

중질유의 경질화에 관한 연구 (Ⅱ)

A Study for the Upgrading of Heavy Oil (Ⅱ)

연구기관

재단법인 한국동력자원연구소

과학기술처	一九九一年十月十四日
-------	------------

과학기술처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 "중질유의 경질화에 관한 연구(II)" 과제의 연구
보고서로 제출합니다.

1991 년 5 월

주관연구기관명 : 한국동력자원연구소

총괄연구책임자 : 오 정 무

연구책임자 : 이 인 철

연구원 : 이 득 기

진 경 태

김 종 욱

윤 왕 래

이 호 태

황 영 재

김 석 기

박 상 호

요 약 문

I. 제 목

중질유의 경질화에 관한 연구(II)

II. 연구개발의 목적 및 중요성

원유의 성상은 점차 중질·고유황화되어 가는 데 반하여 석유제품 소비구조의 급격한 경질·고급화로 인해 석유제품 수급구조에는 극심한 불균형이 초래됨에 따라 잔사유 등의 중질유에 대한 경질화가 불가피하게 되었다. 지금까지 고가의 경질·저유황 원유를 도입하여 단순정제방식으로 정제하던 국내 정유사들의 대부분은 이와 같은 석유수급구조의 극심한 경질화 및 원유의 중질·고유황화 추세 등에 대처하기 위해 최근에 이르러 중질유 분해 및 탈황설비의 도입을 계획하고 있는 단계에 있다. 그러나, 중질유의 경질화에 대한 국내의 기술적인 기반이 거의 없는 상황이어서 공정의 고도화 및 신 기술의 개발 활용 등을 통한 경제성의 제고 및 생산성 향상 등을 기대할 수 없는 실정이다.

잔사유를 비롯한 중질유에는 고비점의 유분이외에도 많은 양의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속성분이 함유되어 있다. 이같은 열악한 성상의 중질유로부터 고급 경질유를 얻기 위해서는 중질유분을 경질유로 분해시키는 동시에 황, 질소 및 금속 성분이 제거되어야 하며, 이같은 측면에서 볼 때 촉매 수소화전환공정이 현재까지 개발된 경질화공정 가운데 가장 효과적이다.

따라서, 본 연구는 열악한 성상의 중질유로부터 고급경질유를 최대한 얻을 수 있는 효율적인 촉매수소화전환공정의 개발에 목적을 두었다. 이러한 목적하에 중

질유분의 경질유로의 분해도, 황 및 질소의 제거도 및 비활성화에 대한 저항성 등의 측면에서 기존의 중질유 수소화전환반응용 촉매보다 향상된 성능의 촉매를 개발하는 데 목표를 두었다.

III. 연구개발 내용 및 범위

중질유의 수소화전환공정의 개발에서 가장 핵심적인 요소는 효과적인 수소화 전환반응용 촉매의 개발이며, 이를 위해 2 차년도인 금년에는 상압잔사유의 수소화전환반응 실험을 통하여 기존 촉매 및 이를 보완하여 제조한 촉매들의 성능실험에 중점을 두었다.

문헌을 통하여 촉매수소화 분해 및 처리용 촉매에 대한 최근 연구개발 동향을 조사하고, 촉매를 제조하여 상압잔사유를 시료로 미분반응기에서 촉매 수소화전환반응실험을 수행하였다. 기존의 중질유의 탈황 촉매로서 상업적으로 주로 사용되고 있는 촉매는 알루미나 담체에 cobalt와 molybdenum을 담지시킨 것이며, 이 촉매는 탈황 반응에의 선택성이 우수하나 중질유분의 경질유로의 분해반응, 탈질소 반응 및 비활성화에 대한 저항성 면에서의 성능을 보완할 필요가 있다. 따라서, 본 연구에서는 기본적으로 탈황반응 성능이 좋은 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 중심으로 여기에 수소화 및 수소화분해 활성이 좋은 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium금속을 additive로서 첨가하여 촉매를 제조하였고, 이같이 제조된 촉매들의 수소화전환반응에서의 성능을 asphaltene의 전환율, coke의 생성도, 반응생성유의 비점 분포 및 황, 질소의 전환율과 같은 측면에서 실험 고찰하였다.

한편, 일반적으로 고유 활성도가 높고, 질소 및 황의 피독에 대한 저항성 크며, 활성점에서의 코크의 생성도가 낮은 장점이 있는 것으로 알려진 zeolite담체 촉매에서의 수소화전환반응 성능을 평가하기 위하여 서울대학교에 위탁연구를 의뢰하였다.

IV. 연구결과 및 활용에 대한 건의

아스팔텐 및 황함량이 높은 상압잔사유를 대상으로 미분반응기를 이용하여 반응온도 420 °C, 초기수소압력 950 psi의 반응조건에서 수소화전환반응 실험을 수행하였고, 각각의 반응결과는 아스팔텐의 전환율, 반응중 코크의 생성도, 반응생성유의 비점분포 및 황·질소의 전환율과 같은 전반적인 수소화전환반응 측면에서 분석 고찰하였다.

무촉매 열반응에 의한 중질유의 경질화 실험 및 CoMo/Al₂O₃촉매를 사용한 수소화전환반응 실험에서 얻어진 주요 결과는 다음과 같다 : 중질유중 아스팔텐은 촉매의 존재하의 수소화분해에 의하여 주로 분해가 이루어졌으며, 열반응에 의해서는 거의 분해되지 않았다. 촉매가 없는 경우 열반응은 아스팔텐을 제외한 중질유분의 경질유분으로의 분해에 크게 기여하였으나, 탈황과 같은 반응은 열반응에 의해서는 거의 일어나지 않았다. 무촉매 열반응에서의 코크의 생성은 아스팔텐을 제외한 중질유분이 경질유분으로 열분해되는 과정에서 생성되며, 따라서 반응초기에 생성속도가 느렸으며, 반응시간이 길 수록 코크의 생성량이 증가되었다. 반면에, 촉매가 사용되는 경우에 코크는 주로 촉매의 수소화분해에 의한 아스팔텐의 분해과정에서 비롯되었으며, 일반적으로 반응초기에 코크생성속도가 빠르게 나타나지만, 반응시간이 긴 경우 열반응에서보다 코크의 생성량은 더 적었다.

CoMo/Al₂O₃ 촉매 및 제조촉매들에 대한 반응실험 결과는 다음과 같다 : TiCoMo/Al₂O₃촉매에서는 아스팔텐의 초기반응 전환율이 높았고 코크생성도는 가장 낮았으나, 황과 질소의 전환율 및 중질 고비점유분의 저비점성분으로의 분해에서는 가장 낮은 활성을 나타내었다. RuCoMo/Al₂O₃촉매는 탈질반응 및 탈황반응에 대한 선택도가 매우 높았으나, 중질유분에 대한 분해에는 낮은 활성을 보였다. WCoMo/Al₂O₃촉매는 고비점 중질유분의 저비점유분으로의 분해반응에서 실험 촉매중 가장 높은 활성을 보였으며, 탈황 및 탈질소반응 활성도도 높게 나타났

다.

이와 같은 실험결과들을 종합하여 볼 때, 본 실험에서의 기본촉매인 CoMo/Al₂O₃ 촉매에의 tungsten 첨가는 상대적으로 CoMo/Al₂O₃ 촉매의 수소화분해 활성도를 증가시킨 반면, titanium 및 ruthenium의 첨가는 수소화활성도를 증가시켰으며, nickel의 경우 수소화분해 및 수소화 활성도 모두에 약간의 활성증가를 나타내었다. 따라서, 아스팔텐과 고비점 유분 및 황 질소의 함량이 높은 중질유에 대한 CoMo/Al₂O₃ 촉매 수소화전환반응에서 생성유중 저비점 경질유의 수율 및 황과 질소의 전환율을 동시에 높이기 위해서는 tungsten의 첨가가 효과적이거나, 단순히 탈황 및 탈질만을 목적으로 하는 경우에는 ruthenium의 첨가가 효과적이다. 또한, 코크의 생성으로 인한 촉매의 활성저하를 억제하기 위해서는 titanium의 첨가가 효과적이다.

CoMo/Al₂O₃ 촉매에의 titanium, tungsten 및 ruthenium의 첨가비율 및 촉매제조방법에 따라 CoMo/Al₂O₃ 촉매의 고유활성을 해치지 않으면서도 중질유분의 분해, 탈질소 반응 및 비활성화에 대한 저항성 등에서 모두 우수한 성능을 보이는 최적조건이 있을 것으로 보며, 이와 같은 측면에서 3 차년도 연구를 수행하고자 한다.

한편, NaY-zeolite에서의 thiophene의 수첨탈황에 대한 위탁연구보고서는 본 보고서에 첨부하였으며, 주요결과 및 향후 추진 계획은 다음과 같다 : W, Co, Mo, Ni 및 Ru 등의 금속을 함침 변형한 촉매중 CoMo/NaY 촉매가 thiophene의 수첨탈황에 가장 우수하였다. NaY상에서 Co/(Co+Mo)의 원자비가 0.2 일 때 활성이 최대였으며, 소성온도는 500 °C이하가 적절하다. 원소상태의 Co 및 Mo와 황을 혼합 소성함에 의해서도 촉매의 활성점이 생성되었다. 또한, 이 CoMo/NaY와 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 혼합사용한 경우 수첨탈황의 활성이 크게 증가되었으며, 두 촉매의 질량비가 같았을 때 synergistic effects가 최대로 나타났다. 이와 같은 결과를 바탕으로 차기 연구에서는 각 촉매들에서의 선택성과 반응성에 대한 현상

규명과 금속 원소의 구성비와 소성분위기에 대한 심층적 연구를 수행하고, 서로 다른 촉매의 혼합에 의한 synergistic effect와 관련한 반응실험을 보다 체계적으로 수행할 계획이다.

ABSTRACTS

In order to investigate the effects of metallic additives like Ti, W, Ru and Ni to CoMo/Al₂O₃ catalyst on the reaction performance, catalytic hydroconversion experiments for the atmospheric residual oil were carried out in the batch microreactor.

The addition of titanium to CoMo/Al₂O₃ decreased the propensity of coke formation of CoMo/Al₂O₃, but caused less conversion of sulfur and crackability of heavy oil fractions than those of CoMo/Al₂O₃. On the other hand, WCoMo/Al₂O₃ was the most active catalyst in the hydrocracking of heavy oil fractions than any other catalysts experimented in this work, and also showed quite a good activity for HDS and HDN reaction. In the case of ruthenium added RuCoMo/Al₂O₃, superior selectivity only for the hydrotreating reactions such as HDN and HDS was attained. However, noticeable effects were not observed in the case of nickel added NiCoMo/Al₂O₃.

From the above experimental results for the CoMo/Al₂O₃ and metallic additive-modified CoMo/Al₂O₃ catalysts, it could be concluded that the additive of titanium or ruthenium promoted relatively hydrogenation activity, but, tungsten additive increased the hydrocracking activity of the catalyst CoMo/Al₂O₃.

목 차

제 1 장 서 론	1
제 1 절 증질유 경질화의 필요성	1
제 2 절 연구의 목적 및 범위	2
제 2 장 문헌조사	4
제 1 절 증질유의 성상	4
제 2 절 증질유의 촉매 수소화전환 반응	8
1. 촉매의 종류와 반응개요	8
2. 수소화전환반응	9
가. 수소화처리 반응	10
나. 수소화분해 반응	12
제 3 절 증질유의 촉매 수소화전환공정	13
1. 수소화분해 공정	17
2. 수소화처리 공정	19
제 4 절 증질유의 수소화전환반응 촉매	21
1. 기존의 수소화전환반응 촉매	21
2. 촉매의 연구개발 방향	23
가. 첨가제를 이용한 기존촉매의 성능향상 연구	24
나. 담체의 개발연구	25
3. 촉매의 비활성화 요인	29
가. 코크의 고착에 의한 비활성화	29

나. 금속의 고착으로 인한 비활성화	30
제 3 장 실험	32
제 1 절 시 료	32
제 2 절 촉 매	34
1. 촉매 및 첨가제 선정의 배경	34
2. 촉매의 제조	35
3. 촉매의 황화처리	36
제 3 절 반응실험 장치 및 방법	39
1. 반응실험 장치	39
2. 실험 방법	42
제 4 절 반응생성유의 분석	44
1. 아스팔텐 및 코크의 정량분석	44
2. 생성유의 진비점분포 및 이성질원소의 정량분석	46
제 4 장 결과 및 고찰	48
제 1 절 무촉매 열반응 및 CoMo/Al ₂ O ₃ 촉매 수소화전환반응 실험	48
1. 분해반응 및 코크의 생성도	48
2. 탈황반응	55
제 2 절 제조촉매의 성능 실험	57
1. 아스팔텐의 전환율	57
2. 코크의 생성도	58
3. 생성유의 비점 분포	61
4. 황 및 질소의 전환율	63

제 5 장	결 론	68
제 6 장	추진방향	70
참 고 문 헌		71
첨 부	: 위탁연구보고서	77

그림 목 차

[그림 2-1]	Macrostructure of asphaltics.	7
[그림 2-2]	Model of asphaltene cracking.	14
[그림 2-3]	Schematic diagram for the expanded bed reactor and the moving bed reactor.	16
[그림 2-4]	Process flow diagram of the HDM process.	20
[그림 3-1]	Sulfidation reactor system of catalysts.	38
[그림 3-2]	Experimental apparatus for the hydroconversion reaction.	40
[그림 3-3]	Typical temperature-time profile in a microreactor.	41
[그림 3-4]	Detailed diagram for a microreactor.	43
[그림 4-1]	Profiles of n-pentane insoluble contents in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi). ...	49
[그림 4-2]	Asphaltene conversion profiles in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	50
[그림 4-3]	Cokes formation in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	51
[그림 4-4]	Normal boiling point distributions of oil products in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	54

[그림 4-5]	Sulfur conversion profiles in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction(reaction temperature : 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	56
[그림 4-6]	Effects of catalysts on the asphaltene conversion (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	59
[그림 4-7]	Effects of catalysts on the cokes formation (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	60
[그림 4-8]	Effects of catalysts on the normal boiling point distribution of product oil (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	62
[그림 4-9]	Effects of catalysts on the sulfur conversion (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	64
[그림 4-10]	Effects of catalysts on the nitrogen conversion (reaction temperature: 420 °C, H ₂ initial pressure: 950 psi).	65

표 목 차

< 2-1 >	Properties of the typical heavy oils	5
< 2-2 >	Comparison of γ -alumina and carbon as catalyst supports	28
< 3-1 >	Properties of the experimental atmospheric residue	33
< 3-2 >	Elemental analysis of the atmospheric residue, deasphalted oil(DAO) and asphaltenes	33
< 3-3 >	Properties of the basis catalyst(Aomcat 1A) and the prepared catalysts	37

제 1 장 서 론

제 1 절 중질유 경질화의 필요성

최근의 걸프전쟁과 1970년대에 있었던 두차례의 석유위기와 더불어 산업구조의 고도화, 생활수준의 향상 및 수송물동량의 급격한 증가 등과 같은 요인들로 인하여 석유제품의 유종별 소비구조는 세계적으로 매우 크게 변화되어 왔다.

세계 각국들은 석탄, 태양열 및 바이오에너지 등의 대체에너지를 개발하여 에너지원중 석유자원에서의 의존도를 낮추는 데 주력하여 왔으며, 이에 따라 중질 연료유에 대한 수요는 크게 감소되고 있다. 그러나 타 자원으로서의 대체가 곤란한 LPG, 나프타, 휘발유 및 중·경유와 같은 고급 경질유 제품은 화학공업의 기초원료 및 수송연료로서 그 수요가 폭발적으로 증가되고 있다. 석유자원을 전적으로 해외에 의존하고 있는 우리나라에서도 석유위기 이후, 에너지원의 탈석유화 정책에 따라 중질 연료유인 BC유의 소비가 급속히 감소되어온 반면, 경질유류의 소비는 매우 크게 증가되어 '91년에는 경질유제품의 소비량이 전체유류 소비량의 71%에 이를 것으로 전망되고 있다. 이같은 중·경질유 제품의 수급불균형은 더욱 가속화될 전망이다. 근래에 이르러 국내 석유수요의 총량이 해마다 크게 증가하고 있는 추세에 비추어 경질유제품에 대한 수요는 막대해질 것으로 예상된다. 또한, 저급 석유제품의 연소시 발생하는 대기오염 및 환경공해 방지를 위하여 정부는 BC유종의 유황함량을 1.6 % 이하로 낮추도록 규제하고 있으며, 이같은 규제치는 앞으로 더욱 하향조정될 전망이다.

이와같이 석유제품의 수요구조가 경질·고급화되어가는 추세에 반대로 가채 원유의 성상은 점차 중질·고유황화할 것으로 전망되고 있다. 원유의 비중을 나타

내는 API기준으로 볼 때, 1970년대 말에 자유세계 평균으로 33.70(아라비안 라이트 수준)이던 것이 계속적으로 감소하여 80년대 중반에는 약 33으로 감소하였고 1990년대 초반에는 32.2(아라비안 미디움 수준)에 이를 것으로 전망되고 있다. 같은 기간동안 유황함량도 1.27 % 에서 1.45 %로 증가할 것으로 전망된다.¹⁾ 이 같은 API비중의 감소는 원유의 구성유분중에 잔사유가 증가됨을 의미하며, 원유 중의 진공잔사유(1000 °F + 혹은 538 °C +)의 구성비율은 1970년대 말 대비 1990년대 초에는 약 12 % 가까이 증가될 것으로 전망되고 있다.²⁾

제 2 절 연구의 목적 및 범위

고가의 경질·저유황 원유를 도입하여 단순정제방식으로 정제하던 국내 정유사들의 대부분은 이와 같은 석유수급구조의 극심한 경질화 및 원유의 중질·고유황화 추세 등에 대처하기 위해 최근에 이르러 중질유 분해 및 탈황설비의 도입을 계획하고 있으며, 극동석유가 촉매 수소화분해공정과 Delayed Coking공정을 이용한 경질화 설비를 1989 년부터 가동하고 있다. 이와 같이 국내에서의 중질유 경질화 현황은 극히 초보적인 단계에 있으며, 기술적인 기반 또한 거의 없는 상황이다. 그러므로, 공정의 고도화 및 신 기술의 개발 활용 등을 통한 경제성의 제고 및 생산성 향상 등을 기대할 수 없는 실정이다.

잔사유를 비롯한 중질유에는 고비점의 유분이외에도 많은 량의 아스팔텐, 황, 질소 및 금속성분이 함유되어 있다. 이같은 열악한 성상의 중질유로부터 고급 경질유를 얻기 위해서는 중질유분을 경질유로 분해시키는 동시에 황, 질소 및 금속성분이 제거되어야 하며, 이같은 측면에서 볼 때 촉매 수소화전환공정이 현재까지 개발된 경질화공정 가운데 가장 효과적임이 1 차년도 연구결과에서 밝혀졌다.

따라서, 본 연구는 열악한 성상의 중질유로부터 고급경질유를 최대한 얻을 수 있는 효율적인 촉매수소화전환공정의 개발에 목적을 두었다. 중질유의 수소화전환공정의 개발에서 가장 핵심적인 요소는 효과적인 수소화전환반응용 촉매의 개발이며, 따라서 제 2 차년도인 금년에는 상압잔사유의 수소화전환반응용 촉매의 선정실험에 중점을 두었다.

문헌을 통하여 촉매수소화 분해 및 처리용 촉매에 대한 최근 연구개발 동향을 조사하고, 촉매를 제조하여 상압잔사유를 시료로 미분반응기에서 촉매 수소화전환반응실험을 수행하였다. 기존의 중질유의 탈황 촉매로서 상업적으로 주로 사용되고 있는 촉매는 알루미늄 담체에 cobalt와 molybdenum을 담지시킨 촉매이다. 이 촉매는 탈황 반응에의 선택성이 우수하나 중질유분의 경질유로의 분해반응, 탈질소 반응 및 비활성화에 대한 저항성 면에서의 성능을 보완할 필요가 있다. 본 연구에서는 기본적으로 탈황반응 성능이 좋은 이 CoMo/Al₂O₃촉매를 중심으로 여기에 수소화 및 수소화분해 활성이 좋은 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium금속을 additive로서 첨가하여 촉매를 제조하였고, 이같이 제조된 촉매들의 수소화전환반응에서의 성능을 asphaltene의 전환율, coke의 생성도, 반응생성유의 비점 분포 및 황 질소의 전환율과 같은 여러 측면에서 실험 고찰하였다. 이와 아울러, 무촉매 열반응 및 촉매 수소화전환반응에 의한 중질유의 경질화 특성을 실험 고찰하였다.

제 2 장 문 헌 조 사

제 1 절 중질유의 성상

중질유는 일반적으로 API비중이 20 미만이고 유황분의 함량이 2 wt%이상인 석유를 말하며,³⁾ 원유를 증류한 후 증류 잔사로 나오는 상압 혹은 진공잔사유를 비롯하여 베네수엘라에서 생산되는 중질원유 및 미국과 캐나다에서 주로 생산되는 타르샌드(tar sand)에서 추출되는 천연 아스팔트인 역청(bitumen) 등이 중질유에 해당된다.

이러한 중질유는 비중이 높고, 탄소에 대한 수소의 구성비가 매우 낮으며 잔류탄소가 많다. 또한, 중질유에는 아스팔텐(asphaltenes)이 많은 량 존재하며 일반적으로 바나듐 및 니켈등의 금속성분과 황 및 질소와 같은 이성질원자의 함량이 높다. <표 2-1>에 중동산 카프지(Khafji)원유의 진공잔사유, 캐나다산 Athabasca 역청 및 베네수엘라에서 생산되는 중질원유인 Boscan crude에 대한 일반적인 성상을 나타내었다.^{4, 5, 6)} 이같은 세종류의 중질유는 모두 비중이 1 이상이고, 탄소원자에 대한 수소원자의 비가 1.5 이하이며, 황 함량은 약 5 wt%, n-heptane으로 분석된 아스팔텐의 함량은 8 - 10 wt%의 범주에 들고 있다.

중질유에 존재하는 아스팔텐은 methylene chloride, 사염화탄소, 이황화탄소 및 방향족 탄화수소에 의해 쉽게 용해되지만 n-pentane, n-hexane 및 n-heptane과 같은 경질의 파라핀성 탄화수소에는 용해되지 않는다.⁷⁾ 그러므로, 펜탄 등의 경질 탄화수소용매를 이용하여 유분으로부터 아스팔텐성분을 분리할 수 있다. 아스팔텐은 알킬 곁가지(alkyl side chain)와 나프텐 고리(naphthene ring)가 결합되어 있는 하나의 다환 방향족 핵(polycyclic aromatic nucleus)을 각각 가지

< 표 2-1 > Properties of the typical heavy oils

	Khafji vacuum residue	Athabasca bitumen	Boscan crude
Yield on crude, wt%	39.6	100	100
Specific gravity, 15/4 °C	1.025	1.003	1.004
Gravity, °API	6.5	9.6	9.4
Viscosity at 100 °C, cP	1550	125	216
Asphaltenes, a wt%	11.1	7.7	11.9
C.C.R., b wt%	20.1	13.6	16.3
Elemental analysis			
carbon, wt%	84.04	83.26	82.43
hydrogen, wt%	10.27	10.43	10.52
sulfur, wt%	4.9	4.61	5.22
nitrogen, wt%	0.33	0.44	0.69
vanadium, ppm	128	190	1190
nickel, ppm	43	78	112

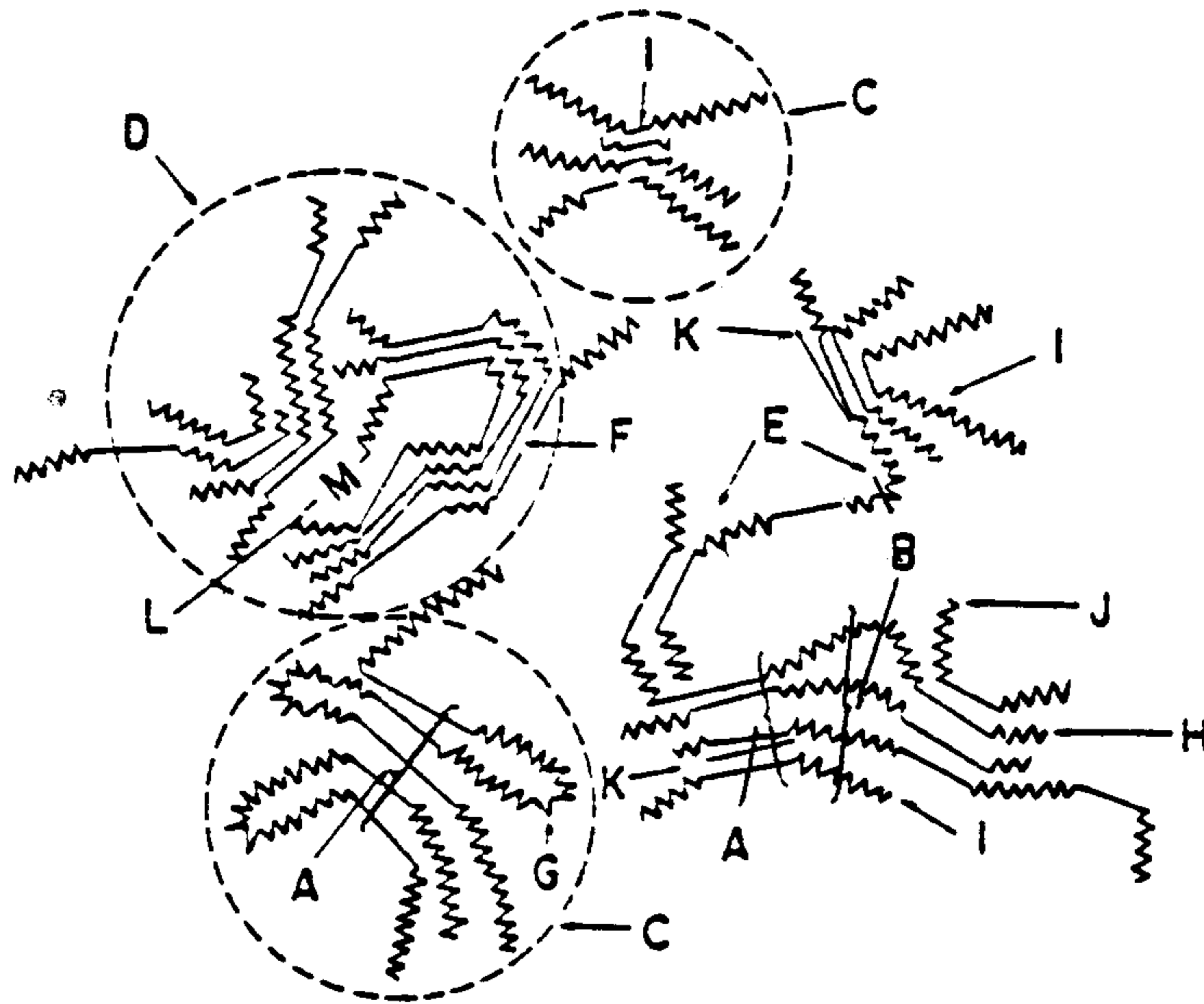
a n-heptane insolubles
b Conradson carbon residue

고 있는 반복 가교구조(cross-linked structure) 단위체들로 구성된 고분자 성분으로 여겨지고 있다.⁶⁾ 그리고, 콜로이드성 혼합물계인 중질유에서 많은 수의 아스팔텐 분자들이 서로 결합되어 입자 혹은 micelles과 같은 거대분자(macromolecule)이루고 연속상인 기름(oil phase)상에 분산상(dispersed phase)으로 존재하는 것으로 여겨지고 있다.^{8,9)} Yen 등에 의하여 제시된 석유 아스팔텐에 대한 거시적 구조에 대한 모델¹⁰⁾을 [그림 2-1]에 나타내었다. [그림 2-1]에서 직선은 다환 방향족 단위체를 나타내며, 지그재그로 된 부분은 다환 방

방향족 단위체에 결합된 지방족성(aliphatic) 혹은 나프텐(naphthenic) 단위체를 나타낸다. 아스팔텐에 대한 X-ray diffraction결과, 아스팔텐 분자는 각각 12 - 16 Å 정도의 크기를 갖는 평균 다섯개에서 일곱개의 얇은 판 모양의 방향족 축합 고리들(laminated aromatic condensation rings)로써 주로 구성되어 있으며, 방향족 축합고리들은 적층식으로 배열되어 있고 이같은 고리들을 향하여 알킬 곁가지들이 결합되어 있음을 알 수 있다. 4, 5, 6) 또한, 중질유중에 분산되어 있는 아스팔텐의 회전반경(radius of gyration)을 측정하여 본 결과, 10에서 20 Å임이 나타났으며, 이같은 결과는 X-ray diffraction분석에 의하여 나타난 아스팔텐 분자의 구조 단위와도 상당히 부합되고 있다. 11)

중질유에 존재하는 아스팔텐에는 일반적으로 황, 질소 등의 이성질 원자 및 니켈, 바나듐 등과 같은 금속이 함유되어 있다. [그림 2-1]에 "L"로 표시된 아스팔텐중의 바나듐 및 여타의 금속은 포피린(porphyrins)과 같이 유기금속성 복합화합물(organometallic complex compound)의 형태로 존재하는 것으로 여겨지고 있다. 10) 특히, 바나듐의 경우 질소와의 복합화합물로서 아스팔텐내에서 주로 바나딜(vanadyl, $V=O^{2+}$)의 형태로 존재한다. 이같은 바나딜은 아스팔텐 분자들의 결합에 큰 작용을 한다.

