



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2016-0083667
(43) 공개일자 2016년07월12일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C10G 47/02 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C10G 47/02 (2013.01)

C10G 2300/308 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2015-0000044

(22) 출원일자 2015년01월02일

심사청구일자 2015년01월02일

(71) 출원인

고려대학교 산학협력단

서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)

(72) 발명자

이관영

서울특별시 영등포구 여의동로 143, A동 2104호

허영걸

서울특별시 송파구 백제고분로31길 31-5, 303호

정광식

서울특별시 성북구 보문로26길 83-7, 301호

(74) 대리인

한양특허법인

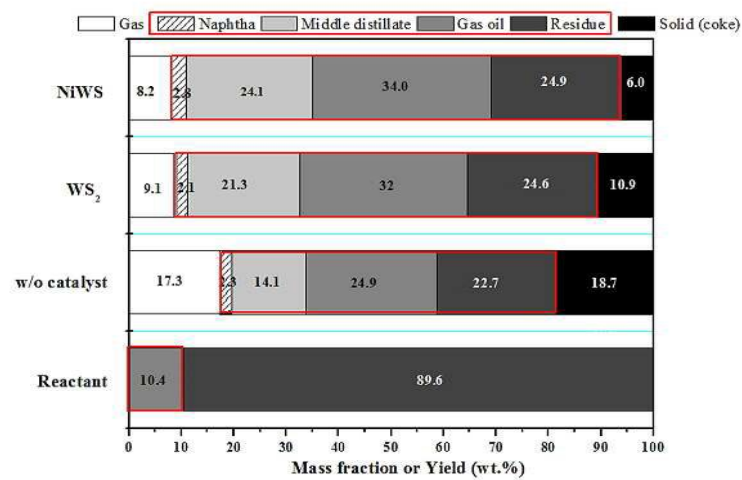
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법에 관한 것이다. 본 발명에 따른 니켈 조촉매를 첨가한 황화 텅스텐 나노 촉매(Ni-W-S 나노 촉매)를 이용한 경질유의 생산방법은 중질유의 분해 반응에 일반적으로 사용되는 MoS₂ bulk 촉매에 비하여 높은 반응성을 가지고 니켈을 조촉매로 첨가하지 않은 WS₂ 나노촉매와 비교하여도 높은 반응성을 가지고 있으며, 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 생산할 수 있으며, 높은 액상 생성물의 수득률, 아스팔텐 전환율을 나타낸다.

대표도 - 도7



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2014023265

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 2014.05.01 ~ 2015.04.30

명세서

청구범위

청구항 1

담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 긴 먼의 길이는 30 내지 100nm인 것인, 경질유 제조방법.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 내지 10° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것인, 경질유 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 방법은 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매와 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;

상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및

상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 내지 500℃에서 3 내지 4시간 동안 수소화 분해하는 단계;

를 포함하는 것인, 경질유 제조방법.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 합성한 후, 유기물을 제거하지 않고 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스를 사용하여 300 내지 600℃ 조건에서 0.5 내지 2시간동안 황화(sulfidation)과정을 거쳐 제조되는 것인, 경질유 제조방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 다층(multi-layer) 형태인 것인, 경질유 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 상기 촉매에서의 Ni:W의 중량비는 2:1 내지 0.25:1인 것인, 경질유 제조방법.

청구항 8

초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 것으로,

담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매.

청구항 9

제8항에 있어서,

상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 긴 면의 길이는 30 내지 100nm인 것인, 촉매.

청구항 10

제8항에 있어서,

상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 내지 10° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것인, 촉매.

청구항 11

제8항에 있어서,

상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 합성한 후, 유기물을 제거하지 않고 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스를 사용하여 300 내지 600°C 조건에서 0.5 내지 2시간동안 황화(sulfidation)과정을 거쳐 제조되는 것인, 촉매.

청구항 12

제8항에 있어서,

상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 다층(multi-layer) 형태인 것인, 촉매.

