(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2018-0116825
(43) 공개일자 2018년10월26일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C10G 3/00 (2006.01) *C10G 45/00* (2006.01)
(52) CPC특허분류
C10G 3/52 (2013.01)
C10G 45/00 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2017-0049576
(22) 출원일자 2017년04월18일
심사청구일자 없음

(71) 출원인
고려대학교 산학협력단
서울특별시 성북구 안암로 145, 고려대학교 (안암동5가)
(72) 발명자
이관영
서울특별시 용산구 한강대로 26, 101동 1807호
정광식
서울특별시 성북구 보문로26길 83-7, 301호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
정은열

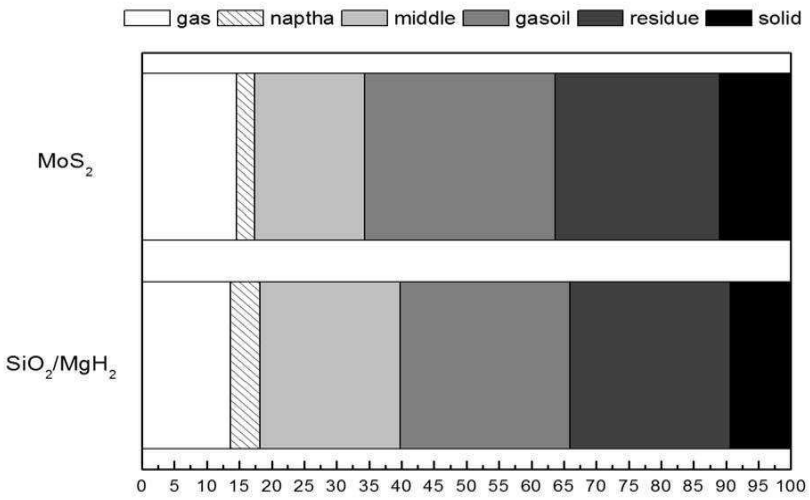
전체 청구항 수 : 총 2 항

(54) 발명의 명칭 **수소전달체, 이의 합성방법 및 이를 이용한 중질유의 개질방법**

(57) 요 약

본 발명은 중질유의 개질 과정에 적용할 수 있는 SiO_2/MgH_2 수소전달체를 합성하고, 이를 이용한 중질유의 개질방법에 관한 것으로서, 본 발명을 통하여 SiO_2/MgH_2를 용이하게 제조할 수 있으며, SiO_2/MgH_2 입자는 수소 전달체로서 그 자체로써도 중질유 개질 반응에서 우수한 활성을 보였으며, 기존 중질유 개질 촉매와 함께 사용시 더욱 높은 효율을 가지며, 사용 용도에 따라 SiO_2를 제거함으로써 나노 크기의 MgH_2만을 다양한 분야에서 이용할 수도 있다.

대 표 도 - 도4



(72) 발명자

김찬훈

서울특별시 동대문구 제기로2길 7-4, 211호

이기쁨

전라북도 전주시 완산구 강변로 106-3, 102동 1002호

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 1/1

주관기관 고려대학교 산학협력단

연구기간 2016.05.01 ~ 2017.04.30

명 세 서

청구범위

청구항 1

(a) 염화마그네슘 및 계면활성제를 유기 용매에 용해시키고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계;

(b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시키고 교반하여 실리카/산화마그네슘(SiO_2/MgO_x) 입자를 합성하는 단계;

(c) 상기 합성된 입자를 에탄올에 침전시켜 회수하여 건조 및 소성하는 단계;및

(d) 소성 단계를 거친 실리카/산화마그네슘(SiO_2/MgO_x) 입자를 고온 및 고압 환경에서 수소처리하는 단계;를 포함하는 SiO_2/MgH_2 수소전달체를 합성방법.

청구항 2

제1항에 따른 SiO_2/MgH_2 수소전달체를 이용하여 중질유로부터 경질유를 제조하는 방법.

발명의 설명

기 술 분 야

[0001] 본 발명은 중질유의 개질 과정에 적용할 수 있는 수소전달체 및 이를 이용한 중질유의 개질방법에 관한 것으로서, 더욱 상세하게는 SiO_2/MgH_2 수소전달체를 합성하고, 이를 이용한 중질유분 개질방법에 관한 것이다.

