



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2017-0042934
(43) 공개일자 2017년04월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
B01J 23/755 (2006.01) B01J 21/04 (2006.01)
B01J 21/06 (2006.01) B01J 37/02 (2006.01)
(52) CPC특허분류
B01J 23/755 (2013.01)
B01J 21/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2015-0142160
(22) 출원일자 2015년10월12일
심사청구일자 2015년10월12일
기술이전 희망 : 기술양도

(71) 출원인
울산대학교 산학협력단
울산광역시 남구 대학로 93(무거동)
(72) 발명자
신은우
서울특별시 강남구 학동로64길 14, 101동 1303호
(삼성동, 현대아파트)
웬 휴이 친
울산시 남구 대학로 93 울산대학교 1호관 413호
(74) 대리인
특허법인충정

전체 청구항 수 : 총 11 항

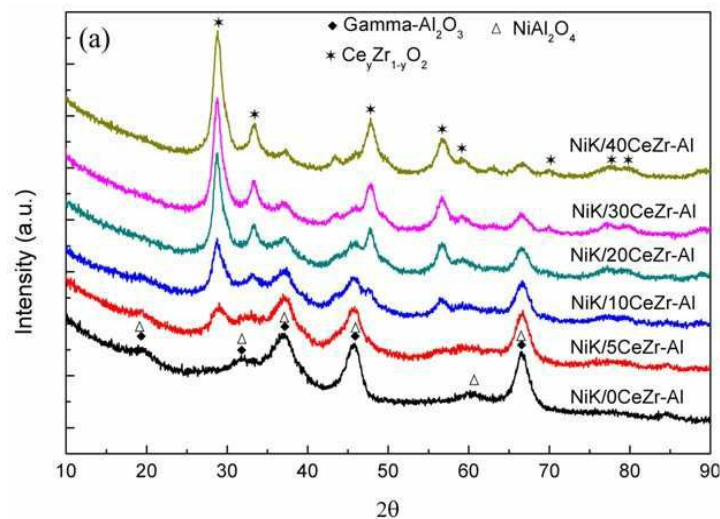
(54) 발명의 명칭 니켈, 칼륨, 세리아 지르코니아 및 알루미늄을 포함하는 촉매 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 니켈, 칼륨, 세리아 지르코니아 및 알루미늄을 포함하는 감압잔사유 증기 촉매 크래킹(vacuum residue steam catalytic cracking)용 촉매에 관한 것이다.

본 발명에 따른 촉매를 사용하여 감압 잔사유의 증기 촉매 크래킹을 실시할 경우 기존의 알루미늄 기반의 촉매보다 생성된 액체의 수득률 및 전환률이 현저하게 향상되었고, 세리아 지르코니아를 포함함으로써 생성물의 품질 또한 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

대표도 - 도1a



(52) CPC특허분류

B01J 21/066 (2013.01)

B01J 37/0201 (2013.01)

B01J 2523/13 (2013.01)

B01J 2523/3712 (2013.01)

명세서

청구범위

청구항 1

니켈, 칼륨, 세리아 지르코니아 및 알루미나를 포함하는 감압잔사유 증기 촉매 크래킹(vacuum residue steam catalytic cracking)용 촉매.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 세리아 지르코니아는 세리아 지르코니아 및 알루미나 질량의 합에 대하여 5-40의 질량%로 포함되는 촉매.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 니켈 및 칼륨은 3:1-1:3의 질량비로 포함되는 촉매.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 니켈 및 칼륨은 칼륨이 도핑된 니켈인 촉매.

청구항 5

하기 단계를 포함하는 감압잔사유 촉매 크래킹용 촉매의 제조 방법:

- 세리아 전구체 화합물 및 지르코니아 전구체 화합물을 용매에 용해하는 단계;
- 상기 a) 단계의 용액을 알루미나와 혼합하는 단계;
- 상기 b) 단계의 혼합물을 건조한 후 분쇄하여 세리아 지르코니아-알루미나를 수득하는 단계; 및
- 상기 c) 단계의 세리아 지르코니아-알루미나에 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액을 함침시켜 촉매를 제조하는 단계.

청구항 6

제5항에 있어서, 상기 a) 단계의 세리아 전구체 화합물은 세륨 나이트레이트 수화물(Cerium nitrate hydrate; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 또는 세륨 클로라이드 수화물(Cerium(III) chloride hydrate; $\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제5항에 있어서, 상기 a) 단계의 지르코니아 전구체 화합물은 지르코늄 나이트레이트 수화물(Zirconium nitrate hydrate; $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 또는 지르코닐 클로라이드 수화물(Zirconyl chloride hydrate; $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

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

청구항 9

제5항에 있어서, 상기 b) 단계의 혼합은 세리아 지르코니아 및 알루미나 질량의 합에 대하여 세리아 지르코니아가 5-40의 질량%로 포함되도록 혼합 하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제5항에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 염은 니켈 나이트레이트 헥사 하이드레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이고,

