



(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2021-0153959  
(43) 공개일자 2021년12월20일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)  
C10G 67/02 (2006.01) C10G 47/02 (2006.01)  
C10G 47/06 (2006.01) C10G 49/02 (2006.01)  
(52) CPC특허분류  
C10G 67/02 (2013.01)  
C10G 47/02 (2013.01)  
(21) 출원번호 10-2020-0070949  
(22) 출원일자 2020년06월11일  
심사청구일자 2020년06월11일

(71) 출원인  
단국대학교 산학협력단  
경기도 용인시 수지구 죽전로 152(죽전동, 단국대학교내)  
(72) 발명자  
이용걸  
경기도 안산시 상록구 감골로 83 신우아파트 602동 1901호  
이동현  
경기도 용인시 기흥구 기흥로 29 한성1차아파트 105동 505호  
(74) 대리인  
백두진, 김정연, 강일신

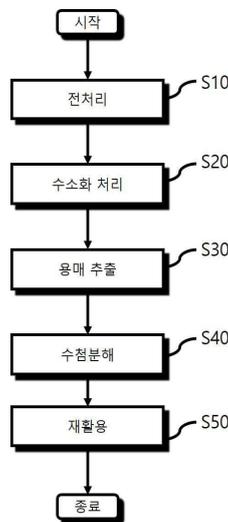
전체 청구항 수 : 총 13 항

(54) 발명의 명칭 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법

(57) 요약

본 발명은 (A): 챔버 내에서 중질유에 수소공여용매 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (B): 상기 챔버 내에서 상기 혼합물을 수소 분위기에서 반응시켜, 생성물을 생성하는 단계; (C): 상기 생성물을 수소공여용매, 침전물 및 용매 각각으로 분리하는 단계; 및 (D): 분리된 상기 수소공여용매 및 침전물을 상기 챔버 내에 재투입하여, 중질유와 혼합한 후, 수침분해 반응시키는 단계; 를 포함하는 초중질유 경질화 처리 방법을 개시한다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

*C10G 47/06* (2013.01)

*C10G 49/02* (2013.01)

*C10G 2300/1077* (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711087314
과제번호	1711087314
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	중견연구자지원사업(Ez)
연구과제명	초중질유 경질화를 위한 다성분계 분산촉매 개발
기여율	1/1
과제수행기관명	단국대학교
연구기간	2019.03.01 ~ 2020.02.29

---

## 명세서

### 청구범위

#### 청구항 1

- (A): 챔버 내에서 중질유에 수소공여용매 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계;
- (B): 상기 챔버 내에서 상기 혼합물을 수소 분위기에서 반응시켜, 생성물을 생성하는 단계;
- (C): 상기 생성물을 수소공여용매, 침전물 및 용매 각각으로 분리하는 단계; 및
- (D): 분리된 상기 수소공여용매 및 침전물을 상기 챔버 내에 재투입하여, 중질유와 혼합한 후, 수침분해 반응시키는 단계; 를 포함하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 2

제 1항에 있어서,  
상기 (A)단계에서 투입되는 중질유는 상기 (D)단계에서 투입되는 중질유에 비해 중금속 함량이 더 큰 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 3

제 2항에 있어서,  
상기 (A)단계의 중질유는 석유계 피치를 포함하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 4

제 2항에 있어서,  
상기 (B)단계의 반응 온도는 상기 (D)단계의 수침분해 반응 온도 보다 낮은 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 5

제 2항에 있어서,  
상기 (C)단계에서,  
상기 침전물은 톨루엔 불용 성분을 포함하고,  
상기 용매는 톨루엔 가용 성분인 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 6

제 2항에 있어서,  
상기 (A)단계에서,  
상기 혼합물은  
중질유 100중량부에 대해, 수소공여용매 1 내지 50중량부 및 분산매 0.1 내지 5중량부를 포함하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 7

제 2항에 있어서,

(E): 상기 (D) 단계의 수침분해 반응 생성물을 수소공여용매, 침전물 및 용매로 각각 분리하고, 분리된 상기 수소공여용매 및 침전물 각각을 상기 챔버에 재투입하여, 중질유와 혼합한 후, 수침분해 반응시키는 단계; 를 더 포함하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 8

제 7항에 있어서,

상기 (E)단계는 6회 이상 반복되는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 9

제 8항에 있어서,

상기 (C)단계 또는 상기 (E)단계에서,

상기 침전물은 분산매 및 중금속 황화물을 포함하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 10

제 9항에 있어서,

상기 (D)단계 및 (E)단계의 반복 회수가 증가할수록, 상기 침전물 내 중금속 황화물의 함량이 증가하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 11

제 9항에 있어서,

상기 (D)단계 또는 상기 (E)단계에서,

상기 침전물 내 중금속 황화물이 수침분해 반응에서 수소를 소모하는 촉매 기능을 수행하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 12

제 11항에 있어서,

상기 (D)단계 또는 상기 (E)에서,

상기 침전물 내 중금속 황화물은 바나듐 황화물을 포함하고,

상기 바나듐 황화물이 수침분해 반응에서 수소를 소모하는 촉매 기능을 주도적으로 수행하는 초중질유 경질화 처리 방법.

#### 청구항 13

제 7항에 있어서,

상기 (E)단계에서는 침전물의 일부를 외부로 배출하고, 배출되지 않은 잔여 침전물을 상기 챔버에 재투입하는 초중질유 경질화 처리 방법.

**발명의 설명**

**기술 분야**

[0001] 본 발명은 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법에 관한 것이다.

**배경 기술**

[0002] 국내 대부분의 운송유 및 화학제품의 원료물질은 원유로부터 생산되고 있다. 종래 유입되는 원유는 휘발유, 경유, 등유, 나프타 성분과 같은 경질유분이 약 60% 존재하며 약 40%의 중질유분으로 혼합되어 있다. 중질유분은 높은 비점과 점도 특성으로 인해 종래 원유 정제 공정에서 증류되지 않고, 잔사유분으로 남게 된다. 최근 전통 원유 매장량의 감소 추세와 함께 원유 내 중질유분의 비중이 높아지면서 초고유황, 초중질유, 오일샌드 등과 같은 중질유 고부가가치 기술이 주목받고 있다.

[0003] 감압잔사유(Vacuum residue, VR)는 원유 분리 정제 공정의 감압증류과정에서 얻어지는 잔사유로 종래 원유 정제 공정에서 얻어지는 가장 무거운 성분이며, 매우 높은 비점과 점도 특성을 가지고, 중금속(V, Ni)과 황 및 질소의 유기화합물을 다량 포함한다.

[0004] 감압잔사유와 같은 중질유를 저비점 탄화수소로 전환하는 종래기술은 크게 열분해 공정과 수첨분해 공정으로 구분된다. 비스브레이킹, 딜레이드 코킹과 같은 열분해 공정은 원료에 고온의 열을 가하여 탄소 간 결합을 끊어 원료의 점도를 낮추거나, 원료를 낮은 기화점의 탄화수소로 전환할 수 있다. 하지만, 열분해 공정에서 수소의 결핍으로 인한 코크 생성은 필연적이며, 경질 유분의 수율이 낮다는 단점이 존재한다. 한편, 수첨분해 공정은 수소 분위기 하에서 Mo 계열촉매를 활용하여 반응 중 형성되는 탄화수소 라디칼에 수소를 첨가시킴으로써 열분해에 비해 코크 형성량이 적고, 경질유분의 수율이 높은 특징을 갖는다.