배 경 기 술

[0002] MgH_2는 대표적인 수소저장용 물질로써 초창기에 그 안정성과 한 분자당 결합하고 있는 수소 분자의 비율이 높아 많은 연구가 진행되었다. 하지만, 수소저장용 물질이 경제성을 갖기 위해서는 단순 결합의 안정성과 높은 비율뿐만 아니라 기존의 전기 배터리와 같이 수소를 빠르게 저장하고 다시 내어 놓는 과정이 필수적이다. MgH_2는 수소 결합을 위해서 고온, 고농도 수소 환경을 제공해야 하는 한계점이 있으며 심지어 상기 환경에서도 결합 과정이 다른 물질에 비해 상대적으로 매우 느리다. 역으로 MgH_2에서 수소를 떼어놓기 위한 과정 또한 고온, 저농도 수소 환경을 제공해야 하며 그 과정이 최소한 한 시간 이상 걸리는 것으로 알려져 있다. 때문에 MgH_2 자체만으로는 수소저장용 물질로 사용하기에 단점이 커서 근래의 연구에는 이를 Ni과 결합한 Ni-MgH_2를 사용하거나 아예 Mg 기반의 물질을 사용하지 않고 있다.

[0003] 본 발명에서 진행한 중질유분 개질 과정은 수소를 반응에 사용하여 보다 더 가벼운 기름 성분으로 바꾸는 과정을 말한다. 이때 수소의 경우 가스 형태로 반응 시작 전에 충진된 후 열에 의해 분해된 중질유분 (탄소 라디칼)과 반응하게 된다. 이때 수소와 분해된 중질유분이 제때 접촉하지 못할 경우 탄소끼리 뭉친 코크 (coke)성분이 되며 이는 전반적인 생산력 저하로 이어진다. 때문에 수소를 효율적으로 중질유분에 균일하게 침투시키는 것이 중요하며 이를 위해 교반기에 기체 통로를 뚫거나 버블링을 하는 방식을 이용한다. 하지만, 두 가지 과정 모두 수소 기체가 세밀하게 퍼지는 데에는 한계가 있다.

[0004] 상기와 같은 문제를 해결하기 위하여 본 발명의 발명자들은 MgH_2를 나노 크기로 합성하고 이를 균일하고 효율적으로 수소 입자를 제공할 수 있는 나노 수소 전달체로 사용하였다. MgH_2의 단점이라고 할 수 있는 고온 환경과 느린 수소 배출 능력은 상기 반응에서 있어 중질유분 분해가 시작되는 300 ℃ 지점부터 수소 배출이 시작된다는 점과 느리게 배출되어 반응이 진행되는 동안 꾸준히 수소를 안정적이게 제공한다는 장점으로 적용될 수 있다.

[0005] 따라서, 본 발명의 발명자들은 MgH_2의 기계적, 화학적 안정성을 높이기 위한 다공성-SiO_2/MgH_2를 합성하였으며, SiO_2/MgH_2를 이용하여 중질유분 분해 과정 중 발생하는 불균일한 수소 전달 문제를 해결하여 반응 효율을 높이고

자 하였다.

선행기술문헌

비특허문헌

[0006] (비특허문헌 0001) 비특허문헌 1 : H.L.Ding, Y.X.Zhang, S.Wang, J.M.Xu, S.C.Xu, and G.H.Li, Fe3O4@SiO2 core/shell nanoparticles: the silica coating regulations with a single core for different core sizes and shell thickness, Chem. Mater. 2012, 24, 4572-4580.

(비특허문헌 0002) 비특허문헌 2 : Qilu Yao, Zhang-Hui Lu, Zhujun Zhang, Xiangshu Chen, and Yquian Lan, One-pot synthesis of core-shell Cu@SiO2 nanospheres and their catalysis for hydrolytic dehydrogenation of ammonia borane and hydrazine borane, Scientific reports, 2014, 4, 7597.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 상술한 바와 같이, 본 발명은 중질유분 개질 반응에서 발생하는 수소의 물질전달 문제를 손쉽게 해결하는 방법을 제공하고자 한다. 구체적으로는 SiO_2/MgH_2를 합성과, 이를 반응에 적용하는 방법을 제공하고, 동일한 조건하에 MoS_2와 비교한 결과를 통해 성능을 입증하고자 한다.

과제의 해결 수단

[0008] 따라서, 본 발명은 상기 과제를 해결하기 위하여, 하기 단계를 포함하는 SiO_2/MgH_2 수소전달체의 합성방법을 제공한다.

[0009] (a) 염화마그네슘 및 계면활성제를 유기 용매에 용해시키고 교반하여 혼합 용액을 제조하는 단계,

[0010] (b) 상기 혼합 용액에 물, 암모니아수 및 실리카 전구체를 용해시키고 교반하여 실리카/산화마그네슘(SiO_2/MgO_x) 입자를 합성하는 단계,

[0011] (c) 상기 합성된 입자를 에탄올에 침전시켜 회수하여 건조 및 소성하는 단계,

[0012] (d) 소성 단계를 거친 실리카/산화마그네슘(SiO_2/MgO_x) 입자를 고온 및 고압 환경에서 수소처리하여 SiO_2/MgH_2 수소전달체를 합성하는 단계,

[0014] 또한, 본 발명은 상기 SiO_2/MgH_2 수소전달체를 이용한 중질유의 개질방법을 제공한다.