상기 칼륨 전구체 염은 질산 칼륨(KNO₃) 인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제5항에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액은 니켈 및 칼륨이 3:1-1:3의 질량비로 포함되도록 조절되는 것을 특징으로 하는 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 니켈, 칼륨, 세리아 지르코니아 및 알루미늄을 포함하는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다. 구체적으로 알루미늄 촉매에 칼륨, 니켈 및 세리아 지르코니아를 도입하여 촉매활성을 향상시킨 것으로 감압 잔사유(Vacuum residue; VR)의 증기 촉매 크래킹(steam catalytic cracking)에 사용될 수 있는 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 증기 촉매 크래킹은 증유를 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 크래킹 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] 이에 본 발명자들은 니켈 및 칼륨을 포함하는 알루미늄 촉매에 세리아 지르코니아를 도입함으로써 향상된 촉매활성을 갖는 VR의 증기 촉매 크래킹용 촉매를 개발하고자 실험을 거듭한 끝에 본 발명을 완성하게 되었다.

선행기술문헌

특허문헌

[0004] (특허문헌 0001) 한국공개특허 KR 10-2014-0133832 A
(특허문헌 0002) 미국공개특허 US 2012-0189503 A

발명의 내용

해결하려는 과제

[0005] 따라서 본 발명은 생성물의 수득률 및 전환율이 향상된 니켈, 칼륨, 세리아 지르코니아 및 알루미늄을 포함하는 증기 촉매 크래킹용 촉매를 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0006] 본 발명의 또 다른 목적은 촉매활성이 우수하고 신규한 칼륨이 도핑 된 니켈, 세리아 지르코니아 및 알루미늄을 포함하는 촉매의 제조방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

과제의 해결 수단

[0007] 상기 목적을 달성하기 위하여, 본 발명은 니켈, 칼륨, 세리아 지르코니아 및 알루미늄을 포함하는 감압잔사유 증기 촉매 크래킹(vacuum residue steam catalytic cracking)용 촉매를 제공한다.

[0008] 본 발명에 있어서, 상기 감압잔사유는 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 촉매 크래킹에 의해 주로 수행되어져 왔다.

- [0009] 본 발명에 있어서, 상기 촉매 크래킹(catalytic cracking)은 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 크래킹하고 주로 가솔린을 생성시키게 된다.
- [0010] 본 발명에 있어서, 상기 크래킹은 거대한 탄화수소 분자를 더 작고 사용하기 용이한 크기로 자르는 과정을 의미하는 것으로, 촉매를 사용하지 않고, 450-750℃의 고온, 최대 70atm의 고압 조건에서 이루어지거나 촉매를 사용하여 더 낮은 온도 및 압력에서 이루어진다.
- [0011] 증기 크래킹(steam cracking) 과정은 촉매를 사용하거나 사용하지 않는 두 가지 방법으로 수행될 수 있다. 전자의 촉매를 사용하는 방법은 코크(coke)의 생성을 방지하기 위하여 일산화탄소(CO), 이산화탄소(CO₂) 및 수소(H₂)를 생성하도록 고온(600-750℃)에서 탄화수소(나프타(naphtha))와 물의 반응을 수반한다. 반면, 증기 촉매 크래킹(catalytic steam cracking; SCS)은 무거운 원유 및 잔사유의 개조반응으로, 금속-기반의 촉매가 존재하고, 상대적으로 낮은 온도(400-500℃)에서 이루어지며, 가스 및 탄소질의 잔사유의 형성 없이 더 가벼운 화합물을 생성하는 것을 목표로 한다. 이와 관련하여 천연 제올라이트, 지르코니아-지지된 산화 철 촉매 및 알칼리 및 전이 화합물과 같은 다양한 촉매가 증기 촉매 크래킹 용도로 실험되었다.
- [0012] 반면, 크래킹 과정과 유사한 과정으로 개질(reforming)과정이 있는데, 증기 개질(reforming)은 수소, 일산화탄소 또는 천연 가스와 같은 탄화수소 연료로부터 다른 유용한 생성물을 생성하기 위한 방법이다. 이는 화석연료와 고온에서 증기로 반응하는 리포머(reformer)라는 장치에서 이루어 질 수 있다. 온도가 높고(700-1100℃), 금속-기반의 촉매(니켈)가 있을 때, 증기는 아래와 같이 일산화탄소 및 수소를 생성하기 위하여 메탄과 반응한다.
- [0013]
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$$
- [0014] 본 발명에서는 구체적으로 증기 촉매 크래킹(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.
- [0015] 본 발명에 있어서, 상기 알루미늄은 알루미늄의 산화물을 의미하는 것으로, Al₂O₃의 일반식으로 표시되며 실리카와 더불어 열처리 공정을 통하여 얻어지는 비금속 무기재료인 세라믹스의 가장 중요한 재료이다. 알루미늄 중 결정성이 나쁜 형태는 탈수 촉매로서의 작용이 강하여 촉매로 이용된다. 특히 알루미늄은 수소첨가처리 반응에서 종래의 촉매작용의 지지물로 널리 사용되어 왔다. 본 발명에 있어서, 상기 세리아(ceria)는 산화 세륨을 의미하는 것으로, 산화수 3과 4의 2종의 산화물이 보편적으로 사용되나 본 발명에서는 산화수 4의 산화세륨(IV, CeO₂)을 의미한다.
- [0016] 세라믹스는 다른 재료에 비하여 고온 강도, 내부식성, 내열성, 내마모성 등 열적, 기계적 물성이 우수함에도 불구하고 공융결합이나 이온결합을 하고 있어 변위의 형성 및 이동이 어려워 물질의 신뢰도를 향상시키기 위한 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 상기 지르코니아 중 정방정 지르코니아는 상온에서 준안정상으로 이를 포함하는 소결체는 강도와 파괴 인성이 매우 높은 것으로 알려져 있는데, 이와 관련하여 세리아의 함량에 따라 지르코니아의 기계적 물성을 변화시킬 수 있음이 연구되고 있다. 이에 본 발명자들은 알루미늄을 사용하였을 때 보다 안정적이고 고품질의 가솔린을 생산할 수 있는 촉매를 개발하기 위하여 기존의 알루미늄 촉매에 세리아 지르코니아를 첨가한 지지체를 제조한 후 칼륨이 도핑된 니켈을 함침시킨 구조의 촉매를 제조하였다.
- [0017] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 세리아 지르코니아는 세리아 지르코니아 및 알루미늄 질량의 합에 대하여 5-40의 질량%로 포함될 수 있다.
- [0018] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 니켈 및 칼륨은 3:1-1:3의 질량비로 포함될 수 있다.
- [0019] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 니켈 및 칼륨은 칼륨이 도핑된 니켈일 수 있다.
- [0020] 또한, 본 발명은 a) 세리아 전구체 화합물 및 지르코니아 전구체 화합물을 용매에 용해하는 단계; b) 상기 a) 단계의 용액을 알루미늄과 혼합하는 단계; c) 상기 b) 단계의 혼합물을 건조한 후 분쇄하여 세리아 지르코니아-알루미늄을 수득하는 단계; 및 d) 상기 c) 단계의 세리아 지르코니아-알루미늄에 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액을 함침시켜 촉매를 제조하는 단계를 포함하는 감압잔사유 촉매 크래킹용 촉매를 제공한다.

