



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0075967
(43) 공개일자 2018년07월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

B22F 9/24 (2006.01) B01J 21/08 (2006.01)
B01J 23/30 (2006.01) B01J 35/00 (2006.01)
B01J 35/02 (2006.01) B01J 37/00 (2006.01)
B22F 1/02 (2006.01) C01B 32/949 (2017.01)
C01G 41/02 (2006.01) C10G 45/08 (2006.01)

(52) CPC특허분류

B22F 9/24 (2013.01)
B01J 21/08 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2016-0179980

(22) 출원일자 2016년12월27일

심사청구일자 없음

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호

김찬훈

서울특별시 동대문구 제기로2길 7-4, 211호

(뒷면에 계속)

(74) 대리인

정은열

전체 청구항 수 : 총 7 항

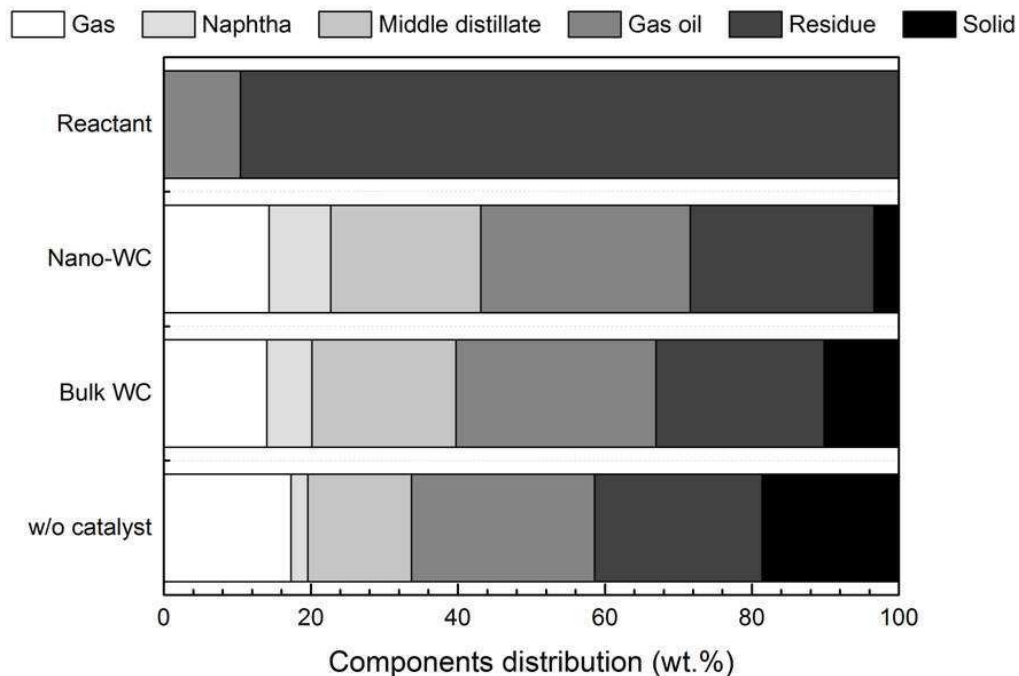
(54) 발명의 명칭 줄-겔 법을 이용한 나노크기의 텅스텐 입자의 합성방법 및 이를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 줄-겔 법을 이용하여 나노크기의 텅스텐 입자를 합성하는 방법 상기 합성된 텅스텐 입자를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 실리카 기반의 줄-겔법을 이용하여 나노크기의 텅스텐-실리카 코어-셸 입자의 합성과, 상기 합성된 텅스텐-실리카 코어-셸 입자에 추가적인 처리를 통해

(뒷면에 계속)

대표도 - 도7



나노크기의 산화 텅스텐 (WO_x) 및 WC (WC)입자를 합성하고, 이를 사용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

본 발명의 텅스텐-실리카 나노 입자의 경우 상온 상압 단일 단계 방법으로 합성이 매우 용이하다는 장점이 있다. 또한, 텅스텐은 산화상태가 안정적인 상태로 합성된 $WO_x@SiO_2$ 의 경우 화학적으로 안정하며, 실리카 셸에 보호되어 기타 처리 없이도 나노 크기의 텅스텐을 유지할 수 있다. 또한, $WO_x@SiO_2$ 를 기본으로 하여, $W@SiO_2$, $WC_x@SiO_2$ 와 같은 다양한 종류의 텅스텐 기반 실리카 코어셸 입자를 용이하게 합성할 수 있으며, 특히 다성분계의 경우 단순히 다양한 전이금속 이온 수용액을 섞어주기만 하여도 화합물을 용이하게 합성 할 수 있다. 또한, W, WO_x , WC_x 와 같은 다양한 종류의 텅스텐 기반 입자를 상기 실리카 코어셸 입자의 셸인 실리카를 녹여내는 방식으로 용이하게 얻어낼 수 있다.

