

원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매 기술에 대한 특허 분석

조희진, 문성근, 조용민, 정연수*

서울시립대학교 공과대학 화학공학과
130-743 서울특별시 동대문구 시립대길 13

(2010년 2월 17일 접수; 2010년 3월 15일 수정본 접수; 2010년 3월 19일 채택)

A Patent Analysis on Impurity Removal and Catalysts for Crude Oil Purification

Heejin Jo, Seong Guen Moun, Young Min Jo, and Yonsoo Chung*

Department of Chemical Engineering, University of Seoul
13 Siripdae-gil, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

(Received for review February 17, 2010; Revision received March 15, 2010; Accepted March 19, 2010)

요 약

우리가 사용하는 원유는 점점 중질화 되고 산도가 높아지고 있다. 석유의 품질에 영향을 미치는 유황의 함량을 조절하고, 오염금속을 제거하기 위하여 탈황, 탈질, 탈금속 등 불순물 제거기술의 중요성이 커지고 있으며 제품의 생산량과 수율을 조절하기 위한 정제 관련 촉매기술의 중요성 역시 증대하고 있다. 본 논문에서는 원유에서 황, 질소, 금속성분 등을 제거하는 기술과 원유의 정제와 관련된 촉매 기술에 대하여 한국, 미국, 일본, 유럽 등을 중심으로 1970년대 중반부터 2009년까지의 특허를 조사하고, 각국의 출원현황, 점유율, 주요 출원인, 특허활동지수 등을 분석하였다. 또한, 주요 기술 분야에 대한 기술흐름도를 작성하여 기술 동향을 살펴보고자 하였다.

주제어 : 원유정제, 불순물제거, 황, 금속, 촉매

Abstract : As crude oil with heavier and/or highly oxidized components prevails, purification technologies such as desulfurization, denitrification and demetalization have become important issues to control contents of sulfur and other impurities affecting the quality of petroleum. Also, the importance of catalyst technologies related with crude oil purification has been emphasized to control the production and yield of products. In this paper, technology trends of impurity removal such as sulfur, nitrogen and metal components from crude oil and catalysts related with purification of crude oil were studied through patent analysis. The patents published or registered in Korea, U. S. A., Japan, and Europe from mid 1970's to 2009 had been analyzed based on the application tendency, the distribution of major applicants, and their active indices, etc. The technology flow was figured out to see the technology trends.

Keywords : Crude oil purification, Impurity removal, Sulfur, Metal, Catalyst

1. 서 론

오늘날 석유는 일상생활을 비롯하여 여러 산업분야에서 가장 중요하게 쓰이는 자원이다. 그러나 원유의 매장량은 한정되

어있어 날이 갈수록 유황성분을 많이 포함하고 금속 성분 등의 불순물을 포함하게 되어 이를 제거하는 과정이 더욱 중요하게 되었다. 최근에는 국제 환경규제의 강화로 전 세계적으로 석유 제품에 대한 품질 규제가 강화되고 있어 황 화합물 등의 함량을

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: yonsoo@uos.ac.kr

더 낮추는 기술이 필요하게 되었다[1].

우리나라는 2008년 기준 석유수입량 세계 5위, 소비량 세계 7위, 정제능력 세계 6위를 차지하고 있으며, 석유제품은 국내 수출 품목 2위로 원유의 정제가 매우 큰 비중을 차지하고 있는 반면, 그에 대한 핵심특허기술을 보유하고 있지 않아 해마다 외국 기업에 많은 로열티를 지불하고 있다[2,3]. 이의 해결을 위해 현재의 기술동향을 파악하고 핵심 기술을 권리화 하려는 노력이 필요할 것이다.

원유의 정제는 나프타, 휘발유, 경유 등을 생산하기 위한 분별증류공정뿐 아니라 분별증류를 위한 사전 작업으로서 불순물이나 불용성분의 분리 및 정제과정을 포함한다. 분별증류공정을 통한 원유의 정제 과정에 앞서 제거되어야 하는 불순물에는 황, 질소 및 방향족 탄화수소 등의 화합물이 있으며, 이의 분리에는 수소화 처리 방법, 용제 추출에 의한 방법, 산/알칼리에 의한 화학적 방법 및 생물학적 처리 방법 등이 사용되고 있다. 또한 제품의 생산량과 수율을 조절하기 위한 원유정제 중간물질의 분해 및 전환반응 역시 원유의 정제와 관련하여 중시되는 주요 기술의 하나이다.

본 논문에서는 원유정제기술 중 황, 질소 및 금속성분 등 불순물의 제거기술 및 정제 관련 촉매기술에 대한 특허분석을 통하여 원유정제와 관련한 이들 기술의 세계적인 기술동향을 분석하였다.

2. 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매기술

2.1. 수소화 처리 방법

수소화 처리 방법은 1950년대 후반 미국에서 개발된 방법으로 중질유를 고온·고압 하에 수소를 사용하여 분해시켜 LPG, 휘발유, 제트연료, 등유, 경유 등의 경질유를 제조하는 방법이다. 수소화 처리 방법은 수소첨가탈황법(hydrodesulfurization process)과 수소첨가분해법(hydrocracking process) 등으로 나뉜다. 이 중 수소첨가탈황공정은 제품의 황 함량 0.1 wt%까지는 반응조건조절 및 촉매개선을 통하여 현재까지 무리 없이 사용되고 있으나, 500 ppm 미만의 황 함량 제품 생산을 위해서는 촉매, 온도, 압력, 반응속도 등 네 가지 주요반응변수의 획기적 개선이 요구된다[4-6]. 수소첨가분해법(hydrocracking process)은 경질가스오일 대신 잔사유(atmospheric residue)를 감압증류(vacuum distillation)하여 얻어진 감압가스오일(vacuum gas oil)을 분해하는 공정이다. 여기서 얻어진 등유 및 경유 유분(distillate)은 유황이 거의 없고, 방향족 함량 또한 경질가스 오일 탈황에서 얻어진 제품에 비해 절반 수준으로 우수하다[7]. 이 공정은 운전조건을 바꿈으로써 휘발유, 등유, 경유의 수율을 어느 정도 바꿀 수 있는 융통성이 있을 뿐만 아니라 분해와 동시에 탈황, 탈질소도 행할 수 있으므로 매우 유용한 방법으로 현재 세계적으로 널리 이용되고 있다[8,9].

2.2. 탈랍(dewaxing) 방법

원유로부터 제조되는 윤활유에 파라핀 성분이 함유되는 경우 윤활유의 유동성이 나빠지기 때문에 정제공정에서 파라핀

의 제거가 필수적이다. 이를 위해 일반적으로 원료유를 냉각하여 파라핀을 정출시켜 여과, 분리하는 과정을 거치게 된다[10]. 원유의 탈랍에는 프레스탈랍(press dewaxing), 용제탈랍(solvent dewaxing), 요소탈랍(urea dewaxing) 등 세 가지 방법이 있으나 주로 용제를 이용한 탈랍법이 채택되고 있다. 용제탈랍을 위한 용제로는 프로판과 메틸에틸케톤이 주로 이용되며 벤젠, 톨루엔, 메틸이소부틸케톤, 나프타, 메틸클로라이드, 이산화황 등이 이용되는 경우도 있다. 용제탈랍의 대안으로서 촉매에 의한 분리공정이 이용되기도 한다.

