



- (51) 국제특허분류:
C10G 11/18 (2006.01) B01J 31/16 (2006.01)
B01J 35/00 (2006.01) B01J 31/28 (2006.01)
- (21) 국제출원번호: PCT/KR2012/009149
- (22) 국제출원일: 2012년 11월 2일 (02.11.2012)
- (25) 출원언어: 한국어
- (26) 공개언어: 한국어
- (30) 우선권정보:
10-2011-0113631 2011년 11월 2일 (02.11.2011) KR
- (71) 출원인: 한국에너지기술연구원 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) [KR/KR]; 305-343 대전시 유성구 가정로 152, Daejeon (KR).
- (72) 발명자: 박종호 (PARK, Jong-Ho); 305-721 대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 110동 508호, Daejeon (KR). 전상구 (JEON, Sang Goo); 305-150 대전시 유성구 반석동 반석마을 7단지 아파트 710동 102호, Daejeon (KR). 나정걸 (NA, Jeong-Geol); 305-721 대전시 유성구 신성동 럭키하나아파트 107동 906호, Daejeon (KR). 정태성 (JUNG, Taesung); 302-122 대전시 서구

둔산 2동 향촌아파트 113동 403호, Daejeon (KR). 노남선 (ROH, Nam-Sun); 305-325 대전시 유성구 노은동 515-7 205호, Daejeon (KR). 김종남 (KIM, Jong-Nam); 305-755 대전시 유성구 어은동 한빛아파트 101동 1801호, Daejeon (KR).

(74) 대리인: 권오식 (KWON, Oh-Sig) 등; 302-120 대전시 서구 둔산중로 138번지 주은오피스텔 401호, Daejeon (KR).

(81) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 국내 권리의 보호를 위하여): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

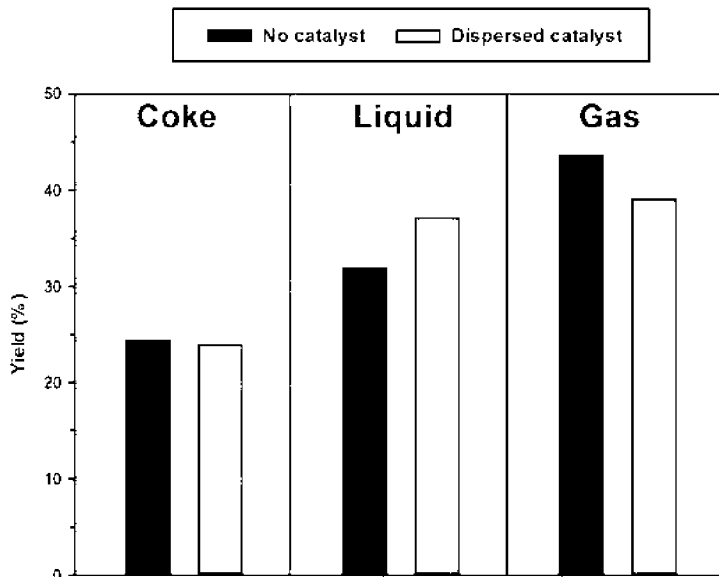
(84) 지정국 (별도의 표시가 없는 한, 가능한 모든 종류의 역내 권리의 보호를 위하여): ARIPO (BW, GH, GM,

[다음 쪽 계속]

(54) Title: METHOD FOR CATALYTIC CRACKING OF HEAVY HYDROCARBON RESOURCES

(54) 발명의 명칭: 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법

[Fig. 1]



(57) Abstract: The present invention is a method for converting heavy hydrocarbon resources into light crude oil using a dispersed catalyst. A method for catalytic cracking of heavy hydrocarbon resources according to the present invention has advantages of obtaining, with low costs, high quality light crude oil having excellent storability.

(57) 요약서: 본 발명은 중질 탄소원을 분산형 촉매를 사용하여 경질 원유로 전환하는 방법으로 본 발명에 따른 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법은 낮은 비용으로 저장성이 높은 고품질의 경질 원유를 얻을 수 있는 장점이 있다.



KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 유라시아 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 유럽 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

공개:

- 국제조사보고서와 함께 (조약 제 21 조(3))
- 청구범위 보정 기한 만료 전의 공개이며, 보정서를 접수하는 경우 그에 관하여 별도 공개함 (규칙 48.2(h))

명세서

발명의 명칭: 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법

기술분야

- [1] 본 발명은 중질 탄소원의 열분해 방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 촉매를 이용하여 중질 탄소원을 열분해하여 높은 질의 경질 원유를 얻기 위한 방법에 관한 것이다.

배경기술

- [2] 원유를 구분하는 방법은 여러 가지가 있는데, 그 대표적인 것이 API 비중에 따라 구분하는 것이다. API를 기준으로 원유를 구분할 때는 경질 원유, 중질 원유로 크게 나눌 수 있으며, 더욱 세분하여 초경질원유, 경질원유, 중질원유, 초중질원유로 세분화하기도 하나 원유를 경질원유와 중질원유로 크게 구분할 때 대개 API 비중이 35이상인 것은 경질 원유, 35이하인 것은 중질 원유로 구분한다.
- [3] 원유의 채유량이 점차 높아짐에 따라 원유의 품질은 나빠지고 있는 반면 경질 원유에 대한 수요는 계속 증가하고 있다. 이에 따라 저품질 공급원료 즉, 중질 탄소원으로부터 경질 원유를 생산하는 공정에 대한 관심이 커지고 있다.
- [4] 현재 널리 사용되고 있는 경질 원유를 대체할 수 있는 중질 탄소원으로는 감압잔사유, 오일정제잔유, 중유, 폐윤활유, 천연 역청, 역청 또는 이들을 포함하는 모래, 벙커-C유, 고형바이오매스 및 석탄 등이 있다.
- [5] 일반적으로 중질 탄소원들이 공통적으로 가지고 있는 문제점으로는, 높은 점도, 높은 금속 함유, 높은 유황성분함유, 높은 유기산 농도 등이다. 높은 점도는 이들 내에 함유된 아스팔텐 성분에 기인하는 것으로 알려져 있으며 이송에 심각한 문제를 야기하기 때문에 점도를 낮추기 위하여 점도가 낮은 경질유(희석제)를 첨가하거나, 탄화수소 분해 반응을 통하여 경질화하여 점도를 낮추는 기술이 사용되고 있다. 이러한 희석제를 사용하는 방법은 고가의 경질유를 사용하기 때문에 비경제적이어서 유정에서 직접 부분 경질화하여 점도를 낮추는 기술 개발이 활발히 진행되고 있다.
- [6] 한편 분해 반응을 통한 경질화 기술로는 coking공정, 유동층 촉매분해공정(fluid catalytic cracking)와 같이 열분해를 통하여 원유에서 카본을 제거하는 공정 기술과 수소 첨가를 통한, 수소개질 더 나아가 수첨분해공정이 주류를 이루고 있다. 유동층 촉매분해 공정(FCC공정)은 산촉매를 사용하여 분해반응을 촉진시키는 기술이지만, 중질원유와 같이 황성분이 높거나 금속성분 함량이 높거나 혹은 유기산(CCR)함량이 높은 원유에 대해서는 촉매의 빠른 비활성으로 인해 적용이 불가능한 것으로 알려져 있다.
- [7] 이를 극복하기 위하여 단순한 고온 열분해 반응을 통하여 원유를 분해하는 기술이 소개되고 있다. 일례로 미국공개특허 제 7572362에서는 카본을 제거하는

공정 중의 하나인 열분해 공정을 개시하고 있다. 이 열분해 공정은 열분해 반응 시 촉매의 관여 없이 고온의 샌드를 이용하여 급속가열 분해하는 방식으로 촉매를 사용하지 않는 공정이기 때문에 상대적으로 반응속도가 느려서 많은 양의 열공급 매체(샌드)를 순환하여야하는 단점이 있다.

