

명세서

발명의 명칭: 수소화 반응용 촉매 및 이의 제조방법

기술분야

- [1] 본 발명은 니켈 수소화 촉매 및 이의 제조방법에 관한 것으로, 보다 상세하게는 DP(deposition-precipitation)법을 이용하여, 니켈이 포함된 수소화 촉매를 제조할 때, 구리를 촉진제로 이용함으로써 활성이 향상된 촉매를 제공하는 것이다. 따라서 석유수지의 수소화공정에서 본 발명에 따른 촉매가 제공될 수 있다.

배경기술

- [2] 나프타 크래킹은 석유화학 및 화학산업에서 광범위하게 사용되는 저급 올레핀(즉, 에틸렌, 프로필렌, 부틸렌 및 부타디엔) 및 방향족 화합물(즉, 벤젠, 톨루엔 및 크실렌)등 기본적인 중간물질을 생산하기 위한 중요한 공정이다. 열크래킹 또는 스팀 열분해는 전형적으로 스팀의 존재 하에서, 그리고 산소의 부재 하에서 이들 물질을 형성시키기 위한 공정의 주요 유형이다. 공급원료는 나프타 외에도 케로센 및 가스 오일과 같은 석유 가스 및 증류물을 포함할 수 있다. 이 때, 나프타 등을 열분해함으로써, 에틸렌, 프로필렌, 부탄 및 부타디엔을 포함한 C4 유분, 디씨클로펜타디엔, 이소프렌, 피페릴렌을 포함하 C5유분, 분해 가솔린(벤젠, 톨루엔 및 크실렌을 포함), 분해 케로신(C9 이상 유분), 분해 중유(에틸렌 잔유 (bottom oil)) 및 수소 가스와 같은 물질을 생성할 수 있다. 이 중 C5, C9 유분을 중합하여 석유수지를 제조할 수 있다.
- [3] C5 유분 중 석유수지는 주원료는 디씨클로펜타디엔(DCPD)으로 프로필렌, 이소프렌, 스티렌 등을 공중합하기도 한다. 그러나, 석유수지는 일부에 불포화 결합을 포함하고 있어 노랑 또는 주황색의 색상을 띄며 석유수지 특유의 악취를 풍긴다. 이 때, 수소를 첨가하는 수소화 공정을 거치면 불포화 결합이 제거되어 색이 밝아지고 석유수지 특유의 냄새가 줄어드는 등 품질을 개선시킬 수 있다. 불포화 결합이 제거된 석유수지는 무색, 투명하므로 water white수지로 불리며 내열성 및 자외선 안정성 등이 뛰어난 고급수지로 유통되고 있다.
- [4] 석유수지 수소화 공정에 있어서 수소화 촉매의 적용은 필수적이다. 석유수지의 수소화 촉매로는 팔라듐, 백금, 로듐 등 귀금속이나 니켈, 코발트 등 전이금속을 활성성분으로 하여, 실리카, 알루미나, 활성탄소, 티타니아 등에 담지한 형태가 적용 가능하다.
- [5] 한국공개특허공보 제 10-2017-0003425호에는 석유수지 수소화 촉매로 팔라듐을 사용한 결과에 대하여 개시되어 있다.
- [6] 또한 한국공개특허공보 특 1988-0002906호에는 석유수지 수소화 촉매로 팔라듐을 탄소담체에 담지한 촉매와 니켈을 불활성 담체에 담지한 촉매를 사용한 결과에 대하여 개시되어 있다.
- [7] 니켈을 함유하는 촉매의 경우 다른 전이금속을 포함하는 촉매에 비해 수소화

반응에서 활성이 높은 장점이 있다. 하지만 석유수지 수소화반응에 있어 촉매의 활성을 확보하기 위해서는 니켈을 최소 40 중량% 이상 포함하는 것이 바람직하다. 니켈을 담체에 담지하는 경우, 니켈의 함량이 클수록 분산성이 감소하여 니켈 결정의 크기가 커지고 이에 따라 촉매의 활성이 감소하는 문제점이 발생한다. 이를 방지하고자 니켈 함량을 낮추면 분산성은 상대적으로 개선되나 활성이 감소하는 문제점이 발생한다. 따라서 높은 함량의 니켈을 담지함과 동시에 니켈의 결정크기를 적합한 수준으로 유지해야 한다.

- [8] 한편, 석유수지의 수소화 반응은 분말상태의 수소화촉매를 석유수지가 용해된 반응물 용액에 분산한 후, 고속으로 회전시키는 방법을 통해 수행된다. 용액에 촉매가 혼합되어 있으므로, 반응기 출구에 필터를 설치하여 생성물 용액과 촉매를 분리한다. 생성물 용액은 필터 표면의 촉매층을 거쳐 여과되어 분리되므로, 촉매의 여과성은 공정의 안정적인 운전을 결정하는 중요한 지표 중 하나이다. 촉매의 여과성은 일반적으로 촉매 입자 크기 분포에 의해 결정되는데, 입자의 크기가 증가할수록 입자 사이의 공극 부피가 증가하여 여과성이 증가한다. 특히, 촉매와 생성물 용액을 분리하는 필터의 기공 크기가 약 $1\mu\text{m}$ 이므로, 촉매의 $1\mu\text{m}$ 크기 이하의 입자 비율이 높을 경우, 필터의 기공을 막아 여과성이 크게 감소한다.