2.3. 용제 추출에 의한 방법

석유 중의 불용성분을 제거하거나 혹은 특정한 성분을 얻기 위하여 용제가 사용된다. 이와 같은 용제추출공정(solvent extraction process)에서 용제에 의하여 추출된 성분을 extract, 추출되지 않은 성분을 raffinate라고 한다. 석유공업에서의 용제정제는 보통 파라핀계 탄화수소, 나프텐계 탄화수소, 방향족 탄화수소의 혼합원료로부터 특정 성분을 제거하는데 사용되며, 용제로는 푸르푸랄, 크레졸, 프로판 등이 사용된다. 그러나 올레핀계 탄화수소가 존재하면 추출효과가 현저히 나빠지므로 사전에 올레핀을 제거해야 한다[11]. 현재 석유정제에 사용되는 추출용제로는 푸르푸랄이 가장 많이 사용되고 있으며, 용제는 사용원료, 추출하고자하는 윤활유, 용제의 가격과 공급사정, 플랜트 건설비 등의 여러 사정을 고려하여 선택하여야 한다[12].

2.4. 기타 불순물 제거방법

원유는 그 원유 공급물의 전체 산가에 기여하는 산성의 성분을 포함할 수 있는데, 총 산가가 비교적 높은 저질의 원유는 그 반응 및/또는 처리 중에 금속 성분을 부식시키는 한 원인이 된다. 따라서 각종 염기를 이용해 원유로부터 산성 성분을 화학적으로 중화시키게 된다. 이러한 화학적인 방법은 주로 원유 속의 황 성분을 제거하는 데 쓰이며, 가성소다 또는 소다회와 같은 알칼리를 이용하고 수소화 처리 방법, 마이크로파 처리 방법 등과 함께 사용된다[13].

최근에는 생물학적 처리 방법에 대한 관심이 증가하고 있는데, 물리·화학적인 탈황 방법에서의 촉매가 상당히 고가일 뿐 아니라 석유 중의 중금속에 의해 그 활성이 저해 받는 것으로 알려져 미생물 탈황법(biocatalytic desulfurization 또는 microbial desulfurization)에 관하여 최근 미국, 일본, 유럽뿐 아니라 국내에서도 연구가 진행 중이다[14,15]. 유기 황 화합물을 선택적으로 제거할 수 있는 탈황세균을 이용하는 생물학적 탈황 방법은 그 반응이 상온, 상압 하에서 수행되므로, 수소를 사용하는 종래의 화학적 탈황방법에 비해 장치비와 운전비 등을 절감할 수 있으며, 특히 화학적 탈황 방법으로는 제거가 어려운 디벤조티오펜 이상의 복잡한 구조를 가지는 유기 황 화합물까지도 비교적 용이하게 탈황이 가능하다는 이점이 있다[16].

원유로부터 불순물을 제거하기 위한 이상의 방법 외에도 산화 처리, 열처리, 전자기파/전기적 처리, 흡착, 막분리 및 캐비테이션 등의 방법이 이용되고 있다.

Table 1. Summary of the patent search

Country	Patent classification	Period	Number of patents
Korea	Published patent	1981.11.03 ~ 2009.06.30	136
Japan		1976.03.18 ~ 2009.06.30	74
Europe		1979.11.16 ~ 2009.06.30	66
USA	Registered patent	1973.08.22 ~ 2009.06.30	278
	Published patent	2001.03.15 ~ 2009.06.30	89

2.5. 원유정제 관련 촉매

촉매는 비교적 적은 비용으로 제품의 생산량과 수율을 좌우할 수 있는 핵심기술이기 때문에 이에 대한 연구 역시 활발히 진행되고 있다. 정유공장에서 사용하는 촉매는 대부분 금속촉매와 산성촉매인데, 금속촉매는 일반적으로 수소화 또는 탈수소화반응을 촉진하고 산성촉매는 분해, 이성화, 알킬화, 고분자 중합반응 등을 촉진한다. 일반적으로 수소첨가탈황공정(hydrodesulfurization process)에서 알루미늄에 코발트와 몰리브덴을 담지 시킨 촉매가 많이 쓰인다. 알루미늄에 니켈, 텅스텐을 담지 시킨 촉매도 쓰이는데, 이는 수소첨가탈질소반응에서 활성이 높고, Co-Mo/Al 촉매보다 비싸기 때문에 탈황공정에서 많이 쓰이지는 않는다[17-19].

3. 특허 분석

3.1. 특허 분석의 기준 및 지표

원유로부터 불순물을 제거하는 기술과 원유의 정제와 관련된 촉매 기술에 대하여 1970년대부터 2009년 6월 30일까지 출원 공개된 한국, 일본, 유럽의 공개특허와 같은 기간의 미국 등록특허를 대상으로 특허 분석을 실시하였다. 미국의 경우 2001년부터 출원공개제도를 채택하였기 때문에, 등록특허와 아울러 2001년 3월 15일 이후의 공개특허도 검색하였다. Table 1에 특허검색 대상국, 기간 및 검색 특허의 수를 정리하였다.

검색에 이용한 데이터베이스는 WIPS[20], KIPRIS[21], USPTO[22], EPO[23] 등이며 검색을 위한 키워드로서 원유(crude oil), 제거(remove/removal), 금속(metal), 황(sulfur), 질소(nitrogen) 등의 용어를 이용하였다. 검색된 특허의 초록과 청구항을 중심으로 내용의 일치 여부를 검토하여 노이즈를 제거한 결과 얻어진 한국특허 136건, 일본특허 74건, 유럽특허 66건, 미국특허 367건(등록특허 278건과 공개특허 89건) 등 모두 643건의 유효 특허를 대상으로 기술 분류를 실시하였다. 2001년 이후의 미국 공개특허의 경우 등록특허와 중복되는 것은 분석에서 제외하였다.

기술 분류는 물질과 방법의 범주로 나누어, 정제 관련 촉매는 물질의 범주에서, 불순물 제거 기술은 방법의 범주에서 실시하였다. Table 2는 유효 특허 643건을 세부 기술별로 구분

Table 2. Patent classification by technology

Classification	Number of patents
Hydrotreatment	175 (27.2%)
Dewaxing	120 (18.7%)
Solvent extraction	104 (16.2%)
Catalyst	88 (13.7%)
Oxidation	31 (4.8%)
Thermal treatment	26 (4.0%)
Electrical treatment	21 (3.3%)
Chemical treatment	20 (3.1%)
Biological treatment	20 (3.1%)
Adsorption	15 (2.3%)
Membrane separation	13 (2.0%)
Cavitation	10 (1.6%)

하여 정리한 것이다. 촉매를 제외한 나머지 11개 세부 기술은 모두 불순물 제거를 위한 방법임을 알 수 있다. 원유 정제 관련 촉매에 대한 특허는 모두 88건이 검색되었는데 이는 전체 유효 특허의 13.7%에 해당한다. 불순물 제거 기술 가운데 가장 많은 특허가 출원된 기술 분야는 수소화 처리 분야로서 모두 175건의 특허가 출원되어 전체 특허의 27.2%를 차지하였으며 탈랍 및 용제를 이용한 추출 방법에 대한 특허가 각각 120건(18.7%) 및 104건(16.2%) 출원되어 그 다음으로 많은 것으로 나타났다. 그 외에도 산화 처리, 열처리, 전기적 처리, 화학/생물학적 처리, 흡착, 막분리 및 캐비테이션 등의 방법 등이 불순물 제거를 위해 이용되고 있으나 그 비중은 크지 않음을 알 수 있었다.