일반적으로 중질유중에 고비점의 유분이 많고 아스팔텐 및 수지의 함량이 높으면 이성질 원소 및 금속성분의 함량도 대체로 높게 나타난다. 3) 즉, 중질유에 존재하는 탄화수소의 분자량이 클수록 이성질원자의 함량이 증가되며, 아울러 화합물의 방향족화도(aromaticity)도 증가한다. 또한, 분자량이 클수록 이성질 원자는 보다 더 안정한 형태인 이성질시클로계(heterocyclo system)에 많이 존재하게 된다. 7) 특히, 황의 경우, 고분자량의 아스팔텐 및 수지에서 주로 나타나는 화합물인 dibenzothiophene형태로 존재한다. 질소원자의 경우에도 이와 비슷한 배치가 이루어지는 것으로 생각되며, 산소의 경우 시클로계로 존재하거나 여러가지의 기능기로 존재한다.



- | | |
|-------------------|-----------------|
| A. Crystallite | B. Chain Bundle |
| C. Particle | D. Miscelle |
| E. Weak Link | F. Gap and hole |
| G. Intracluster | H. Intercluster |
| I. Resin | J. Single Layer |
| K. Petroporphyrin | L. Metal |

[그림 2-1] Macrostructure of asphaltics.

제 2 절 증질유의 촉매 수소화전환반응

1. 촉매의 종류와 주요 반응

증질유의 촉매 수소화전환반응에는 수소의 첨가에 의해 증질유분이 분해되어 경질유분으로 전환되는 수소화분해반응 및 탄화수소와 화학적으로 결합되어 있는 이성질 원자 및 유기금속성분이 제거되는 수소화처리반응이 기본적으로 일어난다. 촉매 수소화전환반응에서 일어나는 수소화분해반응과 수소화처리반응의 상대적인 강도는 반응에 사용하는 촉매의 종류에 크게 좌우되며, 온도, 압력 및 반응 시간 등과 같은 조업조건의 변수이기도 하다.^{12, 13)} 일반적으로 수소화전환반응에 사용되는 촉매는 산성도가 강하고 수소화 기능이 약한 이중기능 촉매(bifunctional catalyst)와 수소화 성분의 활성이 강한 비 산촉매(nonacidic catalyst) 혹은 약 산촉매로 나눌 수 있다.¹³⁾

산성의 강도가 수소화 강도에 비해 비교적 강한 이중기능 촉매에서는 수소화 분해반응이 주로 일어난다. 실리카와 알루미나가 3 : 1 정도로 구성된 산성담체에 수소화기능이 있는 금속을 담지시킨 이같은 촉매에서 일어나는 반응은 산촉매 반응시 수반되는 이성체화 및 구조재배치가 많은 량 일어나는 것으로 특징지어진다. 이같은 이성체화 및 분해반응은 주로 촉매의 산성분에서 일어나며, 반응기 구로 볼 때 카보늄 이온(carbonium ion)이 중간체로서 반응에 관여한다. 탄화수소가 분해되기에 앞서서 분자내 및 분자들사이에서 재배치가 일어날 수 있으며, 따라서 생성물의 구조는 원래 반응물의 구조와는 판이하게 달라진다. 탄소-탄소 결합의 절단은 매우 선택적으로 일어나며 생성물이 결사슬화되는 경향이 크다. 하지만, 촉매의 수소화 성분에서는 분해가 거의 일어나지 않는다. 촉매의 수소화성분은 포화된 반응물을 탈수소화시키며 코크 전구체(coke precursor)를 수

소화시켜 코크의 생성으로 인한 촉매의 비활성화를 방지한다. 이와 같은 이중기능 촉매는 주로 감압경유(VGO) 등의 증류유 및 용매추출된 증질유(DAO : deasphalted oil) 등과 같이 촉매의 비활성화요인이 되는 아스팔텐이나 유기금속 성분들이 특정한 처리공정을 통하여 미리 제거된 상태의 증질유에 대한 경질화를 목적으로 하는 경우에 사용된다.¹²⁾

아스팔텐이나 유기금속성분에 대해 특별한 처리를 거치지 않은 증질유에 대한 수소화전환반응에 사용되는 촉매는 산성이 매우 약하거나 없는 비 산촉매이며 주로 알루미늄을 담체로 사용한다.¹²⁾ 촉매의 산성도가 강할 경우, 증질유종의 아스팔텐 및 유기금속성분에 의한 촉매의 비활성화가 매우 급격히 진행되기 때문이며, 탈황, 탈질소, 탈금속 및 탈아스팔텐과 같은 수소화처리반응을 주목적으로 하는 공정에서는 비 산촉매 혹은 약 산촉매가 사용된다. 이러한 촉매에서의 반응은 주로 촉매의 수소화 성분에서 일어나며 반응의 양태는 그다지 복잡하지 않다. 탄소-탄소 결합의 절단은 직접적인 수소첨가분해(hydrogenolysis)에 의해 일어나며, 생성물은 원래 반응물의 단순한 파편으로 나타난다.

이와같은 두 가지의 촉매의 중간정도에 해당되는 촉매에서는 산성분에 의한 분해 및 수소화성분에 의한 분해가 모두 중요하며, 이 경우 반응생성물은 그 상에서 중간정도에 해당된다.¹³⁾

2. 증질유의 수소화전환반응

증질유에 대한 촉매 수소화전환반응에서 일어나는 주요 반응들은 아스팔텐 및 고비점 유분의 분해, 탈황, 탈질소, 탈산소 및 탈금속 반응 등이다. 증질유를 비롯한 석유류는 수많은 종류의 탄화수소들로 구성되어 있으므로 물리적 성질이 비슷하더라도 화학적구조가 크게 다를 수 있으며, 따라서 촉매 수소화전환반응에 대한 증질유 구성분들의 반응속도론적 거동 또한 다르게 나타난다. 그러므로, 촉

매 수소화전환반응에서 일어나는 대표적인 반응들 각각에 대한 반응속도론 및 반응 메커니즘을 규명하기 위해서는 증질유 그대로에 대한 연구도 필요하지만, 하나의 순수한 모델 화합물이나 몇 개의 모델 화합물을 혼합한 혼합화합물 혹은 매우 좁은 비점영역으로 구성된 유분에 대한 실험도 필요하다.

가. 수소화처리 반응

수소화처리반응시 수반되는 탈황, 탈질소, 탈산소 및 탈금속과 같은 반응은 이성질원자들이 결합되어 있는 탄소원자에 연결된 분자의 사슬 및 고리가 극부적으로 끊어지면서 일어난다.¹⁴⁾ 이러한 분자의 절단은 수소가 첨가됨으로써 이루어지며 황, 질소 및 산소는 각각 황화수소, 암모니아 및 물의 형태로 생성되지만, 니켈이나 바나듐과 같은 금속은 황화물로 전환되어 촉매의 세공내에 고착되어 촉매를 비활성화시킨다. 이같은 반응을 거친 후의 탄화수소는 보통 하나 혹은 그 이상의 지방족 탄화수소나 알킬기가 부착된 방향족 혹은 나프텐 탄화수소의 형태로 존재한다.

증질유중의 황의 대부분은 티오펜분자에 함유되어 있는 형태로 존재하고 있으며 주분자가 크고 복잡하기 때문에 촉매의 활성점으로서의 황의 흡착이 방해되어지므로 반응이 용이하지 않다.⁷⁾ 탈황의 난이도는 화합물의 종류에 따라 다르며 파라핀, 나프텐, 방향족 탄화수소의 순서로 보다 극심한 조건이 요구된다.

증질유중에 존재하는 대부분의 질소는 수소화 탈질소반응에 저항성이 큰 이성질 고리화합물(heterocyclic compound)로 존재한다.¹⁵⁾ 경질유분에서는 하나 혹은 두 개 정도의 고리를 가진 질소화합물(pyridines, quinolines, pyrroles, indoles)의 형태로 존재하는 반면 증질유분에서는 다중고리 질소화합물 형태를 갖고 있으며, 일반적으로 탈질소반응에는 탈황보다 더 가혹한 조업조건이 요구된다.

탈황 및 탈질반응과 같은 수소화처리반응을 반응속도론적 관점에서 고찰하여 보면 반응속도는 황 및 질소의 농도에 대하여 1차로부터 2차에 이르는 반응으로 보고되고 있다. 모델 화합물이나 모델 화합물의 혼합물을 사용한 경우 혹은 반응의 전환율이 낮은 경우에는 농도에 대해 1차반응으로 발표되고 있다. 16, 17, 18) 반면에, 기름을 분류(fractionation)하지 않고 오일전체를 실험대상으로 한 경우에는 1차로부터 2차에 이르는 반응으로 보고되고 있다. 19, 20, 21) 폭넓은 반응성을 가진 복잡한 혼합물에 대한 Ho와 Aris²¹⁾의 연구결과에 의하면 겉보기 반응차수(apparent order)는 1과 2사이로 나타나지만, 각각의 개별적인 화합물의 반응은 의사 1차반응으로 나타나는 것으로 보고되어 있다. 반응성이 크게 다른 복잡한 혼합물에서 탈황 및 탈질반응의 반응거동은 전환율이 낮은 경우에는 반응성이 비교적 큰 화합물에 의해 나타지는 반면, 전환율이 큰 경우에는 보다 더 반응되기 어려운 화합물에 의해 지배된다. 따라서, 중질유 등의 오일은 넓은 비점범위를 갖는 혼합물로서 그 구성분들의 반응성에 차이가 있으므로 반응전환율이 높을 경우 반응되기 어려운 성분들이 겉보기 반응속도에 매우 큰 영향을 미치게 된다. Trytten 등²²⁾은 중질경유를 비점영역별로 분류(fractionation)하고 각각의 유분에 대한 수소화처리반응 실험을 통하여 유분의 평균분자량이 증가할 수록 탈황 및 탈질반응속도가 감소되고 활성화에너지가 증가하며, 겉보기 및 고유 반응속도상수는 다 같이 유분의 분자량과 지수적 관계로 감소됨을 밝혔다.

탈금속반응은 탈황, 탈질소 등의 수소화처리반응이 일어나는 조건에서 이들에 수반되어 일어나는 반응이지만 촉매의 세공을 막아 촉매를 비가역적으로 비활성화시키기 때문에 니켈, 바나듐 및 철 등의 금속의 함량이 높은 원료유에 대해서는 비활성화된 수소화처리촉매나 특별히 탈금속을 목적으로 제조된 촉매^{23, 24)}를 사용한 전처리반응기(guard reactor)을 통하여 제거시킨다. 중질유종의 이같은 금속들은 약 15 Å 이상의 분자직경을 가진 매우 큰 유기금속화합물에 주로 존재하며 25) 유기금속화합물에서 금속과 탄소의 화학결합의 절단은 매우 빠르게

일어나는 반응이다. 세공이 큰 촉매에서 바나디움의 제거와 같은 탈금속반응은 농도에 대하여 일차반응이다.

나. 수소화분해반응

이중기능 촉매(bifunctional catalyst)가 사용될 경우 수소화분해는 기본적으로 촉매분해의 카보니움 이온(carbonium ion)기구에 의한 분해에 수소화(hydrogenation)가 중첩된 것이며, 비 산촉매하에서는 촉매의 수소화성분에 의한 수소첨가분해(hydrogenolysis)에 의해 분해가 일어난다.²⁶⁾ 결과적으로, 증질유의 촉매 수소화전환반응에서 촉매의 작용으로 일어나는 분해반응은 순수한 탄화수소분자의 탄소-탄소결합이 끊어짐으로 인한 분해와 탄소-이성질원자의 결합이 끊어지고 그 파편에 수소가 첨가되는 과정인 수소화처리반응에 수반된 분해가 다 같이 일어나는 것으로 볼 수 있다.

순수한 탄화수소분자의 분해는 사용하는 촉매의 종류 및 탄화수소의 종류에 따라 분해반응 메카니즘, 세부적으로 관련되는 반응의 종류 및 반응생성물의 종류가 크게 달라진다.²⁶⁾ 이중기능 촉매가 사용되는 대개의 경우, 수소화분해는 분자의 절단이 촉매의 산성분의 작용에 의한 카보니움이온기구에 의해 일어나고 촉매의 수소화성분에 의해서 절단된 분자들이 수소화되는 과정으로 진행된다. 파라핀 탄화수소는 초기에 올레핀으로 탈수소화되고 올레핀이 촉매의 산점에서 카보니움 이온으로 생성되어 카보니움이온이 이성체화 및 분해반응을 거치면서 수소화되어 포화탄화수소로 안정화된다. 곁사슬을 가진 나프텐족 탄화수소의 수소화분해는 고리가 그대로 보존되면서 곁사슬이 떨어져 나가는 paring반응이 주로 일어나며, 알킬기가 있는 방향족 탄화수소는 이성체화, 탈알킬화, 알킬전달, paring 및 고리화반응이 일어난다. 다중고리 방향족화합물에 대한 수소화분해는 수소화, 이성체화 및 분해반응이 순차적으로 일어난다.²⁷⁾ 이와같은 탄화수소

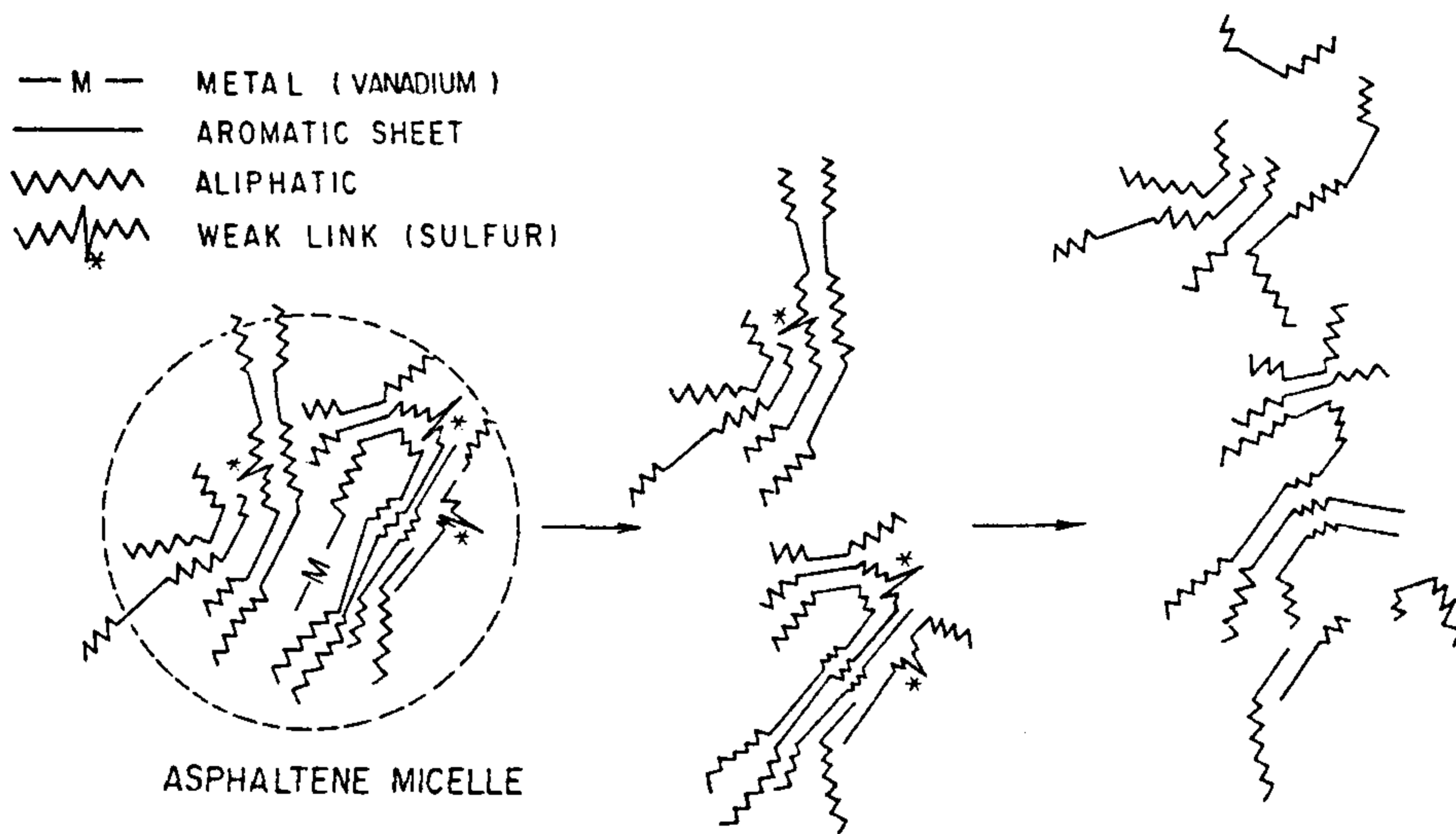
의 수소화분해반응은 반응속도론적으로 일차반응이다.²⁸⁾

수소화처리반응에 수반되어 일어나는 수소화분해반응에서의 반응속도론 및 반응기구는 수소화처리반응에 거의 따른다고 할 수 있다. 중질유종의 아스팔텐에는 황, 질소, 니켈 및 바나듐과 같은 이성질원자들의 함량이 높으므로 아스팔텐의 분해는 이같은 이성질원자들의 수소화처리반응에 수반되어 일어난다.^{4, 5, 6)} 앞서 [그림 2-1]에 보인 바와 같이 아스팔텐에 포함된 니켈 및 바나듐은 micelle 이라는 거대한 분자를 형성하는 데 필요한 결합에 매우 중요한 역할을 하고 있다. 아스팔텐의 분해는 [그림 2-2]에 나타낸 바와 같이 금속이 제거되면서 아스팔텐 micelle의 가교화된 결합이 파괴됨으로써 시작된다. Micelle상태에서 떨어진 아스팔텐 분자는 주로 황과 같은 이성질원자와 연결되어 있는 weak link라고 하는 약성결합이 파괴되어 이성질원자가 제거됨으로써 더 작은 분자로 분해된다. 특히, 아스팔텐내에서 바나듐의 양이 아스팔텐 micelle의 파괴에 큰 영향을 미치며, 큰 아스팔텐에서의 분해반응속도는 작은 아스팔텐에서보다 더 빠르다.

제 3 절 중질유의 촉매 수소화전환 공정

진공경유(VGO)와 같은 중질 증류유(heavy distillate)에 대한 촉매 수소화분해공정은 1930년대 초반부터 개발되어 왔으며, 잔사유 등의 중질유에 대한 촉매수소화전환공정의 개발은 근래에 이르러 시작되었으나, 매우 빠른 기술적 진보를 보여왔다.²⁹⁾

중질유의 직접 수소화전환 공정은 기능적인 측면에서 수소화분해 위주의 공정 및 수소화처리 위주공정의 두 부류로 나누어 볼 수 있다. 수소화분해 위주의 공정은 중질유를 분해하여 휘발유 및 등·경유의 생산을 주목적으로 하며, 수소화처리 위주의 공정에서는 중질유에 대한 수소화처리를 주목적으로 하여 원료유종 이



[그림 2-2] Model of asphaltene cracking.

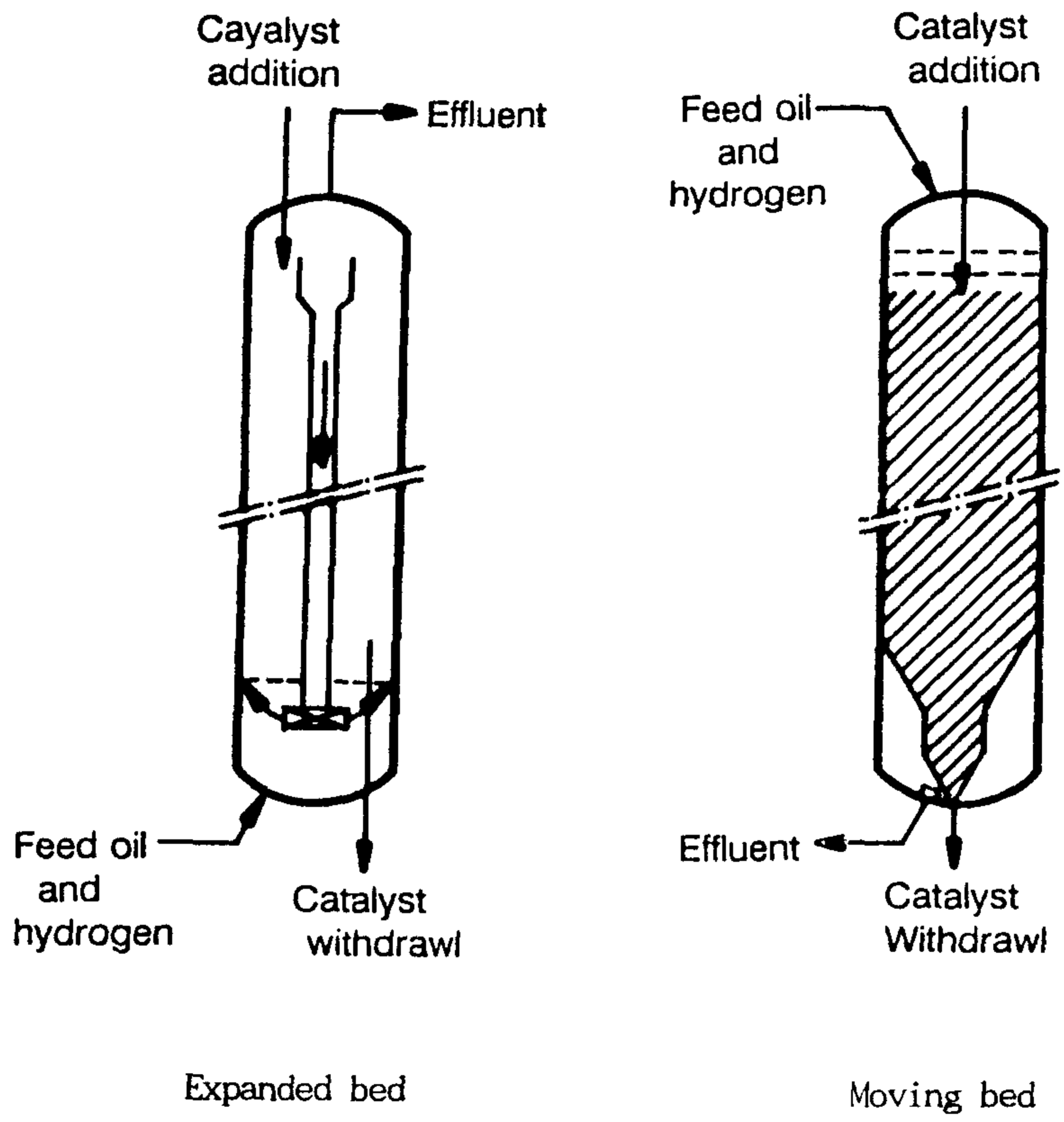
성질원자를 제거한 고급 중질연료유나 하부공정에서 처리되기에 적합한 중질원료유를 생산하고 부가적으로 소량의 휘발유 및 등·경유를 생산하는 공정이다.

이같은 두 종류의 공정에서의 주요 차이점은 촉매, 반응기 형태 및 조업조건에서 찾아 볼 수 있다. 수소화분해를 위주로하는 공정에서는 극심한 조업조건하에서 고유 활성도는 비교적 낮으나 피독 및 비활성화에 대한 저항성이 좋으며 값이 싼 촉매를 사용하는 반면에, 수소화처리 위주의 공정에서는 전자에 비하여 조업조건외의 극심도가 낮으며 고유활성도가 높은 촉매가 사용되고 있다. 그러나, 성능 좋은 반응기가 사용된 경우, 촉매 및 조업조건을 변화시킴으로써 기능적 측면에서 두 부류의 공정간에 호환성을 줄 수 있으므로 이와 같은 분류는 운전 방식의 구분에 지나지 않는다. 그러므로, 공정의 조업조건에 변화를 줄 수 있는 운전방식에서의 유연성 여부가 공정의 선정에 매우 중요하다.

이와 같은 수소화전환공정에서의 기술적인 진보는 공히 촉매와 반응기의 개발을 통해 이루어져왔다. 중질유의 수소화전환 공정에 사용되는 촉매는 가스 및 코크의 생성을 억제시키고 금속성분에 의한 활성의 저하를 최소화하는 방향으로 개발되어 왔으며, 촉매의 조성 및 담체의 형상에서 다양한 변화가 시도되고 있다.^{12, 66)} 개발된 주요공정에서 사용되는 반응기는 고정층(fixed bed or trickle bed), 팽창층(ebullated or expanded bed) 및 이동층(moving bed or bunker reactor) 반응기가 대표적이다.⁶⁶⁾

고정층반응기의 경우, 중질유에 대한 수소화처리를 주목적으로 하는 공정에서 주로 사용되어 왔으나, 반응도중 코크 및 금속성분의 고착으로 인하여 활성도가 저하된 촉매를 운전중에 교체할 수 없으며, 등온조건의 유지 및 운전방식의 변화가 자유롭지 못한 단점이 있다. 활성도가 저하된 촉매의 연속적인 교체와 반응 온도의 반응기내 등온성 유지 등을 위하여 [그림 2-3]에 나타낸 바와 같은 팽창층 및 이동층반응기가 개발되어 널리 이용되고 있다.

팽창층반응기에서 원료유 및 수소는 반응기의 하부로 들어가 분산되어 촉매팽



[그림 2-3] Schematic diagram for the expanded bed reactor and the moving bed reactor.

창층을 통과하게 된다. 이러한 팽창층반응기는 침전물이나 고체분을 상당량 포함하고 있는 원료유에 대해서도 plugging 문제가 없이 조업될 수 있다. 또한, 조업중에 촉매의 투입 및 회수가 매우 용이하다.

이동층반응기에서의 촉매는 회전식 밸브를 조절하여 회수한다. 촉매를 회수하는 동안에 촉매층은 가라앉게 되는데, 이때의 촉매층은 고정층 상태로 있게된다. 촉매를 보충하기 위하여 반응기 상부에서 새로운 촉매를 투입하므로 이 반응기의 상단에는 항상 새로운 촉매로 구성되어 있게된다. 반응기 상단에서 촉매에 고착된 불순물질은 촉매와 함께 반응기 하부로 내려와 유출되므로 이동층 반응기는 고정층 반응기보다 불순물질에 대한 저항성이 더 좋다.

지금까지 개발된 주요 중질유 수소화전환공정의 개략적인 특징은 다음과 같다.

1. 수소화분해 공정

ABC공정^{4, 5, 6, 31, 32})은 촉매를 충전한 고정층 반응기에서 상압·진공잔사유, 열분해 잔유 및 용매추출타르와 같은 분해되기 어려운 성상의 중질유에 대한 수소화분해를 위주로 하는 공정으로서 일본의 Chiyoda Chemical Engineering & Construction사가 개발하였다. 이 공정은 ABC촉매로 명명된 특징적인 촉매를 사용하는 데, 아스팔텐 분해 및 탈황에 효과적이며 코크 및 금속성분의 고착에 따른 활성저하에도 충분한 저항성을 가진 것으로 알려지고 있다.

Canmet공정³³)은 상압·진공잔사유를 분해하기 위하여 Petro-Canada사가 개발한 공정이다. 이 공정은 촉매대용으로서 철이나 다른 금속염에 피복된 미분석탄을 첨가제로 사용하므로 원료유에 대한 적응성이 좋으며, 조업비가 저렴한 것으로 알려져 있다. 특히, 촉매대용인 첨가제가 코크생성을 억제하므로 조업압력이 비교적 낮은 편이며, 반응기의 열안정성이 우수하다. 또한, 수소가 부산물인

핏치에는 거의 첨가되지 않고 증류유에만 선택적으로 첨가되므로 수소의 활용이 효과적이다.

HFC공정³⁴⁾은 일본의 Niigata Engineering사가 개발하였으며, 미세분말 촉매를 이용한 현탁층(suspended bed) 반응기에서 여러 종류의 증질원료유에 대한 분해를 목적으로 하는 공정이다. 등·경유와 같은 중간증류유(middle distillate)의 수율을 최대로 얻을 수 있으며, 수소화탈황 공정에서 비활성화된 촉매와 같은 값싼 촉매가 사용되고 있다.

