



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2015-0109183
(43) 공개일자 2015년10월01일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 47/06 (2006.01) *B01J 23/30* (2006.01)
(21) 출원번호 10-2014-0032304
(22) 출원일자 2014년03월19일
심사청구일자 2014년03월19일

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암
동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호
허영걸
서울특별시 송파구 백제고분로23길 6, 302호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
한양특허법인

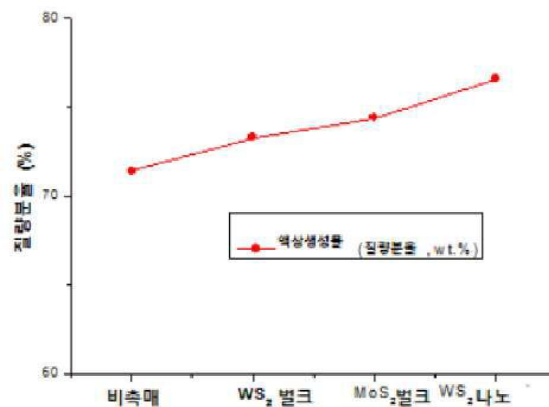
전체 청구항 수 : 총 10 항

(54) 발명의 명칭 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법

(57) 요약

본 발명은 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법으로, 보다 구체적으로 초중질유의 수소화 분해 반응에 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매를 이용하여 경질유를 제조하는 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매를 이용한 경질유의 생산방법은 중질유의 분해 반응에 주로 사용되는 MoS_2 벌크 촉매에 비하여 높은 반응성을 가지고 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 제조할 수 있으며, 초중질유를 분해반응에서 높은 액상 수득률, 아스팔텐 전환율을 나타낸다.

대표도 - 도9



(72) 발명자

김성민

서울특별시 송파구 중대로20길 18-33

엄희준

서울특별시 성북구 인촌로12길 58, 버디버디빌 A동 503호

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2013035316

부처명 미래창조과학부

연구관리전문기관 연구지원부

연구사업명 중견연구자지원_도약연구(전략)

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

기 여 율 1/1

주관기관 고려대학교

연구기간 2013.05.01 ~ 2014.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법.

청구항 2

청구항 1에 있어서,

상기 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매의 비표면적은 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 경질유 제조방법.

청구항 3

청구항 1에 있어서,

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

청구항 4

청구항 1에 있어서,

(a) 초중질유 및 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

(b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및

(c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 $400 \sim 500^\circ\text{C}$ 에서 수소화 분해하는 단계;

를 포함하는 경질유 제조방법.

청구항 5

청구항 1에 있어서,

상기 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매는 산화 텅스텐 ($W_{18}O_{49}$) 나노 입자를 합성한 후 CS_2 용액을 사용하여 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 에서 황화(sulfidation)하는 과정을 포함하여 제조되는 것인 경질유 제조방법.

청구항 6

청구항 5에 있어서,

상기 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매는 시트(sheet) 형태인 것인 경질유 제조방법.

청구항 7

초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 경질유 제조용 이황화 텅스텐 나노 촉매.

청구항 8

청구항 7에 있어서,

상기 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매의 비표면적은 $50 \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$ 인 경질유 제조용 이황화 텅스텐 나노 촉매.

청구항 9

청구항 7에 있어서,

상기 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매는, 산화 텅스텐 ($W_{18}O_{49}$) 나노 입자를 합성한 후 CS_2 용액을 사용하여 $300 \sim 350^\circ\text{C}$ 에서 황화(sulfidation)하는 과정을 포함하여 제조되는 것인 경질유 제조용 이황화 텅스텐 나노 촉매.

청구항 10

청구항 9에 있어서,

상기 이황화 텅스텐(WS_2) 나노 촉매는 시트(sheet)형태인 것인 경질유 제조용 이황화 텅스텐 나노 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001]

본 발명은 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 초중질유의 수소화 분해 반응에 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용하여 경질유를 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

[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 열분해법은 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, 수소화분해법에서 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, 한국신재생에너지학회 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] 본 발명의 목적은 초중질유의 수소화 분해 반응에 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용하여 경질유를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0013] 또한 본 발명의 목적은 초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 경질유 제조용 이황화 텅스텐 나노 촉매를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기와 같은 기술적 과제를 해결하기 위해,

[0015] 본 발명의 일 측면에 따르면, 본 발명은 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법을 제공한다.