청구항 13

제8항에 있어서, 상기 촉매에서의 Ni:W의 중량비는 2:1 내지 0.25:1인 것인, 촉매.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용한 초중질유로부터 경질유의 제조 방법에 관한 것으로, 보다 구체적으로 초중질유의 수소화 분해 반응에 담지체를 사용하지 않고 나노 사이즈로 제어된 분산형 Ni-W-S 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, 미국석유험회가 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] 초중질유의 분해법으로는 접촉분해법, 수소화분해법 및 열분해법 등과 같은 다양한 방법이 존재한다. 초중질유

의 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 같은 보다 더 극한의 조건에서 분해반응을 일으키기에 촉매의 내구성이 충분하지 않거나 초중질유의 금속 성분에 의해 촉매성능이 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 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 경질유를 제조하는 방법을 제공하는데 있다.

[0013] 또한, 본 발명의 목적은 초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 경질유 제조용 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 제공하는데 있다.

과제의 해결 수단

[0014] 상기 기술적 과제를 해결하고자, 본 발명은 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법을 제공한다.

[0015] 본 발명의 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 긴 면의 길이가 30 내지 100nm인 것일 수 있다.

[0016] 다른 일 구현예는 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 내지 10° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것일 수 있다.

[0017] 또 다른 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매와 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 내지 500℃에서 3 내지 4 시간 동안 수소화 분해하는 단계를 포함할 수 있다.

[0018] 또 다른 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4\text{S}_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 합성한 후, 유기물을 제거하지 않고 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스를 사용하여 300 내지 600℃ 조건에서 0.5 내지 2시간동안 황화(sulfidation)과정을 거쳐 제조되는 것일 수 있다.

[0019] 또 다른 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 다층(multi-layer) 형태인 것일 수 있다.

[0020] 또 다른 일 구현예는 촉매에서의 Ni:W의 중량비가 2:1 내지 0.25:1인 것일 수 있다.

[0021] 또한, 본 발명은 초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 것으로, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노

촉매를 제공한다.

- [0022] 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 긴 면의 길이가 30 내지 100nm인 것일 수 있다.
- [0023] 다른 일 구현예는 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 내지 10° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0024] 또 다른 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 합성한 후, 유기물을 제거하지 않고 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스를 사용하여 300 내지 600℃ 조건에서 0.5 내지 2시간동안 황화(sulfidation)과정을 거쳐 제조되는 것일 수 있다.
- [0025] 또 다른 일 구현예는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 다층(multi-layer) 형태인 것일 수 있다.
- [0026] 또 다른 일 구현예는 촉매에서의 Ni:W의 중량비가 2:1 내지 0.25:1인 것일 수 있다.

발명의 효과

- [0027] 본 발명에 따른 니켈 조촉매를 첨가한 황화 텅스텐 나노 촉매(Ni-W-S 나노 촉매)를 이용한 경질유의 생산방법은 중질유의 분해 반응에 일반적으로 사용되는 MoS_2 bulk 촉매에 비하여 높은 반응성을 가지고 니켈을 조촉매로 첨가하지 않은 WS_2 나노촉매와 비교하여도 높은 반응성을 가지고 있으며, 초중질유를 효율적으로 분해하여 경질유를 생산할 수 있으며, 높은 액상 생성물의 수득률, 아스팔텐 전환율을 나타낸다.