- [9] 또한 분말상태의 촉매가 용액에 분산되어 고속으로 회전하고 있으므로, 운전시간이 지남에 따라 촉매가 분쇄되어 평균적인 입자크기는 지속적으로 감소하고, $1\mu\text{m}$ 이하의 촉매 입자의 비율 또한 증가한다. 따라서, 석유수지 수소화 촉매는 점도가 높은 석유수지 용액에 대한 여과성이 높아야 하며, 고속 분쇄이후에도 $1\mu\text{m}$ 이하 크기의 입자 생성이 억제되어야 한다.

- [10] 따라서, 상기 문제점을 극복한 석유수지 수소화 반응에 적합한 촉매의 개발이 절실히 요구된다.

- [11] (특허문헌 1) 한국 공개특허공보 제10-2017-0003425호 (2017.01.09)

- [12] (특허문헌 2) 한국 공개특허공보 특 1988-0002906호 (1988.05.12)

발명의 상세한 설명

기술적 과제

- [13] 본 발명은 상술한 문제점을 모두 해결하는 것을 목적으로 한다.
- [14] 본 발명의 목적은 전체 촉매 100 중량부에 있어서, 적어도 40 중량부 이상의 고함량의 니켈을 포함하는 석유수지 수소화 촉매를 제공하는 것에 있다.
- [15] 본 발명의 다른 목적은 니켈의 결정크기는 작고 동시에 분산성은 개선하여 촉매의 활성을 향상시키는 것을 제공하는 것이다.
- [16] 본 발명의 다른 목적은 낮은 300 내지 450°C 온도에서 높은 환원도를 제공하는 촉매를 제공하는 것이다.
- [17] 본 발명의 다른 목적은 촉매입자의 크기 분포가 균일하고 수소화 반응에서 고속 회전 시 입자의 파쇄가 억제되는 촉매를 제공하는 것이다. 이에 따라

석유수지의 수소화반응에서 여과성을 향상시키는 것을 제공하는 것이다.

과제 해결 수단

- [18] 상기한 바와 같은 본 발명의 목적을 달성하고, 후술하는 본 발명의 특징적인 효과를 실현하기 위한, 본 발명의 특징적인 구성은 하기와 같다.
- [19] 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매 전체 100중량부에 대하여, 촉매활성성분으로 니켈 40 내지 80 중량부, 촉진제로 구리 0.01 내지 5 중량부 및 실리카담체 10 내지 30 중량부를 포함하는 수소화 반응용 촉매가 제공된다.
- [20] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 니켈의 결정 크기는 3 내지 8 nm 이 제공된다.
- [21] 촉매의 부동화층 제거 후 환원도가 80% 이상이며, 표면적이 150 내지 300 m²/g인 것을 특징으로 한다.
- [22] 또한, 상기 촉매의 평균 입자 크기(d_{50})는 3 내지 10 μm 이고, 입자크기가 1 μm 이하인 촉매의 부피비율은 10% 이하로 제공된다.
- [23] 본 발명의 실시예에 따르면, 실리카담체는 비표면적이 200 내지 400 m²/g이고, 평균 입자 크기가 3 내지 10 μm 인 수소화 반응용 촉매가 제공된다.
- [24] 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매 전구체는 침전을 형성하여 담체에 담지되는 수소화 촉매가 제공되고, 바람직하게는 deposition-precipitation인 DP법에 의해서 제조될 수 있다. 제조된 촉매는 수침반응을 통해 석유수지를 수소화하는 촉매로 제공될 수 있다.
- [25] 본 발명의 실시예에 따르면, 용액 내 니켈의 중량농도(g/L)가 25 내지 250이 되도록 니켈 전구체를 용매에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; 용액 내 구리의 중량농도(g/L)가 0.01 내지 5가 되도록 제1용액에 구리 전구체를 첨가하여 제2용액을 제조하는 단계; 용액 내 실리카의 중량농도(g/L)가 10 내지 40이 되도록 제2용액에 실리카담체를 넣고 분산시켜 제3용액을 제조하는 단계; 제3용액을 침전 용기에 넣고 교반하며 50 내지 120 °C로 승온하는 단계; 상기 승온된 제3용액에 pH조절제를 첨가하고 상기 니켈 및 구리 전구체는 침전을 형성하여 상기 고체 실리카 담체에 침적하는 단계; 상기 담지 촉매를 세척 및 여과한 후 100 내지 200 °C에서 5 내지 24시간 건조하는 단계; 건조된 촉매를 공기 중에서 200 내지 500°C 온도로 소성하는 단계; 및 상기 소성된 촉매를 수소 분위기에서 200 내지 500°C 온도로 환원하여 활성화하는 단계를 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법이 제공된다.
- [26] 상기 제조방법은 활성화된 촉매를 부동화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 부동화는 0.1 내지 20% 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하거나 석유수지가 포함된 용액에 침적하여 부동화할 수 있다.
- [27] 본 발명의 실시예에 따르면, 석유수지의 수소화 방법에 있어서, 석유수지를 상기 제조방법으로 제조된 촉매의 존재 하에서 수소와 접촉시키는 석유수지의 수소화 방법이 제공된다.