[0005] 하지만 종래 감압잔사유 수첨분해 공정은 고정층 반응기(Fixed bed reactor) 혹은 에블레이티드 반응기(Ebullated bed reactor)에서 알루미늄나 담체에 Mo 계열 금속이 담지된 촉매를 적용하고 있기 때문에 수첨분해 중 형성되는 코크가 촉매에 침적되어 촉매의 활성 저하 현상이 관찰된다. 또한, 감압잔사유 내 중금속 유기화합물은 수첨분해 과정 중 탈금속 반응이 촉진되어 촉매 표면에 비가역적으로 축적되어 촉매 기공을 막아 촉매의 비활성화를 초래하는 문제가 발생한다.

[0006] 최근 개발된 슬러리상 반응기(Slurry phase reactor)는 수 나노미터(nm)~수 마이크로미터(μm)크기의 고도로 분산된 촉매를 적용하기 때문에 담지촉매의 문제점인 코크 침적으로 인한 촉매의 비활성화를 효과적으로 개선시킬 수 있으며, 촉매의 활성점과 반응물 사이의 물질 전달이 용이하여 감압잔사유 전환율이 높은 장점이 있다. 그러나 분산된 촉매는 회수 및 분리가 어려워 재사용에 대한 문제가 있고, 연속 공정에 적용하기 위해 고가의 전구체를 추가로 공급해야하기 때문에 공정 운영에 있어 경제성을 확보하기 어렵다.

[0007] 앞서 설명된 종래 사용되는 촉매의 문제점을 개선하기 위해 선진 정유사에서는 일정량의 생성물과 함께 촉매를 순환시켜 전구체의 공급량을 유지하는 방법과 적니(Red mud), 철산화물(iron oxide)와 같은 저가의 전구체를 사용하는 방법을 채택하고 있지만 전구체의 공급은 불가피한 상황이다.

**발명의 내용**

**해결하려는 과제**

[0008] 본 발명은 별도의 전구체 공급없이 중질유 내부의 중금속을 촉매로 사용하는 것이 가능하고, 반복 사이클의 신뢰성 확보가 가능한 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

[0009] 한편, 본 발명에서 이루고자 하는 기술적 과제들은 이상에서 언급한 기술적 과제들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 기술적 과제들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**과제의 해결 수단**

- [0010] 본 발명의 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법은 (A): 챔버 내에서 중질유에 수소공여용매 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 생성하는 단계; (B): 상기 챔버 내에서 상기 혼합물을 수소 분위기에서 반응시켜, 생성물을 생성하는 단계; (C): 상기 생성물을 수소공여용매, 침전물 및 용매 각각으로 분리하는 단계; 및 (D): 분리된 상기 수소공여용매 및 침전물을 상기 챔버 내에 재투입하여, 중질유와 혼합한 후, 수침분해 반응시키는 단계; 를 포함할 수 있다.
- [0011] 또한, 상기 (A)단계에서 투입되는 중질유는 상기 (D)단계에서 투입되는 중질유에 비해 중금속 함량이 더 클 수 있다.
- [0012] 또한, 상기 (A)단계의 중질유는 석유계 피치를 포함할 수 있다.
- [0013] 또한, 상기 (B)단계의 반응 온도는 상기 (D)단계의 수침분해 반응 온도 보다 낮을 수 있다.
- [0014] 또한, 상기 (C)단계에서, 상기 침전물은 톨루엔 불용 성분을 포함하고, 상기 용매는 톨루엔 가용 성분일 수 있다.
- [0015] 또한, 상기 (A)단계에서, 상기 혼합물은 중질유 100중량부에 대해, 수소공여용매 1 내지 50중량부 및 분산매 0.1 내지 5중량부를 포함할 수 있다.
- [0016] 또한, (E): 상기 (D) 단계의 수침분해 반응 생성물을 수소공여용매, 침전물 및 용매로 각각 분리하고, 분리된 상기 수소공여용매 및 침전물 각각을 상기 챔버에 재투입하여, 중질유와 혼합한 후, 수침분해 반응시키는 단계; 를 더 포함할 수 있다.
- [0017] 또한, 상기 (E)단계는 6회 이상 반복될 수 있다.
- [0018] 또한, 상기 (C)단계 또는 상기 (E)단계에서, 상기 침전물은 분산매 및 중금속 황화물을 포함할 수 있다.
- [0019] 또한, 상기 (E)단계의 반복 회수가 증가할수록, 상기 침전물 내 중금속 황화물의 함량이 증가할 수 있다.
- [0020] 또한, 상기 (D)단계 또는 상기 (E)에서, 상기 침전물 내 중금속 황화물이 수침분해 반응에서 수소를 소모하는 촉매 기능을 수행할 수 있다.
- [0021] 또한, 상기 (D)단계 또는 상기 (E)에서, 상기 침전물 내 중금속 황화물은 바나듐 황화물을 포함하고, 상기 바나듐 황화물이 수침분해 반응에서 수소를 소모하는 촉매 기능을 주도적으로 수행할 수 있다.
- [0022] 또한, 상기 (E)단계에서는 침전물의 일부를 외부로 배출하고, 배출되지 않은 잔여 침전물을 상기 챔버에 재투입할 수 있다.

**발명의 효과**

- [0023] 본 발명의 실시예에 따르면, 별도의 전구체 공급없이 중질유 내부의 중금속을 촉매로 사용하는 것이 가능하고, 반복 사이클의 신뢰성 확보가 가능하다.
- [0024] 한편, 본 발명에서 얻을 수 있는 효과는 이상에서 언급한 효과들로 제한되지 않으며, 언급하지 않은 또 다른 효과들은 아래의 기재로부터 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 명확하게 이해될 수 있을 것이다.

**도면의 간단한 설명**

- [0025] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법을 나타낸 흐름도이다.  
 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법이 적용되는 중질유 경질화 처리 시스템을 개략적으로 나타낸 예시도이다.  
 도 3 내지 도 9는 본 발명에 따른 실시예와 비교예의 특성을 비교한 그래프이다.

**발명을 실시하기 위한 구체적인 내용**

- [0026] 이하, 본 발명의 실시 예를 첨부된 도면들을 참조하여 더욱 상세하게 설명한다. 본 발명의 실시 예는 여러 가지 형태로 변형할 수 있으며, 본 발명의 범위가 아래의 실시 예들로 한정되는 것으로 해석되어서는 안 된다. 본 실시 예는 당업계에서 평균적인 지식을 가진 자에게 본 발명을 더욱 완전하게 설명하기 위해 제공되는 것이다. 따

라서 도면에서의 요소의 형상은 보다 명확한 설명을 강조하기 위해 과장되었다.