(52) CPC특허분류

B01J 23/30 (2013.01)
B01J 35/0086 (2013.01)
B01J 35/023 (2013.01)
B01J 37/0018 (2013.01)
B22F 1/02 (2013.01)
C01B 32/949 (2017.08)
C01G 41/02 (2013.01)
C10G 45/08 (2013.01)
C10G 2300/1037 (2013.01)

허영걸

경기도 의왕시 덕영대로 333

(72) 발명자

정광식

서울특별시 성북구 보문로26길 83-7, 301호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016901825

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 (이공)중견연구자-도약(후속)

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

기 여 율 95/100

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2016U00037

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 한국연구재단

연구사업명 특화전문대학원 연계 학연협력지원사업

연구과제명 [5차년도]기후변화 대응 에너지·환경 기술·정책 융합분야의 고급인력 양성과 연구 수행을 위한 그린스쿨 전문대학원 육성사업

기 여 율 5/100

주관기관 한국과학기술연구원

연구기간 2016.03.01 ~ 2017.02.28

명세서

청구범위

청구항 1

- (a) 텅스텐 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해시켜 혼합 용액을 합성하는 단계;
- (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시켜 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자를 합성하는 단계;
- (c) 상기 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자가 포함된 혼합 용액을 용매에 분산시켜 상기 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자를 침전 및 건조시키는 단계를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 건조 후 상기 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 산소 또는 공기 환경 내에서 400 °C 이상의 고온에서 열처리하여 완전 산화시키는 단계;를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 건조 후 상기 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 CH_4/H_2 10-30% 부피비의 기체 분위기하에 700 °C 이상의 온도에서 열처리하는 단계;를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 건조 후 상기 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 소량의 Sodium borohydride (NaBH_4) 수용액에 넣어 환원하는 단계;를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 환원은 수소 기체가 더 이상 발생하지 않는 시점까지 계속 교반하거나, 수소 분위기의 고온에서 열처리함으로써 이루어지는 것을 특징으로 하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 따라 제조된 텅스텐-실리카 나노입자를 KOH, NaOH, HF, ammonium bifluoride로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 처리하여 실리카를 제거하는 단계;를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법.

청구항 7

- (a) 제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 따라 제조된 텅스텐-실리카 나노 입자 및 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;
 - (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및
 - (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 ~ 500 °C 에서 3 내지 4 시간 동안 수소화 분해하는 단계;
- 를 포함하는 경질유의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

- [0001] 본 발명은 졸-겔 법을 이용하여 나노크기의 텅스텐 입자를 합성하는 방법 상기 합성된 텅스텐 입자를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법에 관한 것으로 보다 상세하게는 실리카 기반의 졸-겔법을 이용하여 나노크기의 텅스텐-실리카 코어-셸 입자의 합성과, 상기 합성된 텅스텐-실리카 코어-셸 입자에 추가적인 처리를 통해 나노크기의 산화 텅스텐 (WO_x) 및 WC (WC) 입자를 합성하고, 이를 사용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- [0002] 최근 저유가 시기가 지속되어 원유의 과공급이 유지되는 것과 더불어, 중국, 인도, 러시아 등 비 OECD 국가들의 경제 성장으로 인하여 원유에 대한 수요 또한 지속적으로 증가할 것이라고 예상되고 있다. 또한, 90년대 이후로 추가적인 원유 매장량의 발견이 정체되고 있고 이미 경질 원유의 매장량이 한계에 도달했다고 알려져 있으므로, 원유 수요의 증가는 경질 원유의 고갈을 촉진한다고 판단할 수 있다.
- [0003] 위와 같은 문제를 해결하기 위하여 경질 원유를 대체할 에너지원으로 수소에너지, 풍력 등 신재생에너지에 대한 연구가 진행 중에 있으나, 새로운 생산 설비가 필요하고 생산 단가가 비싸기 때문에 현 시점에 적용하기에는 쉽지 않다. 반면 초중질유는 매우 점성이 높고 중금속 및 황의 함량이 높은 단점을 가지고 있으나, 기존의 생산 설비를 이용할 수 있으며 베네수엘라 등의 국가에 풍부한 양이 매장되어 있어 고갈되는 경질 원유를 대체할 자원으로 주목받고 있다.
- [0004] 초중질유란, 미국석유허회가 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 증류할때 발생하는 감압잔사유(vacuum residue) 역시 매우 낮은 API 값을 가지기 때문에 초중질유로 분류될 수 있다
- [0005] 초중질유의 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.
- [0006] 또한, 수소화 분해법에서 다양한 촉매들의 가능성이 보고되고 있으나, 초중질유와 같이 보다 더 극한의 조건에서 분해반응을 일으키기에 촉매의 내구성이 충분하지 않거나 초중질유의 금속 성분에 의해 촉매성능이 상실되는 문제점이 있다.
- [0007] 따라서, 수소를 효율적으로 이용할 수 있는 촉매 및 분해 공정의 개발에 대한 중요성이 대두되고 있다.
- [0008] 종래 기술(비특허문헌 1)에는, 제올라이트 촉매에 귀금속을 담지한 중질유 생산 방법에 대하여 기재하고 있으나, 상기와 같은 종래 기술은 초중질유의 분해 조건에서 사용되기 어려운 담지체를 포함하고 있다.
- [0009] 텅스텐은 강도가 뛰어나 합금의 성분으로 널리 사용되어 왔으며 각종 금속 화합물으로써 이용되어왔다. 또한 석유 화학 분야에서 황 제거용 촉매로 개발되어 지속적으로 사용되고 있으며 현재에도 뛰어난 성능을 발휘하는 촉매로 알려져 있다. 특히 근래에 촉매 분야에 있어 나노 크기의 WC이 백금을 대체할 수 있는 물질로 보고된 바 있으며, 이에 따라 텅스텐에 대한 학계의 관심이 매우 높다.