H-Oil공정^{35, 36)}은 HRI와 Texaco Development사가 개발하였으며, 팽창층반응기를 이용하여 잔사유 등의 증질유를 분해를 목적으로 한 공정이다. 1963년에 2,500 BPSD 규모의 상업화공정이 최초로 세워졌다. 이 공정은 모든 종류의 경질화하기 어려운 원료유를 수소화분해하여 경질증류유 및 합성원유(synthetic crude)로 전환시킬뿐만 아니라 잔사유를 탈황, 탈금속하여 코킹공정이나 촉매분해공정의 원료유로 전환시키는 데에도 사용되어진다. 원료유의 종류에 따라 공정의 조업조건이 변화되며, 진공잔사유를 처리할 경우 경제성이 향상된다.

VEBA Combi Cracking공정(VCC)³⁷⁾은 2차 세계대전중 석탄액화 기술을 바탕으로 개발된 공정이며 독일에서는 1950년도에 증질유의 수소화반응에 사용되었다. VCC공정은 액상원료유에 대한 수소화 및 기상생성물에 대한 수소처리의 두 단계를 결합한 형태이며, 액상수소화만을 하는 공정은 VEBA-LQ-Cracking 공정(VLC)이라 한다. 사용되는 촉매는 Bayer mass(alumina 공장 폐기물)나 갈탄의 탄소화코크를 미세분말화한 것으로서 한번 사용되고 버려지는 촉매이다. 이러한 촉매개념은 Canmet공정³³⁾에서도 응용되고 있다. 원료유의 성상이나 원하는 바의 전환율에 따라 VCC공정은 촉매없이도 조업이 가능하다. 액상 수소화반응기(LPH reactor)는 관형반응기(tubular reactor)이며 420-480 °C의 온도 및 150-300 bar의 압력하에서 조업된다. 기상 수소화반응기(GPH reactor)는 고정상 촉매반응기로서 hot separator상단으로 유출되는 기상 생성물을 수소화처리하

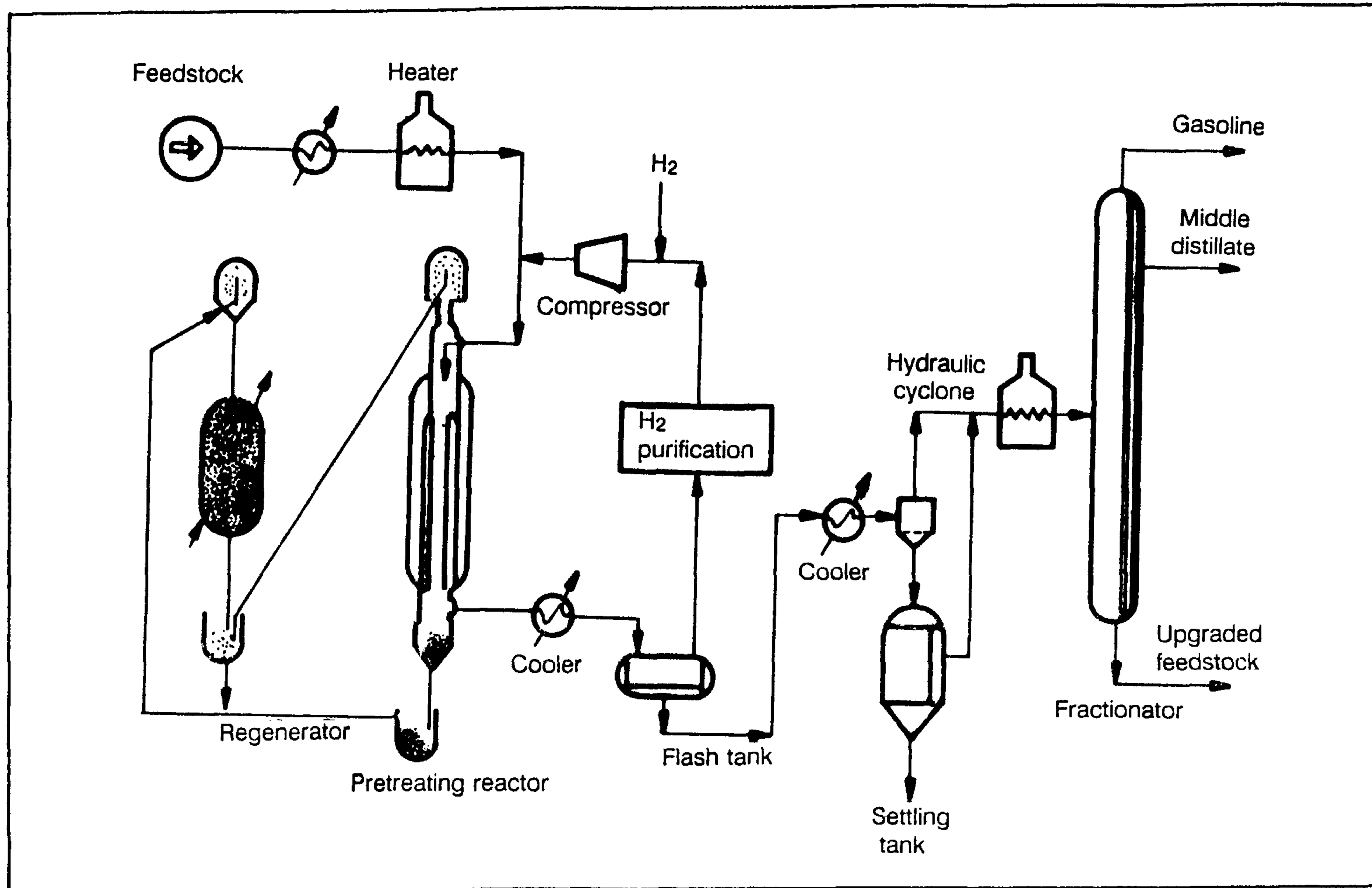
는 반응기이며, VEBA-LQ-Cracking(VLC) 공정의 경우는 필요치 않은 것이다.

M-Coke공정³⁸⁾은 Exxon사에서 개발한 것으로 열분해 및 촉매분해를 조합한 공정이다. 촉매는 원료유에 쉽게 분산되거나 용해되어 있는 촉매활성을 가진 금속화합물로부터 반응기내에서 생성된다. M-Coke는 촉매금속(주로 몰리브덴)과 원료유중 코크전구체의 한 부분으로부터 촉매가 생성됨을 의미한다.

2. 수소화처리공정

Kellogg사가 개발한 HDM공정³⁹⁾은 촉매를 주기적으로 재생하여 사용하며, 일반적인 중질유 수소화처리 공정에서보다 온도 및 공간속도가 높고 조압압력은 낮은 공정으로서 중질유의 수소화탈금속을 주목적으로 하는 공정이지만, 동시에 중질유분의 경질유로의 전환율도 높다. 따라서, 이 공정은 중질유의 수소화처리 및 분해를 동시에 수행하는 수소화전환공정이라고 할 수 있다. 이 공정은 유동 촉매분해 공정(FCC)에서 사용되어 비활성화된 촉매를 사용할 수 있으며, 수소의 소비량이 비교적 낮은 점에 장점이 있다. 이 공정에서 수소의 소비량이 낮은 점은 아스팔트분(asphaltic fraction)이 반응도중 고형화되어 침출제거되기 때문이다. 바나듐 및 니켈의 제거도는 90-98%에 이르며 잔류탄소의 제거는 약 40% 정도에 이른다. 여러가지 형태의 반응기가 개발되어 있으나, 촉매재생 장치는 Kellogg사가 개발한 것이 사용된다. HDM공정에 대한 개략적인 흐름도는 [그림 2-4]에 나타내었다. 수소가스와 중질원료유의 혼합물은 촉매를 이동층(moving bed) 형태로 지지하고 있는 다공성인 실린더의 외부로 주입되어진다. 이후, 이 혼합물은 촉매층을 통과하면서 촉매와 접촉하게되며 결국 중앙통로로 유출되는 방식으로 조업된다.

Residue HDS 공정^{40, 41)}은 비교적 높은 온도(350-430°C) 및 압력(100-200 Kg/cm²G)하에서 조업되는 잔사유의 탈황공정으로서 생성유종의 황함량을



[그림 2-4] Process flow diagram of the HDM process.

0.1-1.0 wt%까지 감소시킨다. 이 공정은 반응기 부피(LHSV = 0.1 - 1.0 L/h)가 크고, 비교적 많은 량의 수소(500-1000scf/bbl)가 소비된다. 이 공정은 1967년 이후 저유황연료유를 생산키 위해 일본에서 주로 상업화되어 왔다.

제 4 절 중질유의 수소화전환반응 촉매

1. 기존의 수소화전환반응 촉매

고비점유분을 비롯하여 아스팔텐, 황, 질소 및 금속성분 등이 많은 량 포함되어 있는 중질유를 예비처리과정을 거치지 않고 직접 수소화전환 반응을 통하여 경질화하기 위해서는 중질유분에 대한 분해 및 탈황, 탈질 및 탈금속과 같은 기능을 갖춘 촉매가 요구된다. 중질유의 경질화에 사용되고 있는 촉매의 역할은 1) 보다 낮은 온도에서 기상 수소와 액상의 반응물을 활성화시킴으로써 반응조건을 완화시키고, 2) 황, 질소 등 이성질원자들의 제거 및 중질유분의 분해를 선택적으로 수행하여 수소의 이용효율을 높이고 3) 중질유분의 중·축합으로 인한 코크 생성의 억제 및 유분의 과도한 분해로 인한 가스생성의 억제 등에 있다.

현재까지 개발된 중질유 수소화전환공정에서 주로 사용되고 있는 촉매는 반응에 일단 사용하면 회수하지 않고 버리는 미세분말의 슬러리 혹은 액체촉매와 반응후 회수하여 활성을 재생시켜 재사용이 가능한 고체촉매가 있다.

미세분말의 슬러리 촉매로는 활성이 비교적 낮고 값이 싼 금속이 사용되는데, Canmet공정³³⁾에서는 철이나 다른 저가의 금속을 미세한 석탄분말에 피복시켜 촉매로 사용하며, VCC공정³⁷⁾에서는 Bayer mass(alumina제조공장의 폐기물)를 미세분말화하여 촉매로 사용하는 공정이다. M-coke공정³⁸⁾에서는 원료유중에 용해되어 있으면서 촉매활성을 가진 금속화합물로부터 촉매를 생성시키거나 원료

유에 분산되기 쉬운 금속을 증질유에 직접 분산시켜 줌으로써 반응하는 동안에 생성되는 코크와 금속으로부터 촉매작용을 일으키는 방식을 사용하고 있으며, 증질유에 분산시키는 금속은 주로 몰리브데넘이다. 슬러리 혹은 액체촉매는 촉매의 분산도가 크므로 반응물과의 접촉이 좋으며 비활성화에 대한 염려가 없다는 점을 장점으로 들 수 있으며, 따라서 이러한 촉매를 사용하는 공정은 증질유에 대한 수소화처리보다는 수소화분해에 보다 더 큰 비중을 두고 있는 공정들이다. 그러나, 이러한 슬러리 및 액체촉매는 촉매의 회수가 어렵고 활성도가 낮으므로 비교적 많은 량의 촉매가 필요하며 반응시간이 길어야 하고 반응조건의 극심도가 높은 단점이 있다.

증질유의 수소화처리를 주목적으로 하여 상용화되었거나 현재까지 개발되어 있는 수소화전환공정에서는 거의 고체촉매를 사용하고 있다. 열적, 화학적 안정성 및 기계적 강도가 우수한 다공성 담체에 고가의 금속성분을 담지시킨 이러한 고체촉매는 활성이 매우 높고, 회수가 가능하여 활성을 재생시키면 재사용이 가능한 장점이 있는 반면, 반응물과의 접촉이 효과적이지 못하고 반응의 진행에 따라 코크 및 원료유종의 금속성분의 고착으로 인한 활성의 저하가 문제점이다. 코크의 침착에 의해 비활성화된 촉매는 재생을 통하여 촉매활성의 복원이 가능하지만, 금속성분의 고착에 의한 활성이 저하된 촉매는 재생이 불가능하다. 따라서, 금속성분의 함량 높은 증질 원료유에 대해서는 수소화전환반응에 앞서 별도의 반응기 및 촉매를 사용하고 있다.

증질유에 대한 수소화전환공정에서 현재 가장 많이 사용되고 있는 고체촉매는 알루미나를 담체로 하여 주기율표 VIII족과 VI족의 전이금속을 담지시킨 것이며, 기본적인 것은 Ni-Mo, Co-Mo 및 Ni-W과 같이 조촉매와 주촉매로서 금속쌍을 담지시킨 촉매들이며, 보통 metallic sulfide의 형태로 반응에 사용된다. Mann 등⁴²⁾의 증질경유(Heavy gas oil)에 대한 수소화전환반응 결과에 의하면, 세 종류의 촉매 가운데, NiMo/Al₂O₃ 촉매는 탈질소반응에 대한 활성도가 가장 높았고,

NiW/Al₂O₃ 촉매의 경우, 350 °C이상의 온도에서 탈황반응 활성도가 가장 높았으며 수소화분해 및 수소화 활성도도 좋은 것으로 나타난 반면, 탈질소반응에 대한 활성도는 가장 낮게 나타났다. 그런데, 기존의 CoMo/Al₂O₃ 촉매는 탈황반응의 선택도가 높지만 중질유분의 분해, 탈질소 및 탈산소 반응에는 효과적이지 못한 것으로 보고되고 있다.^{42, 43)} Mann 등⁴²⁾은 분해, 수소화 및 수소화탈황 반응의 관점에서 전반적으로 가장 좋은 성능을 보인 촉매는 NiW/Al₂O₃라고 보고하였다.

2. 촉매의 연구개발 방향

앞서 언급한 바와 같은 중질유의 수소화전환반응에서 촉매의 역할을 고려해 볼 때, 성공적인 수소화전환반응용 촉매에 요구되는 주요 요건은 1) 중질유분을 원하는 작은 탄화수소 유분으로 분해시키는 데 필요한 분해활성도가 높을 것, 2) 분해활성도와 최적수준으로 조합된 수소화활성도를 가질 것과 3) 금속성분이나 코크 전구체 등의 비활성화 유발물질에 대한 저항성이 높을 것 등이다. 이와 아울러 중질유에 대한 수소화전환반응은 보통 400 °C이상의 고온 및 고압하에서 수행되므로 촉매는 실제 반응조건에서 열적 안정성 및 화학적 안정성이 좋아야 한다.

그러나, 이제까지 개발 실용화되어 있는 촉매는 위와 같은 요건을 모두 만족시키고 있지는 못하고 있기 때문에 기존 촉매의 수정과 보완을 통한 성능향상 연구와 아울러 새로운 촉매의 개발이 시도되고 있다. 촉매의 활성 및 선택도에 영향을 미칠 수 있는 인자로는 1) 활성성분의 종류 및 함량, 2) 담체의 물리·화학적 특성(표면적, 기공의 크기, 기공 크기의 분포, 담체자체의 산성 유무) 및 3) 첨가제의 종류 등이 있을 수 있으며, 이와 같은 분야에서 중질유 수소화전환 반응 촉매에 대하여 문헌상으로 발표된 주요 연구개발 사례는 다음과 같다.

가. 첨가제를 이용한 기존 촉매의 성능향상 연구

지금까지의 증질유 수소화전환공정에 주로 사용되어 온 촉매인 알루미나 담체의 NiMo, CoMo, NiW 촉매 등에 다른 제 3의 원소를 첨가함으로써 서로 다른 촉매 물질 간의 상호작용으로 인한 촉매활성의 상승을 통한 성능의 향상에 중점을 둔 최근의 연구보고들은 다음과 같다.

Baker 등⁴⁴⁾은 기존의 NiMo/Al₂O₃ 촉매에 첨가제로서 알칼리성 금속인 Na를 첨가하여 제조한 촉매를 이용하여, 석탄액화유에 대한 수소화전환반응 실험을 수행하였는데, 이같은 Na의 첨가로 수소화 및 탈질소반응에 대한 초기 활성도는 다소 저하된 결과를 보였으나, 촉매에서의 탄소생성을 지연시켜주는 효과가 있는 것으로 보고하였다. Kang 등⁴⁵⁾은 CoMo/Al₂O₃ 촉매에 첨가제로서 silicone, titanium, nickel 및 phosphorous를 첨가한 영향을 상압잔사유에 대한 수소화전환반응 실험에서 고찰하였다. 실험된 첨가제 가운데 탈황 및 탈금속반응에 대한 활성도가 가장 높게 나타난 것은 titanium이었으며, 또한 titanium을 첨가함으로써 촉매 표면활성의 지속성이 매우 효과적으로 개선된다고 보고하였다. Laine 등⁴⁶⁾과 Agudo 등⁴⁷⁾은 CoMo/Al₂O₃ 촉매에 니켈이나 아연과 같은 첨가제를 넣으면 탈황반응 활성도의 상승 및 다른 부가적인 상승효과가 있었다고 보고하였다. CoMo/Al₂O₃ 혹은 NiMo/Al₂O₃ 촉매에 fluoride를 첨가시키면 분해, 탈황, 수소화 및 탈질소반응 등 여러가지 수소화전환반응 측면에서 촉매의 반응활성도가 증가된다는 보고들이 있으며,^{48, 49)} phosphorous의 경우도 fluoride와 유사하게 활성을 증가시키는 것으로 보고되고 있다.⁵⁰⁻⁵²⁾ Phosphorous와 fluoride의 첨가에 의한 활성의 증가는 주로 이같은 첨가제가 담체와 금속성분간의 강한 상호작용을 약화시키는 역할을 하여 담체에서 금속성분의 분산도(dispersion)를 향상시키는 데서 비롯되는 것으로 알려지고 있다.

나. 담체의 개발연구

중질유의 수소화반응 촉매에 주로 사용되어온 담체인 알루미나에 다른 성질의 담체를 혼합하거나 이를 다른 종류의 담체로 대체하여 촉매의 반응활성 및 활성도의 지속성을 증가시키려 하는 목적의 연구도 많이 보고되고 있다. Harvey와 Pratt⁵³⁾는 알루미나 담체에 NiMo를 담지시킨 촉매와 Y-zeolite에 각종 금속을 담지시킨 촉매를 혼합하여 탈질소반응의 활성도를 실험하였다. 이들은 Y-zeolite에 ruthenium을 담지시킨 촉매를 NiMo/Al₂O₃ 촉매와 혼합사용한 결과, 각각 사용한 경우에 비해 매우 큰 촉매활성의 상승 및 가장 높은 탈질소반응 활성을 보였다고 보고하였다. 또한, 산성인 HY-zeolite는 수소화분해에 효과적이고 RuS₂로서 반응에 참여하는 ruthenium은 수소화 활성도가 매우 높기 때문에 반응활성이 좋은 것으로 보고하였다. Sambhi와 Mann⁵⁴⁾은 희토류금속으로 교환된 Y-zeolite(REY-zeolite)와 silica-alumina의 혼합담체 촉매를 제조하여 중질경유에 대한 수소화처리반응 실험을 한 결과, 기존의 상업화 촉매에 비하여 더 좋은 성능을 보였으며, 특히 수소첨가분해(hydrogenolysis) 활성이 높은 것으로 보고하였다. Mann 등⁵⁵⁾은 zeolite-alumina-silica로 구성된 담체에 NiMo를 담지시킨 촉매에서 중질경유(heavy gas oil)에 대한 수소화처리반응 실험을 하였으며 탈황 및 탈질반응 활성도가 상업화촉매에 비하여 높았다고 보고하였다. Yan^{56, 57)}은 NiW/REX-zeolite 촉매⁵⁶⁾ 및 NiW/REX-zeolite와 NiW/silica-alumina의 복합촉매⁵⁷⁾를 이용하여 다중고리 방향족 탄화수소의 성분이 많이 포함된 중질경유에 대한 수소화분해반응 실험을 수행하였다. Zeolite와 amorphous 담체인 silica-alumina를 복합하여 담체로 사용함으로써 넓은 범위의 비점영역을 갖는 탄화수소로 구성된 원료유에 대하여 완전한 수소화분해(extinction hydrocracking)가 가능했고, 동시에 zeolite촉매의 탁월한 반응성능을 계속 유지시킬 수 있다고 하였다. 또한, 이러한 복합촉매는 질소에 대한 촉매의 피독저항

성 및 나프타생성의 선택도(selectivity)가 우수하였으며, 비활성화된 촉매를 재 생시키면 활성도 및 선택도도가 거의 완전히 회복된다고 보고하였다.

일반적으로 zeolite담체 촉매는 활성도가 높고, 질소 및 황의 피독에 대한 저항성이 크며 활성점에서의 코크의 생성도가 낮은 장점을 가지고 있기 때문에 수소화분해 촉매에서 분해활성을 제공하는 촉매로 사용되어 왔다. 그러나, 결정성(crystallite) 구조인 zeolite에는 반응분자에 대한 형상 선택적인 특성이 있으므로 분자의 크기가 비교적 큰 다중고리 방향족 및 나프텐 화합물이 포함된 원료유의 완전한 수소화분해 반응(extinction hydrocracking)에는 한계가 있다. 따라서, 여기에 세공의 크기분포가 넓은 무정형(amorphous)의 silica-alumina 담체를 복합 사용함으로써 이와 같은 zeolite의 한계점이 극복될 뿐 만 아니라 서로의 단점이 보완된다.

이와 같은 zeolite이외에 알루미나 담체를 보완 혹은 대체하여 촉매의 성능을 향상시키려는 주요 연구로는 titania와 zirconia를 비롯하여 magnesia, chromia 등을 담체로 사용한 연구⁵⁸⁻⁶¹⁾가 있다. 이들 담체의 연구는 기존의 알루미나 혹은 실리카-알루미나 담체와의 상대적인 관점에서 반응활성 및 담체 각각의 고유 활성도, 담체표면에서의 금속의 분산도(dispersion)에 영향을 미치는 금속과 담체간의 상호작용(metal-support interaction) 등에 관해 주로 모델화합물을 사용한 반응실험 및 흡·탈착 실험 등의 분석적 방법을 통한 특성규명 실험을 통하여 이루어지고 있다.

한편, 값비싼 알루미나나 실리카와 같은 담체를 저가의 탄소 담체로 대체 하려는 노력들이 시도되고 있는 데, 이들은 탄소담체와 이에 담지된 금속촉매의 특성을 분석적 방법을 통하여 해석하려는 기초연구⁶²⁻⁷⁰⁾와 기존의 알루미나 등에 담지된 촉매와의 비교적인 관점에서 실제 증질유에 대한 수소화전환반응에서 나타나는 촉매의 성능실험에 중점을 둔 응용연구^{60, 71)}로 나누어 볼 수 있다. 탄소담체의 특징 및 장단점을 γ -alumina 담체와 비교하여 <표 2-2>에 나타내었

다. 탄소담체의 촉매는 비교적 저온 저압에서는 알루미나 담체촉매에 비하여 반응활성이 높은 데, 이는 담지된 금속과 담체인 탄소간의 상호작용의 세기가 알루미나 담체의 경우에 비하여 더 약하기 때문인 것으로 보고되고 있다.^{62, 64, 70)} 금속-탄소간 상호작용이 약한 점을 이용하여 특정반응에 대한 여러 금속들의 반응활성을 평가하는 목적의 실험에서도 탄소담체가 사용되기도 한다.⁶⁸⁾ <표 2-2>에 나타낸 바와 같이 탄소담체는 담지된 금속의 활용도가 높고, 코크 생성도가 낮으며, 피독저항성이 큰 점 등의 장점이 있으나, 기공의 크기가 전반적으로 작고 고온에서의 기계적 강도가 떨어지므로 매우 큰 탄화수소 분자들로 구성되어 있는 중질유에 대한 수소화전환반응에는 직접 적용하기 어려운 점이 있다.

금속과의 강한 상호작용으로 인한 실제 반응에서의 금속촉매의 활용도 저하, 비교적 높은 코크의 생성도 및 낮은 피독저항성 등 알루미나 담체의 약점과 기계적 강도 및 세공의 크기에서 문제점이 있는 탄소의 약점을 보완하고 서로의 장점을 살리는 측면에서 알루미나 표면에 탄소를 입힌(CCA: carbon-covered alumina) 담체에 대한 연구가 시도되고 있다. Vissers 등⁷⁰⁾은 탄소가 피복된 알루미나 담체촉매의 경우 기존의 알루미나 담체촉매에 비하여 훨씬 높은 탈황반응 활성도를 보였다고 하였으며, 알루미나에 피복된 탄소는 금속의 활성점과 반응성이 강한 알루미나 표면을 효과적으로 차단시키는 역할을 함으로써 금속과 담체간의 강한 상호작용이 존재하지 않는 것에 기인한다고 보고하였다.

< 2-2 > Comparison of γ -alumina and carbon as catalyst supports

	γ -Alumina	Carbon
Price	High	Low
Physical properties	Low surface area & large pore size	High surface & small pore size
Acidity	Weakly acidic	Nearly inert
Coking Propensity & susceptibility to poisoning	High	Low
Metal-support interaction	Relatively strong	Little
Degree of metal pre-sulfiding	Oxide as well as sulfide	Sulfide only
Usage of loaded metals	Less effective	More effective
Relative advantage applied conditions	At high temperature & pressure	At low temperature & pressure
Metal recovery from catalyst	Difficult	Easy

3. 촉매의 비활성화 요인

중질유의 수소화전환반응에 사용되는 촉매는 거의 모두가 수시간 혹은 수일 내에 매우 급격한 비활성화 현상을 보이며, 잔여 활성(residual activity)은 비교적 수 개월정도 지속된다. 결국, 상업용 촉매는 초기활성도보다는 잔여활성이 높아야 함을 알수 있다. 촉매의 비활성화는 1) 원료유종의 특정성분이 촉매의 활성점에 흡착 혹은 반응하여 다른 성질의 강한 흡착물질로 생성되면서 비활성화되는 화학적 피독(chemical poisoning), 2) 촉매 활성점에서의 반응물의 접근을 차단시켜버리는 촉매표면의 봉쇄(blockage) 및 3) 촉매 기공에서의 반응물의 접근을 방해하는 촉매기공 혹은 기공입구의 막힘(plugging)에서 기인된다.⁷³⁾

촉매가 반응에 사용된 후 수일내에 급격히 활성이 저하되는 초기 비활성화는 코크에 의한 화학적 피독과 원료유종의 니켈 및 바나듐과 같은 금속이 반응중 황화된 황화금속(metal sulfide)에 의한 화학적 피독의 영향으로 인식되고 있다. 초기의 급격한 비활성화가 진행된 다음에 비교적 느린 속도의 비활성화가 진행되는 데, 이것은 코크와 황화금속의 고착층이 점차 두꺼워져 가는 과정에서 기인된다. 최종단계로 금속황화물에 의해 촉매의 기공입구가 봉쇄되면 치명적인 비활성화상태에 다다르게 된다.

이같은 비활성화를 유발하는 요인으로서 원료유의 성상 및 반응조건의 극심도 이외에 촉매에 사용된 금속 활성성분의 활성도 및 담체의 물리·화학적 성상 등이 매우 중요한 영향을 미치기 때문에 촉매설계시 이를 고려하여야 한다.

가. 코크의 고착에 의한 비활성화

극심한 조업조건하의 중질유 수소화전환반응에서 사용되는 촉매의 초기 비활성화(initial deactivation)는 촉매로의 코크의 고착에 주 원인이 있다. Diez

등⁷³⁾은 코크에 의한 촉매 활성의 저하는 알루미나 담체에 고착된 코크가 촉매의 활성점을 봉쇄하여 반응물의 접근을 차단시키는 것에 기인한다고 제안하였다.

촉매에 고착되는 대부분의 코크는 다중고리 방향족분자가 촉매에 흡착되어 열화되면서 생성되며, 이같은 코크의 생성에는 활성성분인 금속의 담지량과 화학적 특성도 영향을 미치지만 조업조건이 고온·고압으로 극심한 경우, 담체의 기공구조(평균 기공크기)가 보다 더 큰 영향을 미친다.⁷⁴⁾ 기공이 큰 촉매에서는 다중고리 방향족화합물과 같이 매우 큰 분자가 기공내부로 확산되어 들어올 수 있으므로 기공이 큰 촉매의 경우 초기비활성화 속도는 작은 기공의 촉매에 비하여 더 느리다. 원료유의 성상도 촉매에서의 코크생성에 중요한 인자이다. 그러나, 물리적으로 아스팔텐과 잔류탄소분과 같은 코크화되기 쉬운 성분의 함량이 서로 비슷한 증질유라 하더라도 동일한 촉매에서의 코크의 생성속도는 서로 다르게 나타난다.⁷⁴⁾ 그러므로, 증질유의 수소화전환반응에서 코크의 고착에 의한 촉매의 비활성화 속도를 아스팔텐이나 잔류탄소의 함량과 같은 원료유의 물리적 성상으로써 예측하는 데에는 문제점이 있다.