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [8] 따라서 이러한 종래의 단점을 해결하기 위하여 본 발명은 종래의 중질 탄소원에 촉매를 적용하였을 때 코킹등으로 인해 촉매가 비활성화되는 문제점을 극복하고자 중질 탄소원에 적용하여도 비활성화가 되지 않는 분산형 촉매를 제공한다.
- [9] 즉, 중질 탄소원에 열분해 시에도 비활성화가 되지 않는 분산형 촉매를 사용하여 열분해 반응을 촉진시켜 경질 원유를 높은 생산량과 저 비용으로 얻을 수 있는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법을 제공한다.
- [10] 또한 본 발명은 중질 탄소원을 분산형 촉매를 이용하여 아스팔텐의 성분을 선택적으로 분해하며 올레핀 함량이 낮아 저장안정성이 높은 고품질의 경질 원유로 전환할 수 있는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법을 제공한다.

과제 해결 수단

- [11] 본 발명은 분산형 촉매를 사용하여 중질 탄소원을 열분해 하는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법이다.
- [12] 상술한 바와 같이, 본 발명은 중질 탄소원을 열분해하여 경질 원유를 제조하는 방법에 관한 것으로, 본 발명은 중질 탄소원의 열분해시, 촉매를 이용한 촉매 열분해 방법인 특징이 있으며, 보다 특징적으로 분산형 촉매를 사용하여 고품질의 경질 원유를 낮은 비용으로 단시간 내에 대량 생산할 수 있는 방법이다.
- [13] 본 발명에서의 중질 탄소원(*heavy carbonaceous materials*)은 카본 제거 또는 수소 첨가를 이용하여 경질 원유로의 개질에 통상적으로 사용되는 탄소원을 의미하는데 감압잔사유, 오일정제잔유, 중유, 폐윤활유, 천연 역청, 역청 또는 이들을 포함하는 모래, 벙커-C유, 고형바이오매스 및 석탄을 포함한다.
- [14] 중질 탄소원을 경질 원유로 개질하는 방법에는 일반적으로 카본을 제거하는 공정 기술과 수소 첨가를 통한 공정 기술로 나누어 질 수 있으며 본 발명에 따른 분산형 촉매를 사용하는 촉매 열분해 방법은 카본을 제거하여 경질화하는 공정을 의미하며 이러한 공정에는 *coking*이나 *FCC*와 같은 공정들이 있다.
- [15] 분산형 촉매는 반응 원료인 중질 탄소원에 용해되거나 균일하게 혼합되어 분산될 수 있는 형태의 촉매를 나타낸다.
- [16] 이러한 분산형 촉매는 일반적으로 유용성 촉매 및 수용성 촉매로 나타낼 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니며 또한 고체입자촉매도 이에 포함될 수 있다. 유용성 촉매는 나프테네이트(*naphthenate*), 레지네이트(*resinate*),

옥토에이트(octoate) 등과 같은 금속염 유기산(metal salts of organic acids) 계열 및 유기금속(organometallic compounds) 화합물 계열 등 중질 탄소원에 용해될 수 있는 금속 화합물을 나타낸다. 수용성 촉매는 1개 이상의 금속 원소가 포함하고 있으며 물에 용해될 수 있는 금속 화합물을 나타낸다. 고체입자촉매는 1개 이상의 금속 원소가 포함되어 있으며 용액 중에서 고체상으로 존재하는 입자를 나타내며, 금속입자, 금속황화합물, 금속산화물, 금속수산화물 등을 포함한다.

- [17] 본 발명에 따른 분산형 촉매는 한정이 있는 것은 아니나 IA족 금속, IIB족 금속, IIIA족 금속, IVA족 금속, VA족 금속, VIA족 금속, VIIA족 금속, VIII A족, IB족 금속, IIIB족 금속, Si, Ge 및 염화물, 황산화물, 질산화물 또는 이들의 혼합물 및 이들의 유기 착체 중에서 선택될 수 있으며 보다 바람직하게 IA족 금속은 Li 또는 K이며, IIB족 금속은 Mg 또는 Ca이며, IIIA족 금속은 Sc, Y, La 또는 Ac에서 선택되며 IVA족 금속은 Ti, Zr 또는 Hf에서 선택되며 VA족 금속은 V 또는 Nb이며 VIA족 금속은 Cr, Mo 또는 W에서 선택되며 VIIA족 금속은 Mn이며 VIII A족 금속은 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 또는 Pt에서 선택되며 IB족 금속은 Cu이며, IIIB족 금속은 B, Al, Ga 또는 In에서 선택될 수 있다.

- [18] 또한 상기 유기 착체의 바람직한 예로는 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (펜타카르보닐철), $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$ (페로센 또는 비스(시클로펜타디에닐철)), $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (트리아세틸아세톤산철), $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (헥사카르보닐몰리브덴), $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (시클로펜타디에닐트리카르보닐몰리브덴 이량체), $[\text{Mo}(\text{알릴})_4]$ (테트라알릴몰리브덴), $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (헥사카르보닐텅스텐), $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (비스(벤젠)텅스텐), $[\text{W}(\text{But})_3]$ (트리부틸텅스텐), $[\text{W}(\text{알릴})_4]$ (테트라알릴텅스텐), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (테트라카르보닐니켈), $[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$ (니켈로센 또는 비스(시클로펜타디에닐)니켈), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ (비스(메틸시클로펜타디에닐)니켈), $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (헥사카르보닐크롬), $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (시클로펜타디에닐트리카르보닐크롬 이량체), $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (페닐트리카르보닐크롬), $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (비스(벤젠)크롬), $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (디아세틸아세톤산구리), $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2]$ (비스(헥사플루오로아세틸아세톤산)구리), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (옥타카르보닐이코발트), $[\text{Pd}(\text{알릴})\text{Cp}]$ (알릴 시클로펜타디에닐팔라듐), $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{COD})]$ (디메틸 시클로옥타디엔 백금), $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ (펜타카르보닐루테늄), $[\text{RuCp}_2]$ (루테노센)을 들 수 있으나 이에 한정이 있는 것은 아니다.

- [19] 또한 본 발명의 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법에 따른 중질 탄소원은 감압잔사유, 오일정제잔유, 중유, 천연 역청, 역청; 또는 감압잔사유, 오일정제잔유, 중유, 천연 역청 및 역청에서 선택되는 하나 이상의 물질을 포함하는 모래; 벙커-C유, 고형바이오매스 및 석탄에서 선택되는 하나 또는 둘이상의 혼합물에서 선택될 수 있다.

- [20] 본 발명의 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법은, 먼저 분산형 촉매를 중질 탄소원과 혼합하는 단계, 상기 단계의 혼합물을 열분해하는 단계 및 상기

단계에서 생성된 생성물을 회수하는 단계를 포함한다.