- [0027] 본 발명이 해결하고자 하는 과제의 해결 방안을 명확하게 하기 위한 발명의 구성을 본 발명의 바람직한 실시 예에 근거하여 첨부 도면을 참조하여 상세히 설명하되, 도면의 구성요소들에 참조번호를 부여함에 있어서 동일 구성요소에 대해서는 비록 다른 도면 상에 있더라도 동일 참조번호를 부여하였으며 당해 도면에 대한 설명 시 필요한 경우 다른 도면의 구성요소를 인용할 수 있음을 미리 밝혀둔다.
- [0028] 우선, 본 발명은 중질유 경질화를 위해 별도의 전구체 공급없이 중질유에 포함된 중금속을 수첨분해 반응의 촉매로 사용할 수 있다.
- [0029] 이하에서는, 중질유는 제1중질유와 제2중질유로 구분되어 사용될 수 있으며, 제1중질유는 제2중질유에 비해 농축된 중금속 함량이 더 클 수 있다.
- [0030] 여기서, 중질유는 감압잔사유(vacuum residue), 상압잔사유(atmospheric residue), 오일샌드(Bitumen)와 같은 유분에 해당되며 10중량% 내지 40중량%의 아스팔텐을 함유할 수 있다.
- [0031] 여기서, 아스팔텐은 원유에 포함된 분자량이 큰 물질로 주로 탄화수소로 이루어져 있고, 부분적으로 황, 질소 등의 헤테로원자를 포함하고 있다. 화학적인 구조는 축합고리(fused ring) 구조를 중심으로 바깥쪽으로 알킬그룹이 연결된 구조를 가지고 있다.
- [0032] 그렇지만, 아스팔텐은 어떤 특정한 물질을 지칭하는 것이 아니고, 오히려 어떠한 특징을 갖는 군의 요소를 갖는다고 하는 것이 더 가깝다고 할 수 있다. 아스팔텐은 일반적으로 원유생산을 포함하여 수송, 저장 그리고 정제 과정에서 침전을 일으켜 문제가 될 수 있다. 가능한 아스팔텐이 적게 함유된 원유가 더 선호된다.
- [0033] 따라서, 아스팔텐이 고함량된 중질유를 경질화하여 아스팔텐을 최소 함유된 상태에서 사용하는 것이 중요하다.
- [0034] 또한, 초중질유분에는 아스팔텐이라는 난분해성 탄소중합체를 포함하는데 열분해과정에서 코크화 되어 경질화 수율이 낮아지는 단점을 지닌다. 한편, 수소처리(hydrotreating) 및 수소첨가분해(hydrocracking)를 포함하는 수소화 방법은 통상적으로 석유 잔사유분에 다량으로 포함된 황, 질소, 중금속(V, Ni)과 같은 불순물을 제거하고, 중(重)질 유분을 경질 및 중간 증류 유분의 석유 제품으로 전환 시킬 수 있다.
- [0035] 한편, 중질유 수첨 분해는 촉매에 의한 수소 전달로 열분해 과정에서 생성되는 라디칼을 안정화하여 중질유분을 경질화하는 방법으로, 고분자의 불포화 탄화수소 중합체인 아스팔텐의 전환을 통해 본 발명의 효과를 확인하였다. 또한, 본 발명의 실시예에서는 회분식 반응기를 적용하여, 시간에 따른 수소 압력의 변화로 수소 소모량을 계산하여 촉매의 성능을 비교하였다.
- [0036] 도 1은 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법을 나타낸 흐름도이고, 도 2는 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법이 적용되는 중질유 경질화 처리 시스템을 개략적으로 나타낸 예시도이다.
- [0037] 도 1을 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법은 전처리 단계(S10), 수소화 처리 단계(S20), 용매 추출 단계(S30), 수첨분해 단계(S40) 및 재활용 단계(S50)를 포함할 수 있다.
- [0038] 또한, 도 2를 참조하면, 본 발명의 일 실시예에 따른 중질유 경질화 처리 시스템은 챔버 장치(10), 분별 증류 및 상분리 장치(20)를 포함할 수 있다.
- [0039] 도 1 및 도 2를 함께 참조하면, 전처리 단계(S10)는 수첨분해 반응의 전처리 공정으로써, 중금속 함량을 높은 제1중질유와 수소공여용매 및 분산매를 혼합하여 혼합물을 생성한다.
- [0040] 제1중질유는 초중질유의 석유계 잔사유분으로 구성될 수 있고, 석유계 잔사유분은 석유계 피치(Petroleum pitch), 감압잔사유(vacuum residue), 상압잔사유(atmospheric residue), 오일샌드(Bitumen)와 같은 유분에 해당되며 200ppm 이상의 중금속을 포함할 수 있다.
- [0041] 석유계 잔사유분 내 포함되는 중금속은 바나듐(V)과 니켈(Ni)을 많은 비율로 포함할 수 있다.
- [0042] 여기서, 제1중질유는 헵탄(C7, Heptane)을 적용한 용매 추출법을 사용하여 감압잔사유 내 아스팔텐 함량을 높은 석유계 피치(Petroleum pitch)로 준비될 수 있다.
- [0043] [표 1]은 감압잔사유와 석유계 피치의 아스팔텐 함량 및 중금속의 함량을 나타낸다.

[0044] [표 1]을 참조하면, 석유계 피치(Petroleum pitch)에서는 아스팔텐 함량이 농축되며 보다 많은 함량의 아스팔텐 및 중금속이 포함됨을 확인할 수 있고, 중질유 내 중금속은 아스팔텐 성분에 농축되어 있음을 확인할 수 있다.

[0045] 특히, [표 1]을 참조하면, 헵탄 용매 추출법으로 아스팔텐 함량을 4배 농축하였으며, 이와 비례하여 중금속 함량이 농축되는 것으로 보아 중질유(감압잔사유) 내 중금속은 아스팔텐 성분에 다량 존재하고 있다는 것을 확인할 수 있다.

표 1

원료	감압잔사유	석유계 피치
Ni (mg/kg)	38.4	150.3
V (mg/kg)	104.2	407.7
Asphaltene (wt%)	21.0	87.1

[0047] 수소공여용매는 수소를 제공할 수 있는 성분이며, 테트라린, 데칼린, 나프탈렌, 톨루엔, 벤젠, 시클로헥산, 페릴렌, 코로넨, 안트라센, 페난트렌 및 벤즈안트라센 중 선택된 어느 하나 일 수 있다.

[0048] 분산매는 분자량이 큰 다환족 불포화 탄화수소로 구성된 아스팔텐의 중합에 의한 코크 형성을 방지함으로써, 이후 촉매로 사용되는 중금속 입자와 코크 사이의 응집을 방해하며 생성물의 입자 분산 기능을 수행할 수 있으며, 분산매는 카본 블랙인 것이 바람직하다.

[0049] 한편, 전처리 단계(S10)에서 혼합물은 제1중질유 100중량부에 대해, 수소공여용매 0.5 내지 30중량부 바람직하게는 1 내지 10중량부 및 분산매 1 내지 5중량부 바람직하게는 1 내지 3중량부를 포함할 수 있다.