나. 금속의 고착으로 인한 비활성화

Tamm 등⁷⁵⁾은 증질유중에 존재하는 바나듐 및 니켈과 같은 금속성분이 원래 촉매에 존재하던 활성점을 피독시킴으로써 촉매의 초기 비활성화가 초래된다고 보고하였지만, Sie⁷⁶⁾는 촉매에 고착된 니켈과 바나듐에서도 약간의 활성이 존재한다고 보고하였다. 원료유중의 금속성분이 촉매의 활성점에 흡착된 상태에서 그대로 존재(원래의 활성점이 피독됨)하는지 아니면 담체의 활성점이 없는 지점으로 이동(활성점이 계속적으로 재생됨)되는지는 명확치 않다. 어느 경우이든 간에, 금속성분의 고착은 코크의 고착과 더불어 증질유 수소화전환반응에서 촉매의 초기 비활성화의 요인이 되는 것으로 여겨지고 있다.

원료유중의 금속성분에 의한 촉매의 비활성화의 특징은 촉매기공이 연속적으로 막혀버린다는 점에 있다. 이러한 현상은 금속이 포함된 분자의 확산속도가 그 분자의 반응속도에 비하여 낮기 때문에 나타난다. 특히, 중질 원료유에 포함된 금속의 경우 이러한 촉매기공의 막힘은 금속함유분자의 반응성이 높기 때문이라기 보다는 그 분자의 크기가 매우 큰 것에 기인된 것이다.

따라서, 수소화전환반응시 촉매와 조업조건은 화학반응속도와 확산속도 사이의 비율 혹은 Thiele modulus에 근거한 반응속도론적 기준과 더불어 각각의 특정한 원료유에 대하여 적절히 선정되어야 한다. 큰 기공의 촉매에서는 확산속도가 빠르며, 금속의 고착도 균일하게 분포된다. 반면에, 작은 기공의 촉매에서는 촉매의 기공입구에 주로 고착된다. 결국, 금속에 의해 기공이 막혀버림(pore plugging)으로써 일어나는 비활성화는 기공이 큰 촉매를 사용하면 보다 느리게 진행된다. 고유활성도가 높은 촉매는 확산속도에 대한 화학반응속도의 비율을 증가시키게 되므로 금속성분은 주로 촉매의 바깥쪽에서 쉽게 고착되며, 따라서 매우 급속한 비활성화의 요인이 된다. 이와 아울러, Thiele modulus를 증가시키게 되는 반응조건 즉, 고온·고압 조건하에서 사용되는 촉매 역시 매우 급속히 비활성화된다. 일반적으로, 금속성분이 porphorins분자에 포함되어 있으면 여타 화합물분자에 포함되어 있는 경우보다 촉매의 바깥쪽에서 금속의 고착량이 많은 결과를 보이는 데,⁷⁴⁾ 이는 porphyrins분자의 반응성이 상대적으로 매우 크므로 Thiele modulus가 증가되기 때문이다.

제 3 장 실험

제 1 절 시 료

본 연구에서 증질원료유로 사용한 시료는 유공(주) 울산 정유공장의 상압증류탑에서 탑하부로 유출되는 잔사유를 가동중 채취한 상압잔사유(atmospheric residue)로서 비점이 343 °C+ 인 유분이다. 시료에 대한 물리적 성상은 <표 3-1>에 나타낸 바와 같다.

C, H, N 원소분석은 Perkin-Elmer Elemental Analyser를 이용하여 구하였고, 황의 분석은 Sulfur Analyzer를 이용하였으며, 산소의 함량은 $O(\text{wt}\%) = 100 - (C + H + N + S)$ 로부터 구하였다. 시료유중의 니켈 및 바나듐의 함량은 ICP(Induction Coupled Plasma)를 이용하여 분석하였다. 비중, API 비중, 동점도 및 잔류탄소분의 함량은 각각 해당되는 KSM에 의거하여 분석하였다. 시료중 아스팔텐 함량의 분석은 pressure filtration장치에서 기공크기가 1 μm 인 membrane filter를 사용하여 n-petane에 용해되지 않는 성분의 양으로부터 구하였으며, 이에 대한 상세한 분석방법은 제 4 절에 기술되어 있다.

본 연구에 사용된 시료중 아스팔텐(n-petane insolubles)의 함량은 전체 시료의 10.2 %를 차지하고 있다. 탈아스팔트유(DAO : deasphalted oil) 및 아스팔텐에 함유되어 있는 각종 원소 및 이성질 원자의 함량은 <표 3-2>에 나타낸 바와 같다. 상압잔사유중에 존재하는 이성질 원자중 황은 탈아스팔트유에 약 18.5 %, 아스팔텐에 약 81.5 %로 분포되어 있으며, 질소의 경우는 탈아스팔트유에 30.4 %, 아스팔텐에 69.6 %로 분포되어 있다. 또한, 금속성분중 바나듐은 탈아스팔

< ㉟ 3-1 > Properties of the experimental atmospheric residue

Elemental composition(wt%)	C 84.24	H 11.36	N 0.38	O 0.09	S 3.93
Metals content(ppm)	V : 75, Ni : 49, Fe : 133				
Asphaltenes content(wt%)	10.2 (n-pentane insoluble fraction)				
Gravity(15/4 oC)	0.9805 (11.79 in API gravity)				
Kinematic viscosity(cSt)	755.6 @ 50 oC, 54.05 @ 100 oC				
Carbon residue(wt%)	11.9				

< ㉟ 3-2 > Elemental analysis of the atmospheric residue, deasphalted oil(DAO) and asphaltene.

	Atm. residue	DAO	Asphaltene
C (wt%)	84.24	84.20	84.82
H (wt%)	11.36	11.89	6.90
N (wt%)	0.38	0.28	1.08
S (wt%)	3.93	3.56	7.12
V (ppm)	75.0	20.0	550.0
Ni (ppm)	49.0	20.0	300.0
Fe (ppm)	133.0	90.0	450.0

트유에 24 %, 아스팔텐에 76 %, 니켈의 경우 탈아스팔트유에 47 %, 아스팔텐에 67 %, 철의 경우 탈아스팔트유에 65 %, 아스팔텐에 35 % 정도로 분포되어 있다. 따라서 상압잔사유에 존재하는 이성질원자 및 금속성분들은 아스팔텐에 주로 함유되어 있으며, 특히 황 및 바나듐은 대부분 아스팔텐에 포함되어 있는 것으로 나타나고 있다. 그러나, 철의 경우는 아스팔텐보다는 탈아스팔트유에 더 많이 분포되어 있다.

제 2 절 촉 매

1. 촉매 및 첨가제 선정의 배경

본 연구에서 사용한 기본 촉매는 Amocat 1A로 명명된 Amoco Oil Co.사의 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매이다. 이 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매는 상업적인 중질유의 탈황에 주로 사용되고 있으며, 앞서 문헌고찰에서 살펴본 바와 같이 탈황반응의 활성도는 전반적으로 높지만 탈질반응이나 수소화분해반응의 활성도는 다소 낮은 것으로 보고되고 있다.^{42, 43)} 중질유의 수소화전환공정에서 사용되는 촉매는 탈황반응 활성을 비롯한 탈질반응 및 중질유분에 대한 수소화분해반응 활성도가 높으면서 동시에 코크나 금속성분에 의한 촉매의 비활성화에 대한 저항성이 좋아야 한다. 이같은 측면에서 기존의 CoMo/Al₂O₃ 촉매에 대한 성능을 보완 향상시킬 필요가 있다.

이와 같은 관점에서 본 실험에서는 CoMo/Al₂O₃촉매에 제 2의 첨가제로서 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium을 첨가하여 촉매를 제조하고 상압잔사유에 대한 수소화전환반응에서의 이들 제조촉매의 성능을 실험 고찰하였다. 금

속 첨가제로서 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium을 선정된 문헌상의 배경으로는 W과 Ni는 수소화분해 및 탈질반응에 대하여 Mo와 같이 사용될 때 Co의 경우보다 더 큰 활성상승 효과가 있고,⁴²⁾ Ti는 CoMo/Al₂O₃ 촉매의 활성의 지속에 효과가 있는 것으로 보고되었으며,⁴⁵⁾ Ru는 반응시 RuS₂로 황화된 상태에서 매우 좋은 탈질반응 활성을 나타내는 것⁵³⁾ 등이다. 따라서, 이같은 금속첨가제들은 CoMo/Al₂O₃ 촉매의 탈황 반응활성 이외에 탈질소반응과 증질유분의 수소화분해반응에 대한 활성의 증가 및 코크생성의 억제에 의한 촉매활성의 지속성의 측면에서 이들 금속 첨가제에 의한 CoMo/Al₂O₃ 촉매 성능의 보완 혹은 향상 정도를 상대적으로 평가하는 데 실험의 목적이 있다.

2. 촉매의 제조

본 실험에서의 제조촉매는 초기함침법(incipient wetness method)을 이용하여 기본 촉매인 Amocat 1A(CoMo/Al₂O₃)촉매에 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium을 담지시킨 것들이다. 먼저, 약 1/16" 크기의 cylindrical pellet 형태로 공급되는 Amocat 1A 촉매를 입자크기 60 - 100 mesh로 분쇄하여 공기중 450 °C에서 4 시간동안 소성한 다음, 데시케이터에 보관하고 이후 상온하의 건조 상태에서 증류수에 의한 세공부피(water pore volume)를 측정하였다.

증류수 세공부피의 측정은 촉매 제조시와 같은 조건에서 일정한 무게의 담체를 취하여 비이커에 넣고 교반시키면서 증류수 또는 실험하고자 하는 용액을 뷰렛으로 한 방울씩 떨어뜨려 측정한다. 이 때, 들어간 용액의 양이 세공부피에 도달되기 전까지는 담체의 표면이 건조된 것 처럼 보이지만 세공부피에 도달하는 점에서 즉, 마지막 한 방울의 첨가로 인하여 표면이 윤기가 나면서 젖은 상태로 보이게된다. 이때까지 들어간 용액의 총량을 촉매제조시의 세공부피로 취한다. 이와같은 방법으로 측정된 CoMo/Al₂O₃ 기본촉매의 증류수 세공부피는 0.85 cc/g

이었다.

촉매제조에 사용된 시약으로는 Ammonium tungstate($(\text{NH}_4)_2\text{WO}_4$, EP-grade, Aldrich Chemical Co., Inc.), Nickel Nitrate Hydrate($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, EP-grade, Osaka Pure Chemicals Co.), Titanium(III) Chloride(TiCl_3 , EP-grade, Aldrich Chemical Co., Inc) 및 Ruthenium Chloride Hydrate($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, EP-grade, Aldrich Chemical Co.)이며, 이들 시약을 증류수에 용해시켜 W, Ni, Ti 및 Ru 금속의 담지량이 각각 제조된 최종 촉매무게의 2 wt%가 되도록 초기함침법을 이용 담지시켰다.

함침된 촉매는 상온에서 촉매가 외견상 건조될 때까지 잘 저어주면서 건조시킨 후 Air Circulating Oven에서 110 °C, 24 시간 동안 건조시킨 후 공기중 540 °C에서 5 시간 동안 소성시켰다. 소성된 촉매는 시료병에 넣어 질소 분위기하에서 저장하였다.

기본촉매인 Amocat 1A 촉매 및 이 촉매에 첨가제로서 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium을 담지시켜 제조한 촉매들에 대한 AA분석에 의한 금속성분의 함량 및 기타 물성에 대한 자료는 <표 3-3>에 나타내었다.

3. 촉매의 황화처리

중질유의 수소화전환반응에서의 금속촉매들은 금속 산화물(metallic oxides) 상태에서 금속 황화물(metallic sulfides : MoS_2 , MoS_3 , Co_9S_8 , Ni_3S_2)상태로 전환시켜 사용되며, 황화처리의 이유는 반응에서 생성되는 기체($\text{C}_1 - \text{C}_4$, H_2S , NH_3)에 의한 촉매활성점의 피독(poisoning)을 방지하여 촉매 내구성을 증가시키고 촉매의 탈황 및 탈질 반응활성도를 증가시키는 데 있다.⁷⁷⁾ 촉매의 황화처리방법에는 원료유 자체에 함유된 황분을 이용하여 촉매를 황화시키는 non-spiked feedstock방법, 황성분이 포함된 화합물을 외부에서 넣어주어 황화처

< 표 3-3 > Properties of the basis catalyst(Aomcat 1A) and the prepared catalysts

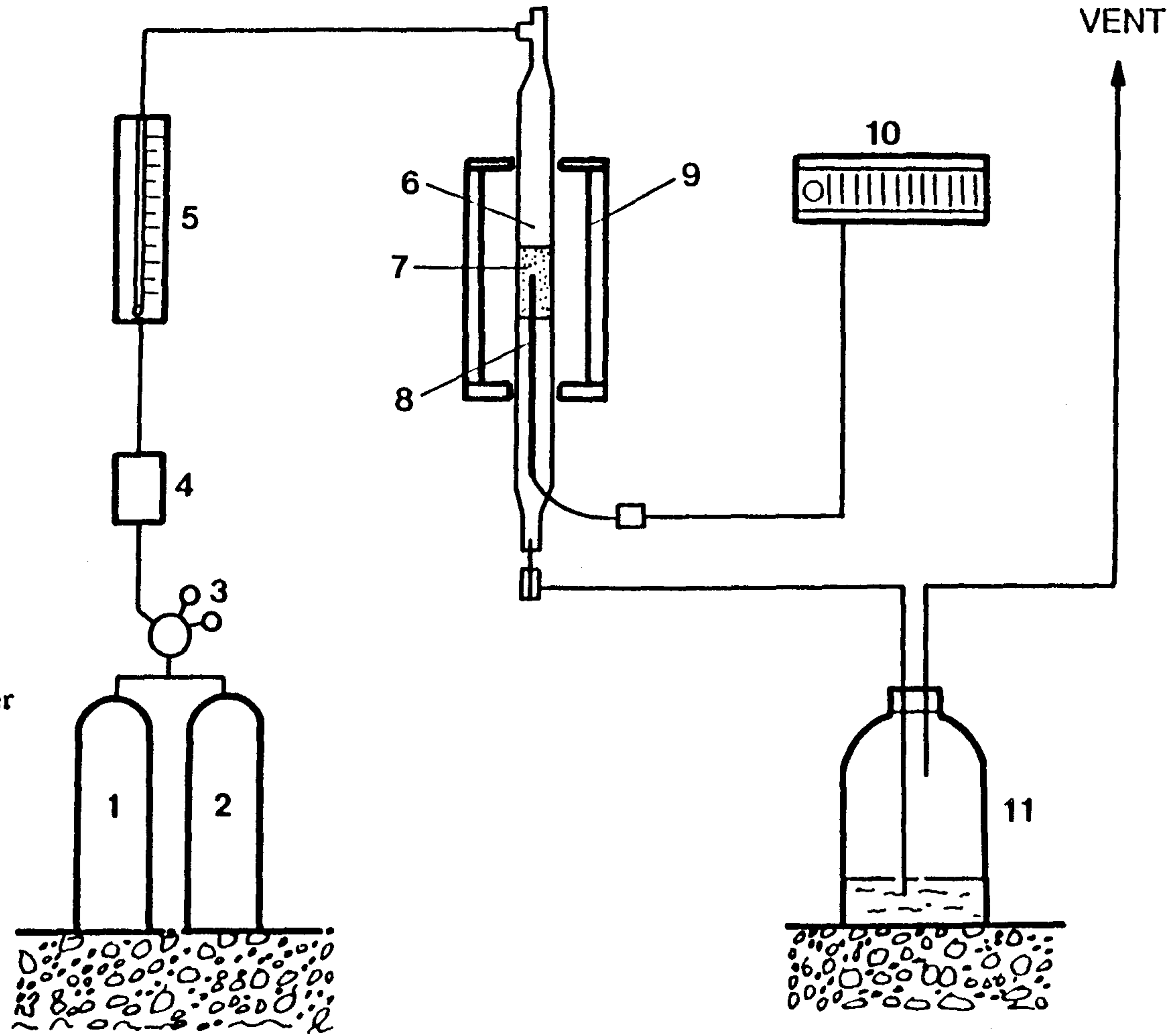
Physical properties of the basis catalyst(Amocat 1A)				
Surface area(m ² /g) = 235		Pore volume(cc/g) = 0.8		
Compacted bulk density(lb/ft ³) = 41				
Metallic composition, wt%				
Amocat 1A	Prepared Catalysts			
CoMo/Al ₂ O ₃	WCoMo/Al ₂ O ₃	NiCoMo/Al ₂ O ₃	TiCoMo/Al ₂ O ₃	RuCoMo/Al ₂ O ₃
	W : 2.2	Ni : 2.3	Ti : 2.0	Ru : 1.9
Co : 2.5	Co : 2.5	Co : 2.5	Co : 2.5	Co : 2.5
Mo : 9.8	Mo : 9.8	Mo : 9.7	Mo : 9.9	Mo : 9.8

리하는 spiked feedstock 방법 및 기상인 H₂/H₂S 혼합가스를 이용하여 황화처리하는 방법이 있다.⁷⁷⁾

본 연구에서는 실험실에서 주로 사용하는 방법인 기상 H₂/H₂S 혼합가스를 이용하여 기본촉매인 Amocat 1A를 포함한 모든 제조촉매를 황화처리하였다. 촉매의 황화반응장치는 [그림 3-1]에 나타난 바와 같으며, 그 방법은 다음과 같다:

- 1) 약 20g 정도의 제조된 산화물 형태의 담지촉매 (60-100 mesh)를 반응기에 넣고
- 2) 질소가스를 100 cc/min로 흘려 보내어
- 3) 반응기의 온도를 400 °C로 유지시켜 불순물을 제거한 후 약 2시간 후에 370 °C로 낮춘 후 15분 후에 N₂ 가스와 함께 10% H₂S/H₂(H₂S : 10 ml/min, H₂ : 90 ml/min)의 혼합가스를 흘려 보낸다.

- 1. Hydrogen Sulfide/
Hydrogen Mixture
- 2. Nitrogen
- 3. Pressure Regulator
- 4. Moisture Absorber
- 5. Flow Meter
- 6. 1.5 × 1 OD Quartz
Reactor
- 7. Catalyst
- 8. Thermocouple
- 9. Furnace
- 10. Temperature Controller
- 11. CdCl₂ Solution



[그림 3-1] Sulfidation reactor system of catalysts.

- 4) 온도를 450 °C로 상승시킨 후 촉매가 검은색으로 변하게 되면(breakthrough) N₂가스의 흐름만 멈춘다.
- 5) 약 1시간 후에 H₂S/H₂ 가스의 흐름을 멈추고 다시 질소가스를 100 ml/min로 1시간 동안 흘린다.
- 6) 반응기의 온도를 상온으로 유지시킨 후 질소가스를 약 1시간동안 흘린다.
- 7) 황화된 촉매를 데시케이터에 넣고 N₂로 purge 시킨 후 보관한다.

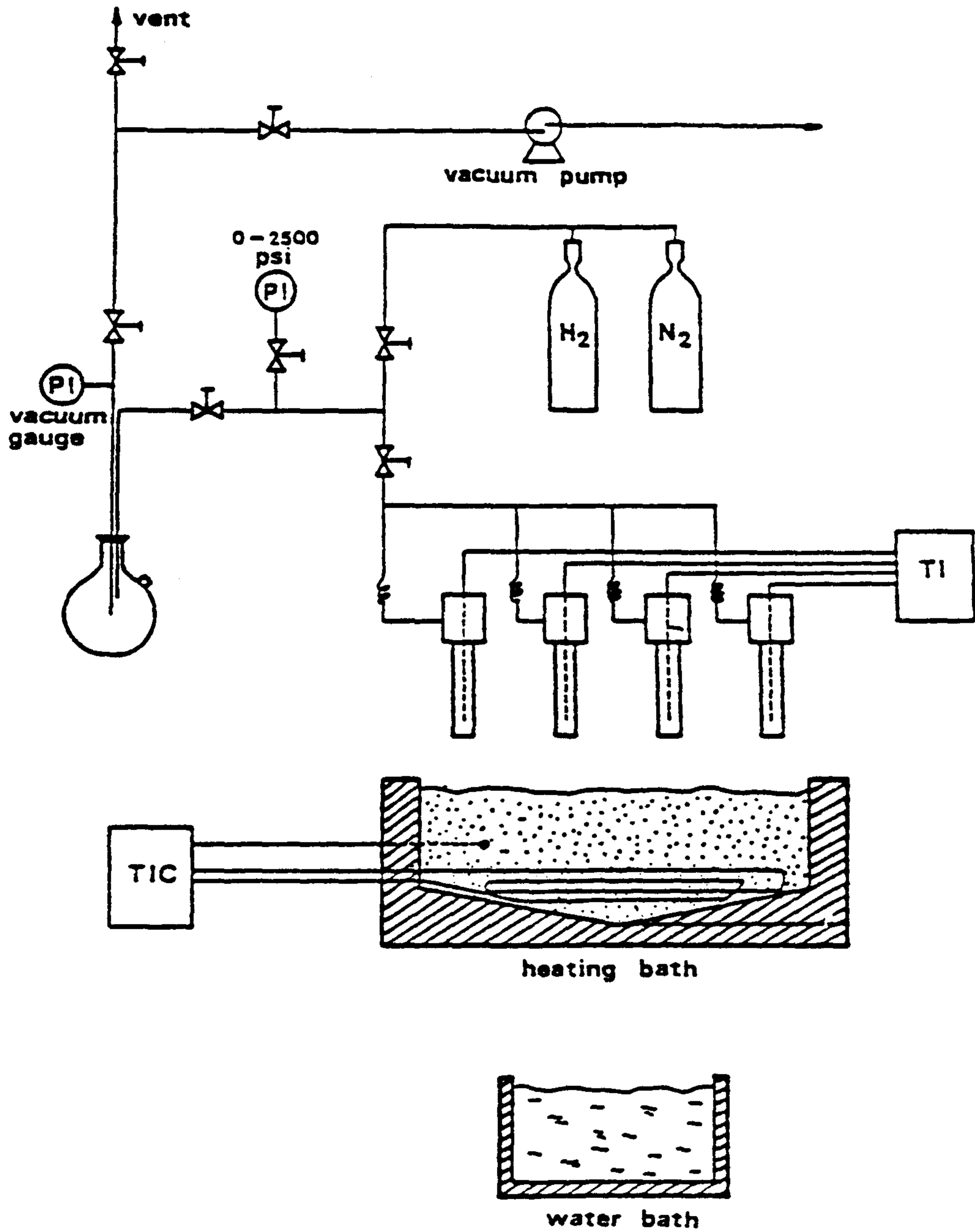
제 3 절 반응실험 장치 및 방법

1. 반응실험 장치

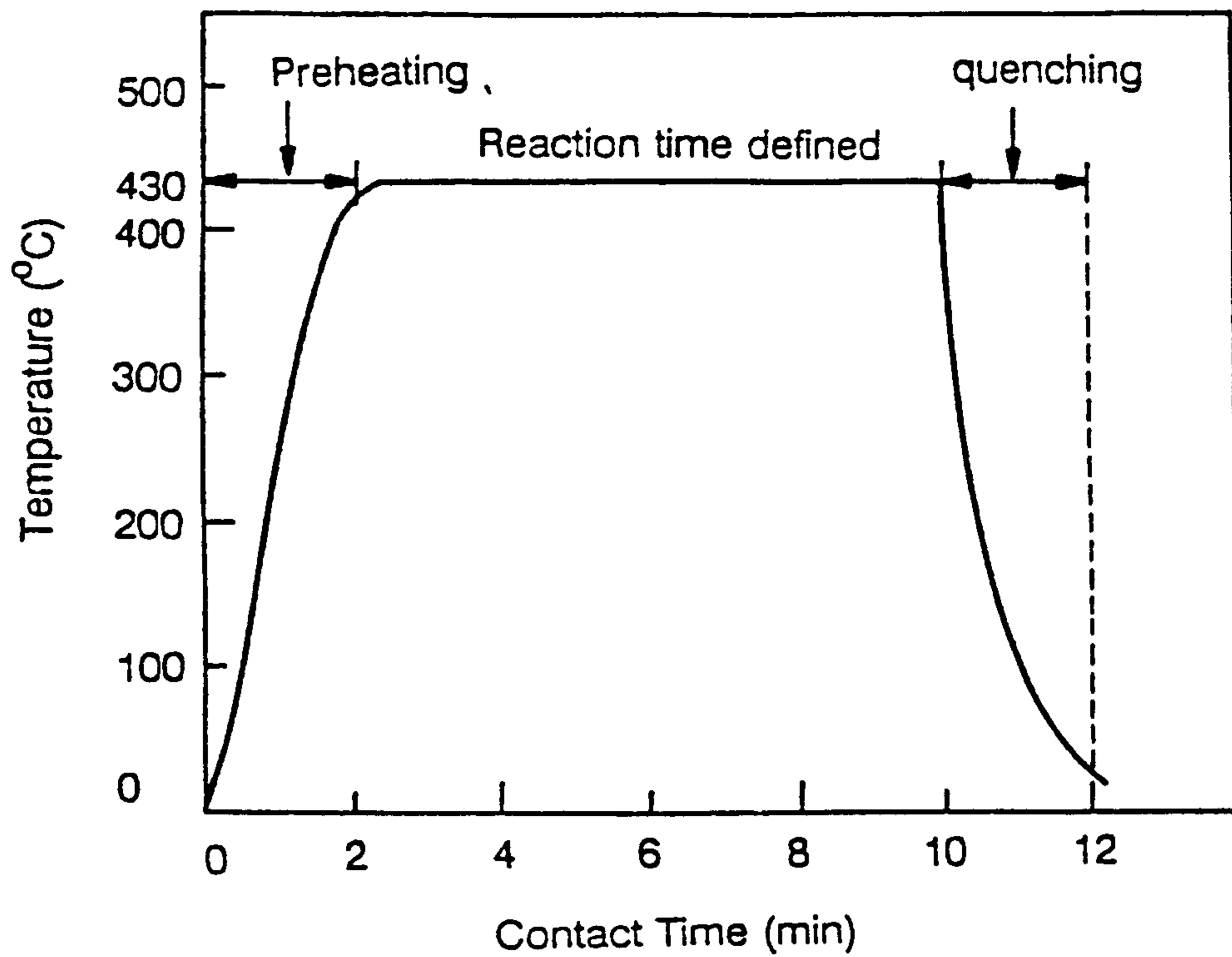
시료인 상압잔사유를 대상으로 촉매 수소화전환반응 실험을 수행하였으며, 반응실험을 고온 (420 °C), 고압 (초기압력 : 950 psi)하에서 수행하기 위한 개략적인 실험장치는 [그림 3-2]와 같이 microreactor, heating bath, water bath 및 vibrator로 구성되어 있다.

미분반응기에서 실험시 반응물을 반응온도까지 상승시키는데 걸리는 시간은 약 120초 이하이었으며, 일정 반응시간 후 생성물을 냉각시키는 데 걸리는 시간은 약 120초 미만이었다. 전형적인 온도-반응시간 곡선을 [그림 3-3]에 나타내었다. 따라서, 이를 통하여 가열 및 냉각시간의 지연에 따른 동적인 상태 (dynamic state)에서의 부반응을 최대한으로 억제함으로써 보다 더 신빙성 있는 등은 실험데이터를 얻을 수 있도록 하였다.

미분반응기는 SUS 316을 재질로 4개를 제작하였으며 내경: 16mm, 외경: 25mm, 높이: 150mm로서 내용적은 약 30ml가 되도록 제작하였으며 반응기 내부의 온도를 측정하기 위하여 1/16"를 열전대 (K-type)를 Swagelok fitting을 이



[그림 3-2] Experimental apparatus for the hydroconversion reaction.



[그림 3-3] Typical temperature-time profile in a microreactor.

용하여 설치하였다. 또한 가스의 입출구는 1/16"-SUS tube를 Swagelok fitting에 의하여 연결하여 사용하였다. 이 반응기에 대한 상세 제원은 [그림 3-4]에 나타내었다.