발명의 효과

[0015] 본 발명을 통하여 SiO_2/MgH_2를 용이하게 제조할 수 있으며, SiO_2/MgH_2 입자는 수소 전달체로서 그 자체로써도 중질유 개질 반응에서 우수한 활성을 보였으며, 기존 중질유 개질 촉매와 함께 사용시 더욱 높은 효율을 가지며, 사용 용도에 따라 SiO_2를 제거함으로써 나노 크기의 MgH_2만을 다양한 분야에서 이용할 수도 있다.

도면의 간단한 설명

[0016] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 SiO_2/MgH_2의 XRD 결과이다.

도 2는 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 SiO_2/MgH_2의 TEM 이미지이다.

도 3은 본 발명의 일 실시예에 따라 합성된 SiO_2/MgH_2 TEM 이미지의 EDX 결과이다.

도 4는 본 발명에 따른 SiO_2/MgH_2와 MoS_2 bulk에 의한 중질유 개질 반응 결과의 조성 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0017] 이하, 본 발명을 보다 상세하게 설명한다.

[0019] 본 발명의 일 측면은 본 발명에 따른 수소전달체 SiO_2/MgH_2의 합성방법에 관한 것으로서, 다음과 같이 크게 2단계로 구성되어 있는 것을 특징으로 한다.

[0020] (1) 상온 상압에서 SiO_2/MgO_x를 합성하는 단계와, (2) 상기 합성된 SiO_2/MgO_x를 고온 고압의 환경에서 수소화시켜 SiO_2/MgH_2를 합성하는 단계를 포함한다.

[0022] 또한, 상기 (1) 단계는 구체적으로 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0023] (1-a) 염화마그네슘 0.1 g, 사이클로헥산(cyclohexane) 30 mL, 그리고 계면활성제 Igepal CO-520 3 g을 한 번에 넣고 24 시간 동안 교반하는 단계 (여기서, 10% 이내의 오차범위),

[0024] (1-b) 상기 충분히 교반된 용액에 물 25 ㎕, 암모니아 30 ㎕ 및 TEOS 600 ㎕를 한 번에 넣고 다시 24 시간 동안 교반하여 SiO_2/MgO_x를 합성하는 단계 (여기서, 물과 암모니아의 오차범위는 반드시 5% 이내, TEOS는 2000 ㎕ 이하로 반응),

[0025] (1-c) 합성이 끝난 후 SiO_2/MgO_x입자를 에탄올에 침전시킨 용액을 10000 rpm 5분간 원심분리시켜서 고형만 얻어낸 뒤에 60 ℃에서 12시간 동안 건조 후 400 ℃에서 4시간 동안 소성시키는 단계.

[0027] 또한, 상기 (2) 단계는 구체적으로 하기 단계를 포함하는 것을 특징으로 한다.

[0028] (2-a) 소성이 끝난 SiO_2/MgO_x를 오토클레이브(autoclave)에 넣고 내부에 수소 50 bar를 채우는 단계 (여기서, 50 bar 기준으로 넣어주는 SiO_2/MgO_x의 양은 최대 1g 까지가 바람직함),

[0029] (2-b) 400 ℃까지 승온시킨 후에 24 시간 동안 유지시켜 SiO_2/MgH_2를 회수하는 단계.

[0031] 하기 도 1, 도 2 및 도 3을 통해서 본 발명에 따라 합성된 SiO_2/MgH_2를 확인 할 수 있으며, 도 2의 TEM 사진에서 볼 수 있는 막대 구조는 MgH_2가 일반적으로 보여주는 형상이다.

[0033] 또한, 본 발명의 다른 일 측면은 SiO_2/MgH_2를 중질유 개질 반응에 적용하는 것에 관한 것으로서, 구체적이 일 실시예에 따른 반응조건은 다음과 같다.

[0034] 반응조건은 vacuum residue 30 g, 수소 70 bar, 400 ℃이며, 비교예에 해당하는 MoS_2_bulk의 경우는 3 g이 사용되었으며 SiO_2/MgH_2는 0.15 g 사용하였다.