[0016] 또한 본 발명은 초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 경질유 제조용 이황화 텅스텐 나노 촉매를 제공한다.

[0017] 일 실시예에 있어서, 상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 ~ 10 ° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택될 수 있다.

[0018] 일 실시예에 있어서, 상기 이황화 텅스텐 나노 촉매의 비표면적은 50~200 m²/g 일 수 있다.

[0019] 일 실시예에 있어서, (a) 초중질유 및 이황화 텅스텐 나노 촉매를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 ~ 500 °C 에서 3 ~ 4 시간동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유 제조방법이 제공될 수 있다.

[0020] 일 실시예에 있어서, 상기 이황화 텅스텐 나노 촉매는 W₁₈O₄₉ 나노 로드(rod) 전구체를 합성하는 단계: CS₂ 용액을 이용하여 300 ~ 400°C에서 황화(sulfidation) 하는 단계로 제조되며, 상기 제조된 촉매는 시트(sheet)형태를 가질 수 있다.

발명의 효과

[0021] 본 발명에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용한 경질유의 생산방법은 중질유의 분해 반응에 일반적으로 사용되는 MoS₂ bulk 촉매에 비하여 높은 반응성을 가지고 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 생산할 수 있는

며, 높은 액상 생성물의 수득률 및 높은 아스팔텐 전환율을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

[0022]

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

도 2의 a) 및 b)는 각각 $W_{18}O_{49}$ 나노 rod 전구체 및 이로부터 황화 과정을 통해 제조된 나노 이황화 텅스텐 촉매의 TEM 이미지이다. $W_{18}O_{49}$ 나노 rod 전구체는 1-D의 막대 형태를 나타내나, 황화되는 과정에서 2-D sheet 형태의 이황화 텅스텐 나노 촉매 형태를 갖는다. c)의 TEM 이미지는 이황화 텅스텐 벌크 촉매의 일부분을 나타낸 것으로 이황화 텅스텐 나노 촉매와 크기 대조를 위해 삽입하였다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)의 제조 과정을 나타낸 것이다.

도 4는 본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)와 산화텅스텐($W_{18}O_{49}$)의 XRD 분석 결과를 나타낸 것이다.

도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)와 벌크 WS_2 의 BET결과를 나타낸 것이다.

도 6은 본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 이용한 초중질유의 분해 과정을 나타낸 것이다.

도 7은 초중질유에 포함된 아스팔텐의 구조를 나타낸 것이다.

도 8는 본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 이용하여 분해된 생성물의 성분 함량을 나타낸 것이다.

도 9은 본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 이용하여 분해된 액상 생성물의 질량분율을 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0023]

이하 본 발명을 보다 더 상세히 설명한다.

[0024]

본 발명의 일 측면에 따르면, 이황화 텅스텐 나노 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법을 제공한다.

[0025]

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

[0026]

일 실시예에 있어서, (a) 초중질유 및 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (b) 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 (c) 상기 수소가 첨가된 혼합물을 370 ~ 500 °C 에서 3 ~ 4 시간동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유 제조방법이 제공될 수 있다.

[0027]

이때 이황화 텅스텐 나노 촉매는 반응물 중량 대비 금속기준으로 100 ~ 10,000ppm, 바람직하게는 500 ~ 5,000ppm, 더욱 바람직하게는 700 ~ 2,000ppm 사용할 수 있다. 촉매를 반응물 대비 상기 함량으로 사용하면 좋은 수율로 경질유를 제조할 수 있다.

[0028]

본 발명은 초중질유의 수소화 분해 반응에 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 이용하여 경질유를 제조하는 방법으로, 종래 담지체에 담지된 촉매에 해당하는 유동식 접촉 분해 촉매(FCC)를 사용하여 중질유를 분해하는 방법과 일반적인 수소화 반응 촉매인 MoS_2 촉매와 구별된다.

[0029]

일반적인 중질유(heavy oil)의 수소화 분해 반응(hydrocracking)의 온도 조건은 약 270 ~ 400 °C 인 반면, 초중질유(extra heavy oil)의 수소화 분해 반응의 온도 조건은 약 370 ~ 500 °C 로서 중질유의 분해 반응 조건보다 상대적으로 더 가혹한 조건을 요구한다. 또한, 초중질유는 중질유에 비하여 과량의 금속 및 황 성분을 포함

하기 때문에 분해 반응에 사용되는 촉매의 강한 내구성이 요구된다.