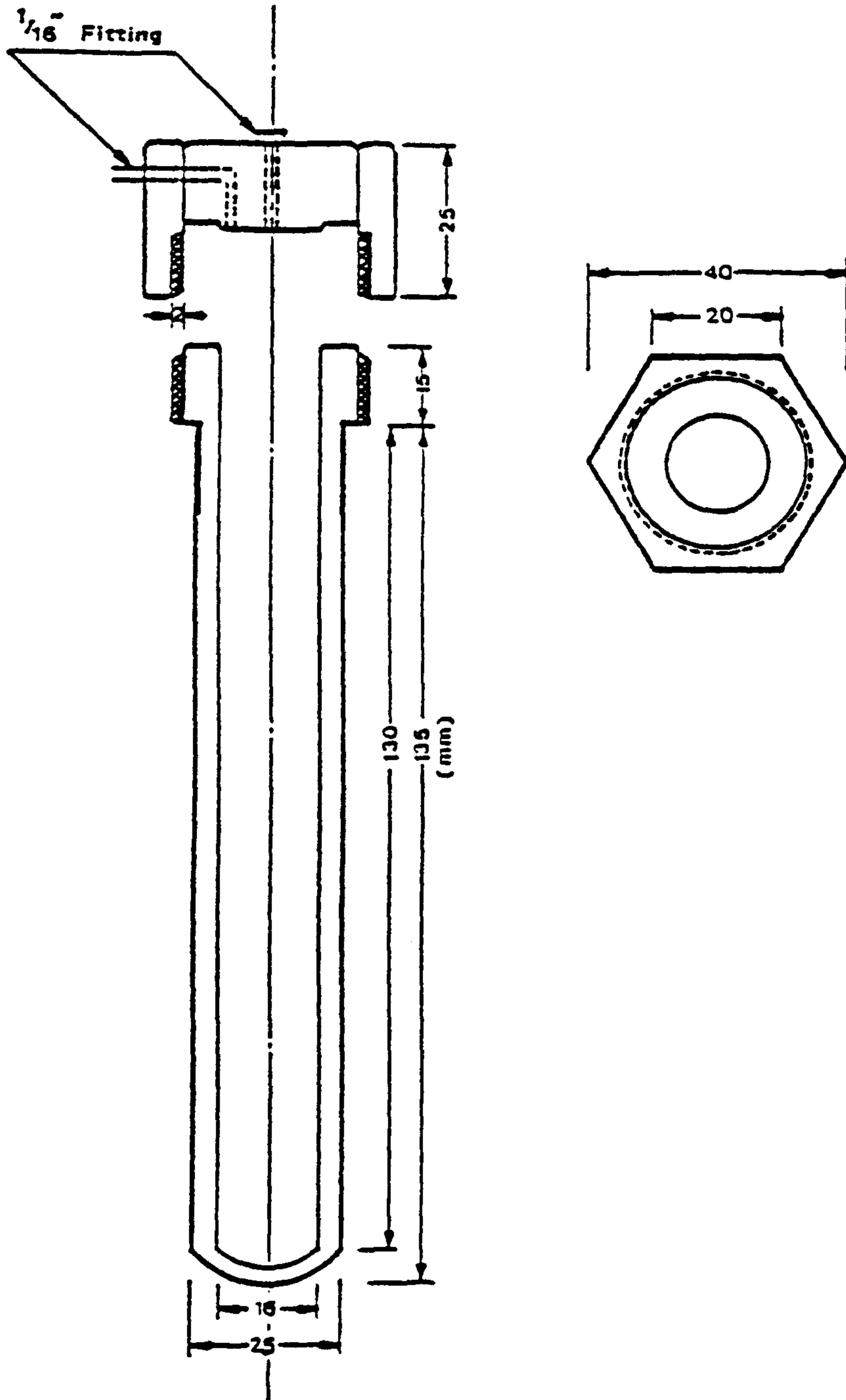
Heating bath는 반응기의 온도를 원하는 반응온도까지 120초 이내에 급격히 올리기 위하여 용융염 (molten salt (KNO_3 : 55.8 wt% ; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$: 44.2 wt%))를 이용하였다. 실제 용융염의 조절온도는 설정된 반응온도 보다 10 - 15 °C정도로 높게 조절함으로써 반응기의 도입시 반응기의 가열에 필요한 열 및 반응기를 통한 열손실을 보정하였다.

Water bath는 원하는 반응온도에서 일정한 반응시간동안 반응시킨후 냉각시키기 위하여 필요하며, 실제 반응기의 온도를 100 °C이하로 내리기 위한 시간은 약 20초 미만이었다.

Vibrator는 1마력의 직류모터를 속도조절계와 부착하여 0 - 3600 rpm까지 조절할 수 있도록 하였으며, 반응기의 상하좌우의 진동운동을 위하여 Cam을 사용하였다. 반응기의 상하진폭은 12mm, 좌우진폭은 2mm 정도가 되었다. 반응시 vibrator는 잔사유와 촉매 및 기상수소의 균일한 혼합을 위하여 매우 중요하다.

2. 반응실험 방법

모든 반응실험은 반응온도 및 초기 수소압력이 각각 450 °C 및 950 psi인 조건하에서 수행하였다. 잔사유 5 g 과 촉매 0.5 g을 각각 넣은 4개의 미분반응기를 동시에 반응에 사용하였고, 반응전 반응기의 무게를 측정하였다. 반응기를 반응system에 장착한 후 99.9 %의 고순도 수소가스(한국 안전가스상사 제품)를 사용하여 반응기중의 공기를 purge하고 수소로 상온상태에서의 초기압력 950 psi 까지 가압하였다. 매 실험마다 전 system에 대한 가스누출 테스트를 거친 후 결함이 없는 것을 확인하고 heating bath에 반응기를 잠입시켰다. 반응기가 완전히



[그림 3-4] Detailed diagram for a microreactor.

잠입되는 시점에서 vibrator motor를 가동시켰으며 반응시간은 이 시점으로부터 냉각수로 채워진 water bath에 반응기를 잠입시키기 바로 전까지의 시간으로 하였다.

반응온도는 420 °C로 제어하였으며, 매우 안정한 정상상태를 지속시킬 수 있었다. 반응기내의 압력은 반응초기에 급격히 상승하다가 점차 그 상승속도가 둔화되어 거의 모든 실험에서 종료시점 부근에서의 반응압력은 1800 - 2000 psi 정도였다.

반응 종료후 모든 반응기의 무게를 측정하여 반응전과 비교하였다. 두 개의 반응기에서 나오는 생성물은 촉매를 제거한 상태로 원소분석 및 진비점분포(true boiling point distribution)을 위해 시료병에 넣어 밀봉 보관하였으며, 나머지 두 개의 반응기에서의 생성물은 pressure filtration방법을 이용하여 아스팔텐과 코크의 정량분석에 사용되었다.

제 4 절 반응생성유의 분석

1. 아스팔텐 및 코크의 정량분석

본 실험에서 반응생성유종의 미반응 아스팔텐과 반응중 생성된 코크의 정량 분석을 위해 사용한 방법은 가압여과(pressure filtration)방법이다. 가압여과 장치(pressure filtration apparatus)는 Fisher제품이며 직경 47 mm서 부피가 200 cc 정도이다. 분석에 사용된 용매는 methylene chloride 와 n-pentane이며, 여과지로는 기공크기가 1 μ m인 membrane filter paper를 사용하였다. 분석실험은 다음과 같은 방법으로 두 개의 반응기 각각에 대해 수행하였다:

1) 각각의 반응기에 대하여 반응생성물 및 촉매를 포함한 반응기의 무게를 측정

한다.

- 2) 반응기내의 생성물 및 촉매를 spoon 및 brush를 이용하여 n-pentane으로 깨끗이 씻어내어 비이커에 담고, 반응기 자체의 무게를 측정한다.
- 3) 반응생성물의 단위무게당 n-pentane의 무게가 40배가 되도록 n-pentane을 비이커에 더 넣고, 잘 교반시켜 준다.
- 4) 비이커를 상온상태에서 ultrasonic bath에 담그고 30분 동안 sonicate시킨다.
- 5) Membrane filter paper와 petri dish의 무게를 미리 측정하고, 가압여과장치의 filter holder에 filter를 장착한다.
- 6) 비이커의 내용물을 완전하게 여과장치에 붓고 compressor air를 이용하여 약 2 - 4 기압 정도로 가압시키면서 밑으로 나오는 n-pentane solubles를 받아내어 분별증류장치를 이용하여 생성유분과 n-pentane를 분리 회수한다.
- 7) 여과가 끝나면 장치를 분해하여 filter paper를 포함한 n-pentane insolubles를 petri dish에 담아 50 - 60 °C의 진공오븐에서 약 1 시간 동안 건조시킨 후, 전체무게를 측정하여 n-pentane insolubles의 무게를 환산한다.
- 8) n-Pentane insolubles가 담긴 petri dish를 methylene chloride로써 잘 씻어내어 비이커에 넣고 순서 4)와 같은 방식으로 sonicate시킨다.
- 9) 순서 5) 및 6)과 같은 방식으로 여과시키며, 밑으로 나오는 methylene chloride solubles를 미리 무게를 측정한 다른 비이커에 담는다.
- 10) 비이커에 담긴 methylene chloride solubles는 hood에서 methylene chloride를 대강 증발시킨 다음, 50 - 60 °C의 오븐에서 약 3 시간동안 건조시킨 후 무게를 측정하고, 시료병에 담아 보관한다.
- 11) 순서 7)에서와 같은 방식으로 건조시키고 무게를 측정하여 methylene chloride insolubles의 무게를 환산하며, 촉매와 생성된 코크로 구성된 methylene chloride insolubles를 시료병에 담아 보관한다.

여기서, 반응되지 않은 아스팔텐 및 반응중 생성된 코크의 반응생성물중의 무게백분율은 다음과 같이 계산하였으며, 두 개의 반응기에 대한 각각의 분석치를 평균한 값을 취하였다.

$$\text{Wt\% of asphaltenes} = \frac{\left(\text{Wt. of n-pentane insolubles} \right) - \left(\text{Wt. of methylene chloride insolubles} \right)}{\left(\text{Wt. of product oil} \right) - \left(\text{Wt. of catalyst} \right)} \times 100$$

$$\text{Wt\% of cokes} = \frac{\left(\text{Wt. of methylene chloride insolubles} \right) - \left(\text{Wt. of catalyst} \right)}{\left(\text{Wt. of product oil} \right) - \left(\text{Wt. of catalyst} \right)} \times 100$$

이와 같은 방식으로 실험 산출한 아스팔텐 및 코크의 정량분석에서의 실험오차는 반복실험 결과 평균 5% 이내에 들었다. 반응을 통한 아스팔텐의 전환율은 다음과 같이 구하였다.

$$\text{Conversion of asphaltenes (\%)} = \frac{\left(\text{Wt\% of asphaltenes in feed oil} \right) - \left(\text{Wt\% of asphaltenes in product oil} \right)}{\left(\text{Wt\% of asphaltenes in feed oil} \right)} \times 100$$

2. 생성유의 진비점 분포 및 이성질원소의 정량분석

반응생성유의 비점분포(normal boiling point distribution) 분석 및 생성유 중 황 및 질소에 대한 정량분석을 위해 spoon을 이용하여 반응기내의 반응생성물을 꺼내고 membrane filter paper대신 425 mesh size의 metal sieve를 장착한 앞서의 가압여과장치에 담아 압력을 가하여 촉매와 유분을 분리하였다.

생성유의 진비점분포는 생성유가 소량인 관계로 일반적인 분류장치를 이용할 수 없었으므로 호남정유(주) 여천공장에 ASTM D-2887 방법⁷⁸⁾에 따른 simulated distillation을 의뢰하여 분석하였다. Simulated distillation은 HP 5880A G.C.에 유분비점 환산용의 BASIC programming package, automatic sampler 및 flame ionization detector를 갖춘 시스템에서 수행되는 데, 석유분의 진비점이 중류분율에 따라 기록된다. 그러나, 시료유인 상압잔사유를 비롯하여 본 실험에서 반응시간이 짧은 일부의 반응생성유는 중질유분의 함량이 많은 관계로 분석이 불가능하였다.

생성유중의 황 및 질소함량은 Sulfur Analyser와 Perkin Elmer Elemental Analyser를 이용하여 분석하였으며, 반응에 의한 황 및 질소의 전환율 (conversion)은 다음과 같이 계산하였다.

$$\text{Sulfur conversion(\%)} = \frac{\left(\text{Wt \% of sulfur in feed oil} \right) - \left(\text{Wt \% of sulfur in product oil} \right)}{\left(\text{Wt \% of sulfur in feed oil} \right)} \times 100$$

$$\text{Nitrgen conversion(\%)} = \frac{\left(\text{Wt \% of nitrogen in feed oil} \right) - \left(\text{Wt \% of nitrogen in product oil} \right)}{\left(\text{Wt \% of nitrogen in feed oil} \right)} \times 100$$

제 4 장 결 과 및 고 찰

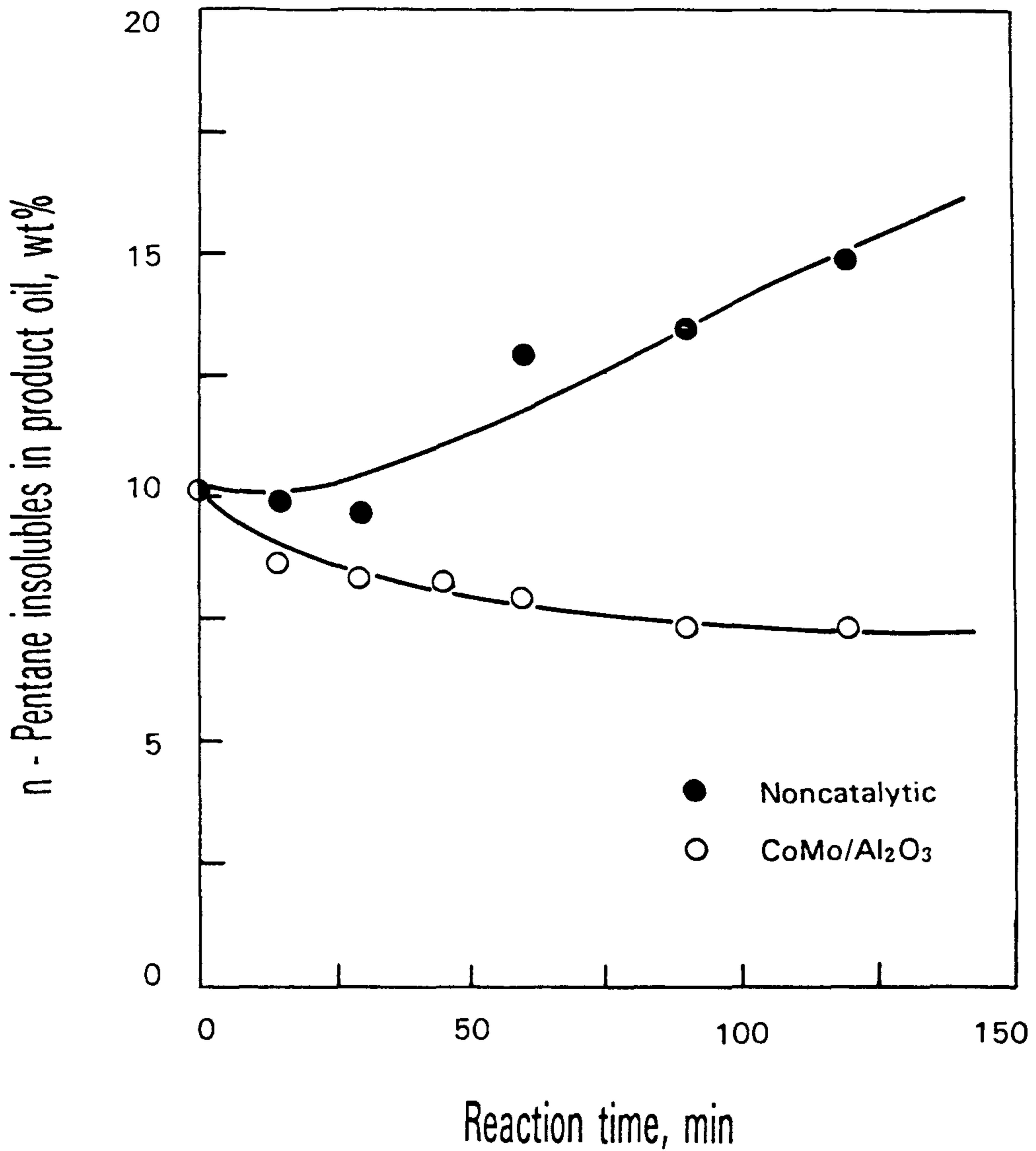
제 1 절 무촉매 열반응 및 CoMo/Al₂O₃촉매 수소화전환반응 실험

상압잔사유 수소화전환반응에서의 제조촉매들에 대한 성능실험에 앞서서 촉매 사용시와 동일한 온도 및 초기압력조건하에서의 무촉매 열반응 (non-catalytic thermal reaction) 실험 및 본 연구에서의 기본촉매인 Amocat 1A 촉매에서의 촉매수소화전환반응 실험을 각각 수행하였다. 이같은 기초실험을 통하여 반응조건과 분석방법에 있어서의 균일성 및 반응결과의 재현성을 확인하는 한편, 제조촉매들의 수소화전환반응 실험결과와의 상대적 비교 평가를 위한 기본 자료로서 무촉매 열반응 실험자료(thermal baseline data)와 기본촉매인 CoMo/Al₂O₃촉매에서의 실험자료(catalytic baseline data)를 얻고자 하였다.

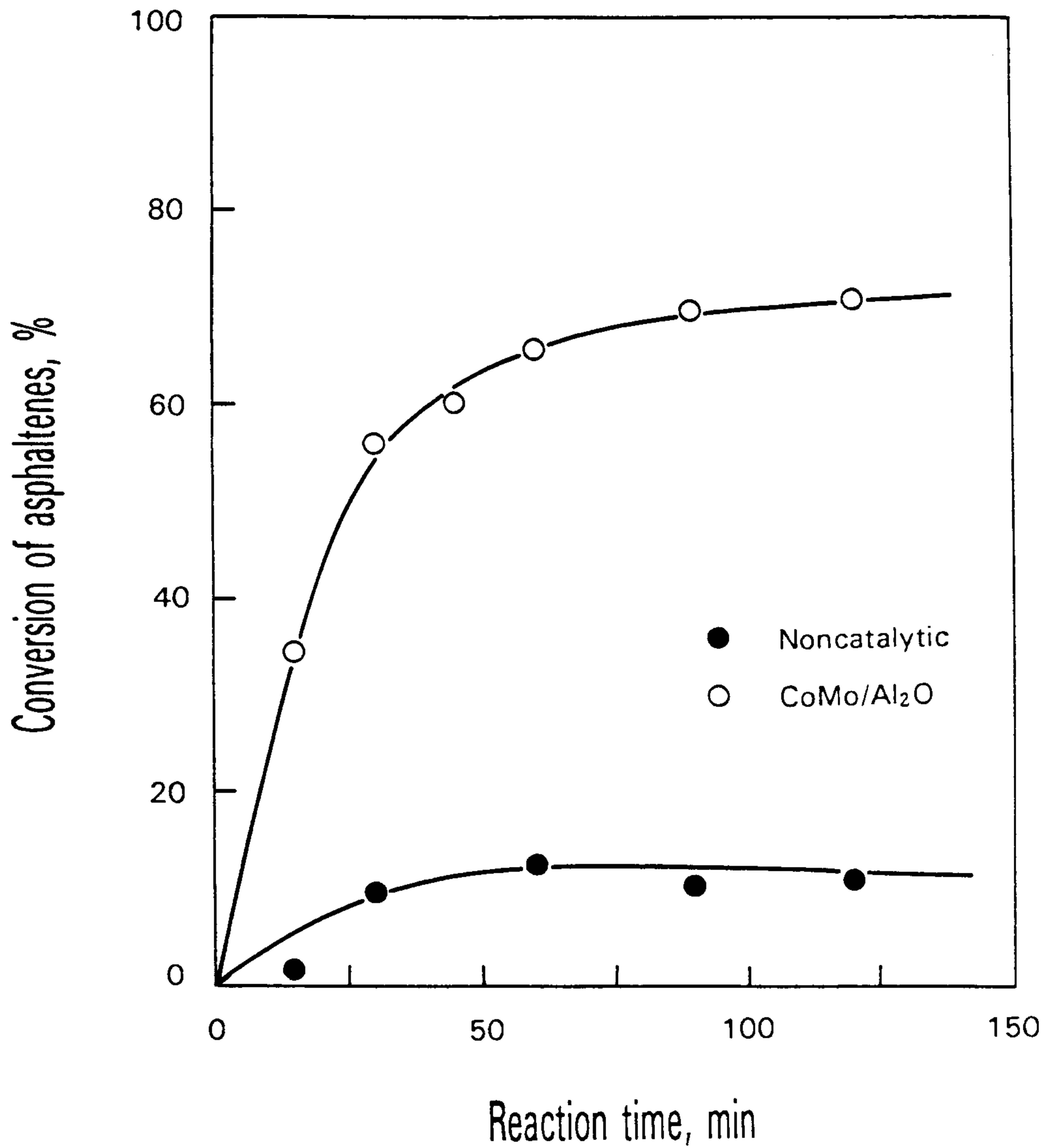
1. 분해반응 및 코크의 생성도

시료유인 상압잔사유에 대한 무촉매 열반응과 CoMo/Al₂O₃촉매의 수소화전환반응에서 반응시간의 변화에 따른 n-pentane 불용분(insolubles), 아스팔텐의 전환율 및 코크의 생성율에서의 변화를 [그림 4-1], [그림 4-2] 및 [그림 4-3]에 각각 나타내었다.

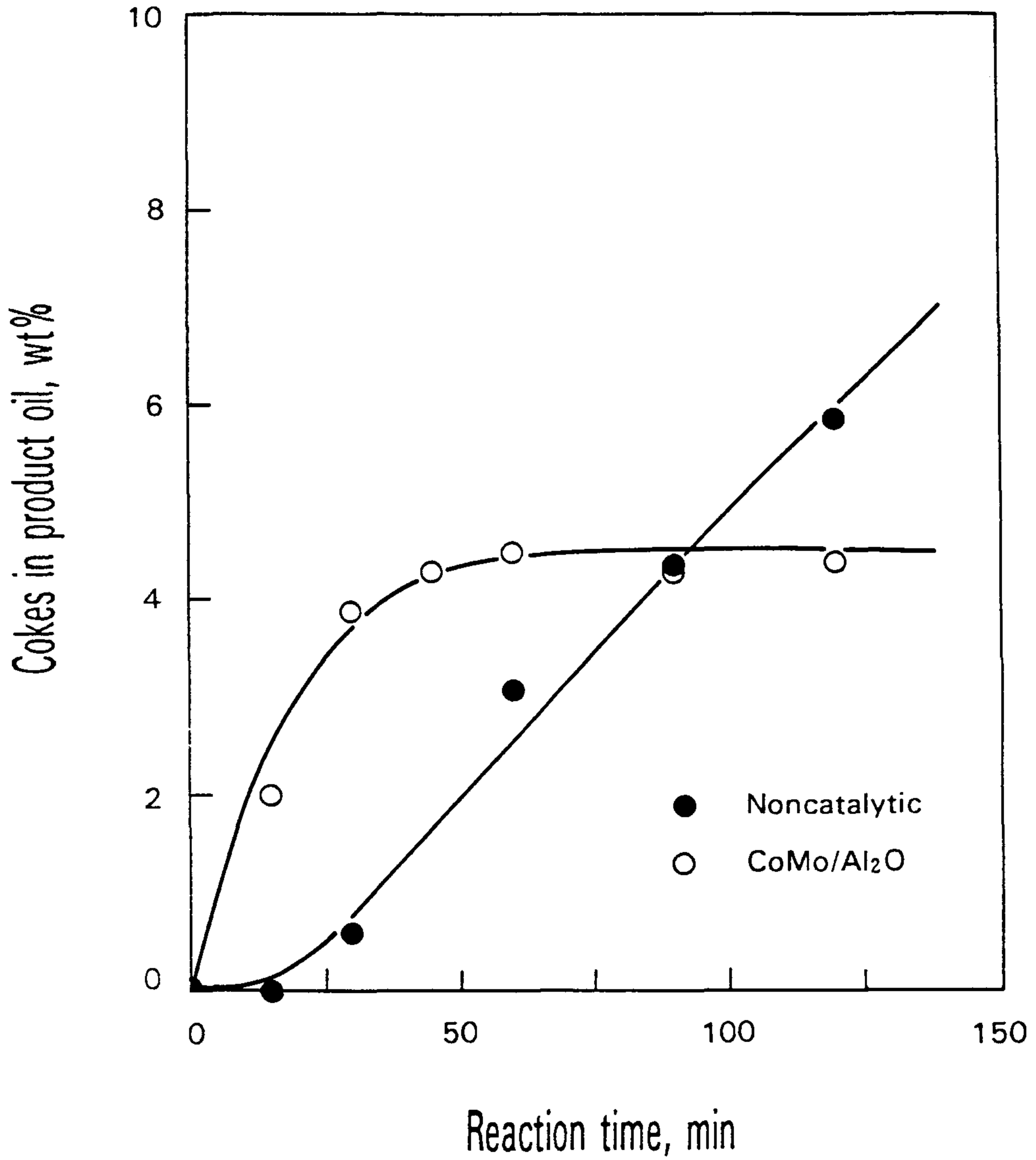
반응생성유중 n-pentane 불용분의 양은 [그림 4-1]에 나타낸 바와 같이 전체적으로 무촉매 열반응의 경우가 CoMo/Al₂O₃촉매 반응의 경우보다 더 많이 나타나고 있다. 또한, CoMo/Al₂O₃촉매 반응에서의 n-pentane불용분은 반응시간의 증가에 따라 반응초기에 감소되다가 거의 일정해지는 경향을 보이고 있으나, 무촉매



[그림 4-1] Profiles of n-pentane insoluble contents in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi)



[그림 4-2] Asphaltene conversion profiles in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).



[그림 4-3] Cokes formation in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).

열반응의 경우는 오히려 크게 증가되는 경향을 보이고 있다. 여기에서, n-pentane 불용분은 시료유중에 원래 존재하는 아스팔텐과 반응중 생성되는 코크가 합해진 것으로 나타나며, 따라서 이와 같은 경향은 반응중 아스팔텐의 전환량 및 코크의 생성량에 의해 결정된다.

[그림 4-2]에 의하면 CoMo/Al₂O₃ 촉매 수소화전환반응의 경우 아스팔텐의 전환율은 반응시간의 증가에 따라 점차 증가되어 전환율 약 70 %에서 거의 일정해지는 경향을 보이고 있으나, 무촉매 열반응의 경우 아스팔텐의 전환율은 약 10 % 정도로 매우 낮은 수준으로서 아스팔텐은 거의 분해되지 않고 있음을 알 수 있다. 따라서, 아스팔텐의 분해에서 촉매가 매우 큰 역할을 하고 있음을 알 수 있다.

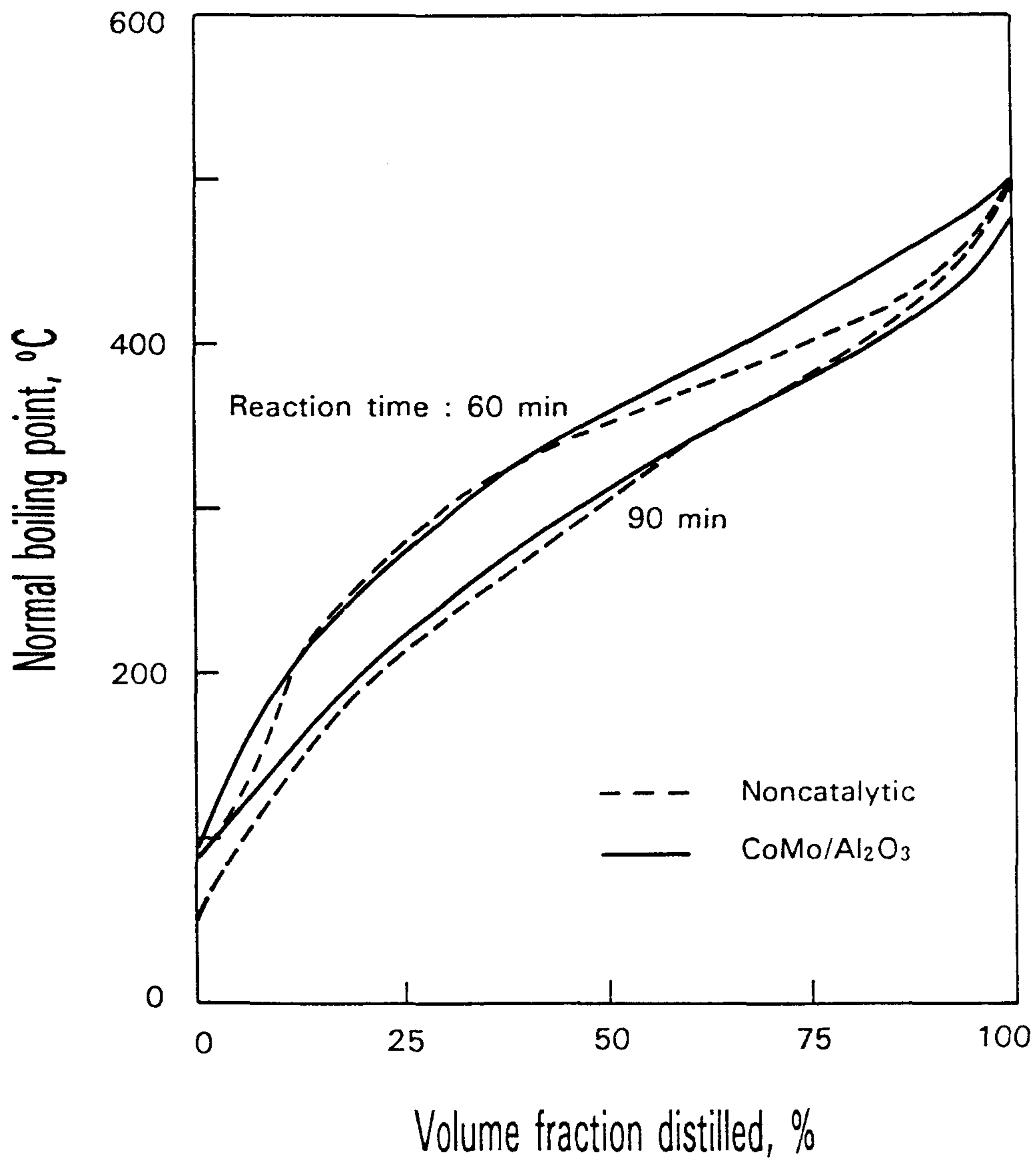
반응중 코크의 생성량은 [그림 4-3]에 나타난 바와 같이 반응시간이 짧을 경우 무촉매 열반응에서보다 CoMo/Al₂O₃촉매의 수소화전환반응에서 더 많은 량의 코크가 생성되고 있으나, 반응시간이 긴 경우에는 무촉매 열반응에서의 코크의 생성량이 촉매 수소화전환반응에서보다 더 많다. 또한, CoMo/Al₂O₃촉매의 수소화전환반응에서는 주로 반응초기에 코크가 생성되지만, 무촉매 열반응의 경우에는 반응초기에는 거의 생성되지 않고 반응시간 30분 이후부터 코크의 생성량이 거의 선형적으로 크게 증가되고 있다.