본 연구에서는 Table 2의 결과를 기초로 한 기술 분류를 통하여 특허 분석을 실시하였다. 유효 특허로 검색된 특허건수가 전체 특허건수의 10% 이상을 차지하는 수소화 방법, 탈랍 방법, 용제추출 방법 및 정제 관련 촉매 기술 등 4개 기술 분야를 주요 기술 범주로 분류하였으며 특허건수가 전체의 5% 미만으로 특허 활동 비중이 상대적으로 작은 산화 처리, 열처리 등의 기술들을 한데 묶어 '기타 기술' 범주로 분류하였다.

특허 분석은 양적인 측면과 질적인 측면으로 나누어 실시하였으며, 이 때 분석지표로는 양적 측면에서 특허활동지수(AI: activity index), 질적 측면에서 인용도지수(CPP: cites per patent), 영향력지수(PII: patent impact index), 기술력지수(TS: technology strength) 등을 사용하였다[21]. 특허활동지수는 특허활동 분야의 상대적 집중도를 알아보기 위한 지표로서, 특정 기술 분야 전체 건수당 특정 기술 분야의 특정출원인 건수를 전체 총 건수당 특정 출원인 총 건수로 나눈 값으로, 그 값이 1보다 큰 경우에는 상대적으로 특허활동이 활발함을 나타낸다. 인용도지수는 특정 특허권자의 특허들이 이후 등록되는 특허들에 의해 인용되는 횟수의 평균값으로, 특허건수당 피인용수로 나타내며, 이 값이 클수록 주요특허 또는 원천특허를 많이 가지고 있다는 것을 의미한다. 영향력지수는 한 시점을 기준으로 과거의 기술적 활동을 반영하는 지표로서, 특

Table 3. Indices for patent analysis

Analysis index	Formula
Activity index	$AI = \frac{\frac{\text{Application number of a specific applicant for a specific technology}}{\text{Total patent applications for a specific technology}}}{\frac{\text{Application number of a specific applicant}}{\text{Total patent applications}}}$
Cites per patent	$CPP = \frac{\text{Number of citations}}{\text{Number of patents}}$
Patent impact index	$PII = \frac{\text{Citation ratio for a specific technology}}{\text{Overall citation ratio}}$
Technology strength	$TS = \text{Number of patents} \times \text{patent impact index}$

정 기술 분야의 특정출원인의 피인용비를 전체 피인용비로 나눈 값으로 나타내며, 특정출원인이 소유한 기술의 질적인 수준을 측정하는 지수이다. 기술력지수는 특허건수와 영향력지수를 곱한 값으로 나타내며, 기술력지수가 클수록 해당국가 또는 특정출원인의 기술력이 높음을 의미한다. Table 3에 분석에 이용된 지표들을 정리하였다.

3.2. 특허 출원 동향

Figure 1은 검색된 특허 중 국가별 특허 점유율을 나타낸다. 미국특허가 367건으로 전체의 57%를 차지하며 가장 높은 점유율을 보이고 있고 한국특허가 136건으로 21%, 일본특허가 74건으로 12%, 유럽특허가 66건으로 10%를 각각 차지하고 있다.

Figure 2는 각 나라에서 출원된 특허의 동향을 연도별로 나타낸 그래프이다. 특허는 출원일로부터 1년 6개월 이후에 공개됨이 원칙이므로, 연도별 출원 경향은 검색된 특허 중 2007년 말까지 출원된 특허에 한하여 분석하였다. 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매기술에 대한 특허출원은 각국에서 1980년대 초반까지 증가추세를 보이다가 1980년대 중반 이후에는 감소하는 추세를 보이나 1990년대 이후 다시 증가추세를 보이고 있다. 한국은 1981년에 출원을 시작하여 1991년까지 간헐적인 출원을 보이다가 그 이후 증가하는 추세이고, 미국에서의 특허 출원은 검색이 이루어진 전 기간에 걸쳐 꾸준함을 보이다가 최근에는 감소한 것으로 분석되었다. 일본 및 유럽 특허의 경우에도 1979년부터 2007년까지 꾸준한 출원을 보였

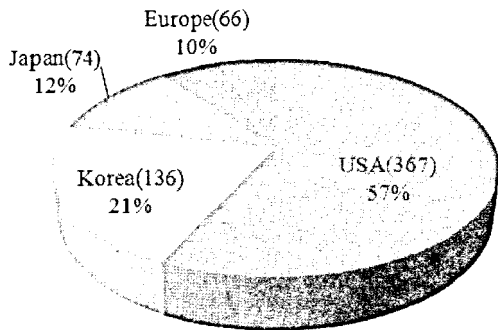


Figure 1. Patent distribution by country.

으나 최근에는 감소경향을 보여, 한국특허를 제외한 나머지 국가에서는 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매 기술에 대한 출원이 감소하고 있음을 알 수 있다.

검색 대상 기술에 대하여 특허건수와 출원인수의 상관관계를 살펴봄으로써 기술의 발전단계를 분석하였다. 일반적으로 기술의 발전은 발전기, 성숙기, 퇴조기, 부활기 순으로 진행하는데, 발전기에는 특허건수와 출원인수가 모두 증가하고, 성숙기에는 특허건수는 증가하나 출원인수가 줄어드는 경향을 보인다. 이어 퇴조기에 들어서면서 특허건수와 출원인수가 모두 감소하며, 기술에 따라서는 특허건수와 출원인수가 다시 증가하는 부활기가 있을 수 있다. Figure 3은 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매기술에 대하여 조사된 모든 특허에 대하여 특허건수와 출원인수의 상관관계에 따른 기술의 발전단계를 전체의 경향과 국가별 경향으로 나누어 나타낸 것이다. 전체 특허에 대한 경향은 4년을 주기로, 국가별 경향은 6년을 주기로 출원된 특허건수를 합산하여 그 변화 경향을 분석하였다. 관련기술의 전체 특허건수와 출원인수는 Figure 3(a)에 나타난 것처럼 전반적으로 증가하는 시기를 지나 현재는 두 변수 모두 감소하는 경향인 것으로 보아 기술적으로 퇴조기에 진입한 것으로 판단된다. 한국은 Figure 3(b)에 나타난 바와 같이 특

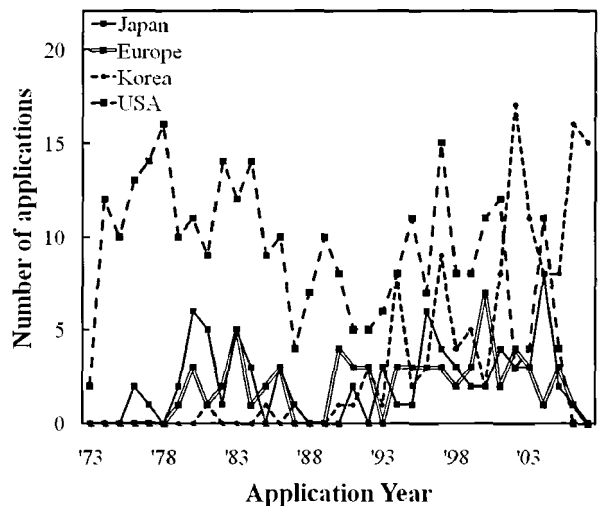


Figure 2. Yearly patent tendency.