도면의 간단한 설명

- [0028] 도 1은 다공성 담지체 촉매와 콜로이드성 또는 분자성 촉매에 따른 끓는점이 525℃ 이상인 잔유의 전환율 및 이에 포함된 아스팔텐의 전환율을 나타낸 것이다.
- 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 제조 과정을 나타낸 것이다.
- 도 3은 촉매의 TEM 결과를 나타낸 것으로, a는 이황화 텅스텐(WS_2), b는 니켈을 조촉매로 0.5 wt% 첨가한 황화 텅스텐 나노를 나타낸 것이다.
- 도 4는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매와 이황화 텅스텐(WS_2)의 EDX mapping 분석 결과를 나타낸 것이다.
- 도 5는 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용한 초중질유의 경질화 분해 과정을 나타낸 것이다.
- 도 6은 초중질유에 포함된 아스팔텐의 구조를 나타낸 것이다.
- 도 7은 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용한 진공잔사유의 분해된 생성물의 성분 함량을 나타낸 것이다 (NiWS: 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매).
- 도 8은 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 분해된 C_5 -아스팔텐의 질량분율을 나타낸 것이다.
- 도 9는 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 분해된 액상 생성물의 질량분율 및 생성된 코크의 질량분율을 나타낸 것이다.
- 도 10은 다층 형태(multi-layer)를 나타낸 것이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0029] 본 발명은 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 초중질유로부터 경질유를 제조하는 것을 특징으로 하는 경질유 제조방법 및 초중질유로부터 경질유를 제조하기 위한 담지체를 사용하지 않은 분산형

Ni-W-S 나노 촉매에 관한 것이다.

- [0030] 본 발명의 일 실시예에 따르면, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매와 초중질유를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; 상기 혼합물에 수소를 첨가하는 단계; 및 상기 수소가 첨가된 혼합물을 400 내지 500℃에서 3 내지 4시간 동안 수소화 분해하는 단계;를 포함하는 경질유의 제조방법이 제공될 수 있다.
- [0031] 또한, 일 실시예에 따르면, 상기 초중질유는 API(American Petroleum Institute) 비중이 1 내지 10° 인 원유, 역청(bitumen), 감압잔사유(vacuum residue) 또는 이의 혼합물로부터 선택되는 것일 수 있다.
- [0032] 이하, 본 발명을 상세히 설명한다.
- [0033] 본 발명에 있어, 분산형 촉매란 분산된 형태(well dispersed)의 촉매를 의미하는데, 촉매의 분산 정도는 촉매의 활성에 직접적인 영향을 미치기 때문에 중요한 요소가 된다.
- [0034] 본 발명에 있어서, 다층 형태(multi-layer)란 튜브형태의 끝자락이 2 내지 4겹의 층이 쌓인 구조를 의미한다(도 10 참조).
- [0035] 본 발명은 초중질유의 수소화 분해 반응에 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 경질유를 제조하는 방법으로, 종래 담지체에 담지된 촉매에 해당하는 유동식 접촉 분해 촉매(FCC)를 사용하여 중질유를 분해하는 방법과 일반적인 수소화 반응 촉매인 WS₂ 촉매와 구별된다.
- [0036] 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 포함하기 때문에 분해 반응에 사용되는 촉매의 강한 내구성이 요구된다.
- [0037] 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.
- [0038] 다만, 담지체는 표면에 미세 기공을 다수 포함하고 있으며, 상기 기공 내에 분해 반응의 활성 구성요소인 니켈, 몰리브덴 또는 해테로폴리산 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.
- [0039] 따라서, 본 발명은 코크(coke) 발생으로 인한 담지체의 기공 막힘 현상으로 촉매의 활성 소멸의 문제점을 방지하기 위해 담지체를 사용하지 않았으며, 수소화 구성요소로 일반적으로 사용하는 몰리브덴을 포함하지 않고 니켈 조촉매를 첨가한 텅스텐(Ni-W-S)을 나노 크기의 촉매를 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.
- [0040] 본 발명에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용하여 초중질유를 분해할 때, 생성되는 고상(solid), 액상(liquid) 및 기상(gas) 생성물의 수득률을 통해 촉매의 활성 정도는 결정이 된다. 초중질유의 수소화 분해 반응에 촉매를 사용하지 않는 경우보다 본 발명의 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 사용할 경우, 액상 생성물의 수득률이 증가하며, 고상 및 기상 생성물의 수득률은 감소한다. 또한 니켈을 조촉매로 첨가하지 않은 이황화 텅스텐 촉매(WS₂)와 비교하여도, 고상 및 기상 생성물의 수득률은 감소하는 반면 경질유가 포함된 액상 생성물의 수득률은 증가한다. 이는 니켈 조촉매가 수소화 반응에 직접적인 영향을 미친 것이 그 원인으로 파악된다.