발명의 효과

- [28] 본 발명은 촉매활성성분인 니켈에 구리를 촉진제를 첨가하여 우수한 활성을 가지는 촉매를 제공하는 효과가 있다.
- [29] 또한, 반응에 적합한 수준의 작은 니켈 결정 크기와 높은 분산도를 제공한다.
- [30] 본 발명에 따르면, DP(deposition-precipitation)법으로 촉매를 제조하여, 전체 촉매 100 중량부에 있어서 적어도 40중량부 이상의 고함량의 니켈을 균일하게 담지할 수 있는 효과를 제공한다.
- [31] 본 발명에 따른 촉매는 기존의 반응에 비하여 상대적으로 낮은 300 내지 450°C 온도에서 높은 환원도를 제공한다.
- [32] 본 발명에 따른 촉매는 담체로 입도분포가 균일한 실리카를 적용하여 제조된 촉매의 입도분포 역시 균일하게 하여, 수소화 반응에서 고속 회전 시 촉매 입자의 파쇄가 억제되는 효과를 제공한다. 이에 따라 수소화 반응에서 여과속도를 향상시키는 효과를 제공한다.

도면의 간단한 설명

- [33] 도 1은 본 발명에 따른 촉매의 입도분포를 측정한 결과를 나타낸 것이다.
- [34] 도 2는 본 발명에 따른 촉매의 여과성 측정 결과를 나타낸 것이다.

발명의 실시를 위한 형태

- [35] 후술하는 본 발명에 대한 상세한 설명은, 본 발명이 실시될 수 있는 특정 실시예를 예시로서 도시하는 첨부 도면을 참조한다. 이들 실시예는 당업자가 본 발명을 실시할 수 있기에 충분하도록 상세히 설명된다. 본 발명의 다양한 실시예는 서로 다르지만 상호 배타적일 필요는 없음이 이해되어야 한다. 예를 들어, 여기에 기재되어 있는 특정 형상, 구조 및 특성은 일 실시예에 관련하여 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 다른 실시예로 구현될 수 있다. 또한, 각각의 개시된 실시예 내의 개별 구성요소의 위치 또는 배치는 본 발명의 정신 및 범위를 벗어나지 않으면서 변경될 수 있음이 이해되어야 한다. 따라서, 후술하는 상세한 설명은 한정적인 의미로서 취하려는 것이 아니며, 본 발명의 범위는, 적절하게 설명된다면, 그 청구항들이 주장하는 것과 균등한 모든 범위와 더불어 첨부된 청구항에 의해서만 한정된다. 도면에서 유사한 참조부호는 여러 측면에 걸쳐서 동일하거나 유사한 기능을 지칭한다.
- [36] 이하, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자가 본 발명을 용이하게 실시할 수 있도록 하기 위하여, 본 발명의 바람직한 실시예들에 관하여 첨부된 도면을 참조하여 상세히 설명하기로 한다.
- [37] DP(deposition-precipitation)법은 금속전구체염 용액과 pH 조절제가 담지체 분산액 내에서 반응하여 침전체가 생성되고, 이들이 담지체 표면에 흡착 및 고화되는데 이는 기존의 공침법 및 함침법에 의해 제조된 금속촉매들과는 비교할 수 없는 촉매의 균일도의 현저함을 보임이 확인되었다. 또한, 반응에 적합한 입자 크기, 크기 분포, 표면적, 기공 구조 등을 가진 담체를 선택하고 최적화하기가 용이하다는 장점이 있다.