[0050] 여기서, 제1중질유 100중량부에 대해, 수소공여용매가 1 중량부 미만이면 수소공여효과가 저조하여 열분해로 인해 코크 형성이 촉진되는 문제가 발생하고, 30중량부 초과이면 원료 반응물의 회석에 공정 효율이 감소하여 경제성을 확보하기 어렵다.

[0051] 또한, 여기서, 제1중질유 100중량부에 대해, 분산매가 0.1중량부 미만이면 아스팔텐의 분산 효과가 저조할 뿐 아니라 중금속의 회수율이 감소하는 문제가 발생하고, 3중량부 초과이면 분산매 공급 대비 분산 효율이 감소하며, 운전 비용상 경제성을 확보하기 어렵다.

[0052] 수소화 처리 단계(S20)는 챔버 장치(10)를 통해 수행되며, 혼합물을 촉매 전구체의 공급이 없는 조건에서 수소공여용매를 통해 수소화 분위기를 조성하며, 제1중질유 내 포함된 중금속 유기화합물을 수소화처리 할 수 있다.

[0053] 한편, 수소화 처리 단계(S20)에서는 350°C초과 내지 420°C미만으로 진행하는 것이 바람직하다.

[0054] 이는 상대적으로 낮은 온도에서 급격한 열분해 반응으로 인한 코크 형성을 억제할 수 있고, 수소공여용매에 의한 수소화 처리 반응을 유도할 수 있는 조건이다.

[0055] 용매 추출 단계(S30)는 상분리 장치(20)를 통해 수행되며, 수소화 처리된 생성물을 침전물과 용매로 분리할 수 있다.

[0056] 여기서, 상분리 장치(20)는 일반적인 고-액 분리공정을 고려할 수 있다 예를 들어 원심분리, 분리막 여과법, 용매추출법, 침강법 등을 통해 구현될 수 있으며, 본 발명에서 이를 구체적으로 한정하는 것은 아니다.

[0057] 구체적인 일 예에서, 용매 추출 단계(S30)에서는 톨루엔(Toluene)을 적용한 용매 추출법을 사용하여 톨루엔 불용성 생성물과 톨루엔 가용성 생성물로 분리할 수 있다.

[0058] 여기서, 톨루엔 불용성 생성물은 침전물로 정의될 수 있고, 톨루엔 가용성 생성물은 용매로 정의될 수 있다.

[0059] 여기서, 분리된 톨루엔 불용 성분 내에는 분산매(카본 블랙)와 중금속 황화물( $Ni_3S_2$ ,  $V_2S_3$ )이 포함될 수 있다.

[0060] [표 2]는 분리 회수된 톨루엔 불용 성분을 유도결합플라즈마 정량법으로 분석하여 금속 함량을 측정된 결과를 나타낸다.

[0061] [표 2]를 참조하면, 전처리 단계(S10)와 수소화 처리 단계(S20)를 통해 중금속의 함량이 농축된 것을 확인할 수 있으며, 중금속 유기 화합물이 수소화되며 톨루엔 불용 성분에 포함되어 회수된 것을 확인할 수 있다.

[0062] 또한, [표 2]를 참조하면, 석유계 피치 수소화 전처리 과정에서 석유계 피치 내에 분포된 중금속 화합물이 수소

화 되어 중금속이 독립적으로 회수되는 것을 확인할 수 있다.

표 2

[0063]

항목	톨루엔 불용 성분 내 중금속
니켈 함량(mg Ni)	1.3
바나듐 함량(mg V)	4.2

[0064]

수침분해 단계(S40)에서는 분리 공정을 거친 톨루엔 불용 성분과 제2중질유를 혼합하여 수침분해를 진행한다.

[0065]

여기서, 제2중질유는 별도의 농축 과정을 거치지 않아 제1중질유에 비해 상대적으로 중금속 함량이 작을 수 있다.

[0066]

구체적인 과정으로, 수침분해 반응평가는 상기 톨루엔 불용 성분을 제2중질유(감압잔사유)와 테트라린 30wt% 혼합물과 함께 수침분해 장치(20)(오토클레이브 반응기)에 공급 후 80℃에서 교반을 시작하여 420℃까지 승온시킨다. 수소압력은 11MPa 조건에서 진행되었고, 반응시간은 2시간 동안 진행되었다.

[0067]

여기서, 수침분해 과정의 수소 소모량은 [표 3] 및 도 3에 반영하였으며, 반응 후 생성물을 톨루엔과 헵탄(Heptane)을 적용한 용매 추출법을 사용하여 코크(coke) 생성량과 아스팔텐(Asphaltene) 함량을 분석하였다.

[0068]

[표 3]은 수침분해 반응의 반복 횟수에 따른 수소의 소모량을 나타낸다.

[0069]

[표 3]에 의하면, 반응 횟수가 증가할수록 수침분해 반응에서 소모되는 수소의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 [표 2]를 함께 참조하면, 중질유로부터 회수된 중금속은 중질유 수침분해 과정에서 촉매적 활성을 보여주며, 반복 수침분해 과정에서 중금속 유기 화합물이 수소화되어 중금속 누적량이 많아지는 현상을 의미할 수 있다.

[0070]

즉, 중금속의 누적량이 많아지는 것은 촉매적 활성점이 증가를 의미하며, 활성점의 증가로 인한 반응수소의 증가로 인한 결과로 해석할 수 있다.

표 3

[0071]

반응 횟수 (차)	1	2	3	4	5	6	7
수소 소모량(mmol/반응물g)	0.91	1.29	1.37	1.64	1.88	2.03	2.20

[0072]

한편, 반응 횟수가 7회를 넘어가면, 수소 소모량이 더는 극적으로 증가하지 않고 일정 수준을 유지한다. 이는 촉매의 활성점이 임계치에 도달하였음을 의미하며, 수침분해 순환 반응의 정상상태 도달을 의미한다.

[0073]

한편, 이후에서 재활용 단계(S50)에서, 침전물 중 일부를 배출하여 재활용에 사용하지 않아, 재투입되는 침전물의 촉매 활성도를 향상시킬 수 있다.

[0074]

재활용 단계(S50)에서는 수침분해 반응 후, 반응 횟수, 반응 중 수소 소모량 및 회수된 중금속의 함량 등을 종합적으로 판단하여, 수침분해의 생성물(침전물)을 수침분해 반응에 재활용(리사이클)하며, 이 중 일부는 외부로 배출할 수 있다.

[0075]

예컨대, 반응 중 수소 소모량이 이전 차수에서 측정한 값과 유사범위인 경우 및/또는 회수된 중금속의 함량이 기 설정된 임계 값에 도달한 경우는 수침분해의 생성물(침전물)을 수침분해 반응에 재활용(리사이클)하는 것이 어렵다고 판단하고, 이 중 일부를 외부로 배출할 수 있다.

[0076]

한편, 미전환 유분 및 카본블랙과 침전물의 배출비는 침전물 100중량 대비 0 내지 30중량부이다. 여기서, 정상상태 유지를 위해 배출된 분산매양 만큼 재공급이 필요하며, 소모된 수소공여양 만큼 재공급될 수 있다.