- [21] 상기 분산형 촉매는 중질 탄소원 총 중량에 대하여 분산형 촉매의 금속원자가 10 ~ 10000ppm일 수 있다. 사용되는 분산형 촉매의 금속원자가 10ppm이하이면 충분한 촉매의 활성을 나타내지 못하며 10000ppm이상이며 경제적으로 비효율적이다. 보다 바람직하게는 중질 탄소원 총 중량에 대하여 분산형 촉매의 금속원자가 100 ~ 500ppm일 수 있다.

- [22] 또한 상기 분산형 촉매를 중질 탄소원과 혼합하는 단계에서 열분해 하기 전의 전처리 과정으로 분산형 촉매와 중질 탄소원이 충분히 혼합하여 열분해 효과를 높이기 위해 교반하는 단계를 더 수행할 수 있다.

- [23] 상기 교반은 100 ~ 200°C의 온도에서 수행될 수 있다.

- [24] 상기 분산형 촉매의 열분해는 300 ~ 800°C에서 진행될 수 있으며 300°C보다 낮은 경우 충분한 분해가 나타나지 않을 수 있으며 800°C이상에서는 오버크래킹이 일어나 가스생성물의 수율이 높아져 질이 높은 경질 원유로의 전환이 효과적이지 못하다.

- [25] 보다 바람직하게 열분해는 450 ~ 750°C에서 진행될 수 있다.

- [26] 본 발명의 회수는 분해 생성물의 액체나 기체에 따라 적절한 장치와 방법에 의해 회수 될 수 있으며 통상의 기술자에 의해 가능한 변형 또한 가능하다.

발명의 효과

- [27] 본 발명에 따른 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법은 아스팔텐의 성분을 선택적으로 분해하고 분해유 중의 아로마틱 함량과 올레핀 함량은 낮추어 저장안정도가 향상된 고품질의 경질 원유를 얻을 수 있다.

- [28] 또한 본 발명에 따른 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법은 분산형 촉매를 이용하여 열분해 속도를 촉진시키고 열분해 반응 온도를 낮출 수 있어 비용절감의 효과를 얻을 수 있는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

- [29] 도 1은 실시예 2와 비교예 2에서 얻은 열분해 생성물의 수율을 비교한 그래프이며,

- [30] 도 2는 실시예 2에서 얻은 열분해 액체 생성유의 SARA 분석을 나타낸 그래프이며,

- [31] 도 3은 비교예 2에서 얻은 열분해 액체 생성유의 SARA 분석을 나타낸 그래프이며,

- [32] 도 4는 자체 제작한 내부 혼합형 VR 주입 노즐 구조를 나타낸 것이며,

- [33] 도 5는 실시예 4, 실시예 5, 비교예 3 및 비교예 4에서 얻은 열분해 생성물의 회수율을 나타낸 그래프이며,

- [34] 도 6는 반응온도에 따른 기체 조성 변화를 나타낸 그래프이며,

- [35] 도 7은 실시예 5와 비교예 4에 열분해 반응으로 얻은 생성물중 가스 내의 올레핀과 파라핀비율을 나타낸 그래프이다.

발명의 실시를 위한 형태

[36] 이하 본 발명을 상세히 설명한다.

[37] 열분해 실험에서 얻은 액체 생성유의 품질을 알아보기 위하여 API비중을 측정하고 SARA분석을 실시하였다. API비중은 Anton Parr사의 DMA 4500 장비로 측정하였으며 SARA분석은 TLC-FID 장치를 사용하여 분석하였고 열분해 생성물중 기체 생성물의 조성은 GC/FID(Agilent 6890, column HP AL/KCL (30m × 0.53mm × 15 μ m))로 측정하였다.

[38]

[39] [실시에1] 고정층 반응기를 이용한 분산형 촉매 열분해

[40] 실험에 사용된 고정층 열분해 반응 시스템은 반응원료의 공급 장치, 고정층 반응기 그리고 생성물의 회수 시스템으로 구성되어 있다. 반응 원료의 공급 장치는 온도를 150°C이상으로 유지하여 정량 공급이 가능하도록 하였으며, 실험에 사용된 반응기는 연속식 고정층 반응기로 반응온도를 일정하게 유지하기 위하여 반응기 중앙에 sus bead를 장입하고 열분해가 진행되도록 하였다. 열분해된 생성물의 원활한 흐름과 무산소 상태를 유지하기 위하여 질소를 반응물과 함께 공급하였으며, 열분해의 체류시간을 조절하여 과잉 열분해를 방지하도록 하였다. 또한 열분해된 생성물의 회수를 위하여 온도가 다른 2단의 콘덴서를 장착하였으며, 전단과 후단의 콘덴서 온도는 각각 80°C와 -5°C로 하였다. 콘덴서에서 회수되지 않은 경질 원유를 회수하기 위하여 시스템 후단에 액체 질소 트랩을 설치하여 액상 생성물을 최대한 회수하였으며, 비응축성 가스의 분석을 위하여 액체 질소 트랩 전후단에서 가스를 포집하였다.

[41] 먼저 분산형 촉매와 반응물의 혼합을 위하여 150°C의 온도에서 충분히 교반하였다. 이때 사용된 촉매는 페로센으로 중질 탄소원인 반응원료 총중량에 대하여페로센의 Fe 금속 기준으로 1000ppm으로 사용하였으며 반응원료는 벙커 C유를 사용하여 550°C에서 실험을 진행하였으며 반응온도를 고정한 상태에서 2시간 동안 진행하였다.

[42]

[43] [실시에2] 고정층 반응기를 이용한 분산형 촉매 열분해

[44] 실시에 1에서 반응원료를 벙커 C유 대신 감압잔사유를 사용하고 반응 온도가 650°C인 것을 제외하고는 실시에 1과 동일하게 열분해 반응을 실시하였다.

[45]

[46] [비교예 1]

[47] 실시에 1에서 페로센촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시에 1과 동일하게 열분해반응을 실시하였다.

[48]

[49] [비교예 2]

[50] 실시에 2에서 페로센 촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시에 2와

동일하게 열분해반응을 실시하였다.

[51]

[실시에 3] 유동층 반응기를 이용한 분산형 촉매 열분해

[52] 열분해 반응 시스템은 자체 제작한 것으로 유동층 반응기로서 크게 반응 원료
[53] 및 유동화 가스의 공급 장치, 반응기 그리고 생성물의 회수 시스템으로 구성되어
있다.

[54] 정량 공급을 위하여 HPLC 펌프와 연결된 피스톤 펌프를 사용하였으며,
열매체유를 사용하여 피스톤을 구동하였으며 질소를 유동화 가스로
사용하였다. Bed material로는 평균 입도 230 μm 의 모래를 사용하였고, bed 층의
높이는 20cm이다.

[55] 원료의 반응기 내 공급은 자체 제작한 노즐(도4)을 이용하였다. 노즐은 내부
혼합형으로서 이중관 형태로 되어 있으며 내부 투입관을 통하여 흐르는
중질유가 투입관 말단에서 스팀과 혼합하여 반응기 내로 분사된다.

[56] 네 지점의 측정점을 갖는 thermocouple을 사용하여 원료 주입부(반응기 하부),
반응기 중심, 반응기 상단, 기체상 온도를 각각 측정함으로써 반응기 내부의
온도 구배를 기록하였다.

[57] 반응기 내부의 유동을 실시간으로 관찰하고자 CCD카메라를 설치하였다.

[58] 가스 outlet에 sus mesh로 제작한 필터를 부착하여 bed material인 모래의 유출이
이루어지지 않도록 하였다. 모래의 유동이 충분히 이루어지는 것을 확인한 다음
반응을 개시하였으며 매 회분당 80g의 원료를 공급하였다.