- [0041] 본 발명의 일 실시예에 있어서, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4\text{S}_2$ 와 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 로 합성한 후, 유기물을 제거하지 않고 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스를 사용하여 300 내지 600℃ 조건에서 0.5 내지 2시간동안 황화(sulfidation)과정을 거쳐 제조되는 것일 수 있으며, 제조된 촉매는 다층 (multi-layer) 형태를 가질 수 있다.
- [0042] 다만, 본 발명에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 경우 나노 촉매의 크기가 황화과정에 서 소결(sintering)되지 않도록 합성과정에 사용한 유기물을 완전히 제거하지 않고, 5.0 v% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스를 사용하여 황화과정을 거쳐 나노 크기를 유지하여 제조하는 것을 특징으로 한다.
- [0043] 일 실시예에 있어서, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매에서의 Ni:W의 중량비는 2:1 내지 0.25:1 인 것일 수 있다. 니켈(Ni)은 텅스텐(W)이 황화처리과정을 거쳐 황화텅스텐으로 용이하게 변화시켜 주도록 돕는 역할을 하는 것으로, 상기 Ni:W의 중량비가 상기 범위 내에 있는 경우, 높은 반응성을 가지며, 초중질유를 효율 적으로 분해하여 경질유를 생산할 수 있다.
- [0044] 일 실시예에 있어서, 본 발명에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단하기 위한 척도로서 액상 생성물의 수 득률 및 C5-아스팔텐의 전환율을 이용할 수 있다. 상기 액상 수득률 및 C5-아스팔텐 전환율을 구하는 식은 하기의 수식식 1 및 2에 기재되어 있다.

수식식 1

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

[0045]

수식식 2

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

[0046]

- [0047] 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 니켈 조촉매의 첨가에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단할 수 있다.

- [0048] 또한, 초중질유에 다량으로 포함되어 있는 C5-아스팔텐의 전환율, 즉 초중질유의 경질유 및/또는 중질유로의 전 환율을 계산함으로써 니켈 조촉매의 첨가에 따른 경질유의 제조 방법의 유용성을 판단할 수 있다.

- [0049] 이하, 본 발명을 실시예를 이용하여 더욱 상세하게 설명한다. 그러나 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것으로서, 본 발명은 하기 실시예에 의해 한정되지 않고 다양하게 수정 및 변경될 수 있다.

- [0050] **1. 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 제조 방법**

[0051] 본 발명의 일 실시예에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 도 2에 따라 제조하였다. 우선, 암모늄 메타텅스테이트(Ammonium metatungstate), NH_4OH 및 정제수(D.I. water)를 혼합한 후, $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ (50wt%)를 첨가하였고, 80 ~ 120℃까지 N_2 분위기에서 12시간에 걸쳐 건조 시켜주었다. 합성한 $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$, 정제수, 에틸렌 글리콜(ethylene glycol) 및 Triton X114 혼합물에 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 정제수를 첨가한 후 1시간 동안 교반하였으며, 80~120℃ 조건에서 12시간에 걸쳐 건조 시켜 주었다. 건조된 생성물을 4시간 동안 5.0 v% $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스로 350 ~ 600℃ 황화 반응시킨 후, 핵산을 이용하여 세척을 통해 유기물을 제거해 주었으며, 생성된 촉매는 원심분리기(10000 rpm)를 이용해 회수 하였다.

[0052] 2. 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 TEM 및 EDX mapping 분석 결과

[0053] 상기 실시예 1에 따라 제조된 촉매는 TEM(Transmission Electron Microscopy)을 통해 촉매의 형태를 분석하였으며, 그 결과를 도 3 및 도 4에 나타내었다.

[0054] 도 3은 촉매의 TEM 결과를 나타낸 것으로, a는 이황화 텅스텐(WS_2), b는 니켈을 조촉매로 0.5 wt% 첨가한 황화 텅스텐 나노 촉매(Ni-W-S 나노 촉매)를 나타낸 것이다.

[0055] 도 4는 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매와 이황화 텅스텐(WS_2)의 EDX mapping 분석 결과를 나타낸 것이다.