선행기술문헌

비특허문헌

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

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 본 발명에서는 졸-겔 방법으로 만들어진 텅스텐-실리카 나노 입자 및 그로부터 파생된 텅스텐 기반 나노 입자들의 합성법을 제공하고, 이를 이용하여 생산된 담지체를 사용하지 않은 분산형 WC 나노 촉매를 이용하여 경질유를 제조하는 방법을 제공하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0012] 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여,
- [0013] (a) 텅스텐 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해시켜 혼합 용액을 합성하는 단계;
- [0014] (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시켜 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자를 합성하는 단계; 및
- [0015] (c) 상기 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자가 포함된 혼합 용액을 용매에 분산시켜 상기 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자를 침전 및 건조시키는 단계를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법을 제공한다.
- [0016] 본 발명에 따르면, 상기 건조 후 상기 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 산소 또는 공기 환경 내에서 400 °C 이상의 고온에서 열처리하여 완전 산화시키는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 본 발명에 따르면, 상기 건조 후 상기 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 CH_4/H_2 10-30% 부피비의 기체 분위기하에 700 °C 이상의 온도에서 열처리하는 단계;를 더 포함할 수 있다.
- [0018] 본 발명에 따르면, 상기 건조 후 상기 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 소량의 Sodium borohydride (NaBH_4) 수 용액에 넣어 환원하는 단계;를 더 포함할 수 있다. 이때, 상기 환원은 수소 기체가 더 이상 발생하지 않는 시점까지 계속 교반하거나, 수소 분위기의 고온에서 열처리함으로써 이루어질 수 있다.
- [0019] 또한, 본 발명은 상기 제조된 텅스텐-실리카 나노입자를 KOH, NaOH, HF, ammonium bifluoride로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상의 물질로 처리하여 실리카를 제거하는 단계;를 포함하는 텅스텐-실리카 나노 입자 합성 방법을 제공한다.
- [0020] 또한, 본 발명은 (a) 상기 제조된 텅스텐-실리카 나노 입자 및 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 ~ 500 °C 에서 3 내지 4 시간 동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유의 제조 방법을 제공한다.

발명의 효과

- [0021] 본 발명의 텅스텐-실리카 나노 입자의 경우 상온 상압 단일 단계 방법으로 합성이 매우 용이하다는 장점이 있다.
- [0022] 또한, 텅스텐은 산화상태가 안정적인 상태로 합성된 WO_x/SiO_2 의 경우 화학적으로 안정하며, 실리카 셸에 보호되어 기타 처리 없이도 나노 크기의 텅스텐을 유지할 수 있다.
- [0023] 또한, WO_x/SiO_2 를 기본으로 하여, W/SiO_2 , WC_x/SiO_2 와 같은 다양한 종류의 텅스텐 기반 실리카 코어셸 입자를 용이하게 합성할 수 있으며, 특히 다성분계의 경우 단순히 다양한 전이금속 이온 수용액을 섞어주기만 하여도 화합물을 용이하게 합성 할 수 있다.
- [0024] 또한, W, WO_x , WC_x 와 같은 다양한 종류의 텅스텐 기반 입자를 상기 실리카 코어셸 입자의 셸인 실리카를 녹여내는 방식으로 용이하게 얻어낼 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0025] 도 1은 본 발명에 따라 합성된 산화 및 황화 텅스텐-실리카 코어-셸 입자의 TEM 이미지이며, WO_x/SiO_2 (좌), WC/SiO_2 (우)를 나타낸다.