[0077]

다만, 반응 중 수소 소모량이 이전 차수에서 측정한 값과 유사범위를 벗어나는 경우 및/또는 회수된 중금속의 함량이 기 설정된 임계 값에 도달하지 못하는 경우는 수침분해의 생성물(침전물)을 수침분해 반응에 재활용(리사이클)하는 것이 가능하다고 판단하고, 침전물의 전량을 다음 차수에서 재활용한다.

[0078]

여기서, 유사범위는 -2% 내지 +2%로 설정될 수 있다. 다만, 본 발명이 이러한 범위로 한정되는 것은 아니다.

[0079] 또한, 회수된 중금속 함량의 임계 값은 침전물 100중량부에 대해 20중량부일 수 있다. 물론, 본 발명이 이러한 범위로 한정되는 것은 아니다.

[0080] 재활용 단계(S50)에서 재활용으로 결정된 수침분해의 생성물은 용매 추출 단계(S30)에서 수소화 처리된 생성물을 침전물과 용매로 재분리될 수 있다.

[0081] 이후, 상술한 바와 같이, 분리된 침전물은 수침분해 단계(S40)에서 제2중질유를 혼합하여 수침분해를 진행할 수 있다.

[0083] 이하에서는 실시예 및 비교예와 이들의 특성을 나타낸 그래프를 통해, 본 발명의 실시예에 따른 중질유에 포함된 중금속을 촉매로 사용하는 중질유 경질화 처리 방법을 설명한다.

[0085] **실시예 1**

[0086] [단계 1] 헵탄(C7, Heptane)을 적용한 용매 추출법을 사용하여 감압잔사유 내 아스팔텐 함량을 높은 석유계 피치(Petroleum pitch)를 제조한다.

[0087] [단계 2] 이후, 석유계 피치(pitch) 30g과 석유계 피치(pitch) 전체 중량 대비 테트라린 30wt%와 카본블랙 1wt%를 혼합하여 수침 전처리를 진행하였다. 수침 전처리 과정에서는 아스팔텐 함량이 높은 석유계 피치를 촉매의 공급이 없는 조건에서 수소화 분위기를 조성하기 위해 수소 공여 용매인 테트라린을 공급하였으며, 분자량이 큰 다환족 불포화 탄화수소로 구성된 아스팔텐의 중합에 의한 코크 형성을 방지하기 위해 카본 분산매인 카본블랙을 적용하여 아스팔텐 성분을 분산시켜 수소화 조건이 우세한 분위기를 조성하였다.

[0088] 수침 전처리 과정은 혼합물(석유계 피치, 테트라린, 카본블랙)을 오토클레이브 반응기(Autoclave reactor)에 공급 후 80℃에서 교반을 시작하여 380℃까지 승온시켰다. 수소 압력은 10MPa 조건에서 진행되었고, 반응시간은 6시간 동안 진행되었다.

[0089] [단계 3] 이후, 상기 [단계 2]의 수침 전처리 후 생성된 생성물들을 톨루엔(Toluene)을 적용한 용매 추출법을 사용하여 톨루엔 불용성 생성물과 톨루엔 가용성 생성물로 분리하였다. 분리된 톨루엔 불용 성분 내에는 카본블랙과 중금속 황화물(Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>)을 포함한다.

[0090] 여기서, 회수된 톨루엔 불용 성분을 유도결합플라즈마 정량법으로 분석하여 금속 함량을 측정하였으며, 그 결과를 [표 2]에 반영하였다.

[0091] [단계 4] 이후, 상기 [단계 3]의 분리 공정을 거친 톨루엔 불용 성분과 감압잔사유를 혼합하여 수침분해를 진행하였다. 구체적인 과정으로, 수침분해 반응평가는 회수된 톨루엔 불용 성분을 감압잔사유 30g과 테트라린 30wt% 혼합물과 함께 오토클레이브 반응기에 공급 후 80℃에서 교반을 시작하여 420℃까지 승온시켰다. 수소압력은 11MPa 조건에서 진행되었고, 반응시간은 2시간 동안 진행되었다. 상기 수침분해 과정의 수소 소모량은 [표 3]에 반영하였으며, 반응 후 생성물을 톨루엔과 헵탄(Heptane)을 적용한 용매 추출법을 사용하여 코크(coke) 생성량과 아스팔텐(Asphaltene) 함량을 분석하였다.

[0093] **실시예 2**

[0094] [단계 1] 상기 실시예 1의 [단계 4]의 수침분해 최종 생성물 중에 경질유분을 분리한 후 미전환 중질유분과 함께 톨루엔 불용 성분을 회수하여 상기 수침분해와 동일한 과정을 반복하였다.

[0095] [단계 2] 상기 실시예 2의 [단계 1]을 5회 반복하여 총 7회의 반복 반응평가를 진행하였다. 반응 후 생성물 내 코크의 함량과 아스팔텐 함량을 [도 4]에 도식화하였다.

[0096] 또한, 최종 침전물을 톨루엔으로 세척한 잔여물을 유도결합플라즈마 정량법으로 분석하여 금속 함량을 측정하였다.

[0098] **비교예 1**

[0099] 상기 실시예 1의 [단계 1], [단계 2]에 해당하는 석유계 피치 수첨 전처리 과정과 회수된 톨루엔 불용 성분의 공급 없이 실시예 1의 수첨분해 반응조건과 동일한 조건에서 감압잔사유 30g과 카본블랙 1% 혼합물만 반응시켰다.

[0101] **비교예 2**

[0102] 비교예 1의 상기 혼합물과 바나듐 유기 전구체(oil soluble precursor vanadium)를 혼합하여 반응시켰다.

[0104] **비교예 3**

[0105] 상기 비교예 1의 상기 혼합물과 니켈 유기 전구체(oil soluble precursor nickel)를 혼합하여 반응시켰다.

[0107] [표 4]는 실시예 1에서 회수된 톨루엔 불용 성분과 실시예 2의 최종 생성물의 톨루엔 불용 성분 내 니켈(Ni)과 바나듐(V)의 함량을 비교한 것이다. 총 생성물의 톨루엔 불용성분 내에 존재하는 니켈과 바나듐의 중량을 확인하였다.

**표 4**

항목	실시예 1	실시예 2
니켈 함량(mg Ni)	1.3	4.6
바나듐 함량(mg V)	4.2	13.7

[0109] [표 4]에 의하면, 실시예 1의 [단계 1], [단계 2]에 해당하는 석유계 피치 수소화 전처리 과정에서 석유계 피치 내에 분포된 중금속 화합물이 수소화 되어 중금속이 독립적으로 회수되는 것을 확인할 수 있다. 또한, 실시예 2의 [단계 2]에 해당하는 반복 수첨분해 과정에서 중질유(감압잔사유) 내 중금속 화합물이 수소화되어 회수된 중금속의 양이 증가하는 결과를 확인할 수 있다.