[0056] 도 3 및 도 4에 나타난 바와 같이, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 EDX mapping image의 변화도를 확인하였으며, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 다층(multi-layer) 형태를 갖는다는 것을 확인하였다. 또한, 도 4에서와 같이 황, 니켈, 텅스텐이 고르게 분산되어 있음도 확인하였다.

[0057] 3. 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 이용한 초중질유의 수소화 분해 반응 결과

[0058] 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 초중질유 수소화 분해 반응을 통한 경질유의 제조 반응의 활성을 알아보기 위해 도 5의 순서에 따라 가혹한 실험 조건 하에서 감압잔사유를 분해하여 생성물의 수득률 및 전환율 등을 계산하였다. 감압잔사유는 과량의 아스팔텐을 포함하고 있으며, 아스팔텐의 구조는 도 6에 나타내었다.

[0059] 우선, 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 충전 하였다. 10 bar의 수소를 통해 3회의 퍼징(purging) 과정을 거친 후 70 bar의 수소를 충전하였다. 반응 온도를 400℃에 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.

[0060] 초중질유의 수소화 분해 반응 후 생성물은 고상(코크), 액상(나프타, 중질유, 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 7 내지 도 9에 나타내었다.

[0061] 표 1 및 도 7 내지 도 9는 상기 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 적용한 초중질유의 분해 결과를 나타낸 것이다.

표 1

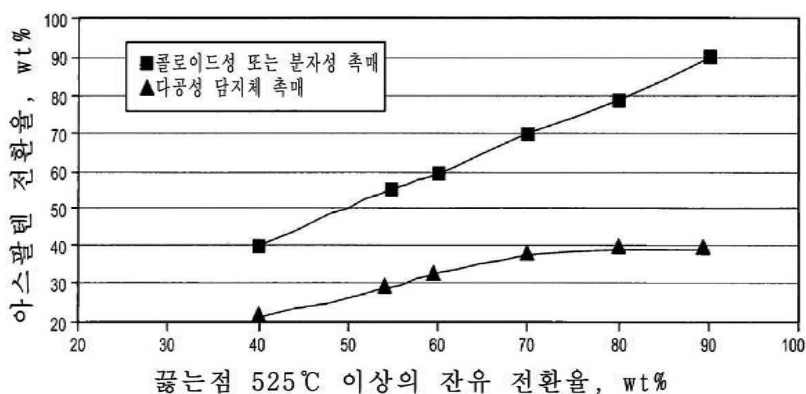
촉매	비촉매	WS_2	Ni-W-S
기상 생성물(중량%)	17.3	9.1	8.2
액상 생성물(중량%)	64.0	80.0	85.8
고상 생성물(중량%)	18.7	10.9	6.0
액상 생성물 분포(중량%)			
C5-177℃(나프타)	2.3	2.1	2.8
177-343℃(중질유)	14.1	21.3	24.1
345-525℃(가스 오일)	24.9	32.0	34.0
>525℃(잔사유)	22.7	24.6	24.9