[0035] 반응 결과는 하기 [표 1]에 나타내었으며, SiO_2/MgH_2는 촉매가 아닌 단순 수소 공급 물질에도 불구하고 MoS_2 보다 액상 생성물의 양이 많고 코크 성분의 양은 오히려 적음을 확인할 수 있다. 특히, 액상 생성물 중 가치가 높은 naphtha와 middle distillate의 양이 많다는 것을 확인할 수 있으며, 이는 하기 도 4를 통해서도 간단히 확인이 가능하다. 하지만, 촉매가 가지는 금속 제거 능력이 없어 MoS_2보다 HDM (hydrodemetalization) 반응에 있어서는 낮은 성능을 보였다.

[0036] 이와 같이 본 발명에 따른 SiO_2/MgH_2 입자는 수소 전달체로서 그 자체로써도 중질유 개질 반응에서 우수한 활성을 가지며, 기존 중질유 개질 촉매와 함께 사용시 더욱 높은 효율을 가질 것으로 예상된다.

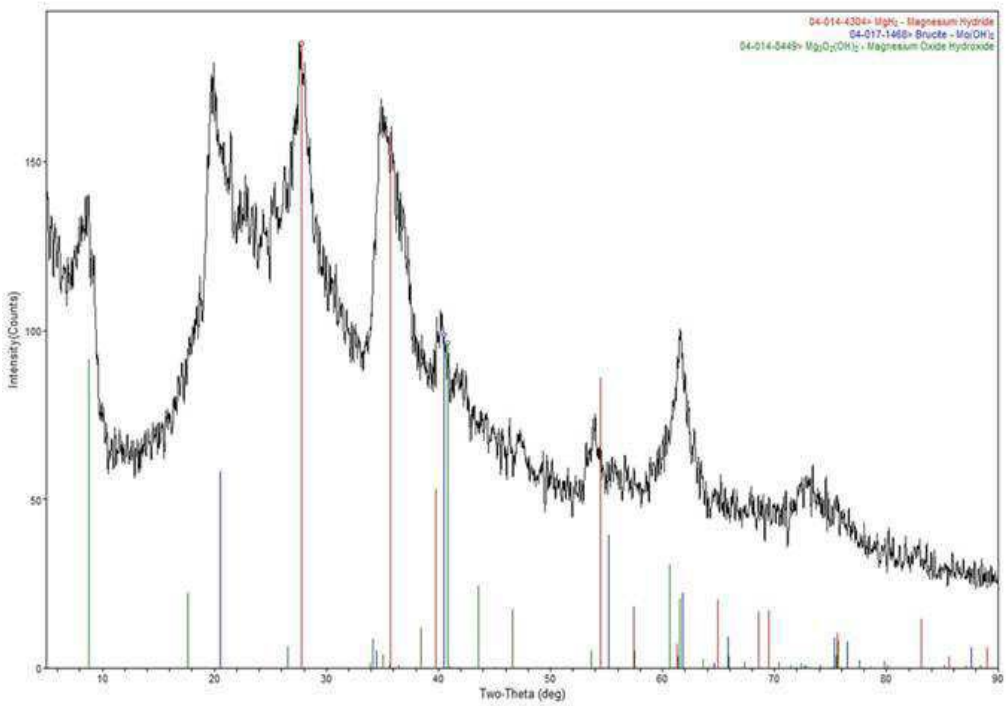
[0037] [표 1]

Catalysts	MoS_2_bulk	SiO_2/MgH_2
Gas products (wt.%)	14.6	13.6
Liquid products (wt.%)	74.4	77.0
Solid products (wt.%)	11.0	9.4
Distribution of liquid products (wt.% based on the liquid product weight)		
<177°C (naphtha)	4	6
177-343°C (middle distillate)	23	28
343-525°C (gas oil)	39	34
>525°C (residue)	34	32
Liquid products qualities		
Ni (ppm)	4.3	13.0
V (ppm)	4.2	43.8
S (%)	4.21	4.08