촉매가 사용된 경우 시료유중의 아스팔텐은 주로 촉매의 산성 활성화에 의해 수소화분해되어지며 수소화 활성화에 의해 공급되는 기상 수소로써 수소화되기 때문에 산성 및 수소화 활성이 적절히 배합된 촉매에서는 아스팔텐의 전환율이 [그림 4-2]에서와 같이 높게 나타난다. 그러나, 촉매의 산성분에 의하여 분해된 아스팔텐 등의 거대분자의 파편은 촉매의 수소화 활성이 미약하거나 혹은 촉매와 기상 수소와의 접촉이 제한적일 경우 수소가 부족한 불안정한 상태에 있게되므로 다시 다른 파편들과 결합하여 한층 더 큰 분자인 코크로 전회된다. 따라서, [그림 4-3]의 촉매가 사용된 경우의 초기반응에서의 코크의 생성이 많은 점은

CoMo/Al₂O₃ 촉매에서의 분해활성이 강하여 아스팔텐 및 중질유분의 분해속도는 매우 크지만, 수소화활성이 미약하거나 반응기내에서의 기상수소와 촉매간의 접촉이 원활하지 못하여 분해된 화합물의 수소화가 신속하지 못하기 때문으로 생각된다.

또한, 반응시간이 60분보다 더 긴 경우 아스팔텐의 전환반응속도가 거의 매우 느린 이유는 외부로부터 수소가 계속 공급되지 않는 batch reactor내에서 이전까지 진행된 아스팔텐 및 기타 중질유분의 수소화분해로 인하여 많은 량의 수소가 소모되었고, 또한 황화수소를 비롯한 탄화수소 가스가 생성되어 기상중 수소가스의 분압이 반응초기에 비해 상대적으로 낮아진 것에 기인한 것이다.

촉매가 사용되지 않은 단순한 무촉매 열반응에서는 다중고리 방향족화합물로 이루어진 아스팔텐의 기상수소에 의한 수소화 및 수소화분해와 같은 촉매작용을 기대할 수 없으므로 [그림 4-2]에 나타난 바와 같이 아스팔텐의 전환율은 매우 낮게 나타난다. 이 경우 아스팔텐의 분해에서 열반응에 의한 분해 이외에도 원료유중에 함유되어 있는 니켈, 바나듐 및 철의 황화물(sulfide)에 의한 촉매작용도 어느 정도 있을 수 있으나, CoMo/Al₂O₃ 촉매에서의 경우보다 훨씬 더 높은 활성화에너지(activation energy)가 필요할 것이며, 그러므로 분해반응속도도 매우 느린 편이다. 또한, [그림 4-3]에 나타난 바와 같이 반응초기에 코크의 생성량도 적게 나타난다. 그러나, 반응시간이 길어짐에 따라 다중고리 방향족화합물인 아스팔텐과 같은 거대분자들 보다는 분자규모가 상대적으로 적고 반응성이 더 큰 중질유분에서 자유기(free radical)에 의한 반응메카니즘에 의해 경질유분으로의 열분해반응이 진행된다.⁷⁹⁾ 이때, 중질반응물들에서는 자체의 분해 및 재중합 반응이 반복적으로 일어나게되고, 이러한 과정에서 수소가 중질유분에서 경질유분으로 자꾸 옮겨가게 되므로 중질유분에서의 수소함량은 계속적으로 감소하게되며, 이들이 다중고리 방향족화합물과 축합반응을 하게되어 결국 코크로 전화된다.⁷⁹⁾



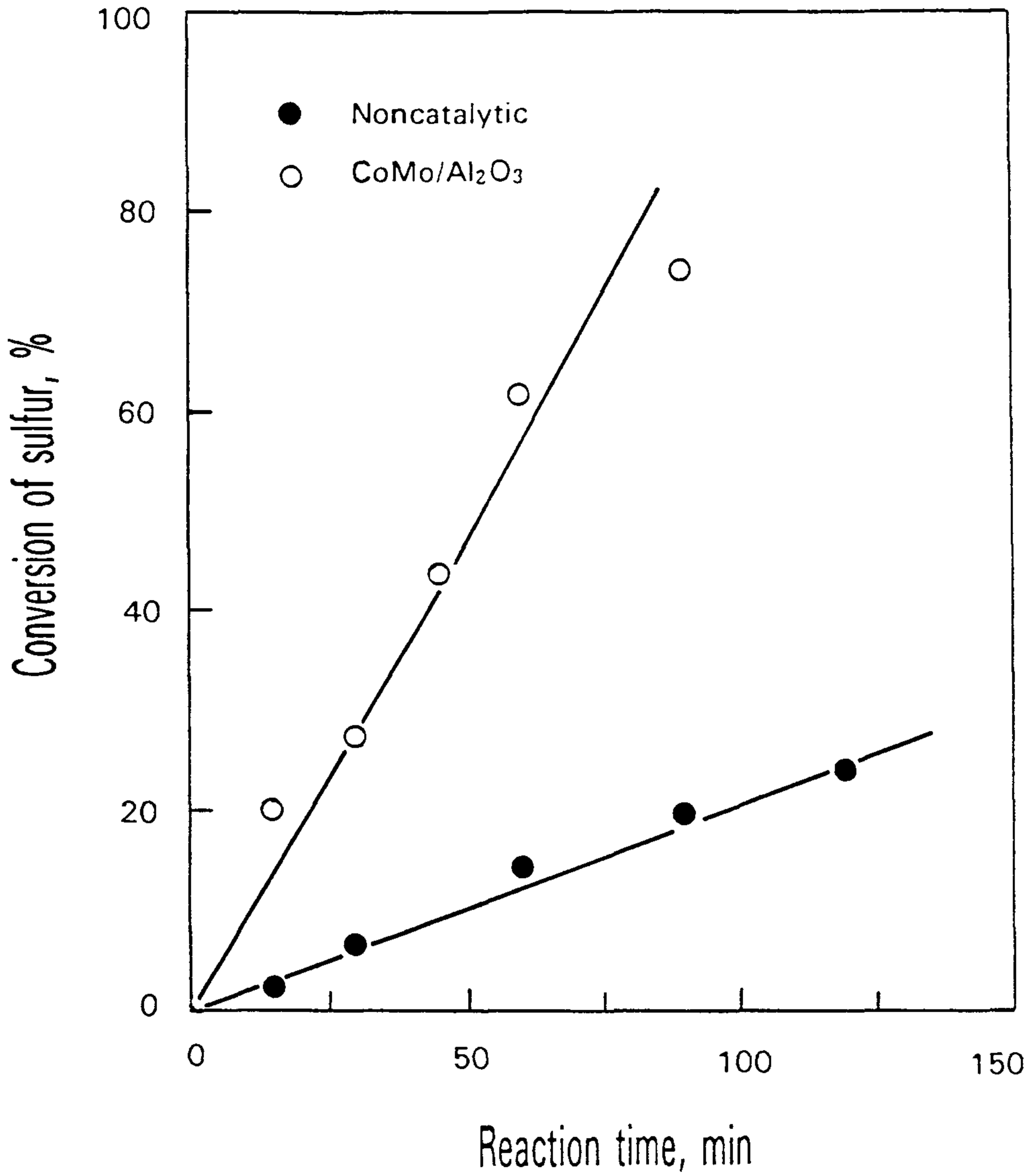
[그림 4-4] Normal boiling point distributions of oil products in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).

이같은 무촉매 열반응에서는 기상수소가 존재하더라도 이를 반응물에 전달해 줄 촉매가 없으므로 분해반응이 격심할 수록 코크의 생성량도 많아진다. 그러므로, [그림 4-1]에서 무촉매 열반응의 경우 반응생성유종 n-pentane불용분의 양은 반응시간에 따라 증가되는 경향을 보인다. [그림 4-4]는 무촉매 열반응 및 CoMo/Al₂O₃ 촉매 존재하의 반응에서의 생성유에 대한 비점분포를 나타낸 것이다. 생성유의 비점분포는 촉매의 존재 여부에 관계없이 반응시간에 따라 거의 유사한 형태의 분포를 보이고 있다. 따라서, 중질유의 분해시 저비점유분의 생성은 주로 열분해에 의해서 비롯되고 있으며, 촉매가 사용되지 않은 경우 이와같은 경질유분이 생성되는 과정에서 수소가 탈취되어 수소부족 상태에 있는 중질유분에 기상수소가 첨가되지 못함으로써 [그림 4-3]에서와 같이 많은 량의 코크가 생성되고 있음을 알 수 있다. 또한, 촉매존재하의 반응에서의 코크의 생성원은 주로 아스팔텐인 반면에, 무촉매 열반응에서의 코크의 주요 생성원은 아스팔텐보다는 반응성이 상대적으로 높은 중질유분에서 비롯되고 있는 것으로 생각된다.

2. 탈황반응

중질유의 분해는 촉매에 의해서도 일어나지만 촉매가 존재하지 않은 상태에서 열반응에 의해서도 이루어지며, 따라서 생성유를 비점분포 측면에서 보면 촉매의 사용여부에 관계없이 거의 유사하다. 그러나, 탈황 및 탈질소 반응의 측면에서 보면 촉매의 존재여부에 따라 매우 큰 차이가 있으며, 단순한 열반응에 의한 반응생성유에는 황 및 질소의 함량이 높게 나타난다. [그림 4-5]는 무촉매 열반응과 CoMo/Al₂O₃ 촉매에서의 반응실험에서 황의 전환율을 반응시간에 따라 나타낸 것이다.

CoMo/Al₂O₃ 촉매에서의 반응실험에서 황의 전환율은 반응시간에 따라 크게 증가하여 반응시간 90분의 경우 전환율이 약 90 %에 이르고 있지만, 무촉매 열반응



[그림 4-5] Sulfur conversion profiles in the noncatalytic thermal reaction and the catalytic hydroconversion reaction (reaction temperature : 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).

의 경우 약 20 %정도로서 반응속도도 매우 느린 편이다. 시료유중의 황의 분포를 보면 전체 황의 약 80 %가 아스팔텐에 존재하고 나머지 20 %는 탈아스팔트유에 있는 것으로 분석되었다. 따라서, 무촉매 열반응에 의해 전환된 황의 대부분은 반응성이 비교적 큰 탈아스팔트유에 존재하고 있었던 것으로 생각되며, 아스팔텐에 존재하는 황의 대부분은 거의 반응되지 않은 것으로 판단된다. 이러한 사항은 무촉매 열반응에서 아스팔텐의 전환율이 매우 낮은 점 및 생성유의 비점분포가 CoMo/Al₂O₃ 촉매에서의 반응에서의 결과와 거의 비슷한 점과도 같은 맥락으로 생각해 볼 수 있다.

탈황 반응이 기상수소의 첨가없이 열분해의 과정에서도 일어날 수 있는 지는 확실하지 않지만, 주로 촉매작용으로 기상수소에 의한 수소화분해에 의하여 일어나므로, 본 실험에서 나타난 무촉매 열반응에서의 탈황반응은 시료유중에 원래 존재하고 있는 니켈, 바나듐 및 철의 황화물(sulfide)에 의한 촉매작용도 어느 정도 기여했을 것으로 생각된다. 특히, 철의 경우, 니켈 및 바나듐의 경우와는 반대로 전체 량의 65 %정도가 탈아스팔트유에 존재하고 있으므로 탈아스팔트유분이 열분해에 의해 분해되면서 생성된 철이 황과 반응하여 황화철로 전환됨으로써 약간의 수소화 활성을 제공하였을 가능성이 크다. 다만, 활성도가 CoMo/Al₂O₃ 촉매에 비하여 낮기 때문에 반응속도 및 전환율이 낮게 나타난 것으로 생각된다.

제 2 절 제조촉매의 성능실험

1. 아스팔텐의 전환율

온도 420 °C, 압력 950 psi의 실험조건에서 Amocat 1A 촉매(CoMo/Al₂O₃) 및 이 촉매에 금속첨가제를 넣어 제조한 촉매들에서의 중질유의 수소화전환반응시

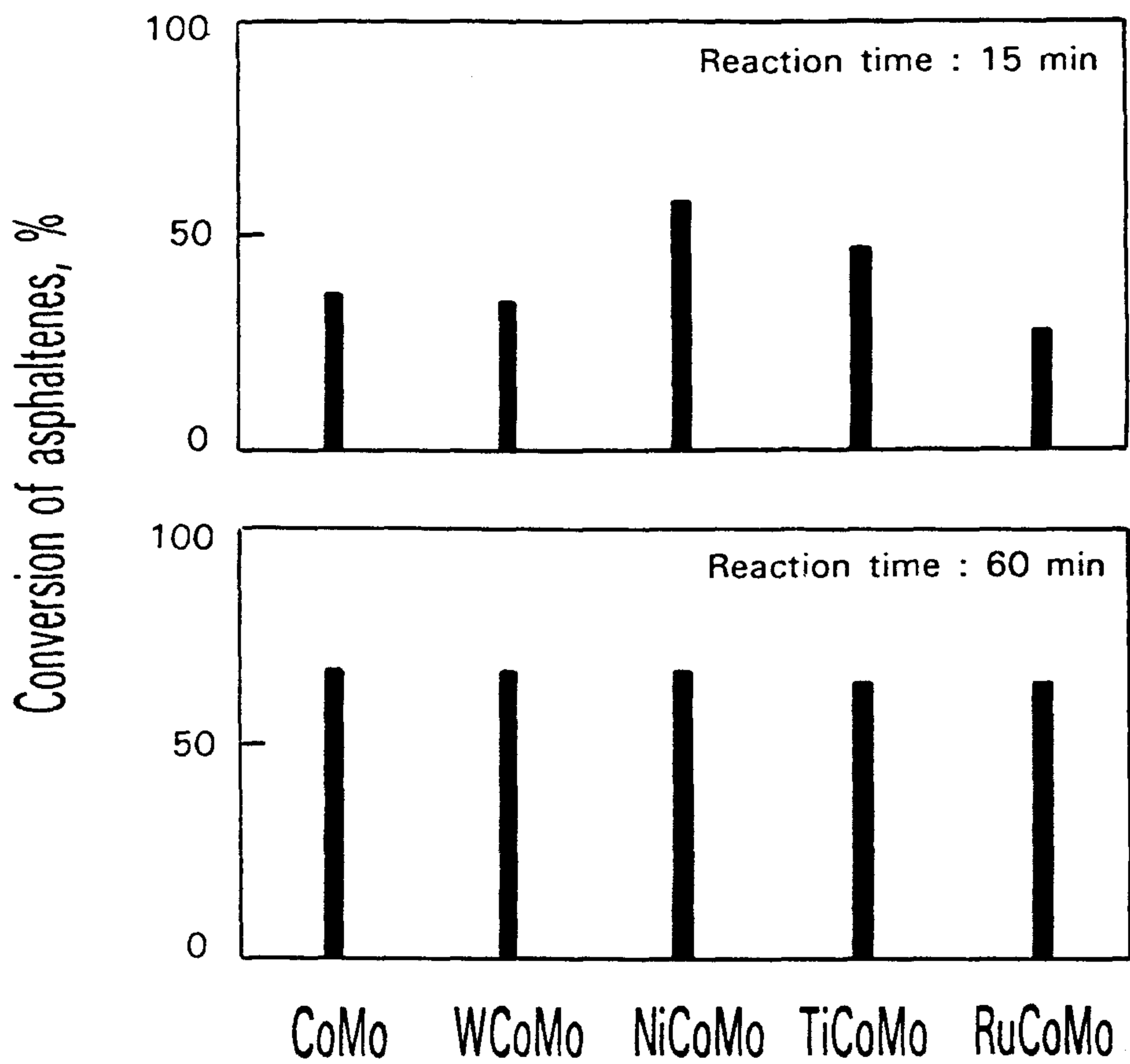
아스팔텐의 전환율을 [그림 4-6]에 반응시간이 짧은 경우(15분)와 긴 경우(60분) 별로 나타내었다. 반응시간이 15분으로 짧은 경우 nickel 및 titanium를 첨가 제조한 촉매에서의 아스팔텐의 전환율이 CoMo/Al₂O₃촉매 및 여기에 tungsten과 ruthenium을 첨가하여 제조한 촉매들에서보다 더 높게 나타나고 있으나, 반응시간이 60분으로 비교적 길어질 경우 모든 촉매에서 거의 비슷한 전환율이 나타나고 있다.

일반적으로 담지된 금속촉매의 고유반응활성도의 평가를 위한 실험에서의 반응시간은 짧은 시간대에서 수행되는 데, 반응시간이 길어질 경우 반응물의 담체 내 기공으로의 확산속도와 같은 유효인자(effectiveness factor) 등이 반응에 영향을 미치게되므로 촉매의 정확한 고유활성을 산출할 수 없기 때문이다. 이같은 관점에서 보면, 본 실험에서의 금속 첨가제중 아스팔텐의 전환에서 CoMo 촉매와 가장 높은 활성상승을 주는 첨가제는 nickel 및 titanium인 것으로 나타나고 있다. 이같은 NiCoMo 및 TiCoMo 촉매의 아스팔텐 전환반응활성은 전반적으로 강하지만 전술한 바와 같이 반응기 외부에서 수소가스가 계속 공급되지 못하므로 반응시간이 긴 경우 더 이상의 반응이 진행되지 못하기 때문에 결국 CoMo 촉매와 여타 금속첨가 촉매들과의 전환율의 차이가 나지 않은 것으로 생각된다.

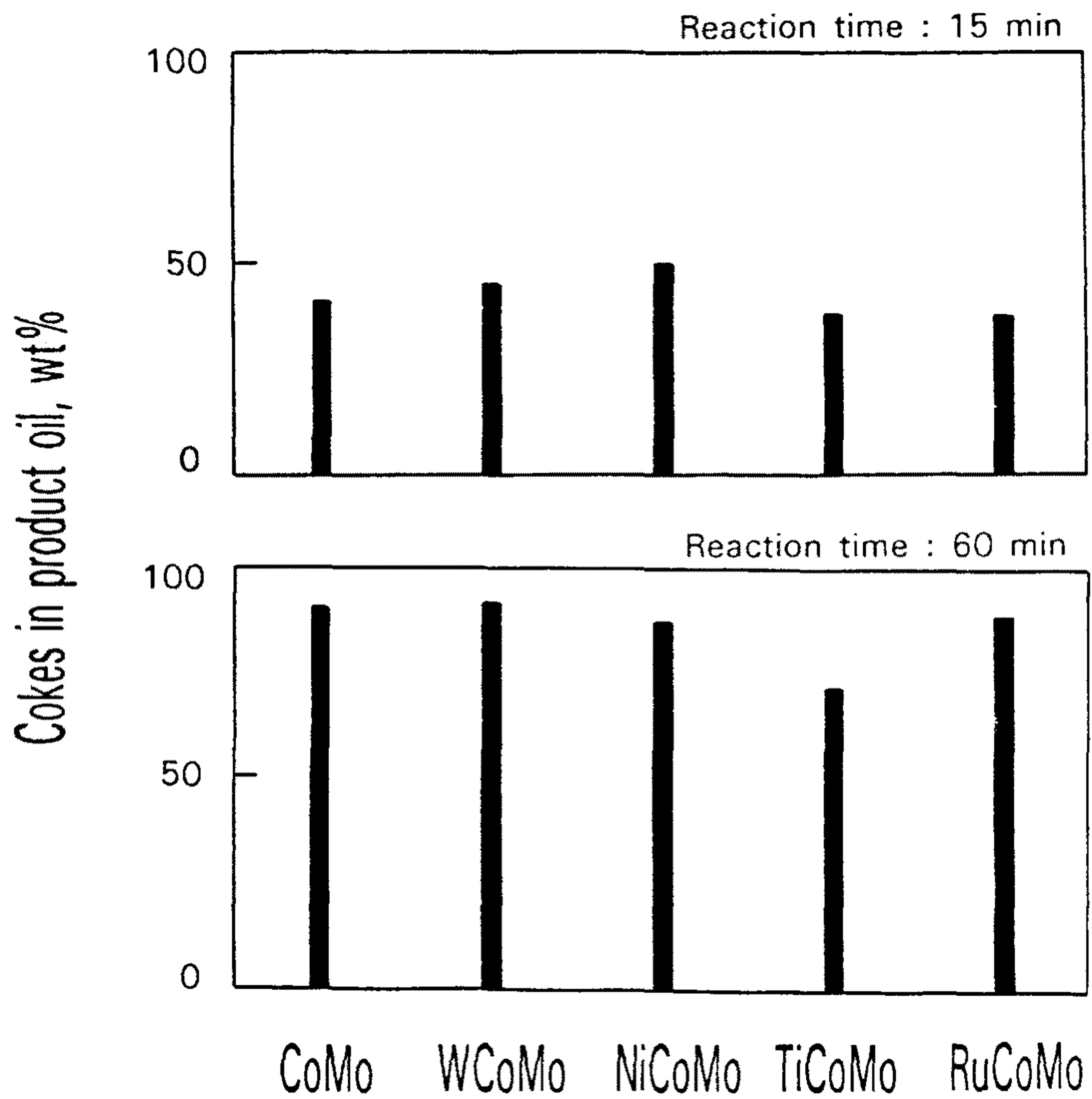
2. 코크의 생성도

촉매 수소화전환반응에서 각 촉매에 따른 반응생성물중의 코크의 생성량을 [그림 4-7]에 나타내었다. 반응시간이 15분으로 짧은 경우, NiCoMo 촉매에서의 코크의 생성도가 다른 촉매들에서보다 약간 높지만 거의 같은 수준을 보이고 있다. 그러나, 반응시간이 길 경우 TiCoMo 촉매에서의 코크의 생성도가 다른 촉매들에 비하여 현저히 낮은 것으로 나타나고 있다.

촉매수소화 전환반응에서의 이같은 코크의 생성은 아스팔텐을 비롯한 중질유



[그림 4-6] Effects of catalysts on the asphaltene conversion (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).



[그림 4-7] Effects of catalysts on the cokes formation (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).

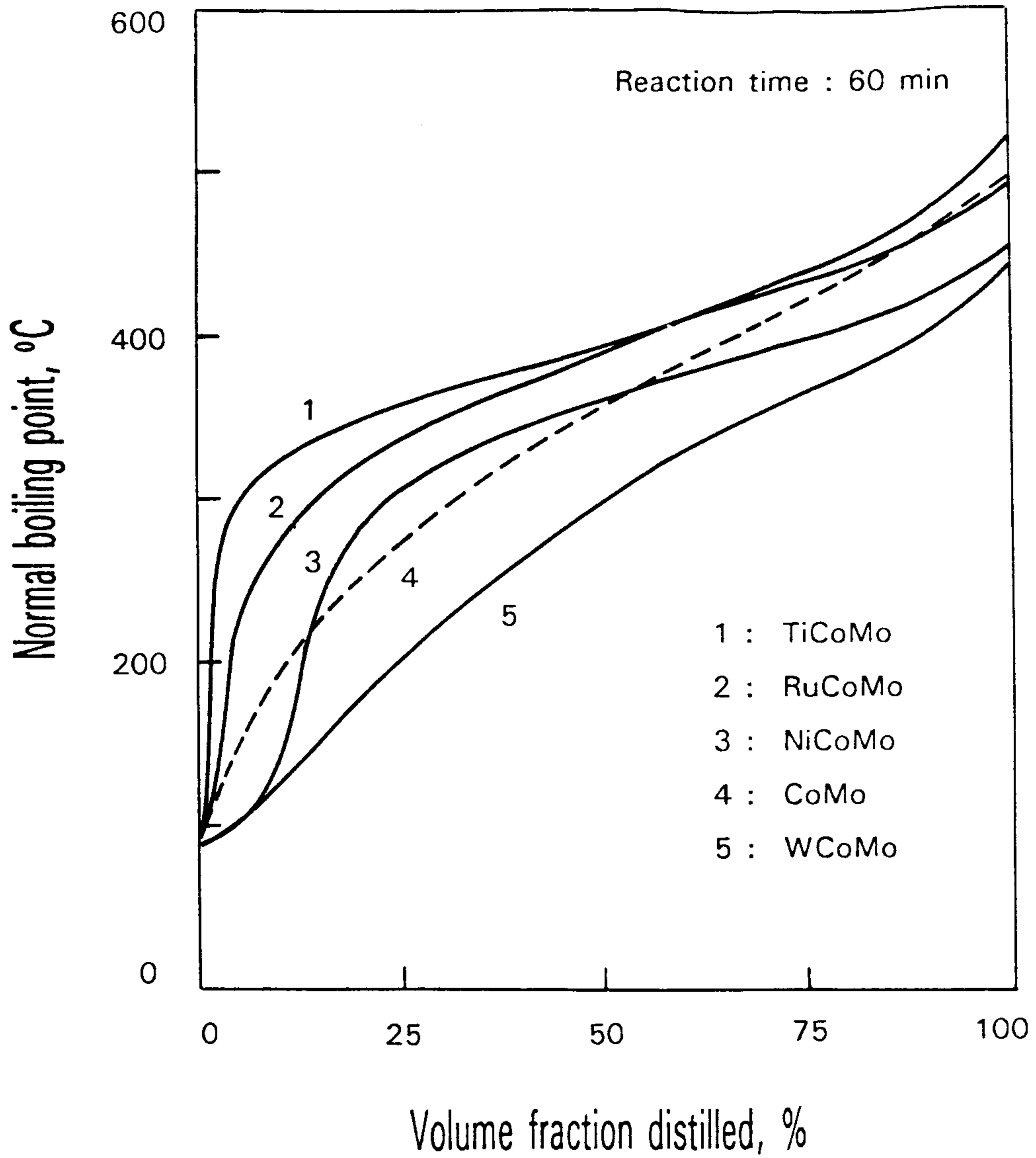
분이 분해된 중질의 파편들이 기상의 수소에 의해 신속히 수소화되지 못하여 그 들끼리 재결합되면서 생성된다. 따라서, 코크의 생성 억제측면에서 볼 때, CoMo 촉매로의 titanium 첨가가 본 실험에서의 첨가금속들 가운데 중질유분에 대한 선택적 수소화활성을 가장 크게 상승시키고 있음을 알 수 있다.

3. 생성유의 비점분포

각 종 촉매들에서의 반응생성유의 비점분포에 대한 모사증류(simulated distillation)의 결과를 [그림 4-8]에 나타내었다. 점선은 기본촉매인 Amocat 1A(CoMo/Al₂O₃)에서의 반응생성유에 대한 비점분포이다. NiCoMo 촉매가 사용된 경우 CoMo 촉매의 경우와 중첩되는 거의 비슷한 비점분포가 나타나고 있으나, TiCoMo 촉매 및 RuCoMo 촉매의 경우 CoMo 촉매보다 생성유의 비점분포가 더 높으며, WCoMo 촉매의 경우 생성유의 비점분포가 가장 낮게 나타나고 있다.

TiCoMo 촉매의 경우 고비점인 중질유분에 대한 수소화분해 활성이 비교적 높은 반면, 중간비점 및 저비점유분으로의 수소화분해 활성에 있어서는 CoMo 촉매의 경우보다 낮음을 알 수 있다. RuCoMo 촉매의 경우도 TiCoMo 촉매의 경우와 비슷한 성향을 보이고 있으나, 고비점유분에 대한 수소화분해 활성은 TiCoMo 촉매에 비하여 비교적 낮은 것으로 생각된다. TiCoMo와 RuCoMo 촉매에서는 CoMo 촉매에서 보다 반응생성유중 저비점 유분의 생성율이 낮게 나타나고 있다. 이와 같은 측면에서 볼 때, CoMo 촉매에의 titanium 및 ruthenium의 첨가는 CoMo 촉매의 중간유분에 대한 수소화분해 활성도를 저하시키는 반면, 수소화활성도를 증가시키는 것으로 생각된다.