[0030] 중질유의 경우 아스팔텐(asphaltene)과 같은 중질 물질(heavy material)이 거의 존재하지 않으며, 니켈 또는 바나듐과 같은 금속 성분도 매우 미량 포함되어 있다. 또한, 물성 역시 초중질유에 비해 우수하기 때문에 코크(coke)의 발생량도 상대적으로 적다. 따라서, 산화알루미늄과 같은 담지체를 적용하여 분해 반응을 위한 비표면적을 증가시킴과 동시에 산성을 띄는 담지체를 사용함으로써 촉매의 활성을 증가시킨다.

[0031] 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 막게 되는 결과, 촉매의 활성이 소멸되는 문제점이 발생한다.

[0032] 따라서, 본 발명은 초중질유의 수소화 분해 반응을 위해 담지체에 담지되지 않으며, 수소화 구성요소로 일반적으로 사용하는 니켈 또는 몰리브덴을 포함하지 않고 텅스텐을 포함한 나노 크기의 촉매(WS_2)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.

[0033] 본 발명에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 이용하여 초중질유를 분해할 때, 생성되는 고상(solid), 액상(liquid) 및 기상(gas) 생성물의 수득률을 통해 촉매의 활성 정도가 결정된다. 초중질유의 수소화 분해 반응에 촉매를 사용하지 않는 경우보다 이황화 텅스텐 촉매(WS_2)를 사용할 경우, 액상 생성물의 수득률이 증가하며, 고상 및 기상 생성물의 수득률이 감소한다. 또한 이황화 텅스텐 촉매(WS_2)의 크기가 나노 사이즈 일 때, 고상 및 기상 생성물의 수득률은 감소하는 반면 경질유가 포함된 액상 생성물의 수득률은 증가한다. 이는 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)의 활성점의 노출 및 비표면적의 증가가 그 원인으로 파악된다.

[0034] 본 발명의 이황화 텅스텐 나노 촉매는 직경이 1nm ~ 100nm, 바람직하게는 30nm ~ 80nm이다.

[0035] 일 실시예에 있어서, 상기 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)의 비표면적은 50~200 m^2/g , 바람직하게는 80~150 m^2/g , 더욱 바람직하게는 90~100 m^2/g 일 수 있다.

[0036] 일 실시예에 있어서, 상기 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)는 전구체로 사용되는 산화 텅스텐($W_{18}O_{49}$)을 합성한 후, CS_2 용액을 사용하여 황화(sulfidation) 하는 과정을 통해 제조되면, 상기 제조된 촉매는 시트(sheet)형태를 가질 수 있다.

[0037] 본 발명에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)의 경우 1-D의 나노 rod형태의 산화 텅스텐($W_{18}O_{49}$) 전구체에서 CS_2 용액을 사용하여 2-D의 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS_2)를 sheet 형태로 제조할 수 있다.

[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 생성물의 수득률 및 C5-아스팔텐 전환율을 구하는 식은 하기의 수학적 식 1 및 2에 기재되어 있다.

[0039] [수학적 식 1]

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

[0040]

[0041] [수학적 식 2]

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

상기 식에서 23.05%는 반응물인 초중질유(감압잔사유)에 포함되어있는 C5-아스팔텐의 함량(wt%)이다.

초중질유의 분해 반응을 통해 제조되는 경질유는 액상 생성물에 포함되어 있으며, 상기 액상 생성물은 끓는점이 약 35 ~ 130 ℃인 경질 나프타(Naphtha), 끓는점이 약 130 ~ 220 ℃인 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 나노촉매 사용에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단할 수 있다.