[59] 액체 생성물의 회수를 위하여 다단계의 응축 과정을 거치는데, 각각 80°C와
-5°C로 유지되는 두 개의 컨덴서로 구성된 Y자 형태의 응축기를 사용하여 중질
분획을 우선 회수하고 Y자 응축기에서 포집되지 않는 오일 액적은 2차 응축기인
전기집전기를 통과하여 응집, 회수하였으며, 최종적으로 액체 질소 트랩을
통과하여 잔여 오일을 응축할 수 있도록 하였다. 비응축성 가스는 Yedlar
Bag으로 포집하였다.

[60] 원료물질로는 벵커 C유를 사용하였으며 분산형 촉매를 사용하여 550°C에서
40분 동안 반응을 진행하였다. 이때 사용된 촉매는 페로센으로 Fe 금속 기준으로
반응원료 총중량에 대하여 1000ppm을 사용하였다.

[61]

[실시에 4] 유동층 반응기를 이용한 분산형 촉매 열분해

[62] 실시예 3의 벵커 C유 대신 감압잔사유를 사용하여 반응을 진행하였으며
[63] 감압잔사유의 경우 상온에서의 흐름성이 없음을 감안하여 feeder 및 투입라인의
온도를 200°C로 유지함으로써 감압잔사유가 비등하지 않으면서 유동성을
가지도록 하였다.

[64] 원료물질로 감압잔사유를 사용한 관계로 반응 생성물의 회수에 있어서 응축이
용이한 스팀으로 대체하였다. 즉 반응기 하부에 스팀 제너레이터를 장착하여
스팀을 공급하였다. 기체의 반응기 내 체류시간이 1.5초가 되도록 스팀의 유량을

조절하였다. 그 외의 반응조건은 실시예 3와 동일하게 진행하였다.

- [65] 또한 스팀을 유동화가스로 사용하였기 때문에 생성물의 회수 시 병커 C유와는 달리 콘덴서를 사용하지 않고 회수된 액체의 무게에서 스팀으로 사용된 물의 양을 빼서 액체 수율을 측정하였다. 분별 깔때기로 물과 열분해 오일을 층분리하여 물을 제거한 다음 오일에 대한 분석을 수행하였다. 반응 종료 후 코크가 침적된 모래 중 일부를 샘플링하고 750°C에서 4시간 동안 소성하여 강열잔량을 측정함으로써 코크의 양을 계산하였다. 기체 수율은 투입된 감압잔사유 무게에서 액체 수율과 코크량을 빼서 추산하였다.

[66]

- [67] [실시예 5] 유동층 반응기를 이용한 분산형 촉매 열분해

- [68] 반응온도가 600°C인 것을 제외하고 실시예 4와 동일하게 열분해반응을 실시하였다.

[69]

- [70] [비교예 3]

- [71] 분산형 촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 4와 동일하게 열분해 반응을 실시하였다.

[72]

- [73] [비교예 4]

- [74] 반응온도를 550°C 대신 650°C에서 진행하고 분산형 촉매를 사용하지 않은 것을 제외하고 실시예 4와 동일하게 열분해 반응을 실시하였다.

[75]

- [76] 실시예 2와 비교예 2에서 얻은 열분해 생성물의 수율을 도 1에 나타내었으며 감압잔사유의 열분해에서는 분산형 촉매를 사용하였을 경우에 촉매를 사용하지 않은 열분해에 비해 약 16%정도의 액체 수율 향상 효과를 관찰할 수 있었다. 감압잔사유의 경우 분자량이 매우 큰 중질유분을 많이 함유하고 있기 때문에 분산형 촉매의 투입은 빠른 열분해 반응 속도를 유도하여 과도한 열분해를 방지하였으며 이러한 효과로 인하여 액체 생성유의 수율을 향상시키는 것으로 판단된다.

- [77] 또한 열분해 실험에서 회수된 액체 생성유의 품질을 알아보기 위하여 API비중을 측정하였으며 그 결과를 표 1에 나타내었다.

- [78] 표 1

[Table 1]

		무촉매	분산형 촉매
API 비중		20.01	18.03
SARA 분석(wt%)	saturated	3.27	5.88
	aromatics	82.30	68.59
	resins	11.78	24.78
	asphaltenes	2.65	0.75

- [79] 액체 생성유의 API 비중은 무촉매 열분해와 분산형 촉매를 사용한 열분해에서 각각 20°와 18°정도로 측정되었으며, 이는 액체 생성유의 수율과 관계있는 것으로 무촉매 열분해에서는 과도한 열분해가 진행되어 경질 유분을 많이 함유하는 액체 생성유가 회수된 것으로 판단된다.
- [80] 또한 액체 생성유의 품질을 알아보기 위하여 SARA분석을 실시하였으며 그 결과를 도 2와 도3에 나타내었다. 도 2와 도3에 나타난 바와 같이 무촉매 열분해의 경우 다환 방향족인 아스팔텐이 2.65wt%인 것에 반해 분산형 촉매의 경우 0.75wt%로 매우 적은 것을 알 수 있으며 분산형 촉매의 경우 아로마틱 성분이 줄고 resins성분이 증가된 것을 확인할 수 있었다. 즉, 이러한 결과로 분산형 촉매는 상대적으로 분자량이 큰 물질의 열분해에 효과적으로 작용하는 것으로 나타나며 원유의 품질을 그대로 유지하면서 액체 생성유의 수율을 최대화 할 수 있는 것을 알 수 있다.
- [81] 실시예 4와 실시예 5 및 비교예 3과 비교예 4에서 실시한 열분해 반응 생성물의 오일 회수율을 도 5에 나타내었다. 도 5에서 보이는 바와 같이 온도가 높을수록 액체 수율과 코크 수율이 줄어든 대신 기체 수율이 증가함을 알 수 있다. 특히 분산형 촉매 사용 시에는 이러한 현상이 두드러져 550°C에서는 액체 수율과 기체 수율이 각각 52.4%와 31.6%인데 비하여 600°C에서는 22.5%와 63.8%를 나타냈으며 무촉매 열분해에서는 550°C에서 액체 수율과 기체 수율이 각각 65.4%와 22.0%이었고 650°C의 경우 48.3%와 42.5%의 회수율을 나타내었다. 이러한 결과는 촉매가 열분해 반응을 촉진하여 기체 생성물이 대량 발생하였음을 알 수 있다.
- [82] 또한 열분해 가스 조성을 분석한 결과를 도 6에 나타내었으며 도 6에 나타난 바와 같이 반응 온도가 높아질수록 메탄의 함량이 낮아지는 대신 C2와 C3기체의 함량이 늘어난 것을 알 수 있으며 이는 가스 상에서의 overcracking으로 인한 현상으로 판단되어진다.
- [83] 도 5와 도 6의 결과로 분산형 촉매를 사용하면 낮은 온도에서 열분해하여 단시간에 고품질의 경질 원유를 얻을 수 있음을 알 수 있다.
- [84] 실시예 5와 비교예 4에서 생성된 열분해 가스 내 올레핀/파라핀 비율을 도 7에 도시하였으며 무촉매의 경우 올레핀 함량이 높은 것으로 나타났다. 이는 분산형

촉매를 사용할 경우 무촉매 열분해와 다른 기작으로 반응이 진행되었음을 의미하며 분산형 촉매를 사용한 경우 올레핀 함량이 낮아 저장안정성이 높은 장점을 가질 수 있음을 알 수 있다.