도 2는 도 1을 10배 확대한 이미지이다.

도 3은 도 1의 $WO_x@SiO_2$ (좌)의 TEM EDX 분석 데이터이다.

도 4는 실리카를 제거한 WC의 TEM 이미지이다.

도 5은 도 4의 XRD 분석 데이터이다.

도 6은 어그리진 $WO_x@SiO_2$ 의 TEM 이미지이다.

도 7은 나노 크기의 WC 촉매와 벌크 WC 촉매를 적용한 초중질유의 분해 결과를 나타낸 이미지이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0026] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.
- [0027] 본 발명은 졸-겔법을 이용한 텅스텐 기반의 나노크기 입자의 제조 방법에 관한 것으로, 상세하게는 산화 텅스텐-실리카 코어셸 나노 입자를 제조하는 방법과 상기 제조된 산화 텅스텐-실리카 코어셸 나노 입자에 추가적인 처리를 하는 단계로 나뉜다.
- [0028] 액상 나노 입자 합성의 경우, 계면활성제와 같은 지지체를 섞어 마이셀(micelle)또는 역마이셀(reverse micelle)을 만들어 입자의 성장 억제 및 제어를 하며 제어된 입자에 열처리, 환원처리와 같은 추가적인 처리를 통해 원하는 나노 입자를 제조한다.
- [0029] 상기 나노 입자 합성에 있어 텅스텐 화합물의 경우, 대표적으로 tungsten chloride, ammonium metatungstate, ammonium paratungstate 및 tungsten alkoxide가 사용될 수 있다.
- [0030] 상기 Ammonium metatungstate와 ammonium paratungstate는 가장 넓은 범위에 사용되는 전구체로써 물에 대한 용해도가 높아 수용액으로 진행되는 반응에 다양하게 적용될 수 있다.
- [0031] 상기 Ammonium thiotungstate는 액상으로 WS를 합성하는 경우 많이 쓰이는 전구체로써, WS_2 를 만드는데 있어 사용되거나 가격이 다른 전구체에 비해 상대적으로 비싸며 물을 포함한 용매에 대한 용해도가 ammonium metatungstate나 ammonium paratungstate에 비해 매우 낮다.
- [0032] Tungsten chloride의 경우 공기 중에 불안정하여 쉽게 염소가 산소로 치환된다. 또한 유기용매에 잘 녹는 성질을 가지고 있으며 유기용매에 녹을 경우 tungsten chloride 분자형태로 적색의 수용액을 형성하게 된다.
- [0033] 상기 전구체에서 생성된 텅스텐 양이온의 경우, 넓은 범위의 산화 수를 가지고 있어 상온 상압 환경에서 높은 반응성을 지니고 있다. 특히, 액상 나노 입자를 만드는데 있어 텅스텐 화합물을 액상에 녹이는 과정은 텅스텐 양이온을 형성하게 되고 상기 생성된 텅스텐 양이온은 액상 환경에 따라 다양한 변화를 보이게 된다.
- [0034] 본 발명은 담지체를 사용하지 않은, 나노 크기의 WC 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법 및 초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 담지체를 사용하지 않은 분산형 WC 나노 촉매에 관한 것이다.
- [0036] 본 발명의 산화 텅스텐-실리카 나노 입자 제조방법은
- [0037] (a) 텅스텐 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해시켜 혼합 용액을 합성하는 단계;
- [0038] (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시켜 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자를 합성하는 단계;
- [0039] (c) 상기 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자가 포함된 혼합 용액을 용매에 분산시켜 상기 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 나노 입자를 침전 및 건조시키는 단계를 포함한다.
- [0040] 이하, 본 발명의 산화 텅스텐-실리카 나노 입자의 제조 방법을 각 단계별로 설명한다.
- [0041] 상기 (a) 단계는 텅스텐 전구체 및 계면 활성제를 유기 용매에 용해시켜 혼합 용액을 합성하는 단계이다.
- [0042] 상기 텅스텐 전구체는 염화 텅스텐군을 지칭하며 산소가 치환되지 않은 염화 텅스텐을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0043] 상기 계면활성제는 Triton X-, Igepal CO-, Brij- 계열로 대표되는 비이온성 계면활성제 중 Igepal CO-520을

사용하는 것이 보다 바람직하다.