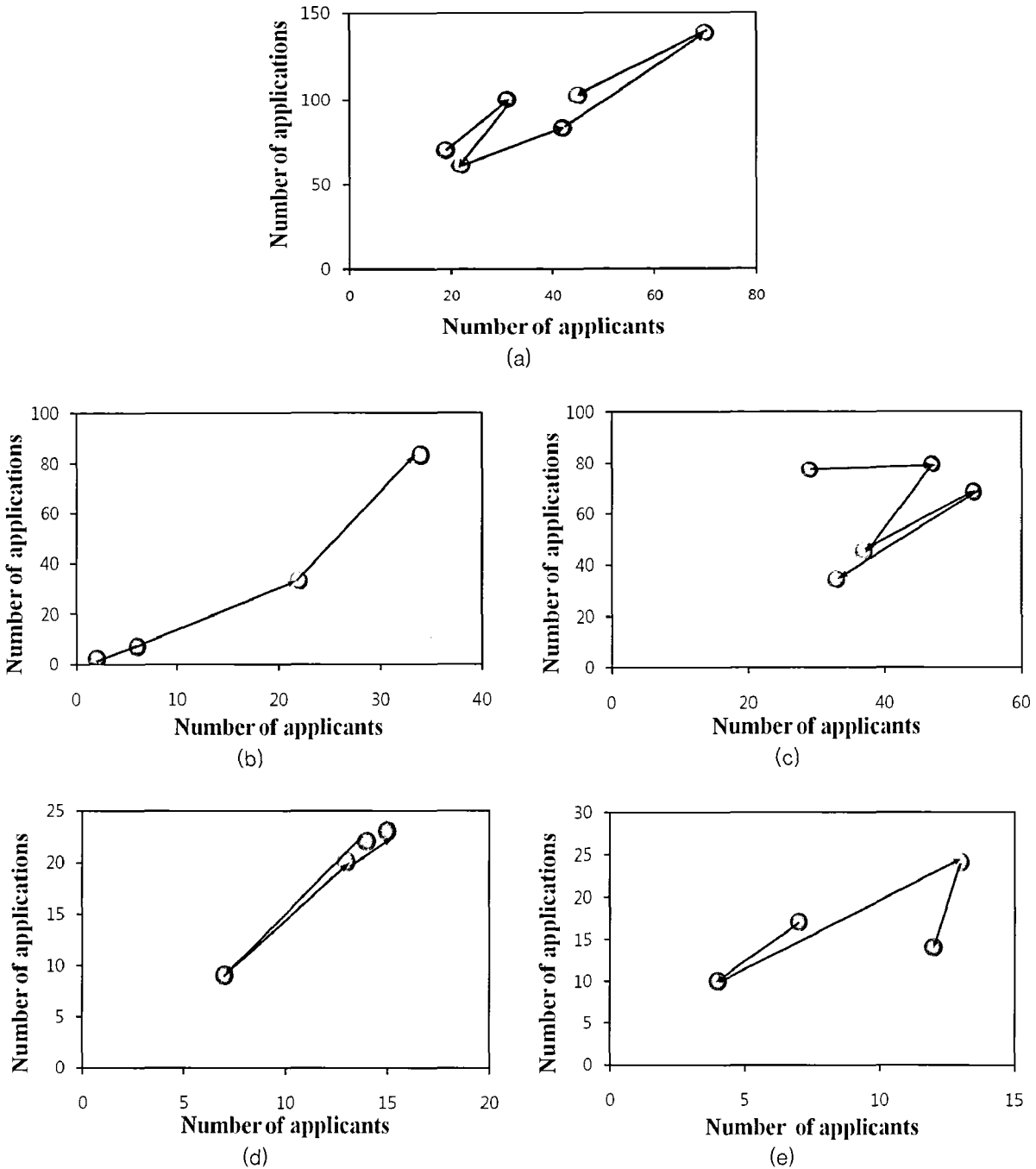


Figure 3. Portfolio of crude oil purification technologies: (a) overall, (b) Korea, (c) USA, (d) Japan, and (e) Europe.

허건수와 출원인수가 비례하여 증가하고 있어 발전기로 보이며 Figure 3(c)에서 미국은 시간이 갈수록 특허건수와 출원인수가 줄어들어 퇴조기로 넘어가는 시기에 해당하는 것으로 판단된다. 일본의 경우 Figure 3(d)에서와 같이 특허건수와 출원인수가 감소했다가 다시 증가하는 것으로 보아 부활기에 해당하는 것으로 보이며 Figure 3(e)에서 유럽은 특허건수와 출원인수가 늘었다가 다시 줄어드는 경향을 보여 성숙기에서 퇴조기로 넘어가는 시기에 있는 것으로 판단된다.

Table 4는 각 국가의 특허에 대하여 주요 출원인을 특허건수의 순으로 정리한 것인데 괄호 안에 특허건수를 기재하였다.

한국특허의 경우 Shell Internationale Research Maatschapp가 가장 많은 특허를 출원하였으며 그 다음으로 한국기업인 SK Energy와 Institut Francais du Petrole의 출원활동이 활발함을 알 수 있다. 미국과 유럽 특허에서는 공통적으로 ExxonMobil Research and Engineering Company와 Chevron U. S. A. Inc.의 특허출원이 가장 많았으며 일본특허에서는 자국 회사인 Nippon Oil Corporation의 출원이 가장 많음을 알 수 있다.

Figure 4는 각 국가의 특허에 대하여 출원인의 국적별 분포를 나타낸 것이다. 한국의 경우 내국인 특허출원 비율이 21%로

Table 4. Major patent applicants in each country

Korea	U. S. A.	Japan	Europe
Shell Internationale Research Maatschapp (12)	ExxonMobil Research and Engineering Company (106)	Nippon Oil Corporation (15)	ExxonMobil Research and Engineering Company (28)
SK Energy (10)	Chevron U.S.A. Inc. (55)	JGC Corporation (5)	Chevron U.S.A. Inc. (4)
Institut Francais du Petrole (10)	Institut Francais du Petrole (11)	Idemitsu Kosan Co., Ltd. (4)	Nippon Oil Corporation (4)
ExxonMobil Research and Engineering Company (9)	Idemitsu Kosan Co., Ltd. (8)	Kuno Masaya (4)	Chiyoda Corporation (2)
Chevron U.S.A. Inc. (9)	Shell Internationale Research Maatschapp (8)	Nippon Mining Co., Ltd. (4)	Idemitsu Kosan Co., Ltd. (2)
W. R. Grace & CO.-CONN. (5)	BP Amoco Corp. (6)	National Institute of Advanced Industrial and Technology (3)	Shell Internationale Research Maatschapp (2)
JGC Corporation (4)	UOP Inc. (6)	Agency of Ind. Science and Technol. (2)	The British Petroleum Company P.L.C. (2)
	Catalytic Distillation Technologies (5)	Choonpa Jozosho KK (2)	The Dow Chemical Company (2)
	Energy Biosystems Corporation (5)	ExxonMobil Research and Engineering Company (2)	
	Gulf Research and Development Company (5)	Mitsubishi Heavy Ind Ltd (2)	
	Nippon Oil Corporation (5)	Mitsui Eng. and Shipbuild. Co., Ltd. (2)	

외국인의 출원점유율이 압도적으로 높음을 알 수 있다. 미국의 경우 내국인에 의한 특허출원이 89%로 내국인의 출원활동이 활발하며 일본의 경우 역시 내국인의 출원 비율이 88%로 높았으며 외국인의 특허활동은 간헐적으로 이어지고 있다. 유럽특허의 경우 미국 특허권자에 의한 출원이 71%로 많은 부분을 차지하고 있으며 유럽인의 출원은 많지 않은 것으로 나타났다.

Figure 5는 특허 출원건수를 기준으로 분석한 출원인의 분포를 나타낸 것으로 이 분야에서 전 세계적으로 가장 많은 특허를 출원한 출원인은 ExxonMobil Research and Engineering Company이고, 뒤 이어 Chevron U.S.A. Inc.와 Nippon Oil Corporation, Shell Internationale Research Maatschapp, Institut Francais du Petrole의 순으로 출원건수가 많았는데 이들 5개사의 특허출원은 전체의 44%를 차지한다.