- [38] 그리고, 니켈을 함유하는 촉매는 다른 금속을 포함하는 촉매에 비해 수소화 반응에서 활성이 높은 장점이 있는데, 이 니켈 전구체를 DP법으로 담체에 담지하는 경우 니켈의 함량이 많을수록 결정 크기가 커지고 분산성이 떨어져서 촉매의 활성이 낮아지는 문제점이 있고, 이를 방지하고자 니켈 함량을 낮추면 분산성은 상대적으로 좋아지나 활성이 떨어지는 문제점이 있어 DP법으로는 상용화가 가능한 니켈 담지 촉매를 제조할 수 없는 실정이다. 또한 기존의 DP법은 일반적으로 450°C가 넘는 고온에서 환원반응을 진행하여 촉매의 활성화를 제공한다.
- [39] 이에, 본 발명의 실시예에 따르면, 구리를 촉진제로 첨가함으로써, 기존의 공지된 방법에 비하여, 300 내지 450°C의 낮은 온도에서 높은 환원도를 얻을 수 있으며, 동시에 DP법(deposition-precipitation method)으로 담지하여도 환원 후 니켈의 고함량에도 불구하고 결정크기가 작고 분산도가 높은 촉매를 제공하여 수소화 반응에서 우수한 활성을 제공할 수 있다.
- [40] 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매 전체 100중량부에 대하여, 촉매활성성분으로 니켈 40 내지 80 중량부, 촉진제로 구리 0.01 내지 5 중량부 및 실리카담체 10 내지 30 중량부를 포함하는 수소화 반응용 촉매가 제공된다.
- [41] 바람직하게는 니켈은 50 내지 70 중량부를 제공하고, 구리는 0.05 내지 2 중량부를 제공된다.
- [42] 이 때, 니켈 전구체는 니켈 및 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 등과 같은 금속 염들을 포함하며 가장 바람직하게는 황산염을 포함하는 황산니켈 전구체를 제공한다.
- [43] 또한 구리 전구체 역시 질산염, 아세트산염, 황산염, 염화물 또는 그 조합과 같은 금속 염들에게 결합된 상태를 사용하며, 가장 바람직하게는 황산염을 포함하는 황산구리 전구체이다. 다만 이에 제한되지 않는다.
- [44] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소화 촉매는 니켈 화합물 및 촉진제를 분말형태로 이용하여 용매 중에 혼합될 수 있고, 용매에는 고체 담체가 현탁되어 니켈 화합물 및 촉진제가 침전체를 형성하여 고체 담체에 침적될 수 있다.
- [45] 본 발명의 실시예에 따르면, 니켈의 결정 크기는 3 내지 8 nm 인 것이 제공된다. 기존의 공침법 등의 제조방법에 따른 촉매에 비해서 본 발명에 따른 촉매는 니켈의 결정 크기를 3 내지 8 nm로 제어하면서 동시에 분산성 또한 높게 유지할 수 있다.
- [46] 더불어 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매의 평균 입자 크기(d_{50})는 3 내지 10 μm 이고, 입자크기가 1 μm 이하인 촉매의 부피비율이 10% 이하인 것을 특징으로 한다. 따라서, 이는 수소화 반응 공정에 있어서, 필터의 기공을 막아 여과성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [47] 또한 본 발명의 실시예에 따르면, 촉매의 비표면적은 150 내지 300 m^2/g 가 제공된다. 상기 범위에서 수소화 반응에 있어서, 촉매의 활성을 향상시키는데 기여하는 효과를 제공할 수 있다.

- [48] 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 실리카담체는 비표면적이 200 내지 400 m²/g이고, 평균 입자 크기가 3 내지 10 μ m인 것이 제공된다. 바람직하게는 300 내지 350 m²/g이 제공되고, 크기는 4 내지 7 μ m가 제공된다. 담체로 입도분포가 균일한 실리카를 적용하여 이에 의해 제조된 촉매의 입도분포 역시 입도분포가 균일하고, 크기 또한 조절이 가능하여 고속 회전 시 입자의 파쇄가 억제되는 효과를 제공할 수 있다. 따라서, 1 μ m 크기 이하의 입자 비율을 감소하여 여과성이 저하되는 것을 방지할 수 있다.
- [49] 또한 본 발명의 실시예에 따르면, 상기 촉매는 부동화층의 제거 후 환원도가 80% 이상이다. 본 발명에 따른 고함량의 니켈촉매에 촉진제로 구리를 포함함으로써 DP법에 의하더라도, 상대적으로 낮은 300 내지 450°C 온도에서 바람직하게 400°C에서 환원을 할 경우, 80% 이상의 높은 환원도를 가지는 효과를 제공할 수 있다.
- [50] 본 발명의 일 실시예에 따른 수소화 촉매의 제조방법은 본 발명의 실시예에 따르면, 용액 내 니켈의 중량농도(g/L)가 25 내지 250이 되도록 니켈 전구체를 용매에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계; 용액 내 구리의 중량농도(g/L)가 0.01 내지 5가 되도록 제1용액에 구리 전구체를 첨가하여 제2용액을 제조하는 단계; 용액 내 실리카의 중량농도(g/L)가 10 내지 40이 되도록 제2용액에 실리카담체를 넣고 분산시켜 제3용액을 제조하는 단계; 제3용액을 침전 용기에 넣고 교반하며 50 내지 120 °C로 승온하는 단계; 상기 승온된 제3용액에 pH조절제를 첨가하고 상기 니켈 및 구리 전구체는 침전을 형성하여 상기 고체 실리카 담체에 침적하는 단계; 상기 담지 촉매를 세척 및 여과한 후 100 내지 200 °C에서 5 내지 24시간 건조하는 단계; 건조된 촉매를 공기 중에서 200 내지 500°C 온도로 소성하는 단계; 및 상기 소성된 촉매를 수소 분위기에서 200 내지 500°C 온도로 환원하여 활성화하는 단계를 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법이 제공된다. 이 경우, 환원온도는 전술한 바와 같이 200 내지 500 °C, 바람직하게는 300 내지 450 °C, 더욱 바람직하게는 300 °C일 때 최적의 활성을 나타낼 수 있다.
- [51] 나아가 활성화된 촉매를 부동화하는 단계를 더 포함할 수 있다. 이 경우, 부동화는 0.1 내지 20% 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하거나 석유수지가 포함된 용액에 침적하여 부동화할 수 있다.
- [52] 또한, 촉매 전구체의 침전은 염기 첨가 또는 전기화학적 수단으로 pH7 이상의 환경에서 이루어질 수 있으며, 바람직하게는 pH 7 내지 9 일 수 있다. 이 때, 염기 첨가를 위해 염기성 화합물을 첨가할 수 있으며, 염기성 첨가물은 탄산나트륨, 수산화나트륨, 탄산수소나트륨 또는 그 수화물을 포함할 수 있으나, 이에 제한되지 않으며, 바람직하게는 탄산나트륨 또는 그 수화물을 포함할 수 있다.
- [53] 본 발명에 따른 촉매는 분말, 입자, 과립의 형태일 수 있으며, 바람직하게는 분말의 형태이다.
- [54] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 수소화 촉매는 증류, 전처리 및 중합을 통해 C5 또는 C9 석유 분획 및 부산물 및 이들의 조합물로 이루어진 석유수지를

수소화할 수 있다.