- [0044] 상기 유기용매는 시클로헥산 및 에탄올로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종 이상을 사용하는 것이 바람직하다.
- [0045] 상기 텅스텐 전구체의 양은, 텅스텐 전구체의 양/유기용매의 비율이 0.0009 g/ml 에서 0.004 g/ml 사이인 것이 바람직하다.
- [0046] 상기 계면활성제의 양은, 계면활성제의 양/유기용매의 비율이 0.05 g/ml 에서 0.2 g/ml 인 것이 바람직하다.
- [0047] 상기 혼합 용액은 투명한 열은 적색을 띤다.
- [0048] 상기 (b) 단계는 상기 (a)단계에서 제조한 혼합 용액에 물, 암모니아수를 혼합하고 실리카 전구체를 용해시켜 산화 텅스텐-실리카 코어-셸 또는 실리카로 둘러싼 (embedded) 형태의 나노 입자를 합성 하는 단계이다.
- [0049] 상기 혼합용액에 넣는 물의 양은, 물의 양/텅스텐 전구체의 비율이 3.58 ml/g 에서 12 ml/g 이 가능하며 3.5 ml/g 에서 4 ml/g 사이인 것이 바람직하다.
- [0050] 상기 혼합용액에 넣는 암모니아 수는 28-34% 짜리를 사용하였으며 넣는 양은, 암모니아수의 양/텅스텐 전구체의 비율이 1.0 ml/g 에서 12 ml/g, pH 범위로 9 에서 11 이 바람직하다. 2.5 ml/g 이하의 경우 혼합 용액의 pH가 매우 낮은 강산성 범위로 기공을 가진 실리카 합성법에 부적합하며, 12 ml/g 이상으로 넣을 경우 졸-겔 반응에는 문제가 없으나 실리카 합성 속도가 상대적으로 매우 빨라, 산화 텅스텐 입자가 실리카 셸 내부에 형성되지 않고 외부에 형성되는 문제를 가지고 있다.
- [0051] 상기 혼합용액에 넣는 실리카 전구체는 tetraethyl orthosilicate (TEOS)가 바람직하며 그 양은, TEOS 양/텅스텐 전구체의 양 비율이 5 ml/g 에서 30 ml/g 이 바람직하다.
- [0052] 상기 혼합용액이 뿌렇게 되지 않는 범위 내의 물의 양과 pH 9 이상의 조건하에서 텅스텐은 실리카에 싸인 형태로 합성이 되며, 조건에 따라 뚜렷한 코어셸 형태가 될 수 있다. 하기 실시예 1, 2에 자세히 서술 하였다.
- [0053] 상기 (c) 단계는 산화 텅스텐-실리카 나노 입자가 포함된 혼합 용액을 용매에 분산시켜 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 침전, 건조시키는 단계이다.
- [0054] 상기 용매는 에탄올 또는 아세톤으로 이루어진 군으로부터 선택되는 1종이상을 사용하며 바람직하게는 에탄올을 사용할 수 있다.
- [0055] 상기 용매에 의해 침전된 입자는 6000 - 150000 rpm 에 5분 이상의 원심분리를 통해 분리되며, 오븐에서 60° C, 12 시간 이상 건조된 후 보관된다.
- [0057] 또한, 상기 제조된 산화 텅스텐-실리카 나노 입자는 추가적인 처리를 통해 하기의 다양한 텅스텐 화합물 나노 입자로 합성될 수 있다.
- [0058] 이때, 상기 추가적인 처리는 하기 과정들을 포함할 수 있다.
- [0059] (1) 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 반응에 적용하기 위해 전처리 하는 과정;
- [0060] (2) WC-실리카 나노 입자를 합성하는 과정;
- [0061] (3) 환원된 텅스텐-실리카 나노 입자를 합성하는 과정;
- [0062] (4) 실리카 셸을 제거하는 과정이 추가적인 단계로써 시행될 수 있다.
- [0063] 상기 과정 (1) 의 경우, 건조 후의 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 산소 또는 공기 환경 내 400° C 이상의 고온에서 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0064] 상기 과정 (2) 의 경우, 건조 후의 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 CH₄/H₂ 10-30% 부피비의 기체 분위기하에 700 °C 이상의 온도에서 열처리하는 단계를 포함한다.
- [0065] 상기 과정 (3) 의 경우, 건조 후의 산화 텅스텐-실리카 나노 입자를 소량의 Sodium borohydride (NaBH₄) 수용액에 넣어 환원하는 과정, 수소 기체가 더 이상 발생하지 않는 시점까지 계속 교반하여 텅스텐-실리카 나노 입자를 합성하는 단계 또는 수소 분위기의 고온에서 열처리 하여 환원하는 단계를 포함한다.
- [0066] 상기 과정 (4) 의 경우, 상기 모든 단계에서 합성된 입자를 KOH, NaOH, HF, ammonium bifluoride로 이루어진

군으로부터 선택되는 1종 이상의 것으로 실리카를 제거하는 과정을 포함한다.