NiCoMo 촉매의 경우, CoMo 촉매의 경우와 중첩되는 거의 비슷한 비점분포가 나타나고 있으나, 저비점유분의 생성량이 CoMo 촉매에서 보다 더 많으며, 고비점 유분에 대한 수소화분해 활성에서도 CoMo 촉매에 비하여 비교적 높게 나타나고



[그림 4-8] Effects of catalysts on the normal boiling point distribution of product oil (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure 950 psi).

있다. 따라서, nickel의 첨가는 CoMo 촉매에 약간의 수소화분해 활성을 제공하는 것으로 보인다.

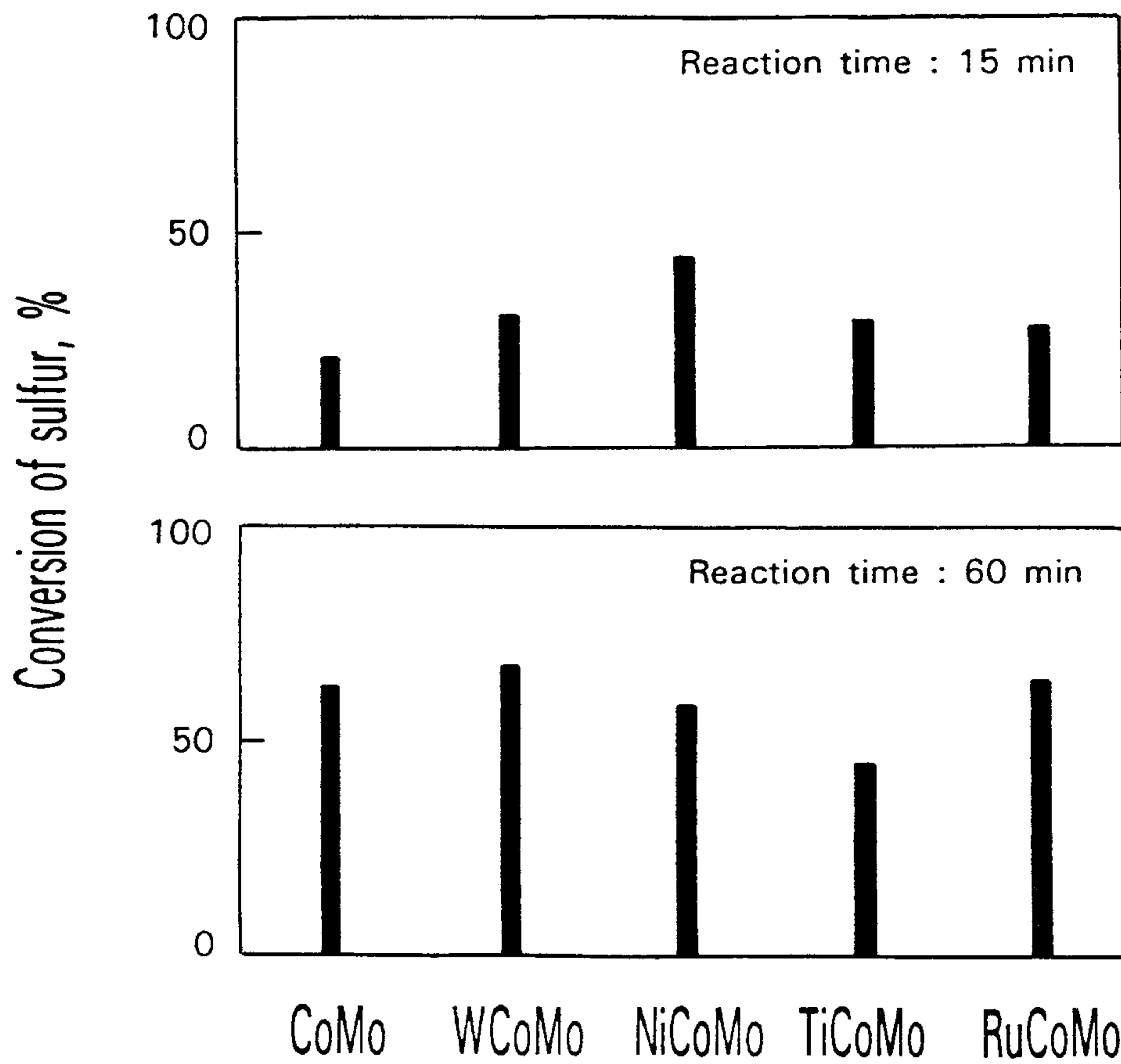
WCoMo 촉매의 경우는 본 연구에서의 실험촉매들 가운데 중질 고비점 유분의 경질 저비점 유분으로의 수소화분해 활성이 가장 큼을 알 수 있다. 즉, CoMo 촉매로의 tungsten의 첨가는 CoMo 촉매의 산성도를 매우 크게 증가시킬 수 있고, 이에 따라 촉매의 수소화 분해 활성의 강도가 크게 상승된 점에 기인된 것으로 생각된다.

4. 황 및 질소의 전환율

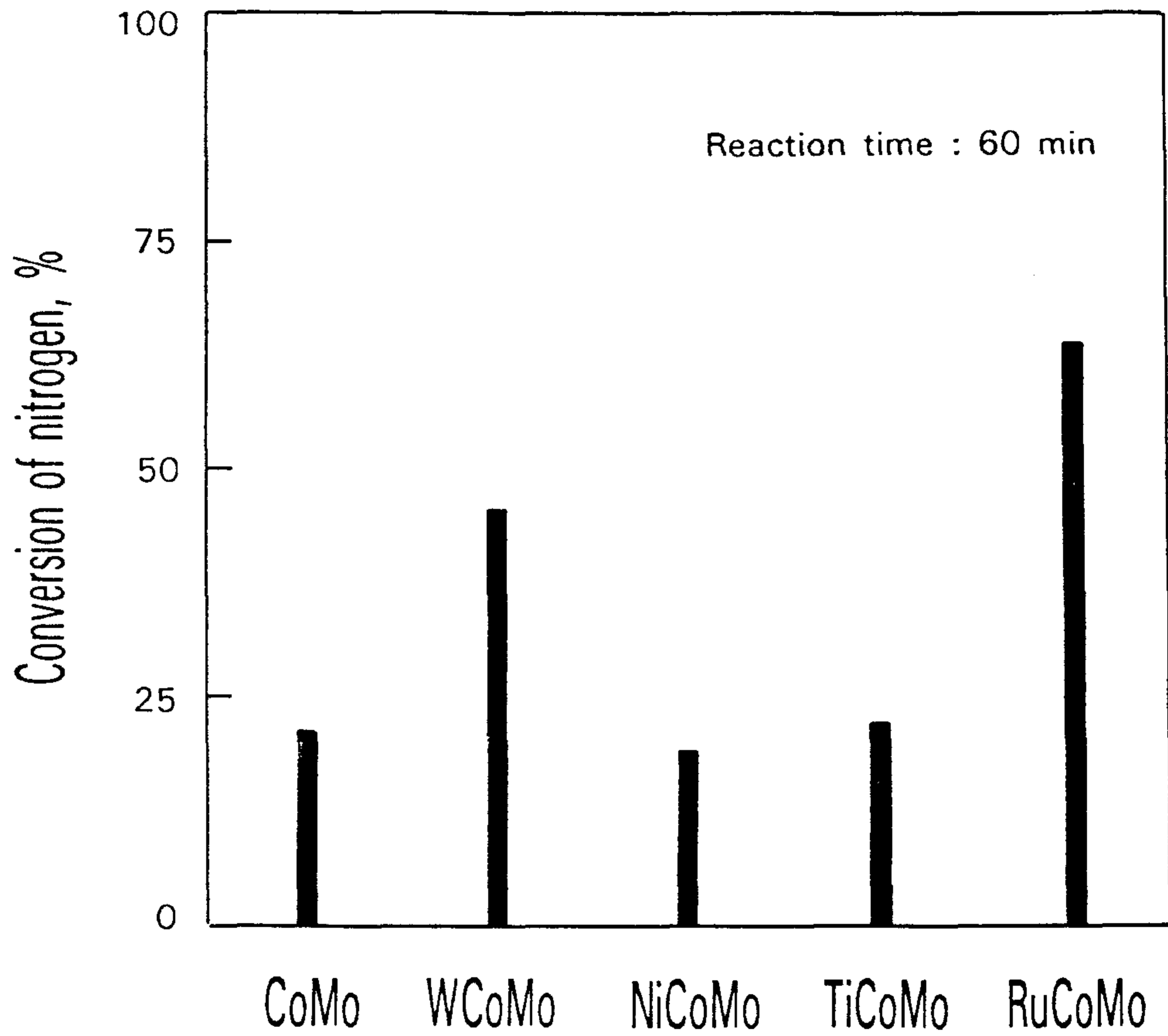
기본촉매인 Amocat 1A(CoMo/Al₂O₃) 촉매와 제조촉매들에서의 시료 상압잔사유에 대한 촉매 수소화전환반응에서 황 및 질소에 대한 전환율을 [그림 4-9] 및 [그림 4-10]에 각각 나타내었다.

반응시간이 15분으로서 짧은 경우, 황의 전환율은 NiCoMo 촉매에서 가장 높게 나타나고 있으며, 다른 금속을 첨가하여 제조한 촉매들에서도 CoMo 촉매에서의 탈황보다 더 높게 나타나고 있다. 반응시간이 60분으로 긴 경우, TiCoMo 촉매 반응에서 가장 낮은 전환율을 보이고 있으며 여타 촉매에서의 전환율은 거의 비슷하지만 WCoMo 및 RuCoMo 촉매 반응에서 약간 높게 나타나고 있다.

반응시간이 15분인 경우 NiCoMo촉매 반응에서의 황의 전환율이 높게 나타나는 이유는 [그림 4-6]에 나타낸 바와 같이 NiCoMo촉매 반응에서의 아스팔텐의 전환율이 높게 나타난 것과 관련이 있다. 시료유인 상압잔사유중의 황은 전체 량의 약 80 %가 아스팔텐에 함유되어 있고 탈아스팔트유에는 불과 20 % 정도 만이 함유되어 있다. 따라서, 아스팔텐의 전환율이 높으면 황의 전환율도 당연히 높게 나타날 것이며, 따라서 [그림 4-9]와 같은 결과가 나타난 것으로 보인다. 그러나, 반응시간이 60분으로 긴 경우, 아스팔텐의 전환율이 [그림 4-6]에 나타낸 바



[그림 4-9] Effects of catalysts on the sulfur conversion (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).



[그림 4-10] Effects of catalysts on the nitrogen conversion (reaction temperature: 420 °C, H₂ initial pressure: 950 psi).

와 같이 사용촉매에 관계없이 거의 비슷함에도 불구하고 [그림 4-9]에서 각각의 촉매반응에서 황의 전환율은 상당한 차이를 보이고 있다.

아스팔텐의 전환율이 여타 촉매에서와 비슷함에도 불구하고 TiCoMo 촉매 반응에서의 전환율이 가장 낮게 나타난 이유는 [그림 4-8]에 보인 바와 같이 CoMo 촉매에의 titanium의 첨가가 고비점유분에 대한 CoMo 촉매의 수소화 활성을 증가시키지만 수소화분해 활성이 저하되는 결과를 가져오기 때문인 것으로 생각된다. 중질유중에 함유되어 있는 황은 대부분 thiophene 형태의 화합물로 존재하고 있어서 C-S-C 와 같이 황과 탄소가 단일결합으로 되어있으므로 이들의 결합이 깨지기 위해서는 촉매의 수소화 활성보다는 수소화분해 활성이 필요하다. 그러나, [그림 4-7] 및 [그림 4-8]에 각각 나타난 바와 같이 코크의 생성도가 가장 낮고, 중질유분의 저비점유분으로의 수소화분해가 가장 적은 점으로 미루어 볼 때, CoMo 촉매에의 titanium첨가로 수소화활성은 크게 증가된 반면, 수소화분해 활성이 상대적으로 저하됨으로써 황의 전환율이 낮아진 결과를 보인다. 또한, ruthenium의 경우 CoMo 촉매에 첨가되었을 때 기능적인 측면에서 titanium의 경우와 유사하지만 탈황반응에 대한 선택도가 높음을 알 수 있다.

WCoMo 촉매 반응에서의 황의 전환율은 반응시간이 60분으로 긴 경우, TiCoMo 촉매 반응에서와는 반대로 가장 높은 전환율을 보이는 데, 이것은 tungsten의 첨가로 CoMo 촉매에서의 수소화분해활성이 증가된 결과로 설명된다. 이같은 수소화분해활성의 증가는 [그림 4-8]의 생성유에 대한 비점분포에서도 관찰되고 있다.

Nickel은 [그림 4-9]에서의 황 전환율과 더불어 앞서의 아스팔텐의 전환율, 코크의 생성도 및 생성유의 비점분포 등의 측면으로 볼 때, CoMo 촉매의 수소화분해 활성 및 수소화 활성 모두에 약간의 활성상승을 제공하는 것으로 생각된다. NiCoMo 촉매의 경우, [그림 4-8]에 보인 바와 같이 고비점유분에 대한 수소화분해 활성이 CoMo 촉매에 비하여 높으므로 반응시간이 15분으로 짧은 때에는 황의 전환율이 CoMo 촉매에 비하여 약간 높은 결과를 보이게 된다. 반응시간이 긴 경우

NiCoMo 촉매 반응에서의 황의 전환율은 CoMo 촉매에서의 전환율과 거의 비슷하게 나타난다.

[그림 4-10]에 나타낸 바와 같은 각 촉매반응에서의 질소의 전환율은 [그림 4-9]에서의 황의 전환율과 거의 비슷한 형태임을 알 수 있다. 다만, RuCoMo 촉매의 경우 가장 높은 질소전환율을 보이고 있으며, 이는 반응시 RuS_2 로서 탈질반응 활성도가 매우 크고 수소화 활성도가 큰 ruthenium이 CoMo 촉매에 첨가 됨으로써 CoMo 촉매의 탈질소반응에 대한 선택도를 크게 증가시키고 있음을 알 수 있다.

제 5 장 결 론

본 연구는 기존의 상업용 탈황 촉매로 사용되고 있는 CoMo/Al₂O₃ 촉매(Amocat 1A) 및 이 촉매에 2 wt% 정도의 tungsten, nickel, titanium 및 ruthenium을 각각 첨가하여 제조한 촉매들에 대한 중질유의 수소화전환반응에 있어서의 성능실험에 목적을 두었다.

아스팔텐 및 황함량이 높은 상압잔사유를 대상으로 미분반응기를 이용하여 반응온도 420 °C, 초기수소압력 950 psi의 반응조건에서, 제조촉매들의 반응성능 실험과 아울러 무촉매 열반응에 의한 중질유의 경질화 실험 및 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 사용한 수소화전환반응 실험을 수행하였다. 이같은 반응실험 결과들은 각각 아스팔텐의 전환율, 반응중 코크의 생성도, 반응생성유의 비점분포 및 황·질소의 전환율과 같은 전반적인 수소화전환반응 측면에서 분석 고찰되었으며, 이로부터 얻어진 주요 실험결과 및 결론은 다음과 같다:

1. 중질유중 아스팔텐은 촉매의 존재하의 수소화분해에 의하여 주로 분해가 이루어졌으며, 열반응에 의해서는 거의 분해되지 않았다.

2. 촉매가 없는 경우 열반응은 아스팔텐을 제외한 중질유분의 경질유분으로의 분해에 크게 기여하였으나, 탈황과 같은 반응은 열반응에 의해서는 거의 일어나지 않았다.

3. 무촉매 열반응에서의 코크의 생성은 아스팔텐을 제외한 중질유분이 경질유분으로 열분해되는 과정에서 생성되며, 따라서 반응초기에 그 생성속도가 느리고 반응시간이 길 수록 코크의 생성량이 증가되었다. 반면에, 촉매가 사용되는 경우에 코크는 주로 촉매의 수소화분해에 의한 아스팔텐의 분해과정에서 비롯되었으며, 일반적으로 반응초기에 코크생성속도가 빠르게 나타나지만, 반응시간이 긴

경우 열반응에서보다 코크의 생성량은 더 적었다.

4. TiCoMo/Al₂O₃ 촉매에서는 아스팔텐의 초기반응 전환율이 높았고 코크생성도는 가장 낮았으나, 황과 질소의 전환율 및 중질 고비점유분의 저비점성분으로의 분해에서는 가장 낮은 활성을 나타내었다.

5. RuCoMo/Al₂O₃ 촉매는 탈질반응 및 탈황반응에 대한 선택도가 매우 높았으나, 중질유분에 대한 분해에는 낮은 활성을 보였다.

6. WCoMo/Al₂O₃ 촉매는 고비점 중질유분의 저비점유분으로의 분해반응에서 실험촉매중 가장 높은 활성을 보였으며, 탈황 및 탈질소반응 활성도도 높게 나타났다.

7. NiCoMo/Al₂O₃ 촉매는 아스팔텐 및 중질 고비점 유분의 분해반응, 코크의 생성도 및 탈황반응에서 CoMo 촉매와 거의 비슷한 반응양상을 보였다.

이와 같은 실험결과들을 종합하여 볼 때, 본 실험에서의 기본촉매인 CoMo/Al₂O₃ 촉매에의 tungsten 첨가는 상대적으로 CoMo/Al₂O₃ 촉매의 수소화분해 활성도를 증가시킨 반면, titanium 및 ruthenium의 첨가는 수소화활성도를 증가시켰으며, nickel의 경우 수소화분해 및 수소화 활성도 모두에 약간의 활성증가를 나타내었다. 따라서, 아스팔텐과 고비점 유분 및 황 질소의 함량이 높은 중질유에 대한 CoMo/Al₂O₃ 촉매 수소화전환반응에서 생성유중 저비점 경질유의 수율 및 황과 질소의 전환율을 동시에 높이기 위해서는 tungsten의 첨가가 효과적이거나, 단순히 탈황 및 탈질만을 목적으로 하는 경우에는 ruthenium의 첨가가 효과적이다. 또한, 코크의 생성으로 인한 촉매의 활성저하를 억제하기 위해서는 titanium의 첨가가 효과적이다.

제 6 장 추진 방향

제 2 차 연구년도인 금년에는 미분반응기를 사용하여 무촉매 열반응, CoMo/Al₂O₃ 촉매 및 이 촉매에 금속 첨가제를 넣어 제조한 촉매들에 대한 반응성능 실험을 수행하였다. 이 결과, CoMo/Al₂O₃ 촉매에 첨가된 금속들에 따라 각각 다양한 반응특성이 나타났으며, 제반의 촉매 수소화전환반응측면에서 상대적인 장단점을 도출할 수 있었다.

Titanium이 첨가된 경우 촉매의 수소화활성이 너무 커서 코크 생성도가 낮은 장점이 있으나 상대적으로 수소화분해 활성이 약화되어 증질유분의 경질유로의 분해활성 및 탈황 반응활성 등이 낮은 점을 감안해 볼 때, 분해반응 및 탈황반응 활성을 적절히 유지시키면서도 코크의 생성도를 낮출 수 있는 최적의 첨가비율이 존재할 것으로 생각되며, tungsten이나 ruthenium의 경우도 최적 첨가 비율이 존재할 것으로 생각된다. 따라서, 3 차년도에는 이러한 최적 첨가비율을 찾는 실험을 수행할 것이며, 아울러 이들 촉매들에서의 수소화전환반응 성능을 기존의 NiMo/Al₂O₃ 및 NiW/Al₂O₃ 과 같은 촉매와도 비교해 볼 것이다.

또한, 지금까지 반응에 사용된 반응기가 batch 형식인 미분반응기여서 이같은 반응 시스템에서의 실험은 촉매의 초기활성실험을 통한 촉매선정 실험에 국한될 수 밖에 없었다. 따라서, 실제공정에서와 비슷한 조건하의 증질유의 수소화전환 반응에서 촉매 활성의 유지의 지속성과 같은 중요한 인자들에 대한 실험을 위해서는 연속 반응기가 필요하므로 3 차년도에는 연속식 고정층반응기를 제작 설치할 계획이며, 이 반응기를 이용하여 제조촉매의 성능을 다각도로 분석해 보고자 한다.

참 고 문 헌

- 1) 허동수, 석유수요의 경질화와 시설고도화, 석유협회보, 11, 29(1987).
- 2) Gibson,K.R., Green,D.C. and Teiichman,D.P., Chem. Eng. Prog., May, 93(1983).
- 3) Schuetze,B. and Hofmann,H., Hydrocarbon Processing, Feb., 75(1984).
- 4) Takeuchi,C., Fukui,Y., Nakamura,M. and Shiroto,Y., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 236 (1983).
- 5) Asaoka,S., Nakata,S., Shiroto,Y. and Takeuchi,C., ibid, 22, 242(1983).
- 6) Shiroto,Y., Nakata,S., Fukui,Y. and Takeuchi,C., ibid, 22, 248(1983).
- 7) Speight,J.G., "The Desulfurization of Heavy Oils and Residua", Marcel Dekker Inc., N.Y., 1981.
- 8) Hus,M., Oil and Gas J., Apr. 13, 109 (1981).
- 9) Allen,D.E., et al., Chem. Eng. Prog., Jan., 85 (1983).
- 10) Dickie,J.P. and Yen,T.F., Anal. Chem., 39, 1847 (1967).
- 11) Asaoka,S., Nakata,S., Shiroto,Y., Takeuchi,C., Prepr. Div. Pet. Chem., Am. Chem. Soc., 26(2), 412 (1982).
- 12) Galbreath,R.B. and Van Driesen,R.P., 8th World Petrol. Congr., 4, 129 (1977).
- 13) Voorhies,A.,Jr. and Smith,W.M., "Advances in Petroleum Chemistry and Refining". Vol. VII, Interscience, N. Y., 1964.
- 14) Gary,J.H. and Handwerk,G.E., " Petroleum Refining Technology and Economics", Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1975.

- 15) Katzer, J.R. and Sivasubramanian, R., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 20(2), 156(1979).
- 16) Chu, C.I. and Wang, I., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 21, 338(1982).
- 17) Lapinas, A.T., Klein, M.T., Gates, B.C., Macris, A. and Lyons, J.E., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1026(1987).
- 18) Sapre, A.V. and Gates, B.C., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 20, 68(1981).
- 19) Ammus, J.M. and Androutsopoulos, G.P., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 494(1987).
- 20) Man, G.P., *Hydroprocessing of Heavy Gas Oil in a Continuous Stirred Tank Reactor*, M.Sc. Thesis, University of Alberta, Canada, 1981.
- 21) Ho, T.C. and Aris, R., *AIChE J.* 33, 1050(1987).
- 22) Trytten, L.C., Gray, M.R. and Sanford, E.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 725(1990).
- 23) Pereira, C.J., Cheng, W.C., Beekman, J.W. and Suarez, W., *Applied Catalysis*, 42, 47(1988).
- 24) Hung, C., Howell, R.L. and Johnson, D.R., *Chem. Eng. Prog.*, 3, 57(1986).
- 25) Hensley, A.L. and Quick, L.M., *Effects of Catalyst Properties and processing conditions of resid hydroprocessing*, Presented at the AIChE National Meeting, Philadelphia, PA, June 1980.
- 26) Chaudhary, N. and Saraf, D.N., *Ind. Eng. Prod. Res. Dev.*, 41(2), 74(1975).
- 27) Qader, S.A., *J. Inst. Petrol.(London)*, 59(568), 178(1973).

- 28) Hopper, W.A. and Voochies, A., Jr., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 11(3), 295(1972).
- 29) Gary, J.H. and Handwerk, G.E., "Petroleum Refining Technology and Economics", Marcel Dekker, Inc., N.Y., 1975.
- 30) Dowes, C., 10th World Petr. Congress, Bucharest, Proceedings, Vol. 4, P. 175, London-Philadelphia, 1981.
- 31) Takeuchi, C., Symposium on Advances in Petroleum Processing, Joint Meeting of the ACS and Chem. Soc. of Japan, Honolulu, April 1-6, 1979.
- 32) Fukui, Y. and Shiroto, Y., *Chemical Economy & Engineering Review*, 15(3), 15(1983).
- 33) Menzies, M.A, et al., *Chemical Engineering*, 88(4), 46(1981).
- 34) Sakabe, T. and Yagi, T., *Hydrocarbon Processing*, 58(12), 103(1979).
- 35) Eccles, R.M., *Oil & Gas J.*, 80, Apr. 12., 121(1982).
- 36) Mounce, W. and Rubin, R.S., *Chem. Eng. Prog.*, 67(8), 81(1971).
- 37) Graeser, U. and Niemann, K., *Oil & Gas J.*, 80, March 22, 121(1982).
- 38) Bearden, R. and Aldridge, C.L, *Energy Progress*, 1, 44(1981).
- 39) Murphy, J.R., *Hydrocarbon Processing*, 58(9), 119(1979).
- 40) Van Drieson, R.P. and Rapp, L.M., 7th World Petroleum Congress, 4(2), 61(1976).
- 41) Green, D.C., *Chem. Eng. Prog.*, 77(12), 33(1981).
- 42) Mann, R.S., Sambhi, I.S. and Khulbe, K.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 410 (1987).
- 43) Shabtai, J., *Proc. Int. Conf. Coal Science(Dusseldorf)*, Verlag Gluckhauf, Essen, 502(1981).

- 44) Baker, J.R., McCormick, R.L., and Haynes, H.W., Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 1895(1987).
- 45) Kang, B.C., Wu, S.T., Tsai, H.H. and Wu, J.C., *Applied Catalysis*, 45, 221(1988).
- 46) Laine, J., Severino, F. and Golding, R., *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 34A, 387(1987).
- 47) Agudo, A.L., Fierro, J.L.G. and Carceres, C., *Appl. Catal.*, 30, 185(1987)
- 48) Ternan, M., *Can. J. of Chem. Eng.*, 61, 133(1983).
- 49) Papadopoulou, C., Lycourghiotis, A., Grange, P. and Delmon, B., *Applied Catalysis*, 38, 255(1988).
- 50) Kushiya, S.K., Aizawa, R., Kobayashi, S., Koinuma, Y., Uemasu, I. and Ohuchi, H., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 107(1991).
- 51) Fitz, C.W., Jr. and Rase, H.F., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 40(1983).
- 52) Tischer, R.E., Narain, N.K., Stiegel, G.J. and Cillo, D.L., *Ind. Eng. Chem Res.*, 26, 433(1987).
- 53) Harvey, T.G. and Pratt, K.C., *Applied Catalysis*, 47, 335(1989).
- 54) Sambhi, I.S. and Mann, R.S., *Can. J. of Chem. Eng.*, 67, 337(1989).
- 55) Mann, R.S., Sambhi, I.S. and Khulbe, K.C., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1788(1988).
- 56) Yan, T.S., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 22, 154(1983).
- 57) Yan, T.S., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 28, 1463(1989).
- 58) Daly, F.P., Ando, H., Sckmitt, J.L. and Sturm, E.A., *J. of Catalysis*, 108, 401(1987).
- 59) Ramirez, J., Vrinat, M., Breysse, M. and Lacroix, M., *Applied Catalysis*,

- 52, 211(1989).
- 60) McCormick,R.L., King,J.A.,King,T.R. and Haynes,H.W.,Jr., Ind. Eng. Chem.Res., 28, 940(1989).
- 61) Okamoto,Y., Maezawa,A. and Imanaka,T., J. of Catalysis, 120, 29(1989).
- 62) Anoldy,P., Van Oers,E.M, De Beer,V.H.J., Moulijn,J.A. and Prins,R., Applied Catalysis, 48, 241(1989).
- 63) Vissers,J.P.R., Lensing,T.J., De Beer,V.H.J. and Prins,R., Applied Catalysis, 30, 21 (1987).
- 64) Van Doorn,J., Staugaard,P., Moulijn,J.A. and De Beer,V.H.J., Applied Catalysis, 48, 253 (1988).
- 65) ibid, ibid, 49, 319 (1989).
- 66) Bouwens,S.M.A.M., Vissers,J.P.R., De Beer,V.H.J. and Prins,R., J. of Catalysis, 112, 401(1988).
- 67) Daly,F.P., Brinen,J.S. and Schmitt,J.L., Applied Catalysis, 11, 161(1984).
- 68) Duchet,J.C., Van Oers,E.M., De Beer,V.H.J. and Prins,R., J. of Catalysis, 80, 386(1983).
- 69) Scaroni,A.W., Jenkins,R.G. and Walker,P.L.,Jr., Applied Catalysis, 14, 173(1985).
- 70) Vissers,J.P.R., Scheffer,B., De Beer,V.H.J., Moulijn,J.A. and Prins,R., J. of Catalysis, 105, 277(1987).
- 71) Groot,C.K., Debeer,V.H.J., Prins,R., Stolarski,M. and Niedzwiedz,W.S., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 25, 522(1986).
- 72) Vissers,J.P.R., Mercx,F.P.M., Bouwens,S.M.A.M., De Beer,V.H.J. and

- Prins,R., J. of Catalysis, 114, 291(1988).
- 73) Diez,F., Gates,C.G., Miller,J.T., Sajkowski,D.J. and Kukes,S.G., Ind Eng. Chem. Res., 29, 1999(1990).
- 74) Pazos,J.M, Gonzalez,J.C. and Salazar-Guillen,A.J., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 22, 653(1983).
- 75) Tamm,P.W., Harnsberger,H.F. and Bridge,A.G., Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 20, 262(1981).
- 76) Sie,S.T., "Catalyst Deactivation", Delmon,B. and Froment,G.F., ed.; Elsevier: Amsterdam, 1980, p 545.
- 77) Hallie,H., Oil & Gas J., Dec. 20, 69(1982).
- 78) ASTM Standard D2887, Part 24, 1978, P 777.
- 79) Gates,B.C., Katzer,J.R. and Schuit,G.C.A., "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill Book Co., N.Y., 1979.