- [55] 석유수지를 수소화 할 때 온도는 100 내지 400 °C, 바람직하게는 200 내지 300 °C일 수 있고, 압력은 1 내지 200 bar, 바람직하게는 30 내지 100 bar일 수 있다. 수소화 시간은 주로 온도, 촉매의 양 및 수소화 정도에 따라 달라질 수 있다. 상기의 수소화반응은 다양한 반응기에서 수행될 수 있으며, 바람직하게는 연속교반반응기(CSTR) 또는 루프 반응기 내에서 수행될 수 있다.
- [56] 전술한 바와 같이, 본 발명에 따른 수소화 촉매는 고함량의 니켈 촉매활성성분에 구리를 촉진제로 이용하면서 DP법으로 수소화반응용 촉매의 제조가 가능하다. 특히, 실리카담체를 선택하여 기공 구조 및 입자 크기 분포를 최적화할 수 있다. 따라서 촉매의 활성을 높일 수 있다.
- [57] 또한, 기존의 방법에 비해 비교적 낮은 온도에서 높은 환원도를 제공하며, 니켈 크기가 작으면서 균일하고 분포를 제공하여 우수한 촉매활성을 제공할 수 있다.
- [58] 나아가, 입도분포가 균일한 실리카를 적용하여 수소화 반응에서 고속회전 시 촉매가 파쇄가 억제되는 효과를 제공할 수 있다.
- [59] 이하, 본 발명의 바람직한 실시예를 통해 본 발명의 구성 및 작용을 더욱 상세히 설명하기로 한다. 다만, 이는 본 발명의 바람직한 예시로 제시된 것이며 어떠한 의미로도 이에 의해 본 발명이 제한되는 것으로 해석될 수는 없다.
- [60] 여기에 기재되지 않은 내용은 이 기술 분야에서 숙련된 자이면 충분히 기술적으로 유추할 수 있는 것이므로 그 설명을 생략하기로 한다.

[61]

[62] 실시예

[63] 실시예 1

- [64] 300m²/g의 표면적과 21nm의 기공크기, 4 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카 분말 1g과 염화니켈 (75 g/L 니켈) 및 염화구리 (1.0g/L 구리)를 증류수에 용해한 용액 40ml를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 (144g/L)용액 40mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.5 이었으며, 이를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120 °C에서 8시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1 % 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다. 촉매 제조원료 중 니켈 대 실리카 질량비는 3.0이고, 구리 대 실리카 질량비는 0.04였다.

[65] 실시예 2

- [66] 310m²/g의 표면적과 25nm의 기공크기, 7 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카 분말 37.5g과 황산니켈 (497.1 g/L) 및 황산구리 (4.06g/L)를 증류수에 용해한 용액 1875mL를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 (174.6g/L)용액 1500mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.5 이었으며, 이를 약 5 L의

증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 100 °C에서 8시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1 % 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다. 촉매 제조원료 중 니켈 대 실리카 질량비는 3.0이고, 구리 대 실리카 질량비는 0.04였다.

[67] 실시예 3

[68] 환원온도를 420 °C로 변경한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 수소화 촉매를 제조하였다.

[69] 실시예 4

[70] 환원온도를 440 °C로 변경한 것을 제외하고 실시예 2와 동일한 방법으로 수소화 촉매를 제조하였다.

[71] 비교예 1

[72] 300m²/g의 표면적과 21nm의 기공크기를 갖는 다공성 실리카 분말 1g과 질산니켈 (75g/L 니켈)을 증류수에 용해한 용액 40mL를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 (144g/L)용액 40mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.5 이었으며, 이를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120 °C에서 8시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1 % 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다. 촉매 제조원료 중 니켈 대 실리카 질량비는 3.0이었다.

[73] 비교예 2

[74] 300 m²/g의 표면적과 21 nm의 기공크기를 갖는 다공성 실리카 분말 1g과 질산니켈 (85 g/L 니켈) 및 질산마그네슘(2.1g/L 마그네슘)을 증류수에 용해한 용액 40mL를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 (144 g/L)용액 40mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리의 pH는 7.5 이었으며, 이를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120 °C에서 8시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소 분위기에서 400 °C의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1 % 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다. 촉매 제조원료 중 니켈 대 실리카 질량비는 3.4이고, 마그네슘 대 실리카 질량비는 0.084였다.