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

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

1. 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매의 제조 방법

본 발명의 일 실시예에 따른 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS₂)는 도 2에 따라 제조되었다. 우선, W(CO)₆과 Me₃NO · 2H₂O와 올레이아민(Oleyamine)을 혼합한 후, 250 ~ 310 ℃까지 2시간에 걸쳐 서서히 온도를 상승시켜 준다. 반응물의 온도가 목표한 온도에 다다르면 24시간 동안 온도의 변화 없이 반응을 실시한다. 반응이 끝난 후, 합성된 나노 산화 텅스텐을 빠르게 냉각 시킨 후, 헥산을 이용하여 세척을 통해 유기물을 제거해 준다. 나노 산화 텅스텐을 원심분리기를 이용해(10000 rpm) 회수 한다. 회수한 나노 산화 텅스텐을 100 ℃에서 건조 시킨 후, 헥사데실아민(hexadecylamine)과 혼합한 후, 혼합물을 250℃ 까지 천천히 승온시킨 후, CS₂ 용액을 실린지를 통해 주입시킨 후, 혼합물을 300 ~ 350℃에서 0.5 ~ 2 시간 반응한다. 합성한 이황화 텅스텐 나노 촉매를 CH₂Cl₂으로 세척한 후 원심분리기(10000 rpm)를 이용하여 회수한다.

2. 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매의 XRD 및 BET 분석 결과

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) (λ = 0.15418 nm)으로 작동되는 X선 회절 분석기, D/MAX-2500V/PC (Rigaku)를 사용하여 상온에서 얻어졌다.

분석 결과, 이황화 텅스텐 나노 촉매(WS₂)는 WS₂의 결정 구조를 가지고 있는 것이 확인되었다(도 4 참조).

촉매의 비표면적은 ASAP 2010 (측미법) 상의 BET 방법에 의해 측정되었으며, 비표면적의 크기는 97.6 m²/g 일 수 있다. 특히, 이황화 텅스텐(WS₂) 벌크 촉매에 비해 약 14배 가량 큰 수치를 나타냈다.(이황화 텅스텐(WS₂) 벌크 촉매 비표면적 : 6.92 m²/g)

3. 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매를 이용한 초중질유의 수소화 분해 반응 결과

이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매의 초중질유 수소화 분해 반응을 통한 경질유의 제조 반응의 활성을 알아보기 위해 도 6의 순서에 따라 가혹한 실험 조건 하에서 감압잔사유를 분해하여 생성물의 수득률 및 전환율 등을 계산하였다. 상기 감압잔사유는 과량의 아스팔텐을 포함하고 있으며, 상기 아스팔텐의 구조는 도 7에 나타나 있다.

우선, 100 ml 반응기에 반응물인 감압잔사유(API도 = 2.32, SK 이노베이션)를 30 g 충전하고, 이황화 텅스텐

(WS₂) 나노 촉매를 반응물 중량 대비 금속기준 1000 ppm (0.04 g)으로 충전하였다. 10 bar의 수소를 통해 3회의 퍼징(purging) 과정을 거친 후 70 bar의 수소를 충전하였다. 반응 온도를 400 ℃에 맞추기 위해 30분 동안 가열하고, 정상 상태(steady state)에 도달하기 위해 10 분 동안 유지하였다. 이어서 1000 rpm에서 4시간 교반을 한 후 냉각 재킷(cooling jacket)을 통해 반응기를 상온까지 냉각한 후 생성물의 물성을 분석하였다.

초중질유의 수소화 분해 반응 후 생성물은 고상(코크), 액상(나프타, 중질유, 가스 오일, 잔여물) 및 기상 생성물로 분리되었으며, 생성된 액상 생성물은 가상 증류(Simulated distillation; SIMDIS) 분석을 통해 성분이 분석되었다. 하기의 표 1 및 도 8에는 상기 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매를 적용한 초중질유의 분해 결과가 기재되어 있다.

표 1

촉매	비촉매	WS ₂ 벌크	MoS ₂ 벌크	WS ₂ 나노
기상 생성물 (중량%)	14.6	14.6	14.6	13.7
액상 생성물 (중량%)	71.4	73.3	74.4	76.6
고상 생성물 (중량%)	14.0	12.1	11	9.7
액상 생성물 분포(중량%)				
C5-177 (나프타)	2.6	1.8	4.0	3.7
177-343 (중질유)	23.4	23.0	24.4	22.9
345-525 (가스 오일)	40.5	41.2	39.8	39.3
>525 (잔사유)	33.4	34.0	31.8	34.1
C5-아스팔텐 (전환률(%))	8.0 (65.3)	7.3 (68.3)	6.8 (70.5)	6.3 (72.7)

우선, 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매를 초중질유의 수소화 분해 반응에 사용할 경우, 대조군(비촉매)보다 초중질유의 성분인 주요 C5-아스팔텐의 전환율이 최대 7.4% 높았다. 특히, 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매의 경우 72.8%로 높은 전환율을 나타내었다.