[0068] 또한, 본 발명은 (a) 상기 제조된 텅스텐-실리카 나노 입자 및 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 ~ 500 °C 에서 3 내지 4 시간 동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유의 제조 방법을 제공한다.

[0069] 본 발명에 따르면, 상기 제조된 나노 입자는 WC 입자일 수 있다.

[0070] 본 발명에 따르면, 상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 ~ 10° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0072] 이하, 본 발명의 이해를 위하여 구체적인 실시예를 통하여 설명한다. 그러나 하기의 실시예는 본 발명을 보다 쉽게 이해하기 위하여 제공되는 것일 뿐, 하기의 실시예에 의해서 본 발명의 권리범위가 한정되는 것은 아니다.

[0073] 실시예 1.

[0074] 250 ml 메디아 병에 cyclohexane 120 ml, WCl_6 0.12 g, 및 Igepal CO-520 12 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 250 rpm 으로 교반하였다. 10분간 교반 후 증류수 1.00 ml를 넣고 다시 10분 동안 교반하였다. 이후 암모니아수 0.92 ml를 넣고 다시 15분 동안 교반하였다. 최종적으로 2.00 ml의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 반응 후 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 6000 rpm에서 5 분간 원심분리하여 산화 텅스텐 실리카 나노 입자를 분리하였다. 분리된 나노 입자는 60 °C에서 12 시간 동안 건조 후 보관하였다.

[0075] 상기 방법으로 제조한 산화 텅스텐-실리카 나노 입자의 크기는 약 15-25 nm이었으며, TEM 이미지는 도 1과 도 2의 좌측에 나타내었다.

[0077] 비교예 1.

[0078] 상기 실시예 1과 동일한 단계로 진행하나, 암모니아수의 비율을 달리 하여 나노 입자를 제조하였다.

[0079] 구체적으로, 250 ml 메디아병에 cyclohexane 100 ml, WCl_6 0.12 g, 및 Igepal CO-520 12 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 250 rpm으로 교반하였다. 10분간 교반 후 물 1.00 ml를 넣은 뒤 암모니아수 0.40 ml를 넣고 다시 10분 동안 교반하였다. 최종적으로 2.00 ml의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 반응 후 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 6000 rpm, 5 분간 원심분리하여 산화 텅스텐 실리카 나노 입자를 분리하였다. 분리된 나노 입자는 60 °C에서 12 시간 동안 건조 후 보관하였다.

[0080] 상기 방법으로 제조한 산화 텅스텐-실리카 나노 입자의 크기 또한 약 15-25 nm 이었으며 실리카 내부에 산화 텅스텐 입자가 정상적으로 형성되는 것이 아니라 어그리진 형상으로 형성됨을 확인하였다. TEM 이미지는 도 6에 나타내었다.

[0082] 실시예 2.

[0083] 250 ml 메디아병에 cyclohexane 120 ml, WCl_6 0.12 g, 및 Igepal CO-520 12 g을 함께 섞은 후 마그네틱 교반기를 이용하여 250 rpm으로 교반하였다. 10분간 교반 후 물 1.00 ml를 넣고 다시 10분간 교반한 뒤 암모니아수 0.92ml를 넣고 15분동안 교반하였다. 최종적으로 2.00 ml의 TEOS를 넣어 16시간 동안 교반하였다. 16시간 후 에탄올을 이용하여 침전시켰으며, 6000 rpm, 5 분간 원심분리하여 산화 텅스텐 실리카 나노 입자를 분리하였다. 분리된 나노 입자는 60 °C 에서 12시간 동안 건조 후 소성로로 이동시킨다. 입자는 공기 중에서 3시간 30분 동안 450 °C로 승온 후 1시간 유지시킨 다음 상온이 될 때까지 자연냉각하여 회수하였다.

[0084] 회수한 나노 입자는 튜브형 소성로로 이동시킨 다음 21% CH_4/H_2 를 150 sccm 흘려주는 조건하에 4시간 40분 동안 590 °C로 승온 후 1시간 유지시킨다. 이후 동일한 기체 조건하에 1시간 45분 동안 800 °C로 승온 후 8시간을 유지한 뒤, H_2 100 sccm 조건하에 다시 1시간 유지시킨 후 자연냉각하여 회수하였다.