- [0021] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 세리아 전구체 화합물은 세륨 나이트레이트 수화물(Cerium nitrate hydrate; $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 또는 세륨 클로라이드 수화물(Cerium(III) chloride hydrate; $\text{CeCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.
- [0022] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 지르코니아 전구체 화합물은 지르코늄 나이트레이트 수화물(Zirconium nitrate hydrate; $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 또는 지르코닐 클로라이드 수화물(Zirconyl chloride hydrate; $\text{ZrOCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$)일 수 있다.
- [0023] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 a) 단계의 용매는 증류수일 수 있으며, 상기 세리아 전구체 화합물 및 지르코니아 전구체 화합물은 각각 동일한 부피의 증류수에 용해될 수 있다.
- [0024] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 b) 단계의 혼합은 세리아 지르코니아 및 알루미늄의 질량의 합에 대하여 세리아 지르코니아가 5-40의 질량%로 포함되도록 혼합할 수 있다.
- [0025] 본 발명에 있어서, 상기 a) 단계의 전구체 화합물을 포함하는 용액과 상기 b) 단계의 알루미늄을 포함하는 용액을 혼합한 후 20-40℃에서 1-3시간 동안 스타링한 후, 20-40℃에서 10-15시간 동안 방치하여 세리아 지르코니아-알루미늄 지지체의 페이스트(paste) 혼합물 샘플을 얻을 수 있다. 이후 상기 페이스트 샘플을 80-120℃에서 10-15시간 동안 건조한 후 막자사발과 막자로 분쇄(grind)하고, 30℃에서 1.5℃/분의 속도로 온도를 증가시켜 500-700℃에서 4-8시간 동안 하소시켜 세리아 지르코니아-알루미늄을 수득할 수 있다.
- [0026] 본 발명에 있어서, 상기 d) 단계의 함침은 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation)에 의해 제조될 수 있으며, 함침 후 제조된 촉매는 22-26시간 동안 80-120℃에서 건조될 수 있으며, 500-700℃에서 3-5시간 동안 하소될 수 있다.
- [0027] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 염은 니켈 나이트레이트 헥사 하이드레이트($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)이고, 상기 칼륨 전구체 염은 질산 칼륨(KNO_3)일 수 있다.
- [0028] 본 발명의 일실시예에 있어서, 상기 d) 단계의 니켈 전구체 용액 및 칼륨 전구체 용액은 니켈 및 칼륨이 3:1-1:3의 질량비로 포함되도록 조절될 수 있다.