또한, 대조군의 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 14.6 중량%, 71.4 중량% 및 14.0 중량%로 액상 생성물의 수득율은 낮은 반면 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률이 높다.

반면, 이황화 텅스텐(WS₂) 나노 촉매의 경우, 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득률은 각각 13.7 중량%, 76.6 중량% 및 9.7 중량%로 대조군(비촉매), 이황화 텅스텐(WS₂) 벌크 촉매, 이황화 몰리브덴(MoS₂) 벌크 촉매인 경우보다 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률은 다소 감소하였으며, 액상 생성물의 수득률은 증가하였다.

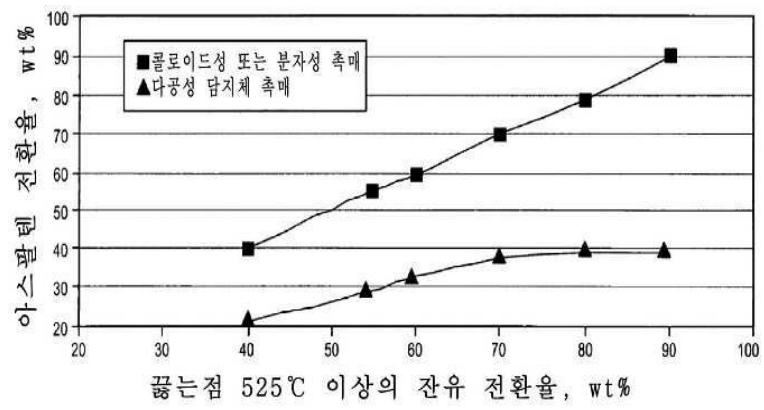
따라서, 상기의 결과를 통해 이황화 텅스텐(WS₂) 촉매의 크기가 나노 사이즈일 때, 촉매의 활성점 노출 및 비표면적 증가로 인하여 초중질유의 수소화 분해 반응이 촉진된 것을 확인할 수 있다.

즉, 본 발명에 따른 이황화 텅스텐(WS₂) 촉매를 나노 크기로 합성하여 경질유의 제조에 적용한 것이 그 특징으로, 벌크 크기의 이황화 텅스텐(WS₂)과 비교해 더 긍정적인 촉매 효과를 나타냄을 확인하였다.

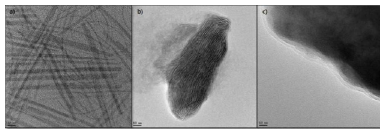
이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 있어서, 이러한 구체적 기술은 단지 바람직한 실시 양태일 뿐이며, 이에 의해 본 발명의 범위가 제한되는 것이 아닌 점은 명백할 것이다. 따라서 본 발명의 실질적인 범위는 첨부된 청구항들과 그것들의 등가물에 의하여 정의된다고 할 것이다.