- [0085] 상기 회수한 WC 실리카 나노 입자의 셀을 제거하여주기 위하여 20 wt.%의 ammonium bifluoride에 회수한 입자를 넣고 24 시간동안 교반하였다.
- [0086] 상기 용액은 동량의 암모니아수와 섞어 중화한 뒤 증류수를 이용해 세척한다. 이후 15000 rpm, 10 분간 원심분리하여 WC 나노 입자를 분리하여 60 °C에서 감압 건조시켰으며, 건조된 WC 나노 입자는 빛을 차단할 수 있는 용기하에 진공포장하여 보관하였다.
- [0087] 상기 방법으로 제조한 WC 나노 입자는 그 크기가 대략 1-5 nm 정도의 크기를 가지며, 실시예 1을 진행하여 만든 WC 실리카 나노 입자의 TEM 이미지는 도 1, 2의 우측 이미지에 나타내었다. 도 5는 셀을 제거한 WC의 XRD 분석 데이터를, 도 6은 ammonium bifluoride를 이용하여 셀을 제거한 WC의 모습을 나타낸다.
- [0089] **실시예 3.**
- [0090] 100 ml 반응기에 반응물인 감압잔사유(API° = 2.32, SK 이노베이션)를 30 g 충전하고, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 40 mg 충전하였다. 10 bar의 수소를 통해 3회의 퍼징(purging) 과정을 거친 후 70 bar의 수소를 충전하였다. 반응 온도를 400에 맞추기 위해 30분 동안 가열하였고, 정상 상태(steady state)에 도달하기 위해 10분 동안 유지하였다. 이어서 1000rpm에서 4시간 교반을 한 후 냉각 재킷(cooling jacket)을 통해 반응기를 상온까지 냉각한 후 생성물의 물성을 분석하였다.
- [0091] 초중질유의 수소화 분해 반응 후 생성물은 고상(코크), 액상(나프타, 중간 유분, 가스 오일, 잔여물) 및 기상 생성물로 분리하였으며, 생성된 액상 생성물은 가상 증류(Simulated distillation; SIMDIS) 분석을 통해 성분을 분석하였고, 그 결과를 표 1 및 도 7에 나타내었다.

표 1

촉매	비촉매	벌크 WC	나노 WC
기상 생성물 (중량%)	17.3	14.0	14.3
액상 생성물 (중량%)	64.0	75.8	82.4
고상 생성물 (중량%)	18.7	10.2	3.3
액상 생성물 분포 (중량%)			
~177°C (나프타)	2.3	6.14	8.4
177°C~345°C (중간 유분)	14.1	19.6	20.4
345°C~525°C (가스 오일)	24.9	27.2	28.5
525°C~ (잔사유)	22.77	22.9	25

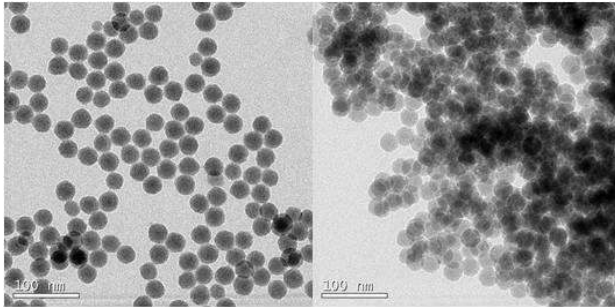
- [0092]
- [0094] 우선, 대조군의 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 17.3 중량%, 64.0 중량% 및 18.7 중량%로 액상 생성물의 수득율은 낮은 반면 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률이 높았다.
- [0095] 반면, 담지체를 사용하지 않은 분산형 WC 나노 촉매의 경우, 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득률은 각각 14.3 중량%, 82.4 중량% 및 3.3 중량%로 대조군(비촉매), 벌크 WC 촉매에 비해 액상 생성물의 수득률은 증가하고 고상 생성물의 수득률은 크게 감소하였다.
- [0096] 따라서, 상기의 결과를 통해 담지체를 사용하지 않은 분산형 WC 나노 촉매의 경우, 초중질유의 수소화 분해 반응이 촉진된 것을 확인할 수 있었다.
- [0097] 즉, 본 발명에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 WC 나노 촉매 담지체를 사용하지 않았다는 점과 나노 크기로 합성하였다는 점, 그리고 진공잔사유(vacuum residue)로부터 경질유의 제조에 적용한 것이 그 특징으로, 니켈 조촉매의 첨가에 따라 더 긍정적인 촉매 효과를 나타냄을 확인하였다.