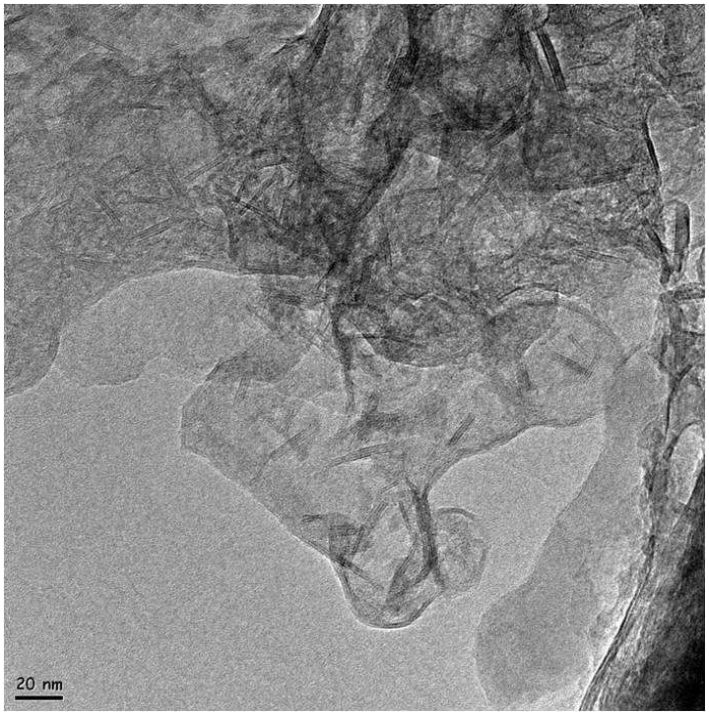
[0038]

도면

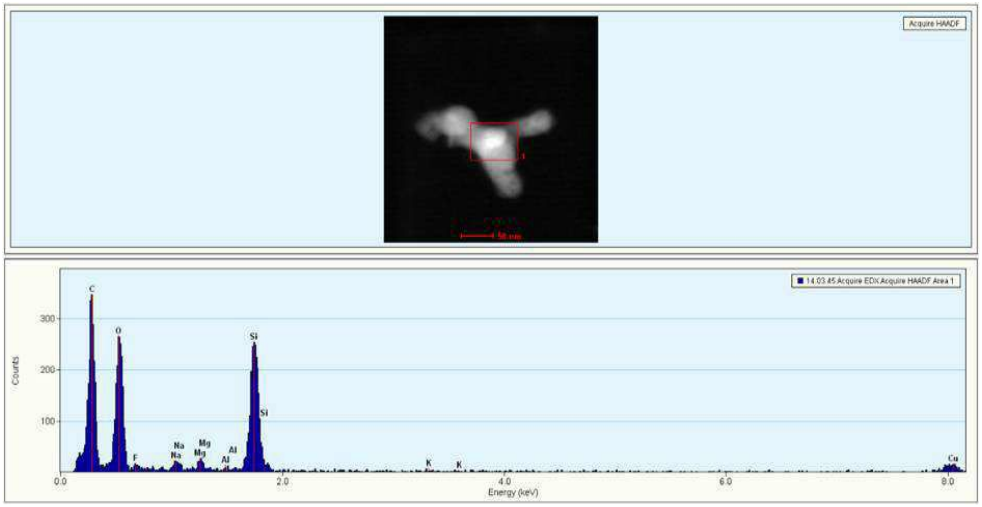
도면1



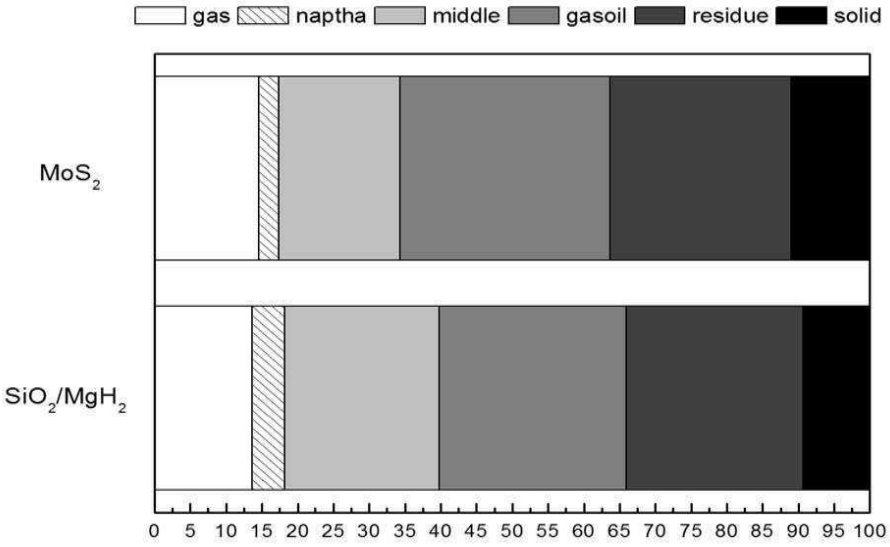
도면2


20 nm

도면3


Acquire HAADF
C
O
Si
Si
Na
Na
Mg
Mg
Al
Al
F
K
K
Cu
Counts
Energy (keV)

도면4


gas
naptha
middle
gasoil
residue
solid
MoS2
SiO2/MgH2
0 5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55 60 65 70 75 80 85 90 95 100