발명의 효과

- [0029] 본 발명에 따른 촉매를 사용하여 감압 잔사유의 증기 촉매 크래킹을 실시할 경우 기존의 알루미늄 기반의 촉매보다 생성된 액체의 수득률 및 전환율이 현저하게 향상되었고, 세리아 지르코니아를 포함함으로써 생성물의 품질 또한 향상시킬 수 있음이 확인되었다.

도면의 간단한 설명

- [0030] 도 1a는 니켈, 칼륨 및 세리아 지르코니아를 포함하는 알루미늄 촉매(NiK/xCeZr-Al)의 H_2 환원 전의 XRD 측정 결과 이다.
- 도 1b는 니켈, 칼륨 및 세리아 지르코니아를 포함하는 알루미늄 촉매(NiK/xCeZr-Al)의 H_2 환원 후의 XRD 측정 결과 이다.
- 도 2는 NiK/0CeZr-Al(a) , NiK/10CeZr-Al , (c) NiK/20CeZr-Al 및 (d) NiK/40CeZr-Al 의 SEM 이미지 이다.
- 도 3은 NiK/30CeZr-Al 의 EDX 맵핑(mapping)이다.
- 도 4a는 $T=500^\circ\text{C}$, $W/F=0.06\text{h}$ 의 반응 조건에서 액체 생성물의 수득률을 나타내는 그래프 이다.
- 도 4b는 $T=500^\circ\text{C}$, $W/F=0.06\text{h}$ 의 반응 조건에서 서로 다른 촉매를 사용하였을 때 2시간의 VR 증기촉매 크래킹 후 기체 성분을 나타내는 것이다.
- 도 5는 사용된 NiK/xCeZr-Al 촉매의 코크 산화의 TGA 프로파일을 나타낸다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0031] 이하, 본 발명을 실시예에 의해 상세히 설명하기로 한다. 그러나 이들 실시예는 본 발명을 보다 구체적으로 설

명하기 위한 것으로서, 본 발명의 범위가 이들 실시예에 한정되는 것은 아니다.

[0032] <제조예> 세리아 지르코니아를 포함하는 촉매의 제조

[0033] 1. 세리아 지르코니아-알루미나 지지체의 제조

[0034] CeZr-Al 지지체는 Ce 및 Zr 전구체의 수용성 초과 용액(aqueous excess solution)과 함께 이전의 연구에서 설명한 바에 따라 합성된 γ -Al₂O₃ 분말의 함침(impregnating)으로 합성되었다. 전구체는 다음과 같이 설명된다: Ce(NO₃)₃·6H₂O(시그마-알드리치, 99%) 및 ZrO(NO₃)₃·6H₂O(시그마-알드리치, 99%)염은 25ml의 증류수를 포함하고 있는 각각의 비커에 초음파 처리를 실시하고, 하나의 비커로 함침으로서 용해되었다. 함쳐진 용액은 5g의 알루미나를 포함하고 있는 비커에 첨가되었고, 30℃에서 1시간 동안 스테어링되었고 30℃에서 12시간 동안 방치하였다. 이후, 페이스트(paste) 샘플은 100℃의 오븐에서 12시간 동안 건조되었고 막자사발과 막자로 갈았다(grind). 갈려진 분말은 30℃에서 600℃까지 1.5℃/분의 속도로 온도가 증가하여 600℃에서 6시간 동안 유지된 용광로에서 하소되었다.

[0035] 2. 칼륨으로 도핑된 니켈 촉매의 제조

[0036] 칼륨으로 도핑된 지지된 니켈 촉매는 초기 습식 함침법(incipient wetness impregnation method)으로 8 wt%의 니켈과 4 wt%의 칼륨을 포함하도록 Ni(NO₃)₂ 및 KNO₃ 전구체 염의 수용성 용액을 함침시킴으로서 제조되었다. 전구체는 계량된 양의 탈 이온화수에 용해되었다. 200 μ l의 전구체를 포함하는 부분표본은 하소된 지지체 위에 고르게 분산되었다. 이러한 과정은 액체와 지지체의 비율이 1.0 ml/g가 될 때 까지 반복되었다. 촉매는 상온에서 24시간 동안 이후 100℃에서 12시간 동안 건조되었고 600℃의 용광로에서 4시간 동안 하소되었다. 촉매는 현장 외(ex situ) 조건에서 600℃에서 수소의 흐름 내에서 2시간 동안 환원되었다.

[0037] <실시예 1> 촉매의 특성화

[0038] 1.1 촉매의 특성화 방법

[0039] 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. 에너지 분산형 X-선 분광계(energy-dispersive X-ray spectrometer, FE-SEM-EDX, JEOL, JSM-500F, 일본)로 결정되었다. X-선 회절(X-ray diffraction; XRD) 패턴은 Cu K α 복사선(λ = 1.5418 Å)으로 2° (2 θ)/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-세러의 방정식(Debye-Scherrer's equation)를 사용하여 평가되었다.