[75] 비교예 3

[76] 질산니켈 (75 g/L 니켈) 및 규산나트륨 (50g/L 규소)를 증류수에 용해한 용액 40mL를 침전용기에 넣고 교반하며 80 °C로 승온하였다. 80 °C 도달 후 탄산나트륨 (144 g/L)용액 40mL를 syringe pump를 이용하여 1시간 이내 모두 주입하였다. 침전 완료 후 슬러리를 약 1.5 L의 증류수로 세척 및 여과한 다음 건조 오븐을 이용하여 120 °C에서 8시간 이상 건조하였다. 이를 소분한 다음 수소

분위기에서 400 °C의 온도로 환원하여 활성화하였다. 활성화된 촉매는 1 % 산소가 포함된 질소 혼합가스를 이용하여 부동화하여 수소화 촉매를 제조하였다. 촉매 제조원료 중 니켈 대 실리카 질량비는 3.0이다.

[77] 실험예 1. 촉매의 니켈 결정 크기 측정

[78] 하기의 [표 1]에서는 실시예 1 및 비교예 1 내지 4의 촉매 조성물 내 니켈의 함량, 촉진제 종류와 함량 및 환원온도, 니켈 결정 크기를 나타내었다.

[79] [표1]

	Ni함량(중량부)	촉진제(중량부)	촉진제 함량(중량부)	환원온도(°C)	니켈 결정 크기(nm)
실시예 1	62.9	Cu	0.71	400	6.6
비교예 1	68.9	-	-	400	11.4

[80] 실리카 담체에 니켈과 함께 구리를 담지한 실시예 1의 니켈 결정 크기가 실리카 담체에 니켈만 담지한 비교예 1에 비해 현저하게 감소하는 것을 확인하였다.

[81] 실험예 2. 촉매의 활성 실험 (Activity Test)

[82] Hollow shaft 교반기를 포함하고 1600rpm의 교반 속도를 갖는 300 mL 오토클레이브를 이용하였다.

[83] 비수침 석유수지를 Exxsol D40에 30 중량%로 용해한 용액 75 g을 230 °C, 60 bar에서 석유수지 질량 대비 0.5 % 촉매를 첨가하여 수소화하였으며, 반응 시작 후 30 분간의 수소소모량을 측정하여 활성을 비교하였고, 수소소모량은 하기의 [표 2]에서 나타내었다.

[84] [표2]

	수소소모량 (ΔP , atm)
실시예 1(Ni-Cu/SiO ₂)	6.9
비교예 1(Ni/SiO ₂)	3.1
비교예 3(Ni-Mg/SiO ₂)	5.8

[85] 상기 [표 2]에 기재된 바와 같이, 구리 촉진제를 첨가하는 경우 고함량의 니켈 담지 시에도 상대적으로 작은 니켈 결정 크기를 갖고, 이에 따라 석유수지의 수소화 반응 활성이 비교예 1 내지 2에 비해 높은 값을 갖는 것을 확인할 수 있다.

[86] 실험예 3. 촉매의 활성 실험 (Activity Test)

[87] Hollow shaft 교반기를 포함하고 1600rpm의 교반 속도를 갖는 300 mL 오토클레이브를 이용하였다.

[88] 비수침 석유수지를 Exxsol D40에 30 중량%로 용해한 용액 75 g을 270 °C, 90 bar에서 석유수지 질량 대비 0.5 % 촉매를 첨가하여 수소화하였으며, 반응 시작 후 30 분간의 수소소모량을 측정하여 활성을 비교하였고, 수소소모량은 하기의 [표 3]에서 나타내었다.

[89] [표3]

	수소소모량 (ΔP , atm)
실시예 1(Ni-Cu/SiO ₂)	7.9
비교예 1(Ni/SiO ₂)	6.4

[90] 실험예 2에 대비하여 보다 고온 고압 조건에서 실험을 하였음에도 불구하고, 실시예 1에서의 석유수지의 수소화 반응 활성이 비교예 1에 비해 높은 값을 가지는 것을 확인할 수 있다.

[91] 실험예 4. 촉매의 활성 실험 (Activity Test)

[92] Hollow shaft 교반기를 포함하고 1200rpm의 교반 속도를 갖는 300 mL 오토클레이브를 이용하였다.

[93] 비수침 석유수지를 Exxsol D40에 30 중량%로 용해한 용액 75 g을 230 °C, 90 bar에서 석유수지 질량 대비 0.5 % 촉매를 첨가하여 수소화하였으며, 반응 시작 후 30 분간의 수소소모량을 측정하여 활성을 비교하였고, 수소소모량은 하기의 [표 4]에서 나타내었다.

[94] [표4]

	수소소모량 (ΔP , atm)
실시예 1(Ni-Cu/SiO ₂)	7.9
비교예 1(Ni/SiO ₂)	8.2
비교예 3(Ni 공침)	8.3

[95] 300 m²/g의 표면적과 21 nm의 기공크기, 4 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카 분말을 담체로 적용한 실시예 1에 비해, 310 m²/g의 표면적과 25 nm의 기공크기, 7 μ m의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카 분말을 담체로 적용한 실시예 2의 수소화 반응 활성이 보다 더 높아 공침법으로 제조한 비교예 3과 유사한 것을 확인하였다.

[96] 실험예 5. 촉매의 활성 실험 (Activity Test)

[97] Hollow shaft 교반기를 포함하고 1200rpm의 교반 속도를 갖는 300 mL 오토클레이브를 이용하였다.