도면

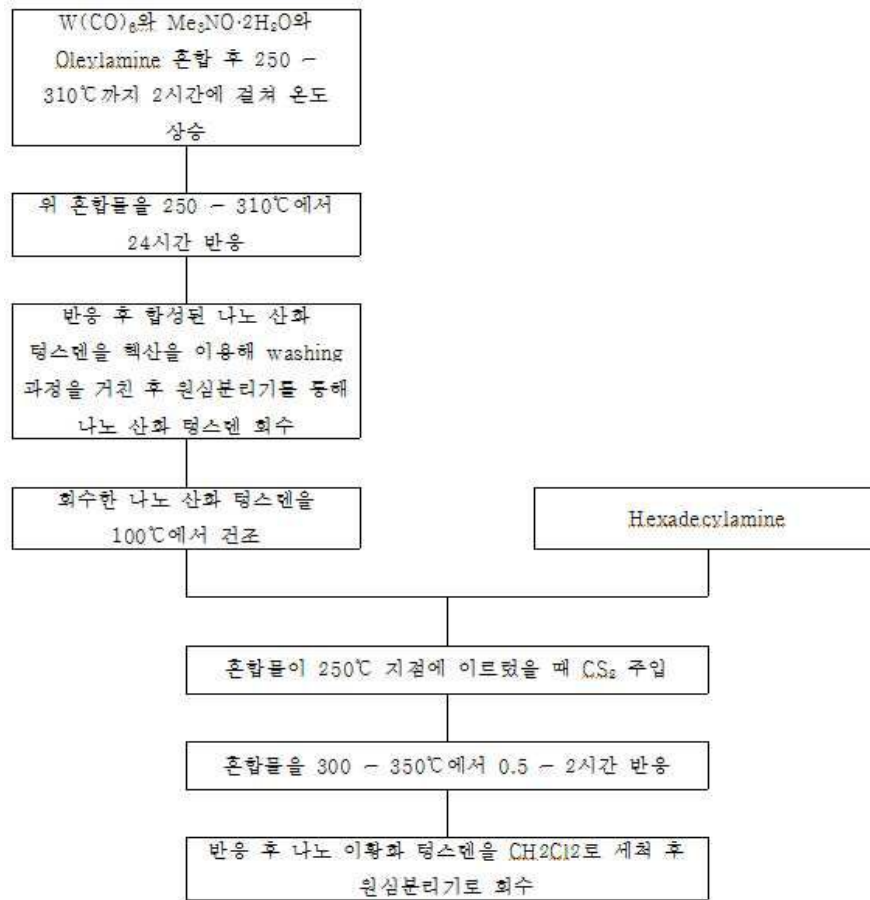
도면1



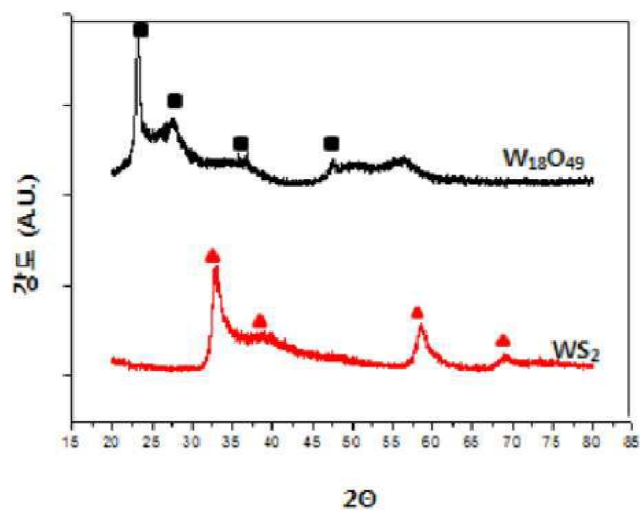
도면2



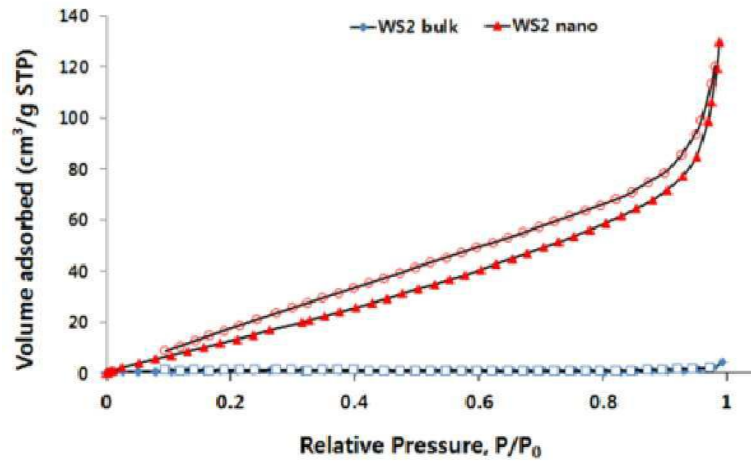
도면3