C5-아스팔텐(전환률(%))	64.9	69.7	75.9
-----------------	------	------	------

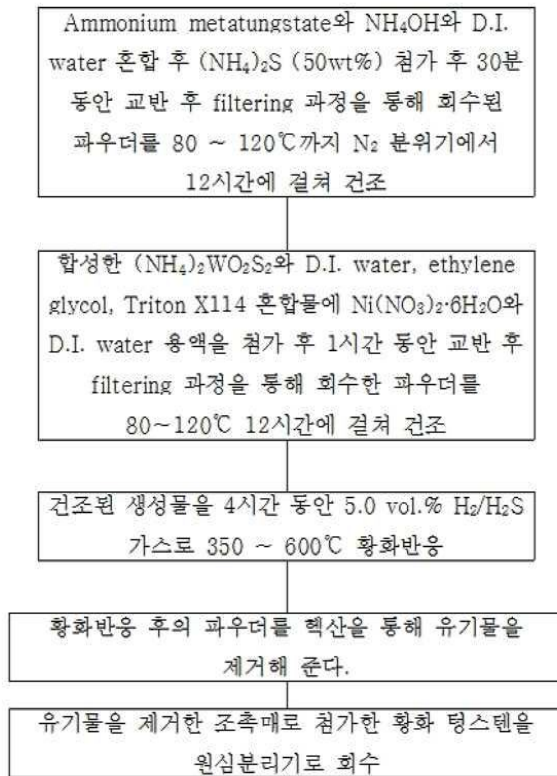
- [0063] 우선, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매를 초중질유의 수소화 분해 반응에 사용할 경우, 대조군(비촉매)보다 초중질유의 주요 성분인 C5-아스팔텐의 전환율이 최대 11.0 % 높았다. 특히, WS₂ 나노 촉매와의 비교에서도 C5-아스팔텐의 전환율이 6.2% 높은 전환율을 나타내었다.
- [0064] 또한, 대조군의 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 17.3 중량%, 64.0 중량% 및 18.7 중량%로 액상 생성물의 수득율은 낮은 반면 기상 생성물 및 고상 생성물의 수득률이 높았다.
- [0065] 반면, 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 경우, 기상 생성물, 액상 생성물 및 고상 생성물의 수득율은 각각 8.2 중량%, 85.8 중량% 및 6.0 중량%로 대조군(비촉매), WS₂ 나노 촉매에 비해 액상 생성물의 수득률은 증가하였다.
- [0066] 따라서, 상기의 결과를 통해 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매의 경우, 초중질유의 수소화 분해 반응이 촉진된 것을 확인할 수 있었다.
- [0067] 즉, 본 발명에 따른 담지체를 사용하지 않은 분산형 Ni-W-S 나노 촉매는 담지체를 사용하지 않았다는 점과 나노 크기로 합성 하였다는 점, 그리고 진공잔사유(vacuum residue)로부터 경질유의 제조에 적용한 것이 그 특징으로, 니켈 조촉매의 첨가에 따라 더 긍정적인 촉매 효과를 나타냄을 확인하였다.
- [0068] 이상으로 본 발명 내용의 특정한 부분을 상세히 기술하였는바, 본 발명이 속하는 기술 분야에서 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