3.3. 주요 특허권자별 특허 분석

3.3.1. 기술 경쟁력 분석

주요 특허권자의 기술 경쟁력을 살펴보기 위하여 각 특허권자의 특허건수(PN: number of patents), 인용도지수(CPP), 영향력지수(PII) 및 기술력지수(TS) 등의 지표를 이용한 분석

을 실시하였다. 이용 지표들 가운데 인용도지수 및 영향력지수를 구하기 위해서는 인용횟수가 필요한데 이에 대한 풍부한 정보를 제공하는 특허는 미국 등록특허뿐이어서 여기서는 미국 등록특허만을 대상으로 기술력 분석을 실시하였다.

Table 5는 미국 등록특허를 기반으로 주요 특허권자의 기

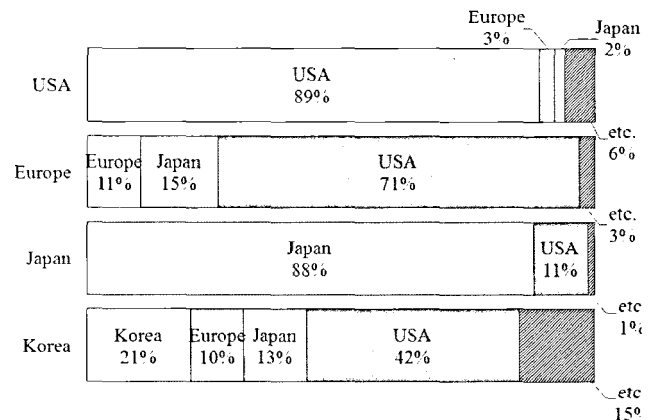


Figure 4. Patent application tendency by applicant's nationality.

Table 5. Technology competitiveness of major patent applicants

Applicant	PN	CPP	PII	TS
ExxonMobil Research and Engineering Company	103(1)	13.1(1)	1.5(2)	154.1(1)
Chevron U.S.A. Inc.	48(2)	7.8(5)	0.9(4)	42.7(2)
BP Amoco Corp.	6(5)	9.5(3)	1.7(1)	10.3(3)
Idemitsu Kosan Co., Ltd.	6(5)	8.3(4)	1.0(3)	5.8(4)
Energy BioSystems Corporation	5(8)	10.8(2)	0.9(4)	4.4(5)
UOP Inc.	6(5)	5.2(9)	0.7(7)	4.1(6)
Gulf Research and Development Company	5(8)	7.4(6)	0.7(7)	3.6(7)
Catalytic Distillation Technologies	4(10)	6.5(7)	0.9(4)	3.6(7)
Shell Internationale Research Maatschapp	8(4)	6.0(8)	0.4(9)	3.4(9)
Institut Francais du Petrole	9(3)	4.6(10)	0.2(10)	1.5(10)
Nippon Oil Corporation	3(11)	2.0(11)	0.2(10)	0.7(11)
TotalFinaElf France	3(11)	1.0(12)	0.1(12)	0.3(12)

술 경쟁력을 비교한 결과인데, 분석지표로 이용한 각 지수의 결과값과 함께 그에 따른 각 특허권자의 경쟁력 순위를 괄호 안에 숫자로 나타내었다. 특허건수(PN)에 있어서는 Exxon Mobil Research and Engineering Company가 103건으로 가장 많았으며 그 다음으로 Chevron U.S.A. Inc.이 48건, Institut Francais du Petrole가 9건의 순으로 분석되었다. 인용도지수(CPP)는 특정 특허권자의 특허건수당 인용되는 횟수의 평균값으로 ExxonMobil Research and Engineering Company, Energy BioSystems Corp., BP Amoco Corp.의 순으로 높게 나타나 해당 회사들이 원천특허를 많이 보유하고 있는 것으로 판단된다. 영향력지수(PII)는 특정분야의 특정 출원인의 피인용비를 전체 피인용비로 나눈 값으로 BP Amoco Corp., Exxon Mobil Research and Engineering Company, Idemitsu Kosan Co., Ltd.의 순으로 높았으며 이들이 원유로부터 불순물을 제거하는 기술과 원유의 정제와 관련된 촉매 기술의 질적인 측면에서 우위를 점하고 있는 것으로 분석되었다. BP Amoco Corp.의 경우 영향력지수 값이 1.7이라 함은 1.0의 영향력지수 값을 갖는 평균인용 빈도보다 1.7배 잦은 빈도로 인용됨을 나타낸다. 기술력지수(TS)는 특허건수(PN)와 영향력지수(PII)를 곱한 값으로, 질적인 면과 양적인 면을 동시에 평가할 수 있는

지표로서 ExxonMobil Research and Engineering Company, Chevron U.S.A. Inc., BP Amoco Corp.이 질적·양적 측면에서 가장 강한 기술 경쟁력을 보유한 것으로 분석되었다.

3.3.2. 주요 특허권자의 역점분야 및 공백기술

Figure 6은 주요 특허권자의 특허건수를 기술 분야별로 나타낸 것으로 원의 크기는 해당 분야에서의 출원건수(원 안의 값)에 비례한다. 전체적으로 ExxonMobil Research and Engineering Company가 모든 분야에서 가장 높은 비중을 갖는 것으로 나타났는데 세부적으로 탈랍 분야에서의 비중이 가장 크고 다음으로 수소화 처리, 촉매 분야 순으로 비중이 높았다. Chevron U.S.A. Inc.은 수소화 처리 분야에서 가장 많

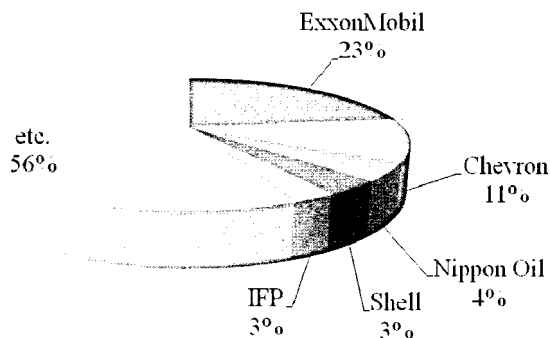


Figure 5. Patent distribution by applicants.

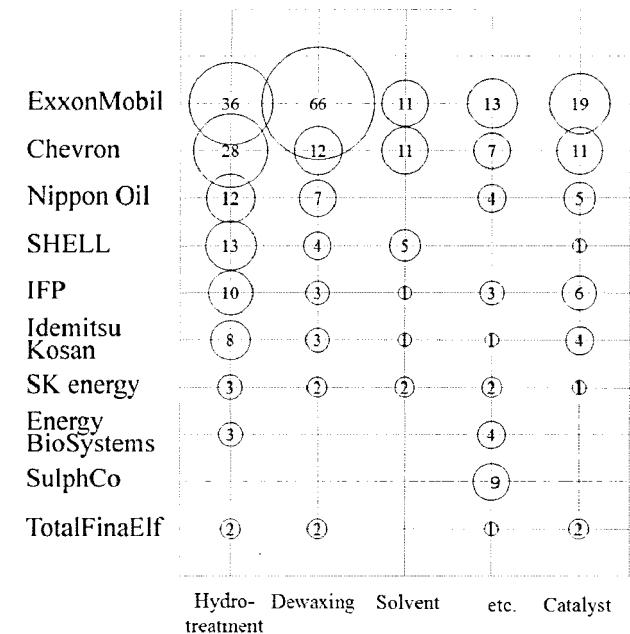


Figure 6. Patent distribution by technology for each applicants.