수학식 1

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

[0041] 상기 식에서 k = 0.9는 형상계수 이고, λ 는 X-선 방사선 파장이며, θ 는 브래그 각(Bragg angle), β 는 특정 회절 피크에서의 FWHM(full width at half maximum)이다.

[0042] 1.2 특성화 결과

[0043] 세리아 지르코니아-알루미나 지지체 및 촉매의 구조적 특징은 N₂흡착/탈착 기술로부터 수득되었고 아래 표 1과 같다.

표 1

Samples	Surface area (m ² /g)	Pore volume (ml/g)	Pore size (BJH) (nm)
Me-Al ₂ O ₃	257	0.55	6.93
5CeZr-Al	210	0.69	8.69
10CeZr-Al	207	0.67	9.29
20CeZr-Al	187	0.56	9.03
30CeZr-Al	163	0.45	8.76
40CeZr-Al	139	0.33	7.88
NiK/0CeZr-Al	174	0.31	5.75
NiK/5CeZr-Al	180	0.52	8.68
NiK/10CeZr-Al	169	0.52	9.13
NiK/20CeZr-Al	144	0.42	8.89
NiK/30CeZr-Al	118	0.33	8.47
NiK/40CeZr-Al	88	0.23	7.83

[0044]

[0045]

[0046] XRD 패턴으로부터 니켈 입자의 평균 결정 크기는 데바이-세러의 방정식(Debye-Scherrer's equation)를 사용하여 평가되었고, 그 결과는 아래 표 2와 같다.

표 2

Samples	Ni particles size (nm)
NiK/0CeZr-Al	15.88
NiK/5CeZr-Al	8.09
NiK/10CeZr-Al	14.54
NiK/20CeZr-Al	8.93
NiK/30CeZr-Al	10.46
NiK/40CeZr-Al	20.93

[0047]

[0048] 상기 제조예에 따라 제조된 촉매의 조성 분석은 EDX 분석을 통하여 확인하였으며 그 결과는 아래 표 3과 같다 (도 3 참조).

표 3

Element	NiK/0CeZr-	NiK/5CeZr-	NiK/10CeZr-	NiK/20CeZr-	NiK/30CeZr-	NiK/40CeZr-
	Al	Al	Al	Al	Al	Al
O	58.33	62.08	57.12	53.29	56.24	52.67
Al	33.14	27.26	27.12	21.89	21.21	17.05
K	3.33	2.90	3.67	3.21	3.17	2.83
Ni	5.19	4.91	7.75	10.16	6.40	7.01
Zr	-	1.23	1.11	2.60	3.67	4.62
Ce	-	1.61	3.21	8.86	9.31	15.83

[0049]

[0050]

<실시예 2> 촉매실험

[0051]

상기 제조예에 따라 제조된 촉매 활성을 확인하기 위하여 다음과 같은 실험을 수행하였다.

[0052]

2.1 실험 방법

[0053]

실험은 고정된-베드 반응기에서 500℃, 대기압 조건에서 0.5g의 촉매를 사용하여 수행되었다. 10 wt%의 VR이 포함된 톨루엔 용액이 공급원료(feedstock)로 사용되었다. 예비실험으로부터 모든 촉매는 톨루엔에 대하여 비활성인 것으로 확인되었다. 시간 인자(time factor) W/F_R 은 0.6h이었고, 이때 F_R 는 톨루엔이 없을 때 VR의 흐름속도이고, W 는 촉매의 양이다. 증기 및 질소 혼합물은 반응기에 운반기체로 주입되었다. 질소의 흐름속도는 $75\text{cm}^3/\text{min}$ 이었고, 증기의 흐름속도는 테이프 히터(tape heater)를 사용하여 100℃에서 물의 0.3ml/min의 증발로 결정되었다. 액체 생성물은 아이스 트랩(ice trap)에서 수집되었고, GC-SIMDIS(AC Analytical Controls, Agilent 7890)을 사용하여 분석되었다. 응축할 수 없는 가스는 아이스 트랩을 통과하도록 하였고, HP-PL0t Q 컬럼(TCD; Acme 6400 Gc, Young Lin Instrument Co. Ltd., Korea)을 포함하는 열 전도를 측정 가스 크로마토그래프를 사용하여 분석되었다. 실험의 재현성을 평가하기 위하여, 각각의 실험은 수회 반복되었다.

[0054]

2.2 실험 결과

[0055]

각각 다른 조성의 촉매를 사용하여 2시간의 VR 증기 촉매 크래킹을 수행한 후 생성물 및 액체 생성물의 H/C 비율을 확인하였다. 실험 온도는 500℃였고, W/F 는 0.06h였다. 생성물의 wt%는 아래 표 4와 같고, 액체 생성물의 H/C 비율은 아래 표 5와 같다.