[98] 비수침 석유수지를 Exxsol D40에 30 중량%로 용해한 용액 75 g을 230 °C, 90 bar에서 석유수지 질량 대비 0.5 % 촉매를 첨가하여 수소화하였으며, 동일한 촉매를 사용하여 2회 반복 실험을 수행하였고, 반응 시작 후 1시간동안의 수소소모량을 측정하여 활성을 비교하였고, 수소소모량은 하기의 [표 5]에서 나타내었다.

[99] [표5]

	환원온도(°C))	수소소모량 (ΔP , atm)	
		1회	2회
실시예 2(Ni-Cu/SiO ₂)	400	7.5	8.3
실시예 3(Ni-Cu/SiO ₂)	420	7.2	8.4
실시예 4(Ni-Cu/SiO ₂)	440	7.3	8.0

[100] 실시예 2 내지 4 중 420°C에서 환원한 실시예 3의 수소화 반응 활성과 수명이 모두 가장 우수한 것을 확인하였다.

[101] 실험예 6. 촉매의 물성분석

[102] 하기의 [표 6]에서는 실시예 1 내지 4의 촉매 조성물 내 니켈의 함량, 환원온도, 비표면적, 니켈 결정 크기, 부동화층 제거 후 환원도 및 평균입자크기를 나타내었다.

[103] [표6]

	Ni함량(중량부)	환원온도 (°C)	니켈 결정크기(nm)	부동화층 제거 후 환원도(%)	평균입자크 기(μm)
실시예1	62.9	400	6.6	-	-
실시예2	60.9	400	4.8	83.4	6.1
실시예3	62.3	420	4.9	85.3	6.2
실시예4	62.8	440	5.2	89.9	6.1

[104] 300 m²/g의 표면적과 21 nm의 기공크기, 4 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카 분말을 담체로 적용한 실시예 1에 비해, 310 m²/g의 표면적과 25 nm의 기공크기, 7 μm 의 평균 입자 크기를 갖는 다공성 실리카 분말을 담체로 적용한 실시예 2 내지 4의 니켈 결정 크기가 작은 것을 확인 하였다. 실시예 2 내지 4 중 실시예 3의 비표면적이 가장 큰 것을 확인하였다. 환원온도가 증가할수록 니켈 결정 크기와 부동화층 제거 후 환원도 또한 증가한다. 실시예 4 대비 실시예 3의 환원도가 낮음에도, 실시예 3의 비표면적이 보다 크고 니켈 결정 크기가 보다 작아 보다 높은 수소화 반응 활성을 보이는 것으로 판단이 된다.

[105] 실험예 7. 촉매의 입도분포 측정

[106] 비수점 석유수지를 Exxsol D40에 60 중량%로 용해한 용액 30 g에 촉매를 0.36g을 넣고, homogenizer를 이용하여 18,000rpm으로 1시간동안 분쇄하였다. 분쇄 후 용액 일부를 소분하여 촉매의 입자 크기를 측정하였다. 입도분포 측정 결과는 [도 1] 및 [표 7]에 나타내었다.

[107] [표7]

실시에 2			비교예 3		
항목	분쇄 전	분쇄 후	항목	분쇄 전	분쇄 후
$d_{10}(\mu\text{m})$	1.8	1.7	$d_{10}(\mu\text{m})$	2.2	1.3
$d_{10}(\mu\text{m})$	5.5	5.1	$d_{10}(\mu\text{m})$	5.0	3.2
$d_{10}(\mu\text{m})$	12.9	11.6	$d_{10}(\mu\text{m})$	11.3	6.5
$1\mu\text{m}$ 이하입자비율(&)	4.4	4.5	$1\mu\text{m}$ 이하입자비율(&)	2.7	7.6

- [108] 공침법으로 제조한 비교예 3에 비하여, DP법으로 니켈을 실리카 담체에 담지하여 제조한 실시예 3에서 입자의 파쇄가 억제되는 것을 확인하였다.
- [109] 실험예 8. 촉매의 여과성 확인 실험
- [110] 조인트 연결형 solid suspension 여과 장치에 기공 크기가 $0.5\mu\text{m}$ 인 필터 페이지퍼를 넣고 체결한 후, 진공 펌프를 이용해 여과 장치의 플라스크 내 압력을 100 mbar로 유지하였다.
- [111] 상기 실험예 7의 분쇄 후 용액 중 20g을 취하여 100°C 의 오븐에서 10분간 보관한 후, 가열 용액을 여과장치에 부어 넣고 2분간 여과되는 석유수지용액의 무게를 측정하였다. 여과속도는 여과된 용액의 양을 시간과 필터의 면적으로 나누어 계산하였다. 여과속도 측정 결과는 [도 2]에 나타내었다.
- [112] 이에 공침법으로 제조한 비교예 3에 비해, DP법으로 니켈을 실리카 담체에 담지하여 제조한 실시예 3에서 입자의 파쇄가 억제됨으로 인하여, 실시예 3의 분쇄 후 여과속도가 비교예 3에 비해 빠름을 확인 하였다.
- [113] 따라서, 본 발명은 촉매 전체 100 중량부에 대하여, 촉매활성성분으로 니켈 40 내지 80 중량부, 촉진제로 구리 0.01 내지 5 중량부 및 실리카담체 10 내지 30 중량부를 포함하는 수소화 반응용 촉매를 제공하여, 니켈의 결정 크기가 감소하는 것을 [표 1]으로 확인이 가능하고, 수소소모량이 현저하게 높은 것은 [표 2] 내지 [표 5]에서 확인이 가능하다. 이를 통해, 구리를 첨가하여 수소화 반응 활성이 우수한 것을 알 수 있다.
- [114] 또한, 실리카 담체의 기공 구조와 평균 입자 크기를 조정함에 따라 수소화반응활성이 개선되는 것을 [표 4]에서 확인할 수 있으며, 환원온도에 따라서 수소화 반응 활성이 개선되는 것을 [표 5]에서 확인이 가능하다.
- [115] 마지막으로 파쇄 전후 촉매의 입도분포와 석유수지여과속도 변화를 [표 7] 내지 [표 8] 및 [도 1] 내지 [도 2]에서 확인이 가능하며, 결국 입도분포가 제어된 실리카에 담체에 니켈을 담지한 촉매는 고속회전 시 파쇄가 억제되어 공침법으로 제조한 촉매 대비 석유수지의 여과속도가 높은 것을 확인이 가능하다.
- [116] 이상에서 본 발명이 구체적인 구성요소 등과 같은 특정 사항들과 한정된