청구범위

- [청구항 1] 분산형 촉매를 사용하여 중질 탄소원을 열분해 하는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.
- [청구항 2] 제 1항에 있어서,
분산형 촉매는 유용성 촉매, 수용성 촉매 또는 고체임자촉매인 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.
- [청구항 3] 제 1항에 있어서,
분산형 촉매는 IA족 금속, IIB족 금속, IIIA족 금속, IVA족 금속, VA족 금속, VIA족 금속, VIIA족 금속, VIII A족, IB족 금속, IIIB족 금속, Si, Ge 및 염화물, 황산화물, 질산화물 또는 이들의 혼합물 및 이들의 유기 착체중에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.
- [청구항 4] 제 3항에 있어서,
IA족 금속은 Li 또는 K이며, IIB족 금속은 Mg 또는 Ca이며, IIIA족 금속은 Sc, Y, La 또는 Ac에서 선택되며, IVA족 금속은 Ti, Zr 또는 Hf에서 선택되며, VA족 금속은 V 또는 Nb이며, VIA족 금속은 Cr, Mo 또는 W에서 선택되며, VIIA족 금속은 Mn이며, VIII A족 금속은 Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir 또는 Pt에서 선택되며, IB족 금속은 Cu이며, IIIB족 금속은 B, Al, Ga 또는 In에서 선택되는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.
- [청구항 5] 제 3항에 있어서,
유기 착체는 $[\text{Fe}(\text{CO})_5]$ (펜타카르보닐철), $[\text{Fe}(\text{Cp})_2]$ (페로센 또는 비스(시클로펜타디에닐철)), $[\text{Fe}(\text{acac})_3]$ (트리아세틸아세톤산철), $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (헥사카르보닐몰리브덴), $[\text{Mo}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (시클로펜타디에닐트리카르보닐몰리브덴 이량체), $[\text{Mo}(\text{알릴})_4]$ (테트라알릴몰리브덴), $[\text{W}(\text{CO})_6]$ (헥사카르보닐텅스텐), $[\text{W}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (비스(벤젠)텅스텐), $[\text{W}(\text{But})_3]$ (트리부틸텅스텐), $[\text{W}(\text{알릴})_4]$ (테트라알릴텅스텐), $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ (테트라카르보닐니켈), $[\text{Ni}(\text{Cp})_2]$ (니켈로센 또는 비스(시클로펜타디에닐)니켈), $[\text{Ni}(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2]$ (비스(메틸시클로펜타디에닐)니켈), $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$ (헥사카르보닐크롬), $[\text{Cr}(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_3]_2$ (시클로펜타디에닐트리카르보닐크롬 이량체), $[\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3]$ (페닐트리카르보닐크롬), $[\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2]$ (비스(벤젠)크롬), $[\text{Cu}(\text{acac})_2]$ (디아세틸아세톤산구리), $[\text{Cu}(\text{hfacac})_2]$ (비스(헥사플루오로아세틸아세톤산)구리), $[\text{Co}_2(\text{CO})_8]$ (옥타카르보닐이코발트), $[\text{Pd}(\text{알릴})\text{Cp}]$ (알릴 시클로펜타디에닐팔라듐), $[\text{Pt}(\text{CH}_3)_2(\text{COD})]$ (디 메틸

시클로옥타디엔 백금), $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ (펜타카르보닐루테늄) 및 $[\text{RuCp}_2]$ (루테노센)로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.

[청구항 6]

제 1항에 있어서,

중질 탄소원은 감압잔사유, 오일정제잔유, 중유, 폐윤활유, 천연 역청, 역청 또는 이들을 포함하는 모래, 벙커-C유, 고형바이오매스 및 석탄에서 선택되는 하나 또는 둘이상 선택되는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.

[청구항 7]

제 1항에 있어서,

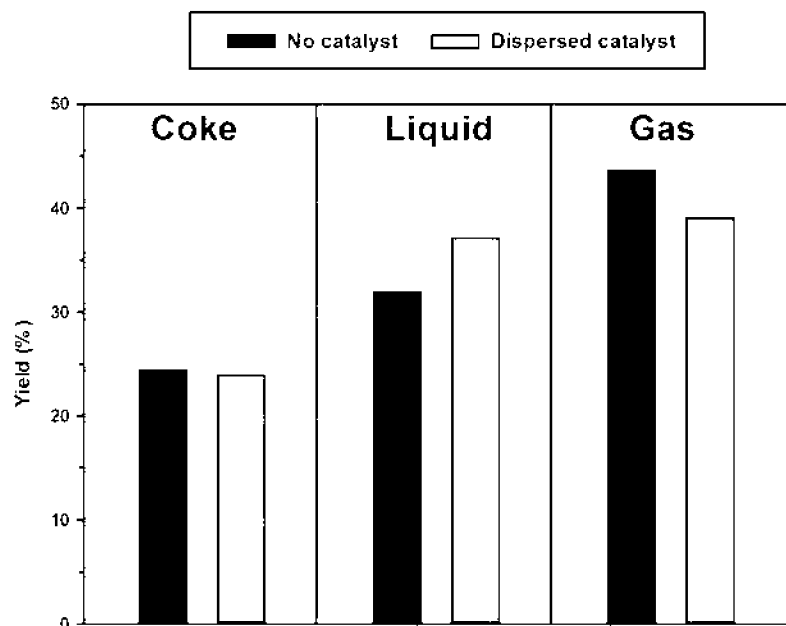
분산형 촉매는 중질 탄소원 총 중량에 대하여 분산형 촉매의 금속원자가 10 ~ 10000ppm으로 포함되는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.

[청구항 8]