표 4

Samples	Gas (wt%)	Gasoline (wt%)	Diesel (wt%)	VGO (wt%)	560 °C+ (wt%)	Coke (wt%)
NiK/40CeZr-Al	2.6	3.4	14.6	41.9	35.8	1.7
NiK/30CeZr-Al	2.4	5.0	14.5	43.1	33.1	1.9
NiK/20CeZr-Al	2.0	6.5	17.3	42.8	29.1	2.3
NiK/10CeZr-Al	2.7	9.9	24.3	50.2	11.3	1.5
NiK/5CeZr-Al	2.2	6.1	22.3	42.0	25.2	2.0
NiK/0CeZr-Al	2.3	4.1	13.5	36.3	41.9	1.9
VR	0	0	2.9	21.1	76.0	0

[0056]

표 5

	NiK/0CeZr-Al	NiK/5CeZr-Al	NiK/10CeZr-Al	NiK/20CeZr-Al	NiK/30CeZr-Al	NiK/40CeZr-Al
H/C ratio (mol)	1.40	1.76	1.53	1.47	1.43	1.40

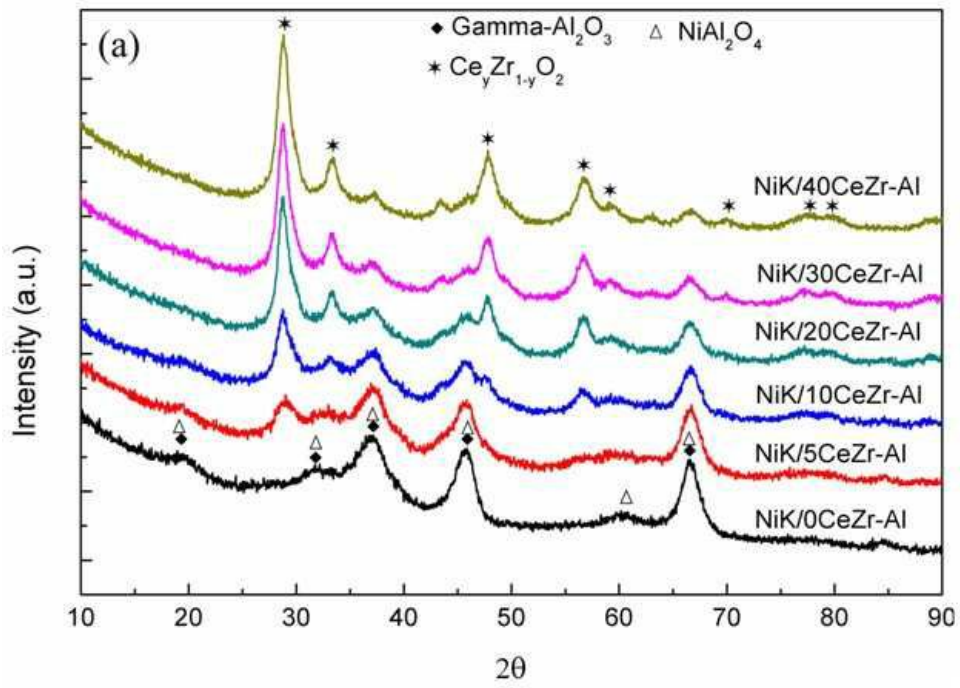
[0057]

[0058]

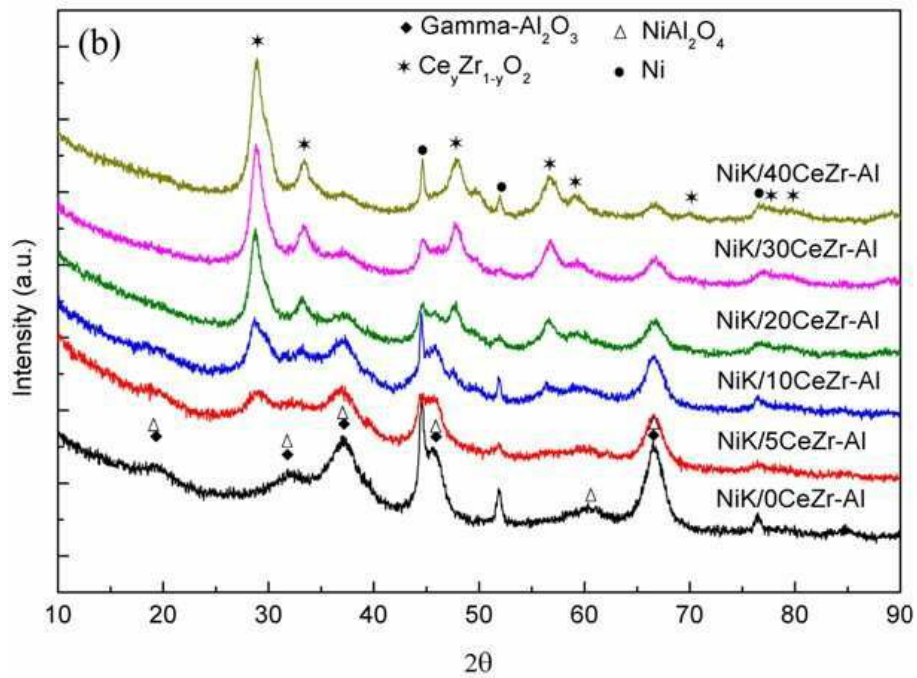
이제까지 본 발명에 대하여 그 바람직한 실시예들을 중심으로 살펴보았다. 본 발명이 속하는 기술 분야에서 통상의 지식을 가진 자는 본 발명이 본 발명의 본질적인 특성에서 벗어나지 않는 범위에서 변형된 형태로 구현될 수 있음을 이해할 수 있을 것이다. 그러므로 개시된 실시예들은 한정적인 관점이 아니라 설명적인 관점에서 고려되어야 한다. 본 발명의 범위는 전술한 설명이 아니라 특허청구범위에 나타나 있으며, 그와 동등한 범위 내에 있는 모든 차이점은 본 발명에 포함된 것으로 해석되어야 할 것이다.