[0110] 이 결과에서 수첨분해 과정에서 석유계 피치 또는 감압잔사유의 수첨분해 과정에서 경질화와 함께 중금속 유기 화합물의 수소첨가 반응이 동반되어 독립된 중금속(V, Ni)을 회수할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0112] 또한, [표 3]을 다시 참조하면, 실시예 2의 [단계 2]에 해당하는 반복 수첨 과정에서 반복 횟수에 따른 수소의 소모량을 나타낸다. [표 3]에 의하면, 반응 횟수가 증가할수록 수첨분해 반응에서 소모되는 수소의 양이 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 [표 4]에서 확인된 결과에 의하면, 중질유로부터 회수된 중금속은 중질유 수첨분해 과정에서 촉매적 활성을 보여주며, 반복 수첨분해 과정에서 중금속 유기 화합물이 수소화되어 중금속 누적량이 많아지는 현상을 의미할 수 있다. 즉, 중금속의 누적량이 많아지는 것은 촉매적 활성점이 증가를 의미하며, 활성점의 증가로 인한 반응수소의 증가로 인한 결과로 해석할 수 있다.

[0113] 한편, 도 4는 실시예 2의 반복 수첨분해반응의 시간에 따른 수소 압력 변화를 나타내고, 도 5는 반복 수첨분해 반응 생성물 내의 코크 생성량을 나타내고, 도 6은 반복 수첨분해반응 생성물 내의 아스팔텐의 함량을 보여주는 그래프이다.

[0115] 이를 참조하면, 열분해가 빠르게 일어날수록 반응시간에 따른 압력 증가가 빠르고 생성물 중 코크 생성량이 많다. 반면, 수첨분해가 빠르게 일어날수록 반응시간에 따른 압력변화는 수첨반응으로 인한 수소소모거동으로 감소추세를 보이며, 코크 생성량이 적고 아스팔텐의 전환으로 경질유분의 수율이 향상된다.

[0116] 본 발명의 시간에 따른 압력 변화는 반응횟수가 증가할수록 압력이 빠르게 감소하는 것을 확인할 수 있다. [표 3], [표 4]의 결과에 따르면, 수첨분해반응 중 중질유 내 중금속 유기화합물이 수소화되어 독립된 중금속의 양이 증가하고, 독립된 중금속은 수첨분해반응의 촉매적 활성을 나타냄을 의미한다. 또한, 수첨반응 횟수가 증가할수록 아스팔텐 함량이 감소하고 코크 생성량이 일정수준을 유지하는 경향을 확인할 수 있다. 이는 중질유 내 중금속을 수첨분해 촉매로 활용할 수 있음을 의미한다.

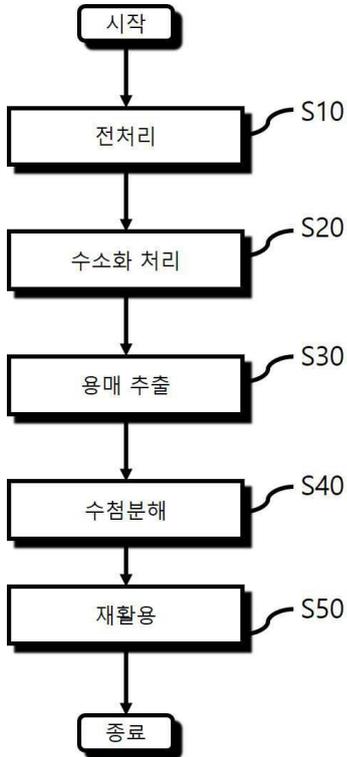
- [0117] 도 7은 비교예 1, 2 및 3에 대한 수첨분해반응의 시간에 따른 수소 압력 변화를 나타내고, 도 8은 비교예 1, 2 및 3에서 수첨분해 생성물 내의 코크 생성량과 아스팔텐의 함량을 보여주는 그래프이고, 도 9는 비교예 2 및 3에서 수첨분해 반응 중 수소 소모량을 나타내는 그래프이다.
- [0118] 열분해가 빠르게 일어날수록 반응시간에 따른 압력 증가가 빠르고 생성물 중 코크 생성량이 많다. 반면, 수첨분해가 빠르게 일어날수록 반응시간에 따른 압력변화는 수첨반응으로 인한 수소소모거동으로 감소추세를 보이며, 코크 생성량이 적고 아스팔텐의 전환으로 경질유분의 수율이 향상된다.
- [0119] 특히, 비교예 1의 경우 수첨분해에 비해 열분해가 빠르게 일어나는 것을 확인할 수 있다. 이는 카본블랙은 수첨분해에 대한 촉매적 활성을 가지지 않음을 의미한다.
- [0120] 비교예 2의 경우 바나듐 유기전구체는 수첨분해반응에 대한 촉매적 활성이 우수한 것을 확인할 수 있다. 반면, 비교예 3의 니켈 유기전구체는 수첨분해반응에 대한 촉매적 활성이 저조한 것을 확인할 수 있다. 즉, 본 발명에서 수첨분해반응에 촉매적 활성은 증질유 내 중금속(V, Ni) 중에서 바나듐(V)의 촉매적 활성에 주도적으로 기인하는 것을 확인할 수 있다.
- [0122] 이상의 상세한 설명은 본 발명을 예시하는 것이다. 또한 기술한 내용은 본 발명의 바람직한 실시 형태를 나타내어 설명하는 것이며, 본 발명은 다양한 다른 조합, 변경 및 환경에서 사용할 수 있다. 즉 본 명세서에 개시된 발명의 개념의 범위, 저술한 개시 내용과 균등한 범위 및/또는 당업계의 기술 또는 지식의 범위 내에서 변경 또는 수정이 가능하다. 저술한 실시예는 본 발명의 기술적 사상을 구현하기 위한 최선의 상태를 설명하는 것이며, 본 발명의 구체적인 적용 분야 및 용도에서 요구되는 다양한 변경도 가능하다. 따라서 이상의 발명의 상세한 설명은 개시된 실시 상태로 본 발명을 제한하려는 의도가 아니다. 또한 첨부된 청구범위는 다른 실시 상태도 포함하는 것으로 해석되어야 한다.

**부호의 설명**

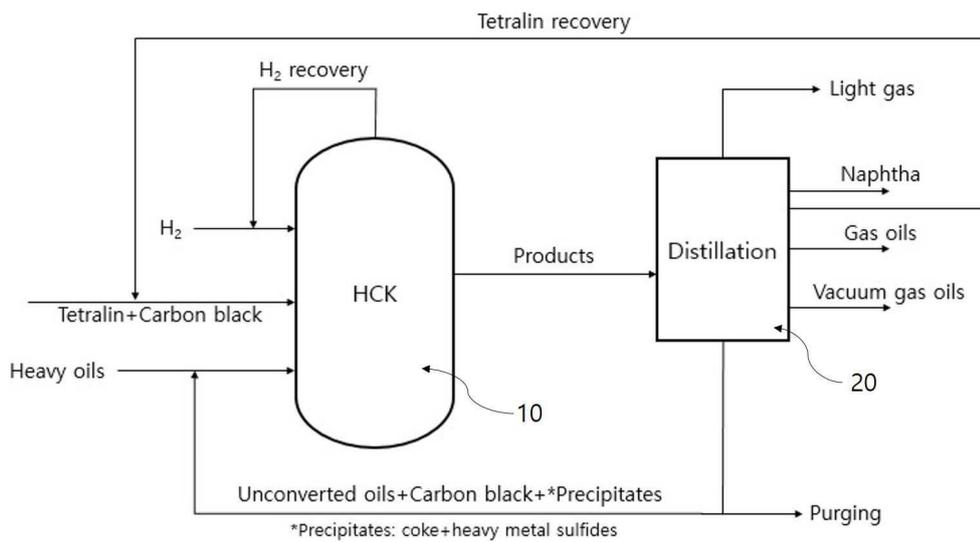
- [0123] S10: 전처리 단계
- S20: 수소화 처리 단계
- S30: 용매 추출 단계
- S40: 수첨분해 단계
- S50: 재활용 가부 판단 단계

