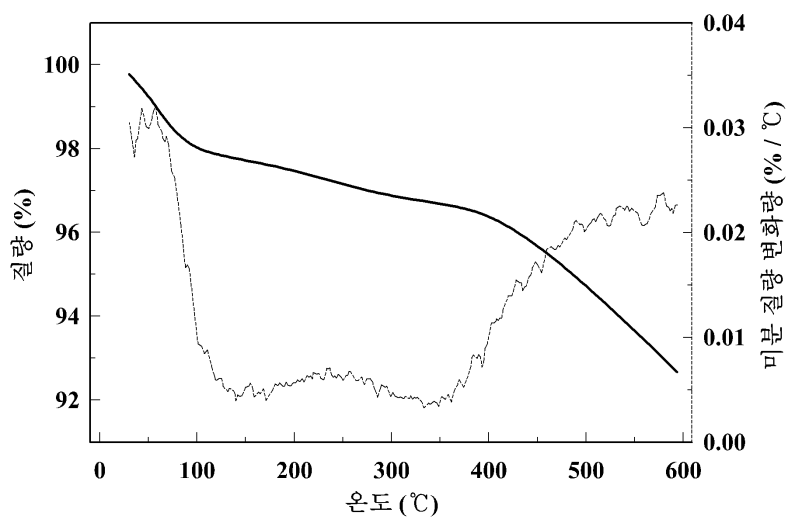
도면11



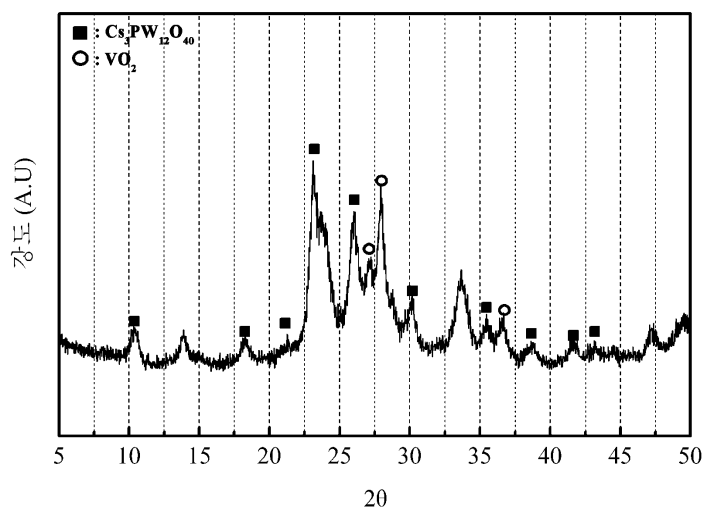
도면12



도면13



도면14



도면15