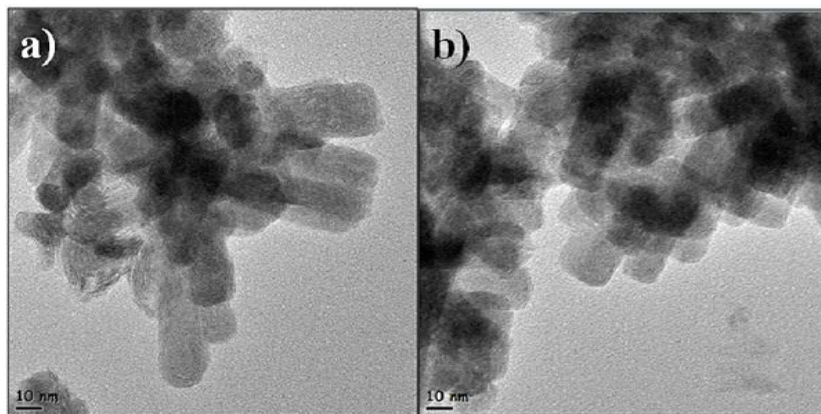
도면1



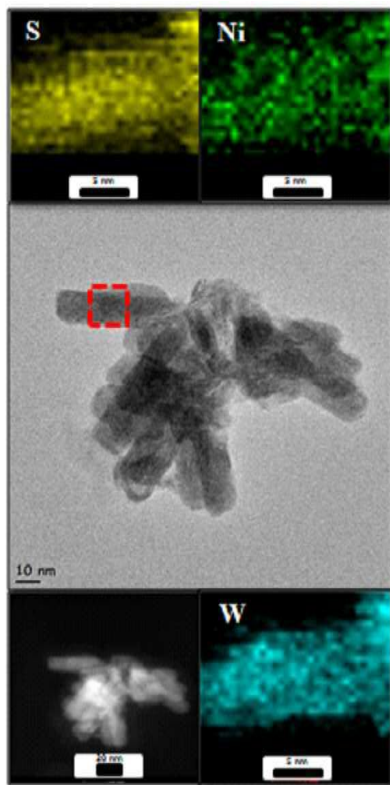
도면2



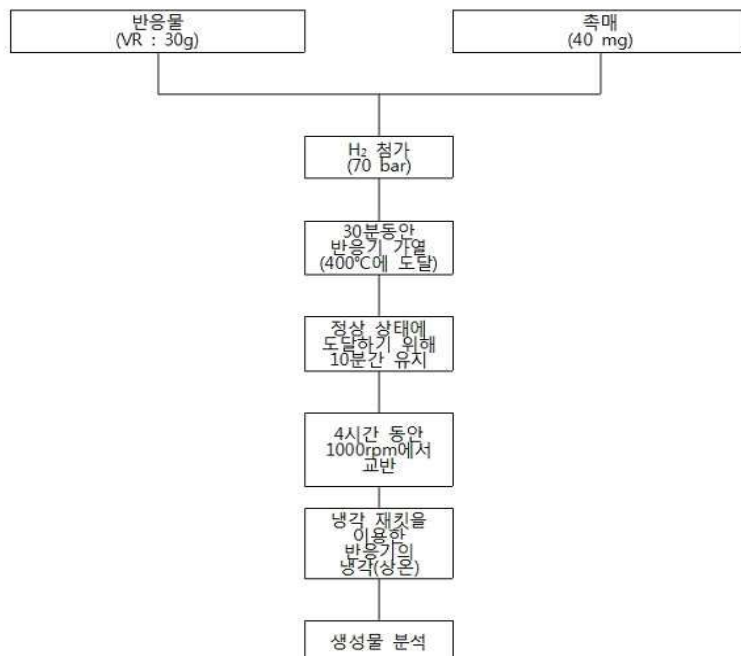
도면3



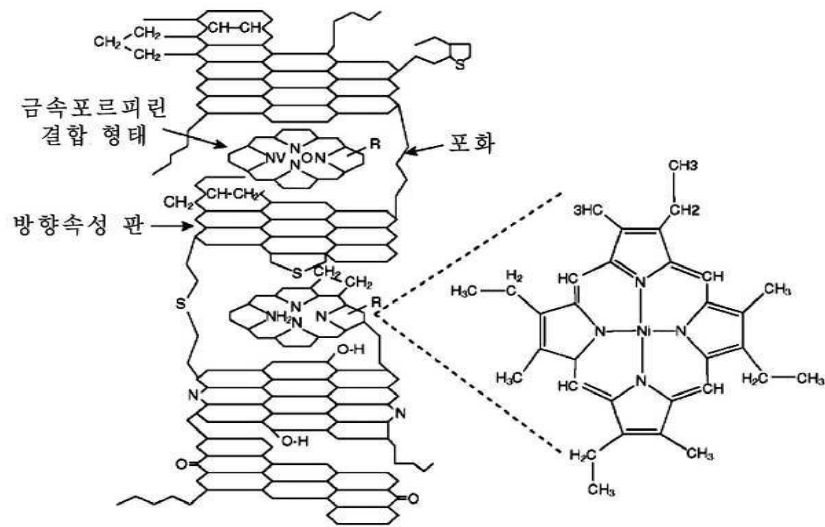