도면

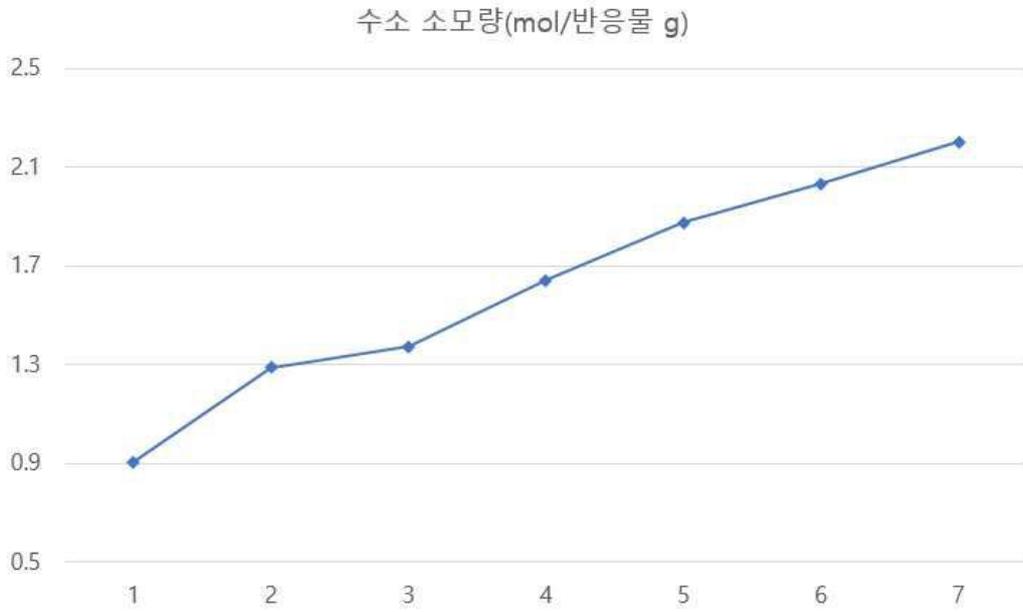
도면1



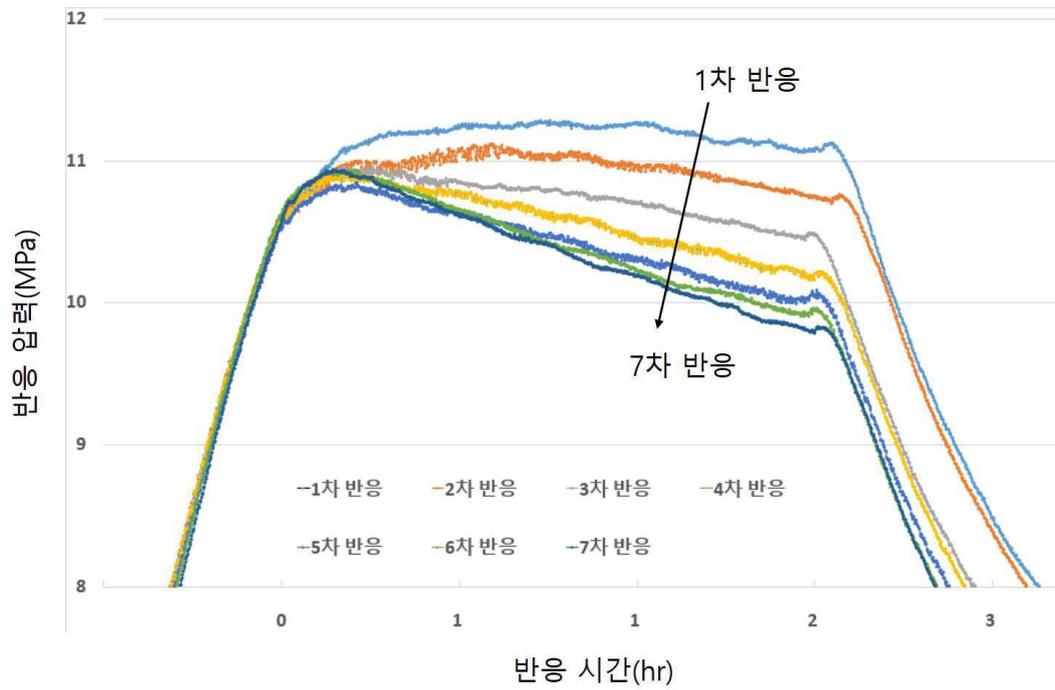
도면2



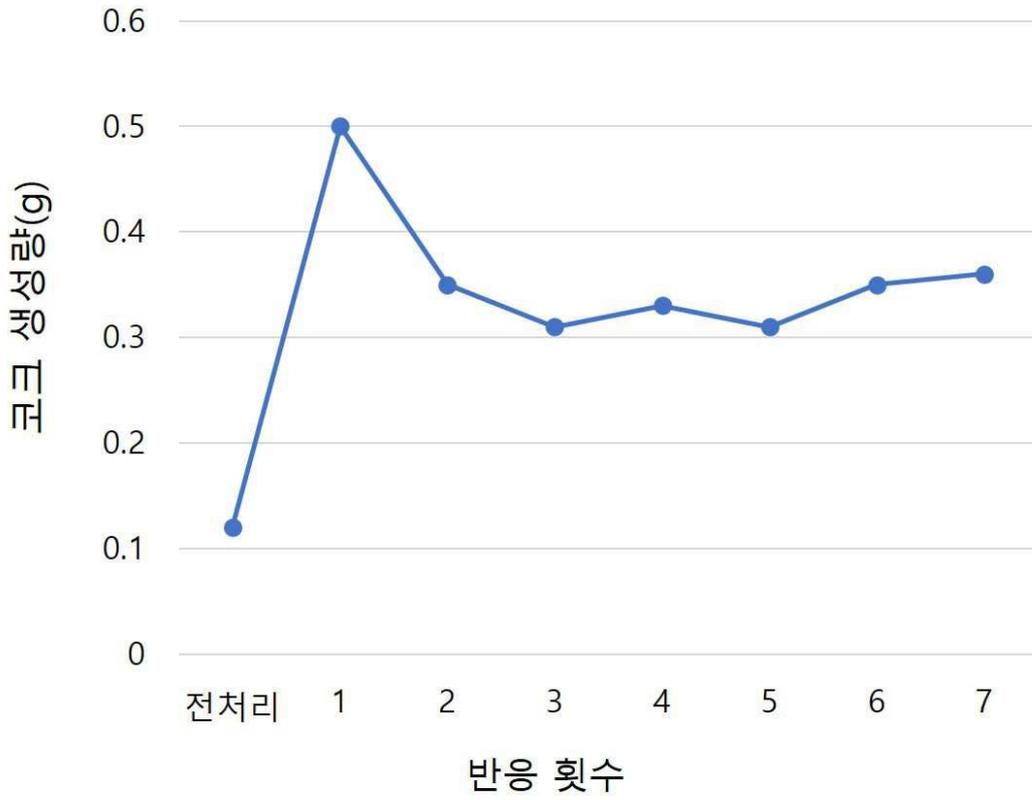
도면3