[0099]

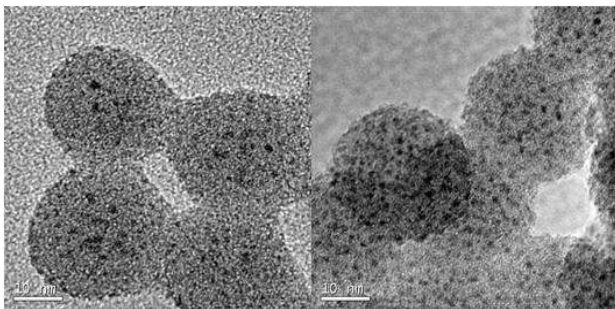
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적인 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

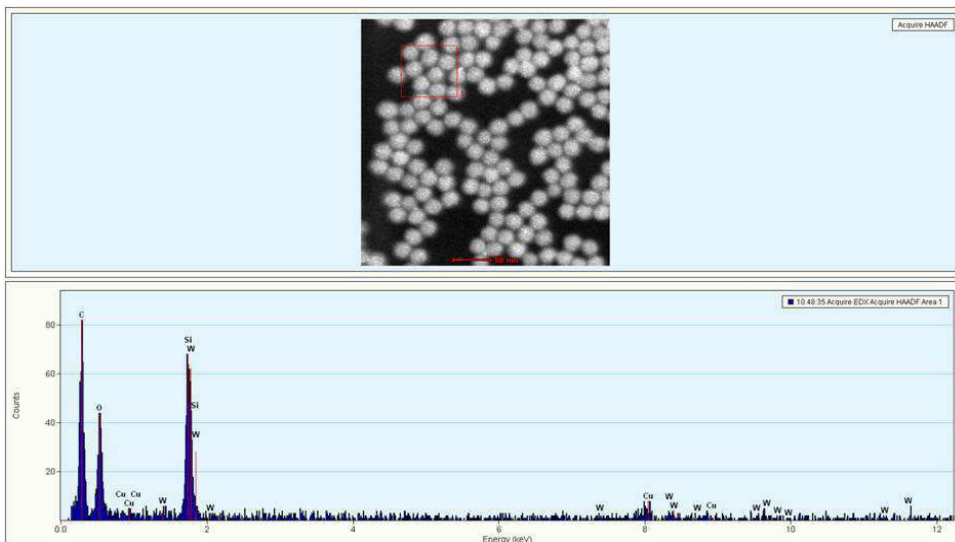
도면1



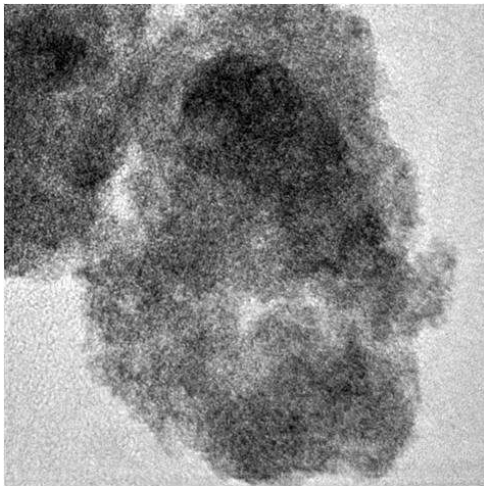
도면2



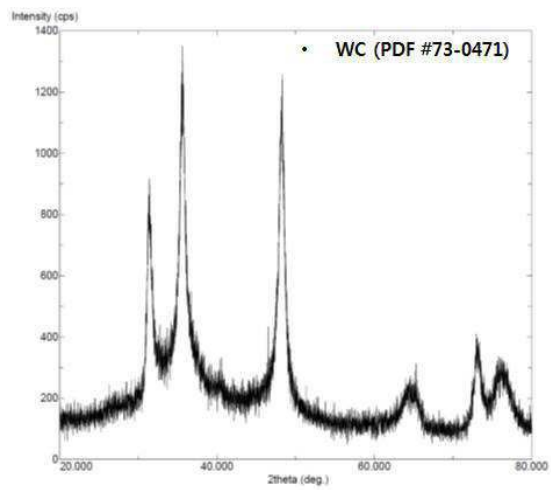
도면3



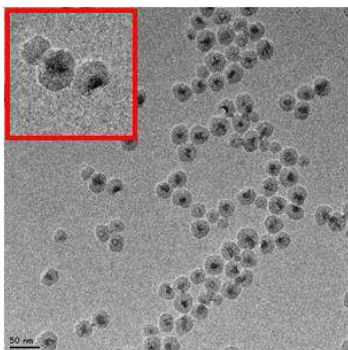
도면4



도면5



도면6



도면7