실시에 및 도면에 의해 설명되었으나, 이는 본 발명의 보다 전반적인 이해를 돕기 위해서 제공된 것일 뿐, 본 발명이 상기 실시예들에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상적인 지식을 가진 자라면 이러한 기재로부터 다양한 수정 및 변형을 꾀할 수 있다.

[117] 따라서, 본 발명의 사상은 상기 설명된 실시예에 국한되어 정해져서는 아니 되며, 후술하는 특허청구범위뿐만 아니라 이 특허청구범위와 균등하게 또는 등가적으로 변형된 모든 것들은 본 발명의 사상의 범주에 속한다고 할 것이다.

[118]

청구범위

- [청구항 1] 촉매 전체 100중량부에 대하여, 촉매활성성분으로 니켈 40 내지 80 중량부, 촉진제로 구리 0.01 내지 5 중량부 및 실리카담체 10 내지 30 중량부를 포함하는 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 2] 제1항에 있어서,
상기 니켈의 결정 크기는 3 내지 8 nm 인 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 3] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 부동화층의 제거 후 환원도가 80% 이상인 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 4] 제1항에 있어서,
상기 촉매의 평균 입자 크기(d_{50})는 3 내지 $10\mu\text{m}$ 이고, 입자크기가 $1\mu\text{m}$ 이하인 촉매의 부피비율이 10% 이하인 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 5] 제1항에 있어서,
상기 촉매는 표면적이 150 내지 $300\text{ m}^2/\text{g}$ 인 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 6] 제1항에 있어서,
상기 실리카담체는 비표면적이 200 내지 $400\text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 평균 입자 크기가 3 내지 $10\mu\text{m}$ 인 수소화 반응용 촉매.
- [청구항 7] 용액 내 니켈의 중량농도(g/L)가 25 내지 250이 되도록 니켈 전구체를 용매에 용해하여 제1용액을 제조하는 단계;
용액 내 구리의 중량농도(g/L)가 0.01 내지 5가 되도록 제1용액에 구리 전구체를 첨가하여 제2용액을 제조하는 단계;
용액 내 실리카의 중량농도(g/L)가 10 내지 40이 되도록 제2용액에 실리카담체를 넣고 분산시켜 제3용액을 제조하는 단계;
제3용액을 침전 용기에 넣고 교반하며 50 내지 120°C 로 승온하는 단계;
상기 승온된 제3용액에 pH조절제를 첨가하고 상기 니켈 및 구리 전구체는 침전을 형성하여 상기 고체 실리카 담체에 침적하는 단계;
상기 담지 촉매를 세척 및 여과한 후 100 내지 200°C 에서 5 내지 24시간 건조하는 단계;
건조된 촉매를 공기 중에서 200 내지 500°C 온도로 소성하는 단계; 및
상기 소성된 촉매를 수소 분위기에서 200 내지 500°C 온도로 환원하여 활성화하는 단계를 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 8] 제7항에 있어서,
상기 활성화하는 단계 이후 촉매를 부동화하는 단계를 더 포함하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.
- [청구항 9] 제8항에 있어서,
상기 부동화는 0.1 내지 20% 산소가 포함된 질소 혼합가스로 부동화하는 것을 특징으로 하는 수소화 반응용 촉매의 제조방법.

- [청구항 10] 제7항에 있어서,
상기 활성화하는 단계 이후 석유수지가 포함된 용액에 침적하여
부동화하는 단계를 더 포함하는 석유수지의 수소화 촉매의 제조방법.
- [청구항 11] 제7항에 있어서,
상기 침전은 7 내지 9의 pH에서 이루어지는 석유수지의 수소화 촉매의
제조방법.
- [청구항 12] 석유수지의 수소화 방법에 있어서, 석유수지를 상기 제 7항 내지 11항 중
어느 한 항에 따른 제조방법으로 제조된 촉매의 존재 하에서 수소와
접촉시키는 석유수지의 수소화 방법.