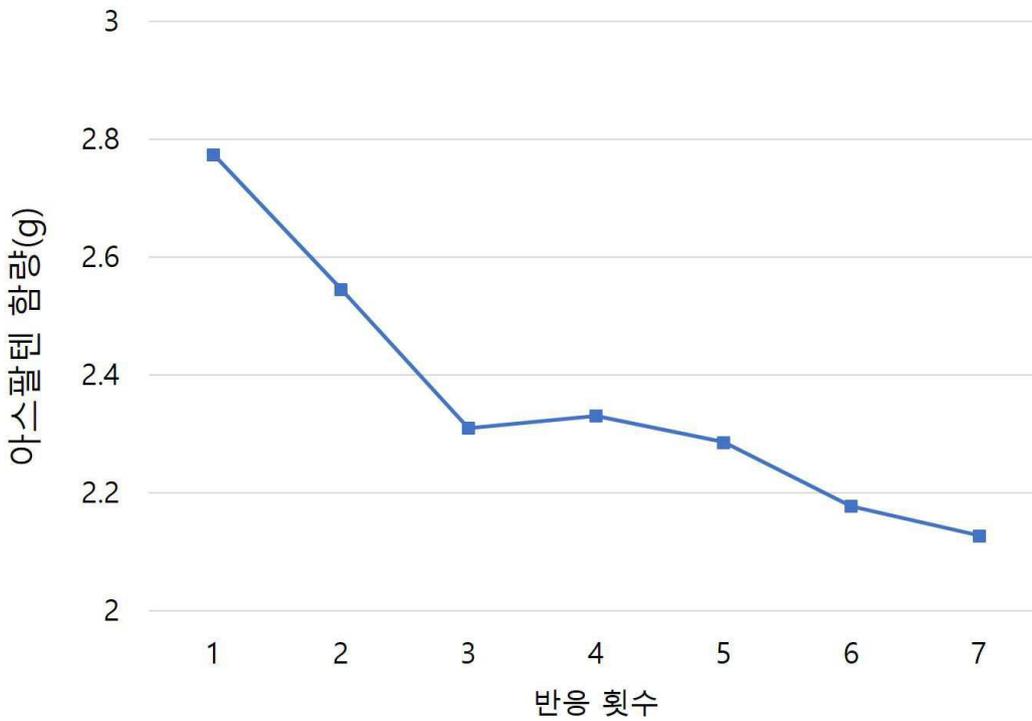
도면4



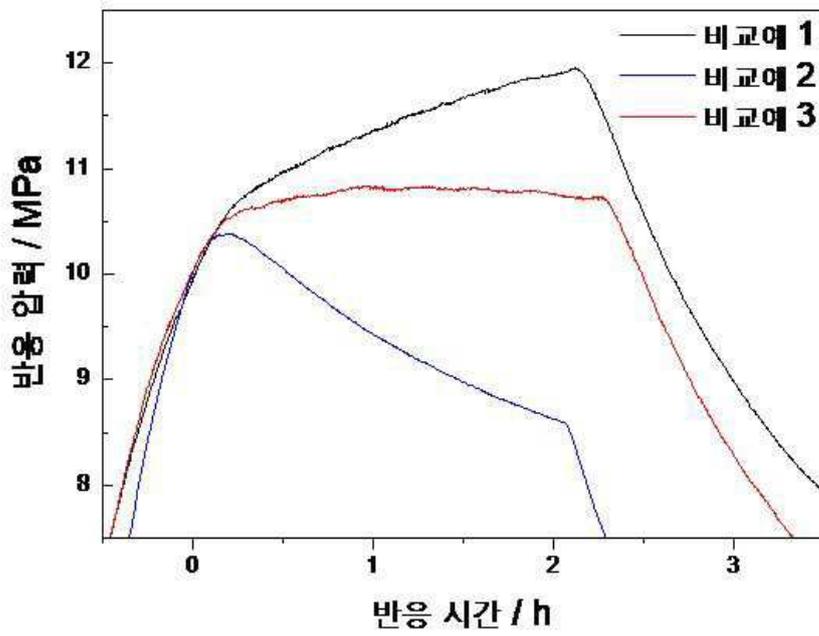
도면5



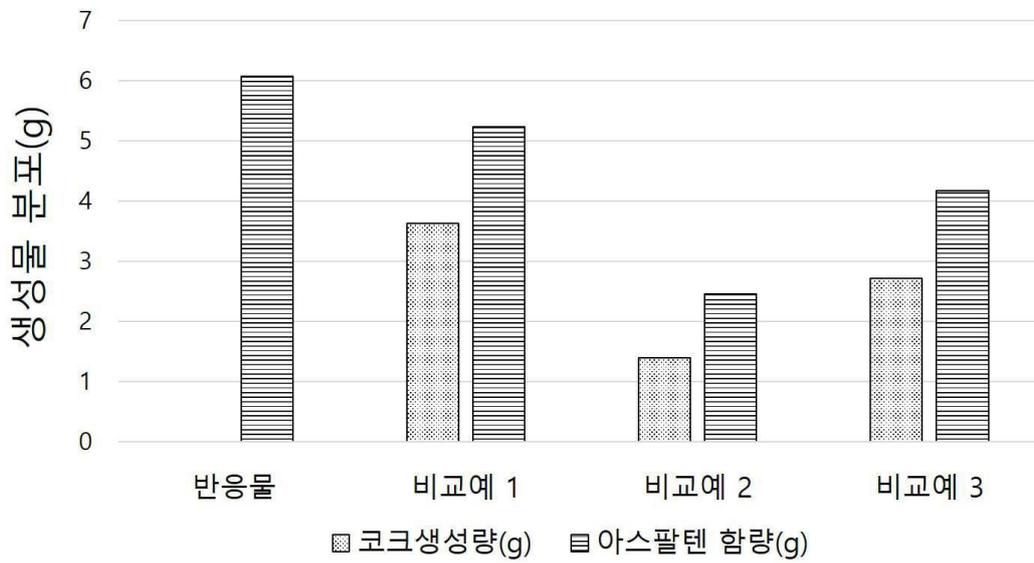
도면6



도면7



도면8



도면9