도면

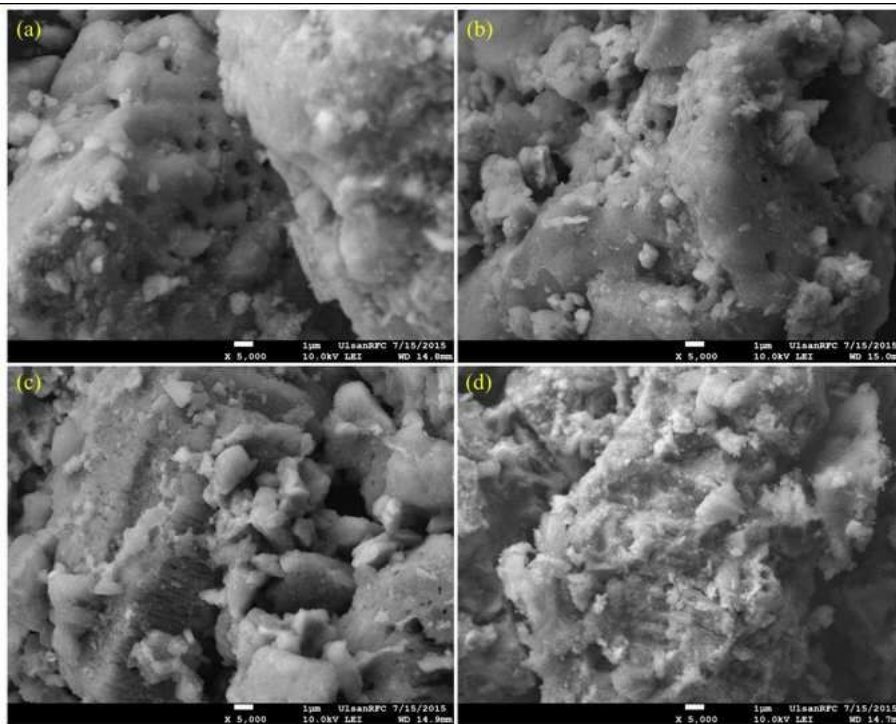
도면1a



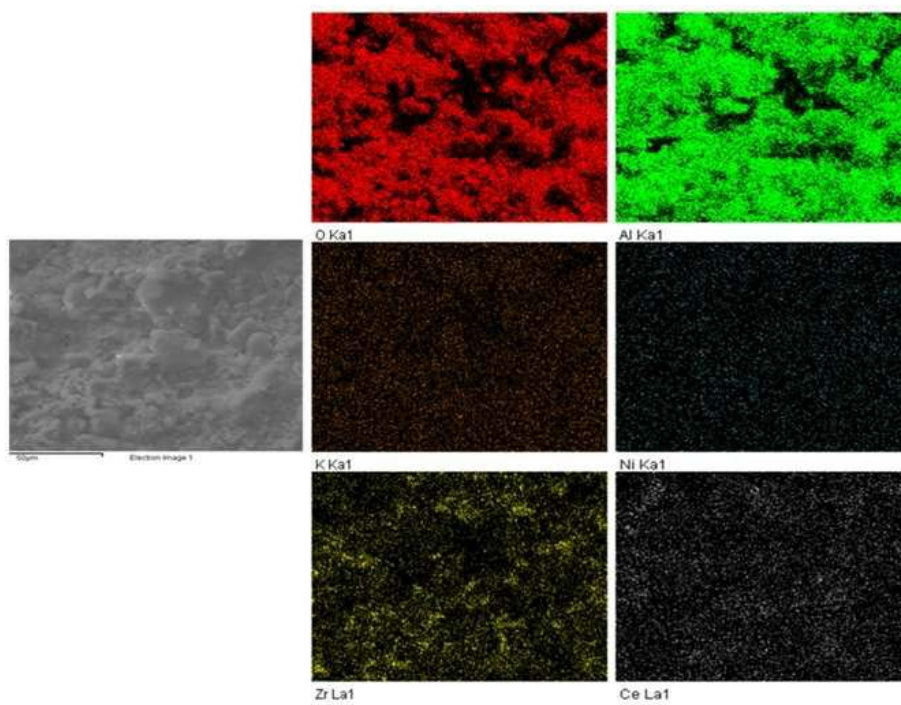
도면1b