은 출원을 했고, 다른 분야에서도 상대적으로 고르게 특허를 출원하는 것으로 나타났다. Nippon Oil Corp.은 수소화 처리 분야에서 가장 많은 출원건을 보이고 있으나 용제추출기술에 있어서는 출원활동이 없는 것으로 분석되었다. SK Energy는 수소화 처리 분야가 가장 활발하고 촉매, 탈랍, 용제추출 및 기타 분야에 있어서도 소수이나마 고르게 특허를 출원하고 있음을 알 수 있다. 세부 기술 분야 가운데 수소화 처리 분야에서의 출원 활동이 가장 활발한 것으로 분석되었는데 이는 거의 모든 특허권자들에게 공통적으로 나타난 현상이다.

3.3.3. 주요 특허권자의 인용도 분석

Figure 7은 주요 특허권자의 특허에 대하여 평균 피인용 횟수를 가로축에, 평균 인용 횟수를 세로축에 표시한 그래프이다. 그래프 중간의 수평선 및 수직선은 대상 특허권자 전체의 평균 인용 횟수 및 평균 피인용 횟수의 평균값을 나타낸 것이다. 피인용 횟수가 많을수록 핵심이 되는 특허일 확률이 높음을 의미하는데, 분석 결과 BP Amoco Corp.가 평균 15회의 피인용 횟수를 보여 가장 높은 피인용도를 보였고 그 다음으로 ExxonMobil Research and Engineering Company가 평균 13.6회 인용되어, 경쟁자들의 관련 연구개발 수행에 있어 많이 인용된 것으로 분석되었다. 반면에 Shell Internationale Research Maatschapp의 경우, 특허를 출원/등록 받기 위해 인용한 특허는 평균 16.5개로 분석되어, 연구개발을 위해 많은 특허기술을 모니터링 하는 것으로 나타났다.

인용도 분석이 가능한 미국 등록특허를 대상으로 하여 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매 기술에 대한 주요출원인별 상호 인용 관계를 분석하였다. 주요 특허권자에 대하여 각 특허권자가 인용한 선행특허의 특허권자 및 횟수, 그리고 각 특허권자의 특허를 인용한 후발 특허권자 및 횟수를 정리한 것이 Figure 8이다.

Figure 8로부터 ExxonMobil Research and Engineering Company는 자사의 특허 495건 인용하여 104건의 특허를 출원하였고, 이는 동사의 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매 기술 분야에서의 연구 개발이 지속적으로 진행되었음을 알 수

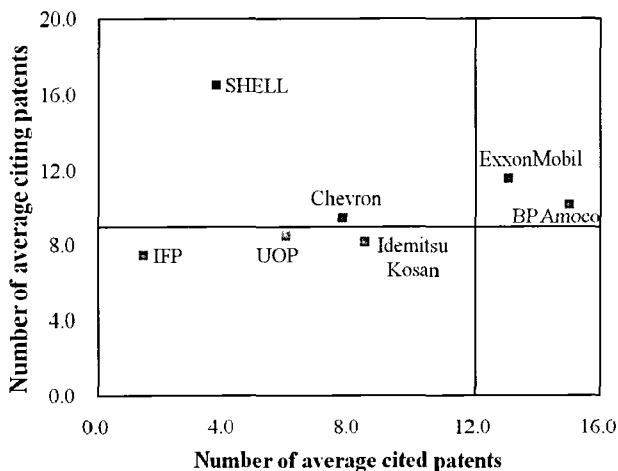


Figure 7. Citation analysis of major applicants.

있다. 동사가 그 다음으로 많이 인용하고 있는 특허의 출원인은 Chevron U.S.A. Inc.과 Shell Internationale Research Maatschapp 등으로 각각 205건 및 44건을 인용하여 원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매 기술 분야의 주요 출원인의 특허를 많이 인용하고 있는 것으로 나타났다. 또한 104건의 자사 특허를 인용하여 608건의 새로운 특허를 출원 하였으며, Chevron U.S.A. Inc., Shell Internationale Research Maatschapp, UOP Inc. 등이 이를 인용하고 있어 경쟁사의 연구 개발에 많은 영향을 미친 것으로 분석되었다. Chevron U.S.A. Inc.과 Institut Francais du Petrole의 인용도/피인용도 분석 결과 역시 이와 유사하게 해석할 수 있다. Chevron U.S.A. Inc.도 ExxonMobil Research and Engineering Company와 마찬가지로 원유정제분야에 대한 연구 개발 활동이 활발하며 경쟁사의 연구 개발에 많은 영향을 미친 것으로 분석되었으며 Institut Francais du Petrole 역시 경쟁사의 특허를 인용하였으나 그 정도는 크지 않은 것으로 분석되었다. Shell Internationale Research Maatschapp은 경쟁사의 영향은 많이 받았으나 타사에 비해 피인용율이 크지 않은 것으로 분석되었다. BP Amoco Corp.의 경우 ExxonMobil Research and Engineering Company, Chevron U.S.A. Inc., UOP Inc. 등이 특허를 많이 인용한 것으로 보아 이 분야의 핵심 기술을 보유하고 있는 것으로 추측된다.

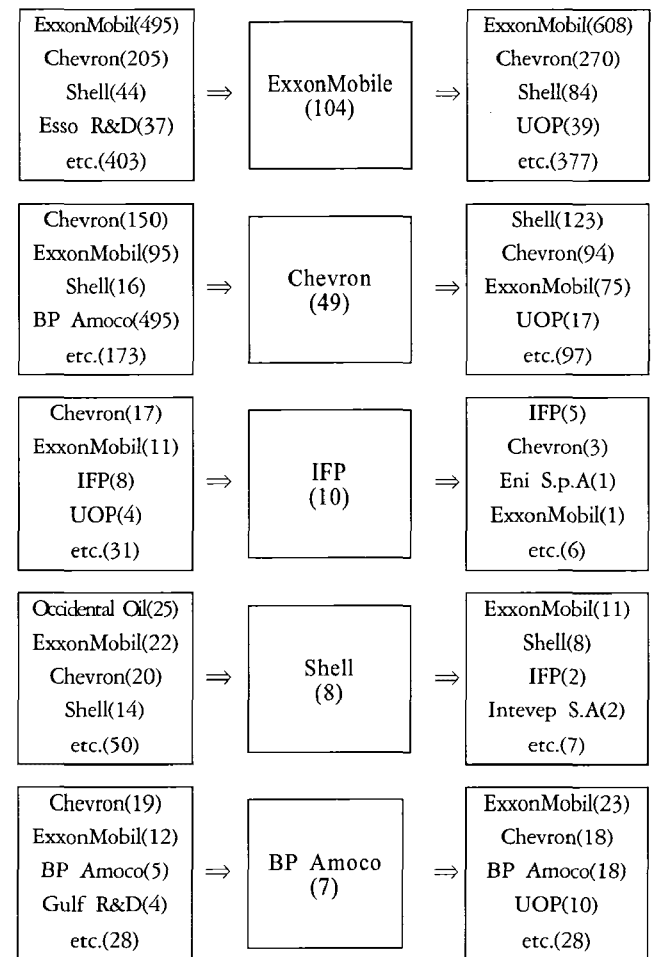


Figure 8. Citation analysis of patents.