도면4



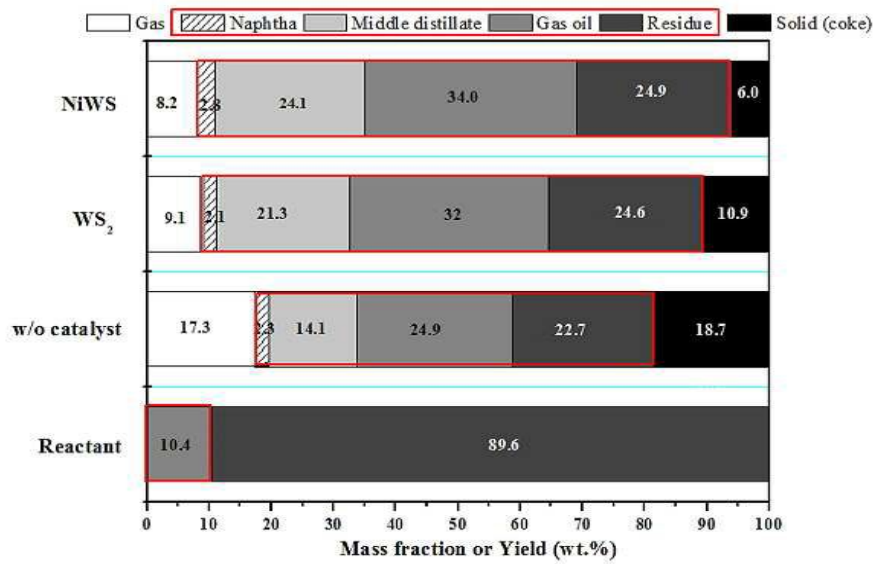
도면5



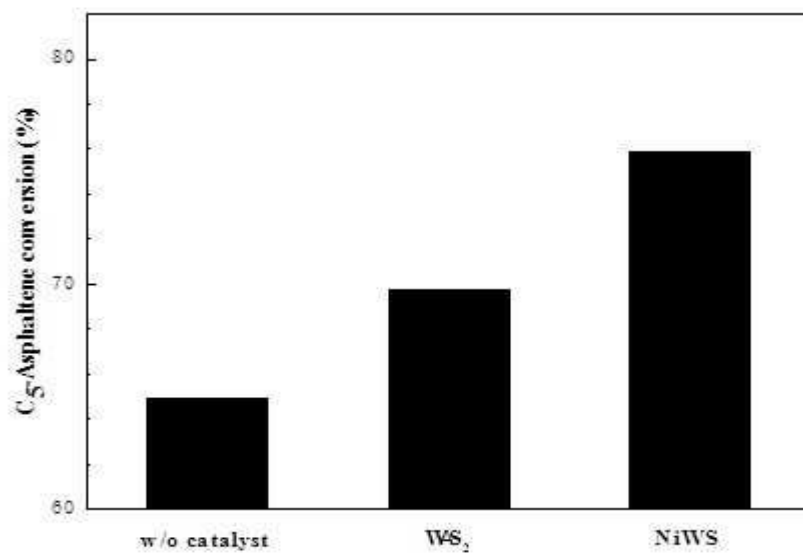
도면6



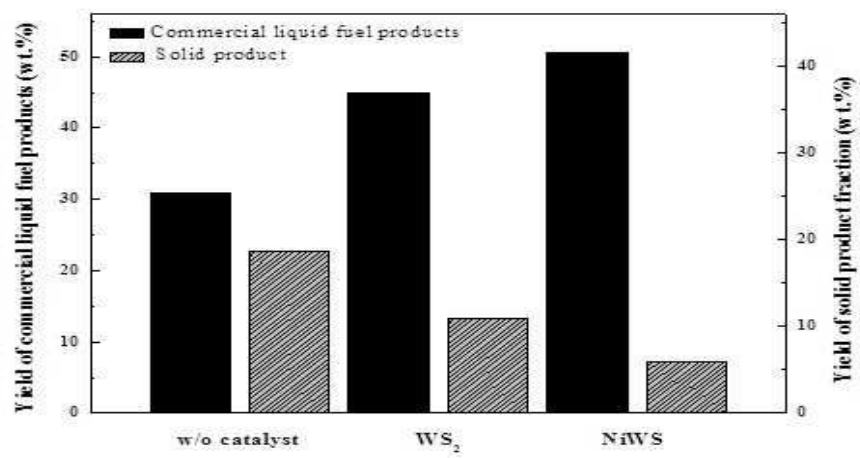
도면7



도면8



도면9



도면10