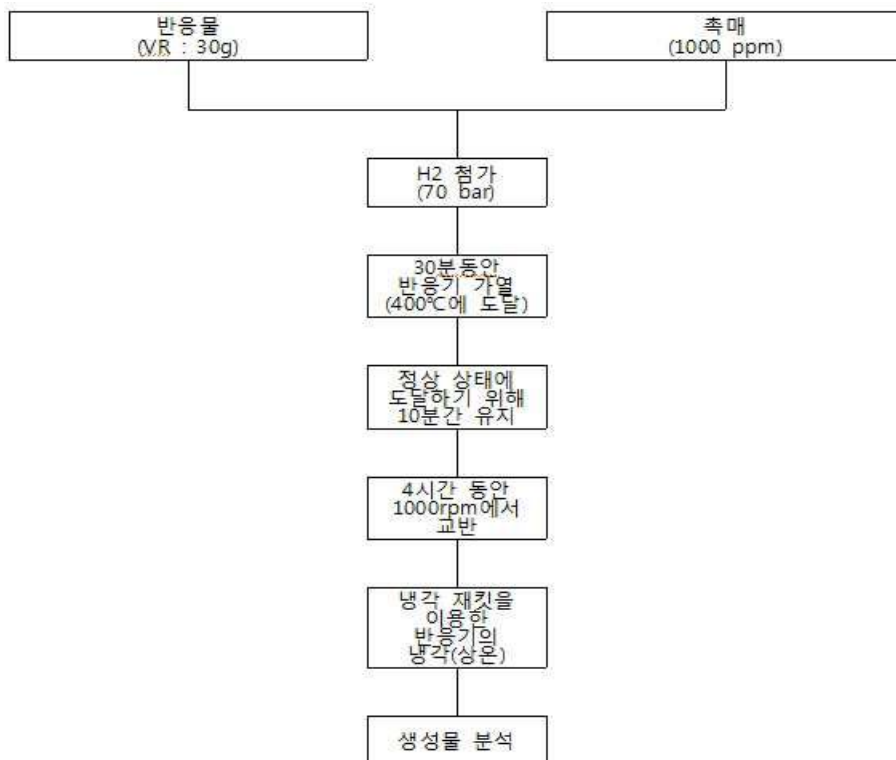
도면4



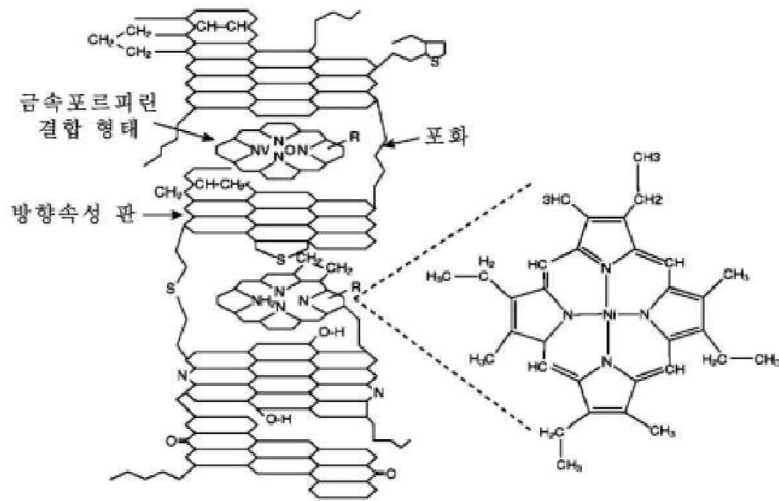
도면5



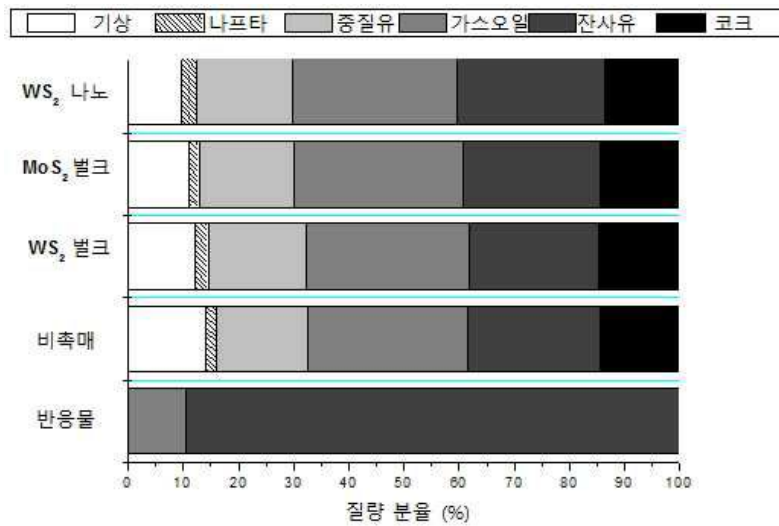
도면6



도면7



도면8



도면9