Table 6. Technology flow chart

	Hydrotreatment	Dewaxing	Solvent extraction	Catalyst		
1970's	US03947347 Chevron					
	US04003823 ExxonMobil	US04021330 Contiental Oil	US03985644 ExxonMobil	US04016067 ExxonMobil	US04003828 ExxonMobil	
		US04137148 ExxonMobil	US04181598 ExxonMobil	US04179362 Engelhard	US04057488 Gulf	US04148717 Chevron
	US04089774 ExxonMobil	US04127470 ExxonMobil	US04222855 ExxonMobil	US04229282 ExxonMobil	US04256567 Engelhard	US04227995 Lummus
			US04260476 Union Carbide	US04333824 Texaco	US04267033 ExxonMobil	US04278566 BP Amoco
1980's	US04431527 BP Amoco	US04556477 ExxonMobil	US04390414 ExxonMobil			
		US04612108 ExxonMobil	US04724066 ExxonMobil			
	US04885080 Chevron	US04810357 ExxonMobil		US04909927 ExxonMobil	US04789463 Chevron	
	US04990242 ExxonMobil	US05011593 ExxonMobil	US04911821 ExxonMobil	US04915819 BP Amoco		
1990's			US05582714 UOP		US05358870 Institute of Gas Tech.	US05472875 Energy Biosystem
	US05925239 ExxonMobil		US06558533 W.R. Grace & Co.-Conn			

3.4. 기술 분야별 특허 동향

원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매 기술과 관련된 세부 기술의 특화 분야를 살펴보기 위하여 특허활동지수(AI)를 이용한 분석을 실시하였다. 특허활동지수는 기술 분야별 상대적 집중도를 알아보기 위한 지표로서, 특허활동지수 1을 기준으로 그 값이 1보다 크면 상대적으로 그 분야 특허활동이 활발함을 나타낸다. Figure 9는 한국, 미국, 일본 및 유럽특허에서의 세부 기술 분야별 특허활동도를 나타낸 것이다. 세부 기술 분야 가운데 특허 활동의 상대적 비중이 작은 '기타 기술' 분야에 대한 분석은 제외하였다. 한국특허에서는 촉매 분야의

특허가 상대적으로 많았고, 미국과 유럽에서는 탈랍 및 용제 추출에 의한 방법에 대한 특허출원이 활발한 것으로 분석되었다. 일본의 경우 두드러지게 특화된 기술 분야는 없는 것으로 분석되었다.

3.5. 특허 분석을 통한 기술흐름도

특허 활동이 가장 활발한 분야인 수소화 처리, 탈랍 및 용제를 이용한 불순물 제거 기술과 정제 관련 촉매 기술에 대하여 미국 특허 가운데 피인용 횟수가 가장 높은 10개의 특허를 선정하고 이들을 연도별로 나열하여 작성한 기술흐름도를 Table 6

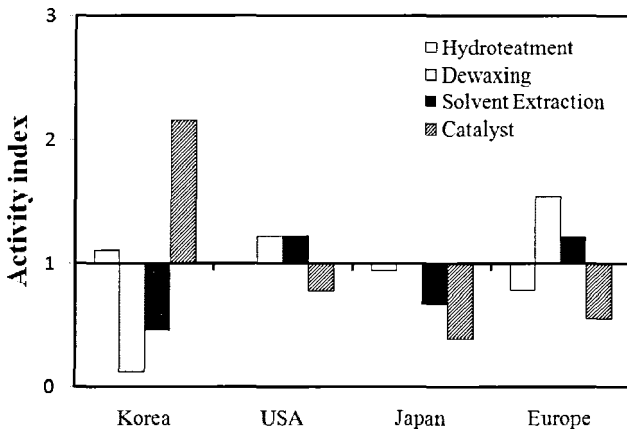


Figure 9. Activity indices of each country.

에 나타내었다. Table 6에서 진하게 표시된 것은 피인용도가 가장 높은 특허들이다.

수소화 처리 분야에서는 1975년에 ExxonMobil Research and Engineering Company가 출원한 특허가 가장 핵심이 되었다. Continental Oil Company, Chevron U.S.A. Inc., BP Amoco 등도 핵심특허를 보유하고 있으나, ExxonMobil Research and Engineering Company가 압도적으로 많은 핵심특허를 보유하고 있는 것으로 분석되었다. 수소화 처리에 관한 특허로는 hydrodesulfurization, hydrodemetalization, hydrotreating, hydrorefining 및 hydrocracking 등에 관한 특허가 있으며 hydrodesulfurization, hydrodemetalization, hydrotreating 공정에 대한 특허가 주를 이루고 있다. 최근의 특허에서는 수소화 처리 공정과 다른 공정이 혼합되거나 촉매를 달리하여 탈황 효율을 높이는 기술적 경향을 보이고 있다.

탈랍 분야에서는 피인용 횟수가 가장 높은 10개의 핵심 특허를 모두 ExxonMobil Research and Engineering Company가 보유할 정도로 ExxonMobil Research and Engineering Company의 특허 활동이 독보적인 것으로 나타났다. 다른 기술 분야의 핵심 특허들이 1970년대부터 1990년에 걸쳐 고루 분포하는데 비해 탈랍 분야의 핵심 특허는 1970년대와 1980년대에만 분포하고 1990년대에는 존재하지 않는다는 특징을 보인다. 탈랍 기술은 1970년대 초반에는 용제 탈랍 방법이 주를 이루다가 1970년대 후반에 수소화 처리를 이용한 탈랍 기술로, 1980년대 중반쯤부터 촉매를 이용한 탈랍 기술이 주로 사용되었다. 촉매를 이용한 탈랍 기술에서 촉매의 활성금속은 백금, 팔라듐, 니켈 등 수소화 처리에 사용되는 금속이 사용되나, 담체는 ZSM-5에서 벗어나 다양화되는 경향을 보인다.

용제를 이용한 불순물 제거 분야에서는 ExxonMobil Research and Engineering Company, Chevron U.S.A. Inc., UOP Inc. 등이 핵심 특허를 보유하고 있는 것으로 분석되었으며 이들 외에도 Engelhard Minerals & Chemicals Corporation, British Petroleum Company 등 여러 출원인이 주요 특허를 보유하고 있는 것으로 나타났다. 용제에 대해서는 방향족화합물을 제거하는 용제에 대한 특허가 가장 많고 그 외 탈황, 탈

금속, 탈질 등을 위한 용제에 대한 특허가 있는 것으로 분석되었다.

촉매분야에서도 1975년에 ExxonMobil Research and Engineering Company가 출원한 특허가 핵심이 되었다. 그 뒤로 Gulf Research and Development Company, Chevron U.S.A. Inc., BP Amoco Corp. 등이 주요 특허를 출원하였으며 1992년에 Institute of Gas Technology가 출원한 촉매가 많이 인용되고 있는 것으로 나타났다. 촉매로는 Co-Mo-Alumina 계열의 촉매가 핵심이 되었으며, 같은 활성금속을 사용하더라도 담체가 다른 촉매가 많이 개발되었다. 또한, 최근에는 생물학적 촉매에 대한 특허도 출원되었다.

4. 결 론

원유 불순물 제거 및 정제 관련 촉매기술에 대하여 1970년대부터 2009년 말까지 한국, 미국, 일본 및 유럽에서 공개 또는 등록된 특허를 대상으로 특허 분석을 실시한 결과는 다음과 같다.