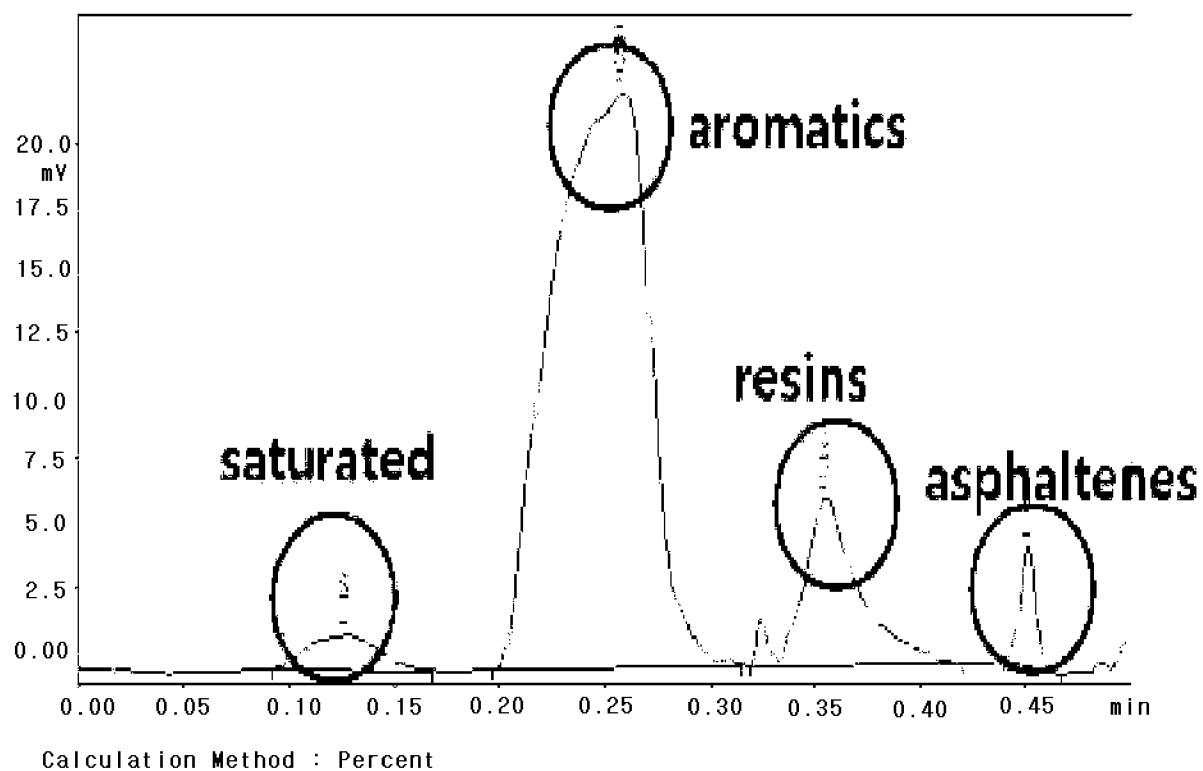
제 1항에 있어서,

열분해는 300 ~ 800°C에서 진행되는 것을 특징으로 하는 중질 탄소원의 촉매 열분해 방법.

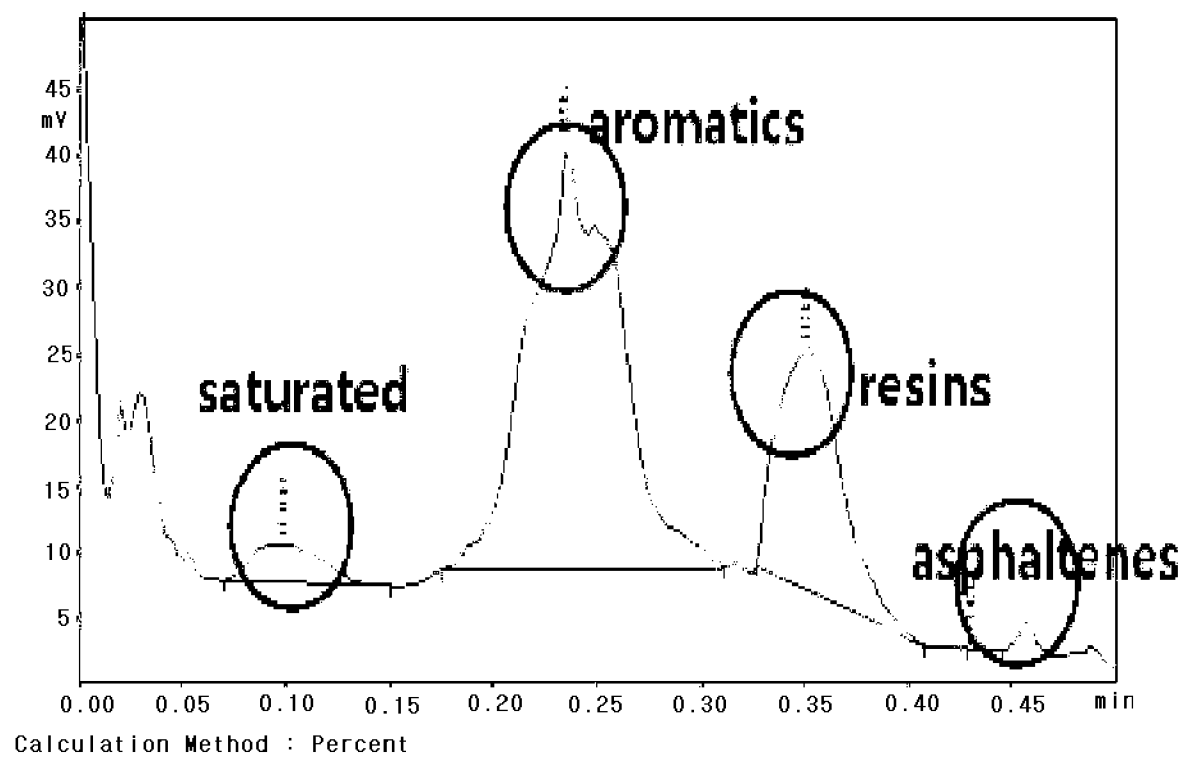
[Fig. 1]



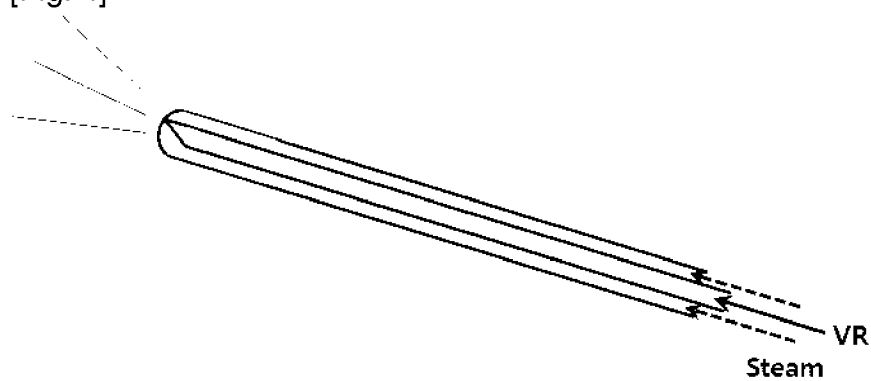
[Fig. 2]