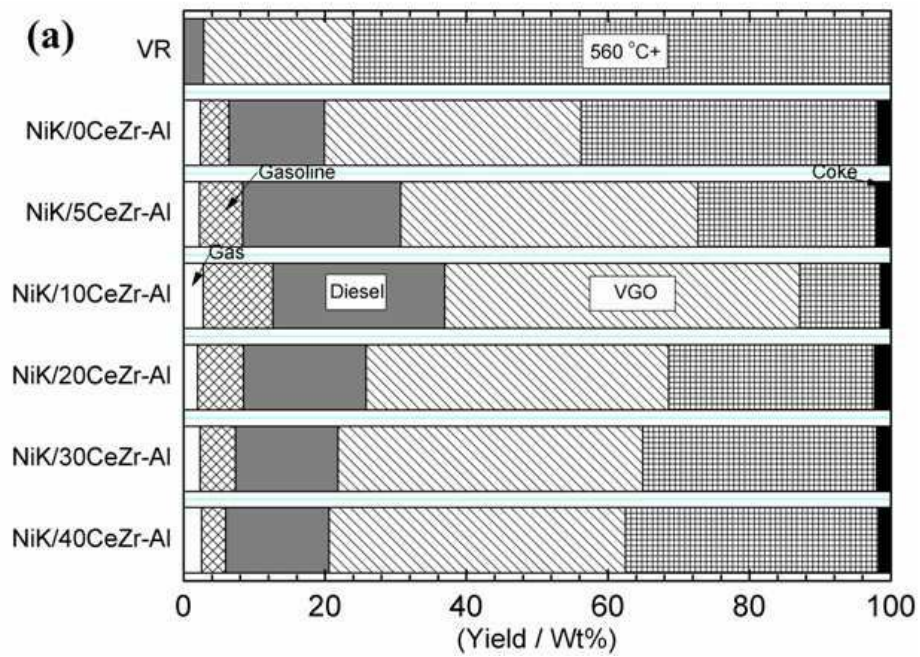
도면2



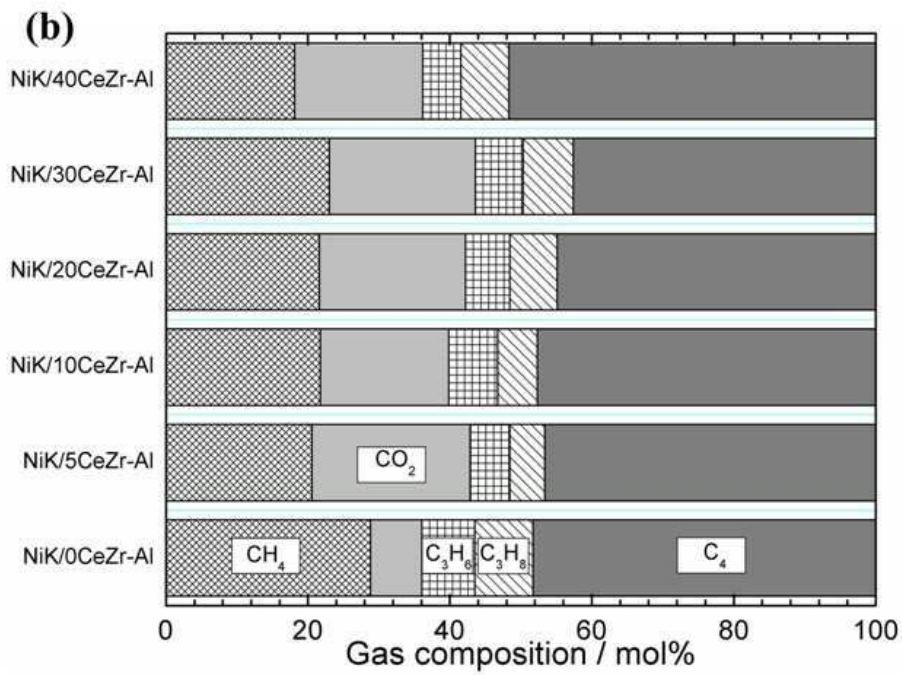
도면3



도면4a



도면4b



도면5