1. 원유, 제거, 금속, 황, 질소 등의 검색어를 이용하여 WIPS, KIPRIS, USPTO, EPO 등의 데이터베이스를 검색한 결과 미국특허가 367건(57%)으로 가장 많이 검색되었으며, 한국 특허 136건(21%), 일본특허 74건(12%) 그리고 유럽특허 66건(10%)이 각각 검색되는 등 모두 643건의 특허가 검색되었다.
2. 세부 기술 가운데 가장 많은 수의 특허가 출원된 분야는 수소화 처리 분야(175건)였으며, 그 다음으로 탈랍 방법(120건), 용제를 이용한 추출 방법(104건) 그리고 정제 관련 촉매 분야(88건)에서의 특허 활동이 활발한 것으로 나타났다. 그 외에도 산화 처리, 열처리, 전기적 처리, 화학/생물학적 처리, 흡착, 막분리 및 캐비테이션 등이 불순물 제거를 위해 이용되고 있으나 그 비중은 크지 않음을 알 수 있었다.
3. 전체적인 기술의 발전단계는 특허건수와 출원인수가 모두 감소하는 퇴조기에 있는 것으로 분석되었으며, 한국의 경우 기술의 발전 주기는 발전기에 해당하며, 외국인에 의한 출원비율이 75% 정도로 매우 높았다.
4. 전 세계적으로 가장 많은 특허를 출원한 출원인은 ExxonMobil Research and Engineering Company이고, 뒤 이어 Chevron U.S.A. Inc., Nippon Oil Corporation, Shell Internationale Research Maatschapp, Institut Francais du Petrole의 순으로 출원건수가 많았는데, 이들 5개사의 특허출원은 전체의 44%를 차지하였다.
5. 인용도지수는 ExxonMobil Research and Engineering Company, Energy BioSystems Corp., BP Amoco Corp.의 순으로 높게 나타났으며, 영향력지수에 의한 기술경쟁력은 BP Amoco Corp., ExxonMobil Research and Engineering Company, Idemitsu Kosan Co., Ltd.의 순으로 높은 것으로 분석되었다. 기술력지수는 ExxonMobil

Research and Engineering Company, Chevron U.S.A. Inc., BP Amoco Corp.의 순으로 높게 나타났는데 이들이 질적·양적 측면에서 가장 강한 기술 경쟁력을 보유한 것으로 분석되었다.

6. 주요 출원인별 인용도 관계를 분석한 결과, ExxonMobil Research and Engineering Company와 Chevron U.S.A. Inc.이 관련 분야에 대한 연구 활동이 활발하고 타출원인의 연구개발에도 많은 영향을 미친 것으로 판단된다.
7. 특허활동지수를 분석한 결과, 한국특허에서는 촉매 분야 특허가 상대적으로 많았고, 미국특허와 유럽특허에서는 탈랍 및 용제추출에 의한 방법에 대한 특허활동 활발한 것으로 분석되었다.
8. 핵심특허를 기준으로 기술흐름도를 그려본 결과, 촉매와 수소화 처리 및 탈랍 분야에서는 ExxonMobil Research and Engineering Company이 다량의 핵심특허를 보유하고 있는 것으로 분석되었고, 용제제거처리 분야에서는 핵심특허가 분산되어있는 것으로 분석되었다.

감 사

이 논문은 2008년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었습니다.

참고문헌

1. Shin, D. H., and Kim., C. J., "The Desulfurization of Crude Oil," *J. Korean Soc. Automot. Eng.*, **21**(4), 33-38 (1999).
2. http://article.joins.com/article/article.asp?total_id=3578179
3. http://www.customs.go.kr/kcsweb/user.tdf?a=common.HtmlApp&c=1001&page=/korean/html/kor/entry/tradestatistics/tradestatistics_00.html&mc=WWW_ENTRY_LINK02_020
4. Min, W. S., Choi, K. I., Khang, S. Y., Min, D. S., Ryu, J. W., Yoo, K. S., and Kim, J. H., "The Development of Adsorption Pretreatment Process for Ultra Low Sulfur Diesel Production," *Proc. Korean Soc. Automot. Eng. Conference*, 342-347 (1999).
5. Speight, J. G., *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*, Marcel Dekker Inc., New York, 1981, pp. 168-171.
6. Rodriguez-Castellon, E., Jimenez-Lopez, A., and Eliche-Quesada, D., "Nickel and Cobalt Promoted Tungsten and Molybdenum Sulfide Mesoporous Catalysts for Hydrodesulfurization," *Fuel*, **87**(7), 1195-1206 (2008).
7. Zhang, S., Liu, D., Deng, W., and Que, G., "A Review of Slurry-Phase Hydrocracking Heavy Oil Technology," *Energ. Fuel.*, **21**(6), 3057-3062 (2007).
8. Morawski, I., and Mosio-Mosiewski, J., "Effects of Parameters in Ni-Mo Catalysed Hydrocracking of Vacuum Residue on Composition and Quality of Obtained Products," *Fuel Process. Technol.*, **87**(7), 659-669 (2006).
9. Furimsky, E., "Selection of Catalysts and Reactors for Hydroprocessing," *Appl. Catal. A-Gen.*, **171**(2), 177-206 (1998).
10. Shkolnikov, V. M., Usakova, N. A., and Stepuro, O. S., "Catalytic Dewaxing in Production of Base Oils," *Chem. Tech. Fuels Oil.*, **36**(1), 21-24 (2000).
11. Eber, J., Wasserscheid, P., and Jess, A., "Deep Desulfurization of Oil Refinery Streams by Extraction with Ionic Liquids," *Green Chem.*, **6**(7), 316-322 (2004).
12. Zannikos, F., Lois, E., and Stournas, S., "Desulfurization of Petroleum Fractions by Oxidation and Solvent Extraction," *Fuel Process. Technol.*, **42**(1), 35-45 (1995).
13. Gomez, R. A. M., "Treatment of Crude Oils," US Patent No. 6,995,753 (2005).
14. Monticello, D. J., and Finnerty, W. R., "Microbial Desulfurization of Fossil Fuels," *Annu. Rev. Microbiol.*, **39**, 371-389 (1985).
15. Han, J. W., and Lim, J. C., "Effect of Additives on Solubilization of Sulfur Compounds in the Crude Oil by Tergitol Series Nonionic Surfactants," *Korean Chem. Eng. Res.*, **45**(3), 226-233 (2007).
16. Chang, Y. G., Chang, H. N., Lee, S. G., Chang, J. H., and Seong, J. H., "Newly Isolated Nocardia sp. Strain KCTC0432BP for Desulfurization of Fossil Fuel Containing Organic Sulfur Compounds and Biodesulfurization Methods Using This Strain," Korea Patent No. 10-0,279,910 (2000).
17. Jun, K.-S., Kim, M.-C., and Kim, K.-L., "Hydrodesulfurization of Thiophene over Ni-W/TiO₂-ZrO₂ catalysts," *J. KAPRA*, **8**(1), 84-91 (1992).
18. Pashigreva, A. V., Bukhtiyarova, G. A., Klimov, O. V., Chesalov, Y. A., Litvak, G. S., and Noskov, A. S., "Activity and Sulfidation Behavior of the CoMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalyst: the Effect of Drying Conditions," *Catal. Today*, **149**(1-2), 19-27 (2010).
19. Nava, H., Pedraza, F., and Alonso, G., "Nickel-molybdenum-tungsten Sulphide Catalysts Prepared by in situ Activation of Tri-metallic (Ni-Mo-W) Alkylthiomolybdotungstates," *Catal. Lett.*, **99**(1-2), 65-75 (2005).
20. <http://search.wips.co.kr>
21. <http://www.kipris.or.kr>
22. <http://www.uspto.gov>
23. <http://www.epo.org>