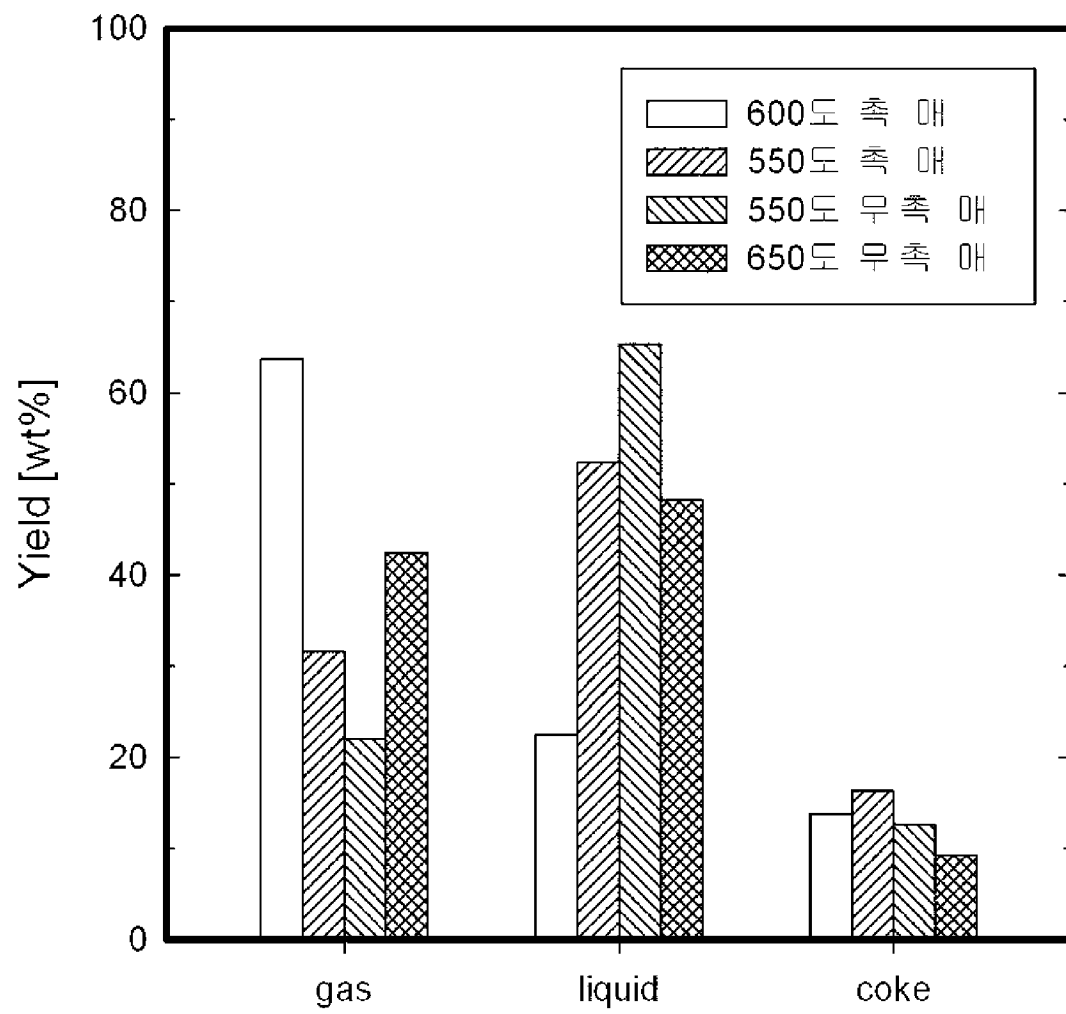
[Fig. 3]



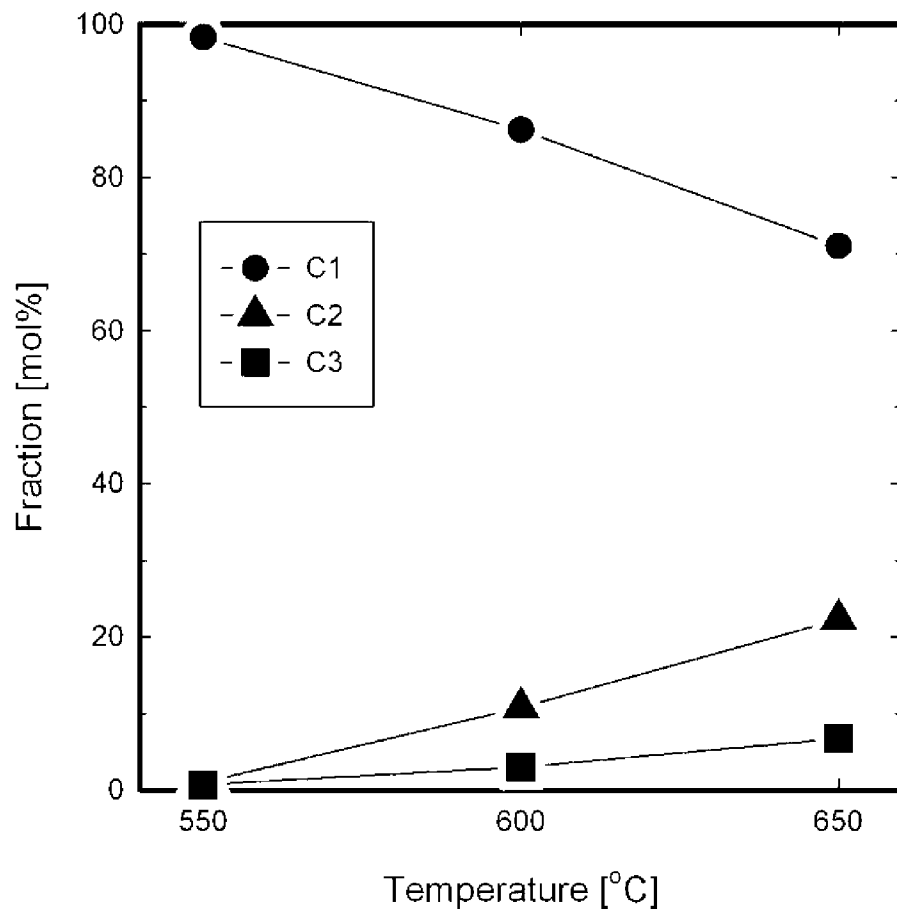
[Fig. 4]



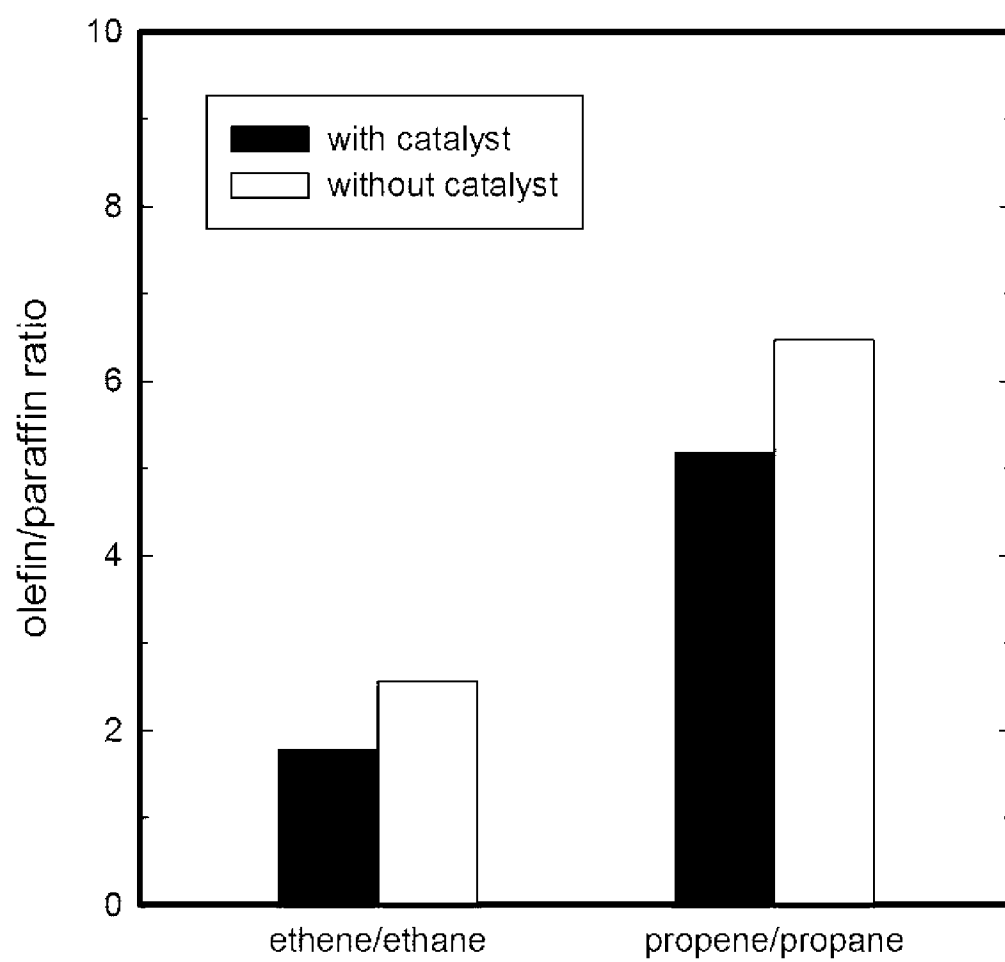
[Fig. 5]



[Fig. 6]



[Fig. 7]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/KR2012/009149**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER*****C10G 11/18(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i, B01J 31/28(2006.01)i***

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C10G 11/18; B01J 23/06; C10G 47/02; B01J 23/74; B01J 29/076; C10G 45/72; C10G 65/10; C10G 47/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Korean Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Japanese Utility models and applications for Utility models: IPC as above

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

eKOMPASS (KIPO internal) & Keywords: dispersion, catalyst, heavy carbonaceous, pyrolysis

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	KR 10-0247946 B1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 15 March 2000 See abstract, example 1, claims 1-3.	1-4,6-8 5
Y A	KR 10-2011-0058639 A (INTEVEP, S.A.) 01 June 2011 See abstract, example 1, claims 1-35.	1-4,6-8 5
A	JP 2011-502204 A (HEADWATERS TECHNOLOGY INNOVATION, LLC, LOTT, ROGER, K., CHANG, YU-HWA) 20 January 2011 See paragraphs [0051]-[0055], claims 1-13.	1-8
A	JP 7077614 B2 (HITACHI LTD) 23 August 1995 See claims 1-12.	1-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 MARCH 2013 (28.03.2013)

Date of mailing of the international search report

28 MARCH 2013 (28.03.2013)

Name and mailing address of the ISA/KR

Korean Intellectual Property Office
Government Complex-Daejeon, 189 Seonsa-ro, Daejeon 302-701,
Republic of Korea

Facsimile No. 82-42-472-7140

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/KR2012/009149

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member	Publication date
KR 10-0247946 B1	15.03.2000	NONE	
KR 10-2011-0058639 A	01.06.2011	CA 2703382 A1 CN 102071053 A EP 2325285 A2 EP 2325285 A3 JP 2011-111620 A US 2011-0120908 A1	24.05.2011 25.05.2011 25.05.2011 30.05.2012 09.06.2011 26.05.2011
JP 2011-502204 A	20.01.2011	CA 2704202 A1 EP 2215194 A2 JP 2011-502204 T MX 2010004771 A US 2009-0107881 A1 US 2012-009094 A1 US 8034232 B2 WO 2009-058785 A2 WO 2009-058785 A3 WO 2009-058785 A3	07.05.2009 11.08.2010 20.01.2011 04.08.2010 30.04.2009 12.01.2012 11.10.2011 07.05.2009 07.05.2009 14.01.2010
JP 7077614 B2	23.08.1995	NONE	

A. 발명이 속하는 기술분류(국제특허분류(IPC))

C10G 11/18(2006.01)i, B01J 35/00(2006.01)i, B01J 31/16(2006.01)i, B01J 31/28(2006.01)i

B. 조사된 분야

조사된 최소문헌(국제특허분류를 기재)

C10G 11/18; B01J 23/06; C10G 47/02; B01J 23/74; B01J 29/076; C10G 45/72; C10G 65/10; C10G 47/26

조사된 기술분야에 속하는 최소문헌 이외의 문헌

한국등록실용신안공보 및 한국공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

일본등록실용신안공보 및 일본공개실용신안공보: 조사된 최소문헌란에 기재된 IPC

국제조사에 이용된 전산 데이터베이스(데이터베이스의 명칭 및 검색어(해당하는 경우))

eKOMPASS(특허청 내부 검색시스템) & 키워드: 분산, 촉매, 중질탄소, 열분해

C. 관련 문헌

카테고리*	인용문헌명 및 관련 구절(해당하는 경우)의 기재	관련 청구항
Y A	KR 10-0247946 B1 (한국에너지기술연구소) 2000.03.15. 요약, 실시예 1, 청구항 1-3 참조.	1-4,6-8 5
Y A	KR 10-2011-0058639 A (인테베프, 에스.에이.) 2011.06.01. 요약, 실시예 1, 청구항 1-35 참조.	1-4,6-8 5
A	JP 2011-502204 A (HEADWATERS TECHNOLOGY INNOVATION, LLC, LOTT, Roger, K., CHANG, Yu-hwa) 2011.01.20. 문단번호 [0051]~[0055], 청구항 1-13 참조.	1-8
A	JP 7077614 B2 (HITACHI LTD) 1995.08.23. 청구항 1-12 참조.	1-8

☐ 추가 문헌이 C(계속)에 기재되어 있습니다.

☒ 대응특허에 관한 별지를 참조하십시오.

* 인용된 문헌의 특별 카테고리:

“A” 특별히 관련이 없는 것으로 보이는 일반적인 기술수준을 정의한 문헌

“T” 국제출원일 또는 우선일 후에 공개된 문헌으로, 출원과 상충하지 않으며 발명의 기초가 되는 원리나 이론을 이해하기 위해 인용된 문헌

“E” 국제출원일보다 빠른 출원일 또는 우선일을 가지나 국제출원일 이후에 공개된 선출원 또는 특허 문헌

“X” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌 하나만으로 청구된 발명의 신규성 또는 진보성이 없는 것으로 본다.

“L” 우선권 주장에 의문을 제기하는 문헌 또는 다른 인용문헌의 공개일 또는 다른 특별한 이유(이유를 명시)를 밝히기 위하여 인용된 문헌

“Y” 특별한 관련이 있는 문헌. 해당 문헌이 하나 이상의 다른 문헌과 조합하는 경우로 그 조합이 당업자에게 자명한 경우 청구된 발명은 진보성이 없는 것으로 본다.

“O” 구두 개시, 사용, 전시 또는 기타 수단을 언급하고 있는 문헌

“&” 동일한 대응특허문헌에 속하는 문헌

“P” 우선일 이후에 공개되었으나 국제출원일 이전에 공개된 문헌

국제조사의 실제 완료일

2013년 03월 28일 (28.03.2013)

국제조사보고서 발송일

2013년 03월 28일 (28.03.2013)

ISA/KR의 명칭 및 우편주소

 대한민국 특허청
(302-701) 대전광역시 서구 청사로 189,
4동 (둔산동, 정부대전청사)
팩스 번호 82-42-472-7140

심사관

성영환

전화번호 82-42-481-5618



국제조사보고서에서
인용된 특허문헌

공개일

대응특허문헌

공개일

KR 10-0247946 B1

2000.03.15

없음

KR 10-2011-0058639 A

2011.06.01

CA 2703382 A1

2011.05.24

CN 102071053 A

2011.05.25

EP 2325285 A2

2011.05.25

EP 2325285 A3

2012.05.30

JP 2011-111620 A

2011.06.09

US 2011-0120908 A1

2011.05.26

JP 2011-502204 A

2011.01.20

CA 2704202 A1

2009.05.07

EP 2215194 A2

2010.08.11

JP 2011-502204 T

2011.01.20

MX 2010004771 A

2010.08.04

US 2009-0107881 A1

2009.04.30

US 2012-009094 A1

2012.01.12

US 8034232 B2

2011.10.11

WO 2009-058785 A2

2009.05.07

WO 2009-058785 A3

2009.05.07

WO 2009-058785 A3

2010.01.14

JP 7077614 B2

1995.08.23

없음