위탁연구보고서

NaY-zeolite상에서 Thiophene의 수침
탈황에 관한 연구(I)

연구기관: 서울대학교 공과대학

연구책임자: 이 현 구

연구원: 이 민 기

백 종 은

여 백

요 약

본 연구에서는 수소화탈황에 관한 문헌 조사를 통하여 반응기구 및 촉매의 개발현황에 관한 기초적인 지식을 습득하고 제올라이트 촉매를 기초로 하여 여러가지 금속의 함침에 의한 변형된 촉매를 제조하였다. 이때 이러한 촉매의 활성을 thiophene의 탈황반응에 적용하여 전반적인 반응성을 기존의 상용촉매의 그것과 비교, 검토하였다. 또한 함침법에 의하여 금속성분을 도입할 뿐만 아니라 금속 원소를 직접 촉매에 도입하여 촉매의 활성향상 효과를 모색하였다.

Co, Mo, Ru, Ni, W 등의 여러가지 금속을 함침법에 의하여 변형시킨 촉매중 Co-Mo/NaY가 가장 thiophene의 탈황성능이 우수하였으며 황화수소의 전처리에 의하여 활성이 크게 향상되었다. 이는 기존의 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매와 상응하는 반응성을 나타낸것으로 열적으로 안정한 제올라이트 계열 촉매를 담체로 사용했을때도 역시 촉매로서의 가치가 충분히 있는것으로 사료된다.

반응온도는 400 - 500°C의 중간범위가 촉매의 활성에 가장 적합하며 함침법에 의하여 변형시킨 촉매는 소성온도가 500°C를 넘지 않아야 담지된 금속성분의 촉매적 기능을 최대한 수행하는것으로 나타났다. 즉, 500°C이상의 고온에서는 금속성분간의 작용에 의해 나타나는 활성점이 감소하는 것으로 여겨진다. 또한 NaY 촉매상에서 코발트와 몰리브덴의 상대조성이 활성점의 생성에 중요한 인자로 작용하며 그 비[$r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$]가 0.2 일때 최대의 활성을 띠었다. 한편 Co-Mo/NaY 와 기존의 Co-Mo/Al₂O₃와의 혼합에 의한 탈황능에 있어서 synergistic effect가 발생하여 활성이 크게 증가하였으며 이때 각기 다른 담체를 사용한 두 촉매의 질량비를 같게 하였을때 그 효과가 높게 나타났다.

Co-Mo/NaY상에 분말상태의 황원소를 혼합하여 전처리를 하는 경우, 처리분위기에 따라서 활성점의 생성이 좌우되는데 550°C의 헬륨분위기하에서 처리하는 경

우 활성점이 생성되지 않고 오히려 탈황능이 Co-Mo/NaY 보다 저조하다. 그러나 수소분위기하에서 처리를하는 경우에는 활성점의 생성으로 우수한 활성을 나타내었다. 즉 기체상태의 황화수소로 처리하는 효과를 나타내었으며 thiophene의 탈황능은 두 금속, Co-Mo 와 황의 결합에 의하여 지배됨을 확인할 수 있었다. 한편, 함침법에 의해서 코발트와 몰리브덴을 도입하지 않고 각기 금속성분의 원소상태를 NaY 촉매에 잘 분산되게 섞어 고온에서 전처리 하였을때에도 역시 활성점이 생성됨을 관찰하였다. 즉 코발트, 몰리브덴 및 황원소의 분말을 적절한 비로 혼합, 분산시킨후 550°C의 헬륨분위기에서 처리시키고 이를 NaY와 혼합하게 되면 활성점이 생기며 촉매의 탈황능이 높게 나타난다. 이때 Co-Mo-S 와 NaY와의 혼합시 그 조성비[$r = \text{Co-Mo-S} / (\text{Co-Mo-S} + \text{NaY})$]가 0.2 일때 활성의 향상효과가 최대로 되었다.

목 차

제 1 장	서 론	85
제 2 장	이론적 고찰	87
	제 1 절 연구의 배경	87
	제 2 절 Co-Mo계 촉매의 catalytic 모델	88
	제 3 절 반응기구	93
	제 4 절 제올라이트의 일반적 고찰	93
제 3 장	실 험	105
	제 1 절 촉매의 제조	105
	제 2 절 실험 장치	106
	제 3 절 실험 방법	106
	제 4 절 생성물의 분석	109
제 4 장	결과 및 검토	111
	제 1 절 금속함침으로 변형된 촉매의 활성 및 선택성 고찰	111
	제 2 절 Sulfidation에 의한 촉매의 활성 변화	118
	제 3 절 반응온도의 영향	122
	제 4 절 조촉매의 구성비에 따른 반응성의 변화	126
	제 5 절 혼합촉매의 반응성	128
	제 6 절 변형된 촉매의 소성온도에 따른 반응성의 변화	128
	제 7 절 원소상태의 황처리 효과	130
	제 8 절 Co-Mo-S 원소의 조성에 의한 촉매적 작용	133
제 5 장	결 론 및 향후 연구계획	137
참고 문헌	139

그림 목 차

[Fig. 1]	Schematic diagram for various oxide compounds on CoMo/Al ₂ O ₃ . ..	89
[Fig. 2]	Schematic representation of "Monolayer model".	91
[Fig. 3]	Schematic representation of "Intercalation model".	91
[Fig. 4]	Schematic representation of "Contact synergy model".	92
[Fig. 5]	Schematic representation of "Electronic Averaging" of promoted site.	94
[Fig. 6]	Reaction network for the thiophene desulfurization.	95
[Fig. 7]	Room temperature adsorption of various sorbates on pentasil zeolites : ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZETA-1, ZETA-3 and NU-5... ..	99
[Fig. 8]	Stereodiagram of framework topology of Y-zeolite.	101
[Fig. 9]	Experimental Apparatus.	107
[Fig. 10]	Presulfiding procedure profile.	108
[Fig. 11]	Reactivity of various metal-impregnated zeolites for thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.	112
[Fig. 12]	Selectivity of product species from thiophene hydrodesulfurization CoMo/NaY at 400 °C.	113
[Fig. 13]	Selectivity of product species from thiophene hydrodesulfurization Co-Mo/Al ₂ O ₃ zeolite at 400 °C.	115
[Fig. 14]	Distribution of C ₄ hydrocarbons from thiophene hydro- desulfurization over Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.	116
[Fig. 15]	Distribution of C ₄ hydrocarbons from thiophene hydro- desulfurization over Co-Mo/Al ₂ O ₃ zeolite at 400 °C.	117
[Fig. 16]	Effect of sulfidation on the activity of Co-Mo/NaY zeolite for	

	thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.	119
[Fig. 17]	Reactivity of sulfided Co-Mo-impregnated catalysts with various supports.	120
[Fig. 18]	Selectivity of product species from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.	121
[Fig. 19]	Distribution of C ₄ hydrocarbons from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C. ...	123
[Fig. 20]	Effect of reaction temperature on the conversion of thiophene over sulfided Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.	124
[Fig. 21]	Selectivity vs. reaction temperature from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite.	125
[Fig. 22]	Effect of cobalt content in Co-Mo/NaY zeolite on thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.	127
[Fig. 23]	Synergistic effect of composite catalyst, Co-Mo-S/NaY and Co-Mo-S/Al ₂ O ₃ on thiophene hydrodesulfurization at 400 °C. ...	129
[Fig. 24]	Effect of calcination temperature of Co-Mo/NaY zeolite on thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.	131
[Fig. 25]	Effect of presursor for sulfidation on thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo/NaY zeolite with different atmosphere at 400 °C.	132
[Fig. 26]	Distribution of C ₄ hydrocarbons from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite prepared by elemental sulfur powder in an hydrogen stream.	134
[Fig. 27]	Effect of Co-Mo-S elemental powder composition on the activity of Co-Mo-S/NaY zeolite for thiophene hydrodesulfurization.	136

표 목 차

<Table 1>	Synthesis Conditions of Zeolite	98
<Table 2>	Pore Diameter in Zeolites	98
<Table 3>	Operating conditions of the gas chromatography.	109
<Table 4>	Relative sensitivities of separated components.	110

제 1 장 서 론

중질유의 접촉분해에 의한 경질화는 그 중요성이 날로 높아지고 있으며 특히 석유가 에너지원의 막대한 비중을 차지하고 있는 상황에서 중질유의 경질화에 대한 연구의 필요성과 의의는 매우 높다고 할 수 있다. 중질유의 경질화 공정에서 가장 핵심이 되는 부분으로 촉매의 개발을 들 수 있으며 이에 대한 투자와 체계적인 연구가 급선무라 할 수 있다. 여기에 가장 난점으로 대두되는 문제는 원유에 포함되어 있는 여러가지 금속 및 무기물의 촉매에 대한 피독현상이다. 이에 세계 각국에서는 원유중의 불순물에 대하여 저항성이 강하고 원유의 분해능이 뛰어난 촉매의 개발에 역점을 두고 있으나 이에 대한 연구성과는 아직도 불투명하다고 볼 수 있다. 이러한 관점에서 본 연구에서는 불순물중에서 황성분의 제거에 중점을 두고 이에 가장 적합한 촉매의 제조에 대하여 조사하고 반응실험을 수행하여 촉매의 반응성을 분석하였다.

현재, 상업적인 탈황공정에서는 Co-Mo/ Al_2O_3 촉매가 널리 쓰이고 있으며 이에 촉매에 대한 반응성, 반응기구등 전반적인 연구가 활발히 진행되고 있다. 여기에 기초하여 피독성 저하 및 활성의 향상을 도모하여 보다 우수한 성능의 촉매를 개발하는데 역점을 두고 다양한 연구가 이루어지고 있다. 한편 열적인, 그리고 형상선택적인 특성으로 그 응용범위가 넓은 제올라이트 촉매에 대해서도 최근 연구가 수행되고 있다.

본 연구에서는 일정한 기공구조를 가지며 다른 금속산화물보다 열적 안정성이 높은 제올라이트를 기초로하여 여러가지 금속을 함침시키는 방법에 의하여 변형시킨후 thiophene의 탈황반응에 직접 적용하여 촉매의 반응성을 제고하고자 연구를 수행하였다. 즉 Co, Mo, Ni, W, Ru 등의 금속을 Y-제올라이트에 도입하여 탈황능력

이 보다 우수한 촉매를 제조하였으며 황의 피독에 의한 전처리의 영향을 살펴보았다. 이들 촉매의 반응성을 기존 촉매의 반응성과 비교, 검토하였으며, 반응온도, 변형된 촉매의 소성온도 및 함침금속간의 조성의 변화에 대하여 최적의 활성을 갖는 촉매 제조조건 및 반응조건을 제시하였다. 여기에 Co-Mo/Al₂O₃, 그리고 기존의 촉매와 Co-Mo/NaY 제올라이트 촉매의 물리적 혼합에 의한 복합촉매를 제조하여 서로 다른 두 촉매간의 synergistic effect에 의한 반응성의 향상효과를 예측, 검증하였다. 한편으로 NaY-제올라이트를 기초로 한 변형촉매의 제조에 있어서 금속염의 함침에 의한 촉매의 변형 이외에 원소 상태의 분말을 직접 혼합하여 소성시키는 방법을 시도하고 촉매 활성의 향상효과를 분석하여 그 결과를 다른 촉매의 경우와 비교, 검토하였다.

제 2 장 이론적 고찰

제 1 절 연구의 배경

중질유 및 잔사유의 일반적인 특징은 고분자량인 방향족화합물의 비율이 매우 높다는 것과 이물질이 다량 함유되어 있다는 것이다. 이중 황의 함량은 특히 많으며 이의 제거는 경제적으로 매우 중요한 과제이다.

황을 포함하는 정유제품들로부터 황을 제거하기 위한 공정은 정유공장의 가장 중요한 공정중의 하나로서 주로 Co(or Ni)-Mo(or W)의 촉매를 이용하여 성취된다. 일반적으로 수첨반응이라고 부르는 이 반응공정은 탈황 및 탈 질소이외에도 다음과 같은 여러가지 반응이 수반되며 일어난다.

- 1) 탈황반응(수소첨가 C-S 분해반응) : $R-SH + H_2 \rightarrow RH + H_2S$
- 2) 탈질소반응(수소첨가 C-N 분해반응) : $RNH_2 + H_2 \rightarrow RH + NH_3$
- 3) C-C 수첨분해반응 : $RCH_2CH_2R' + H_2 \rightarrow RCH_3 + R'CH_3$
- 4) 수소화반응 : 불포화탄화수소 + $H_2 \rightarrow$ 포화탄화수소
- 5) 탈금속화반응 : 중질유에 존재하는 Ni, V 등의 금속을 제거하면 여기에서 2)에서 5)까지의 반응은 탈황시 동반되는 반응으로 많은 양의 수소를 소모하기 때문에 경제적으로 중요한 탈황반응의 고려인자가 된다. 1)

따라서 탈황반응은 중질유의 경질화에 따른 문제들 중에서 가장 경제적으로 고려되어야 할 공정이라 할 것이다.

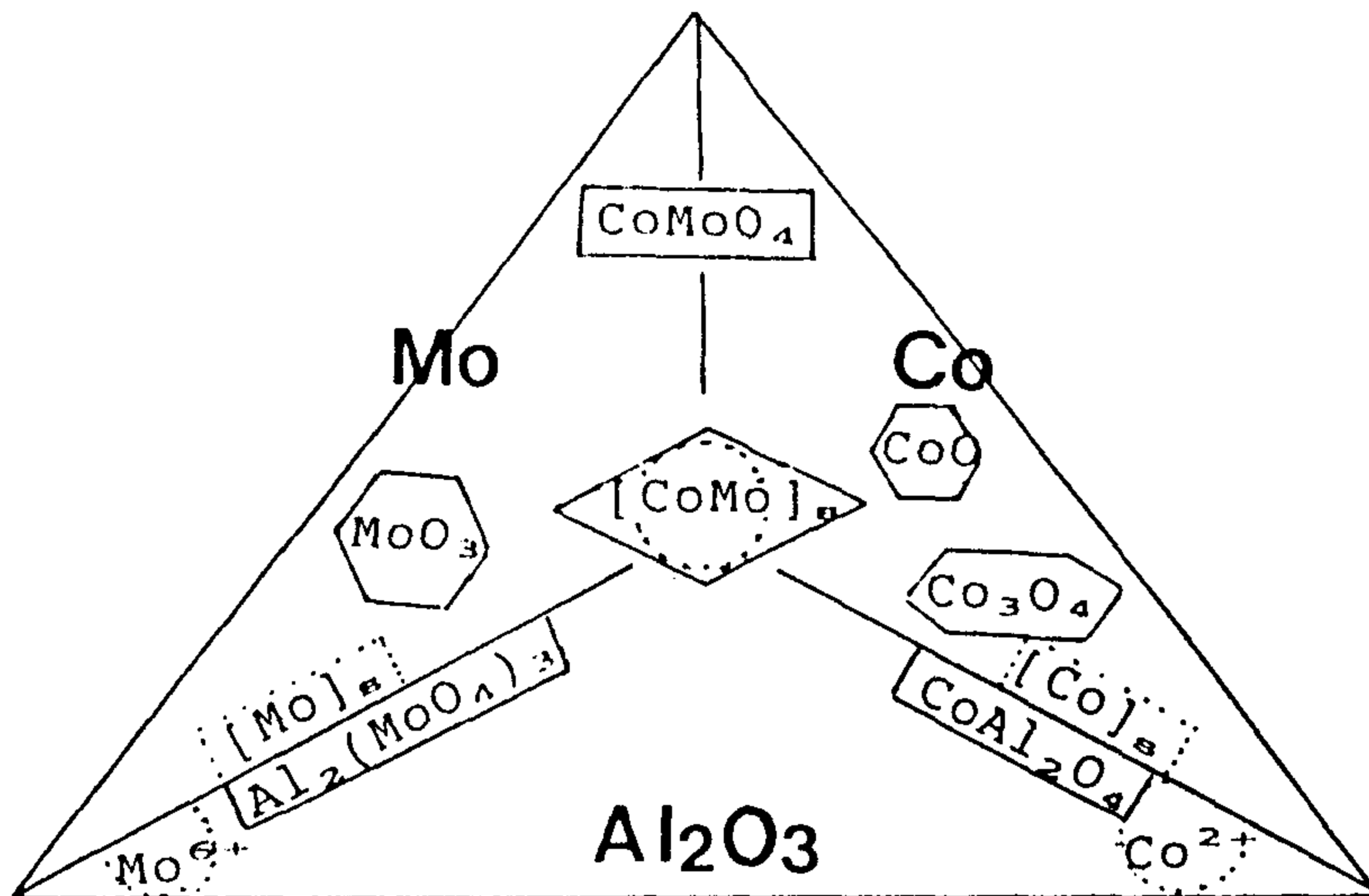
제 2 절 Co-Mo계 촉매의 Catalytic 모델

상업적으로 HDS에 이용되고 있는 촉매는 대부분이 Co-Mo계 촉매이다. Co대신에 Ni이, 그리고 Mo대신에 W가 이용되기도 하지만 많은 HDS촉매들은 Co-Mo계 촉매들이다. 이때 담체는 γ -알루미나를 주로 사용하고있다. 주촉매인 Mo과 조촉매인 Co는 담체인 γ -알루미나상에 [Fig. 1]과 같이 여러가지 형태로 존재하게 된다. 이때 각 원자간 결합형태의 양은 금속의 도입비에 따라 달라지게 된다. [Fig. 1]에 's' 로 나타낸것은 황화된 상태를 의미한다. 황화되기 전과 황화된 후의 촉매의 전체 표면구조는 다르다.

특히, Mo의 양에 대한 Co의 양이 증가함에 따라 활성이 증가하다가 감소하는 'synergistic effect'를 보이게 되는데, 황화된 상태와 금속간의 조성은 Co-Mo계 촉매의 특성을 나타내는 중요한 변수이다. Synergistic effect가 실험에 의해 증명된 후로 그에 대한 해석이 계속 연구되어 왔고, 조촉매의 역할을 설명하기 위하여 15가지 이상의 모델이 제안되었다. 그중 대표적인 모델을 살펴보면 다음과 같다.

1. Monolayer 모델 2.3)

Mo이나 W이 γ -알루미나에 담지될때 담체와의 결합으로 [Fig. 2]와 같이 단층으로 입혀지고 조촉매인 Co나 Ni은 γ -알루미나의 tetrahedral site에 위치하여 단층의 안정성을 증대시켜 Mo(W)의 환원을 유발시키는 것으로 추정하였다. 그러나 이 모델은 산화물 상태에서는 어느 정도 일치하나 실제반응 조건에서는 표면의 구조적 변화가 일어나므로 황화물 상태를 설명하지 못하는 단점이 있다.



[Fig. 1] Schematic diagram for various oxide compounds on CoMo/Al₂O₃

2. Intercalation 모델 4)

Voorhoeve등이 비담지 NiW상을 사용하여 제안한 것으로 Mo와 W는 [Fig. 3]와 같은 단위격자로 S^{2-} 와 결합된다. 이때 MoS_2 와 WS_2 의 구조사이의 결합은 어렵지만 표면층의 귀퉁이에서 octahedral interstices를 이루고 여기에 조촉매인 Co^{2+} , Ni^{2+} 등이 intercalation되어 활성점의 수를 증대시키는 것으로 추정하였다.

3. Contact Synergy 모델 5, 6)

MoS_2 의 층위에 Co_9S_8 이 단순 접촉([Fig. 4] 참조)되어 이 층의 경계면에서 활성이 급격히 증가된다고 생각한다. 그러나 이모델은 그 촉매효과의 구체적인 성질 및 site를 알 수 없는 단점이 있다.

4. Co-Mo-S 모델 7, 8, 9)

1980년대에 Topsoe등이 다음과 같은 관찰결과에서 얻어낸 모델이다.

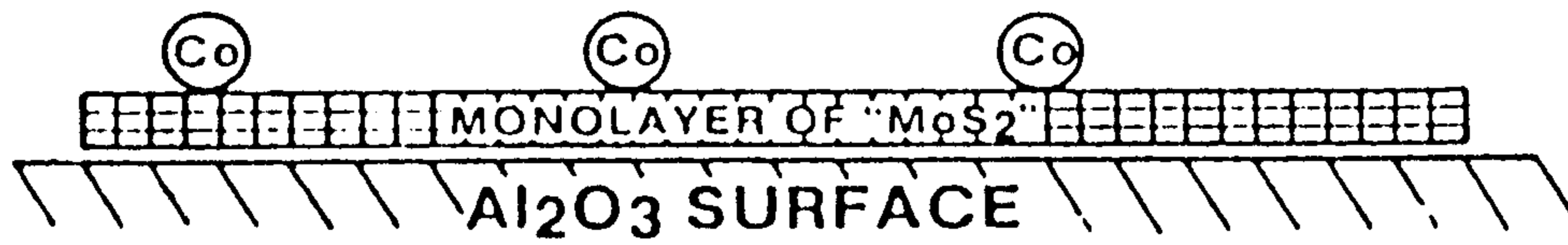
1) MES(Mössbauer Emission Spectroscopy)에서 황화처리된 Co-Mo/ Al_2O_3 촉매상에 Co_9S_8 , Co/ Al_2O_3 이외에 제 3의 상태가 존재한다.

2) Metal 조성변화에 따른 위의 제 3의 상태의 절대량이 thiophene의 HDS반응 활성과 같은 typical synergistic promotion behavior를 보인다.

3) 황화처리된 Mo/ Al_2O_3 , Co-Mo/ Al_2O_3 의 EXAFS연구결과, Co의 존재에 무관하게 MoS_2 의 구조가 유지된다.

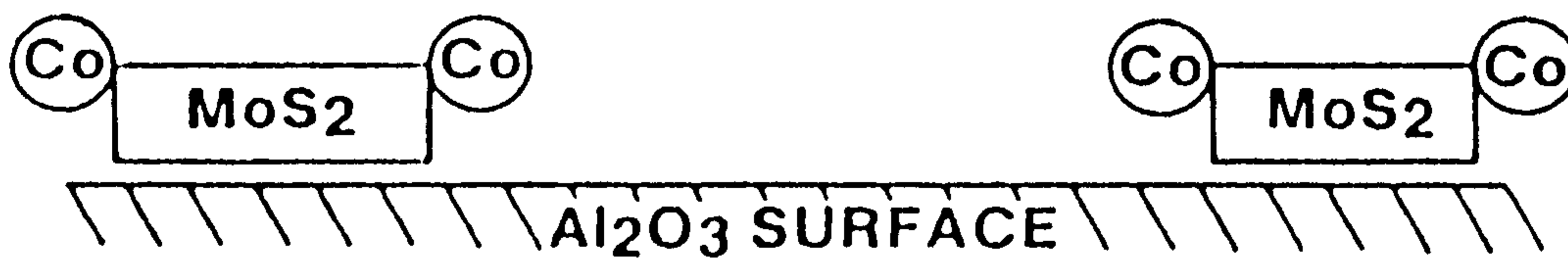
4) IR에 의한 Probe molecule(NO)의 흡착연구결과, MoS_2 의 edge plane에 Co가 대부분 존재한다.

MONOLAYER



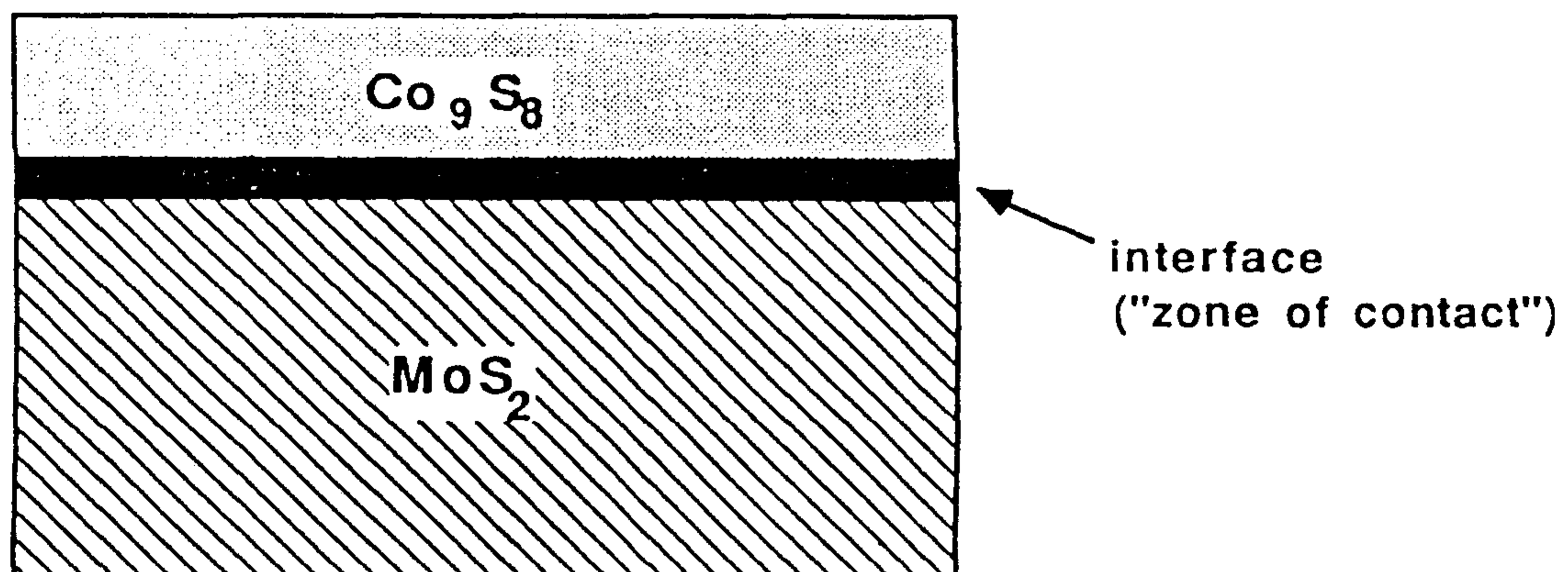
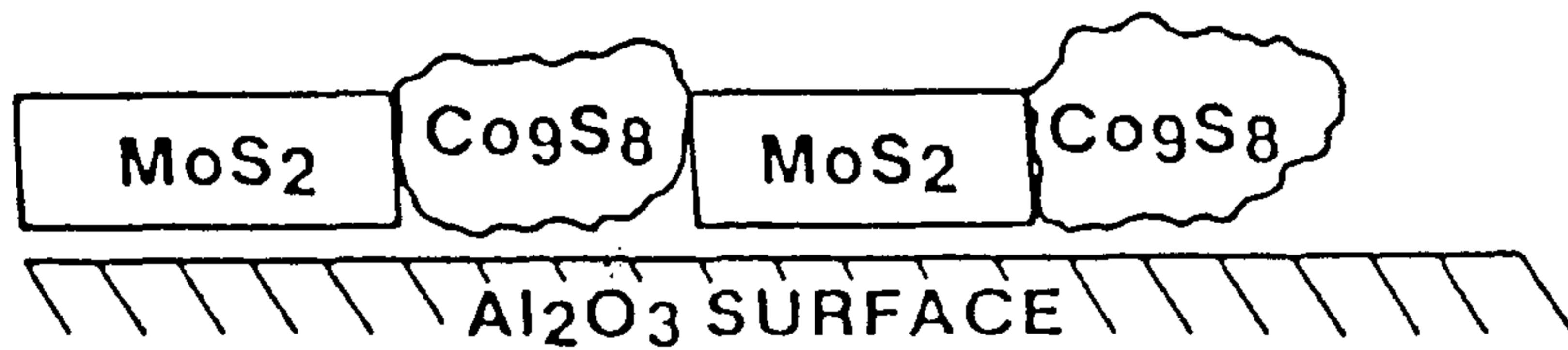
[Fig. 2] Schematic representation of "Monolayer model".

INTERCALATION



[Fig. 3] Schematic representation of "Intercalation model".

SYNERGISTIC CONTACT



[Fig. 4] Schematic representation of "Contact synergy model".

이상의 결과에 의해 Topsoe등은 위의 제 3의 상태를 Co-Mo-S phase라 부르고 Co는 MoS₂의 edge plane에서 Mo, S와 electronic averaging에 의해 [Fig. 5]와 같이 존재한다고 주장하였다.

이 Co-Mo-S 모델은 많은 실험결과에 잘 부합하여 그 신빙성이 주목을 받고 있다.

제 3 절 반응 기구

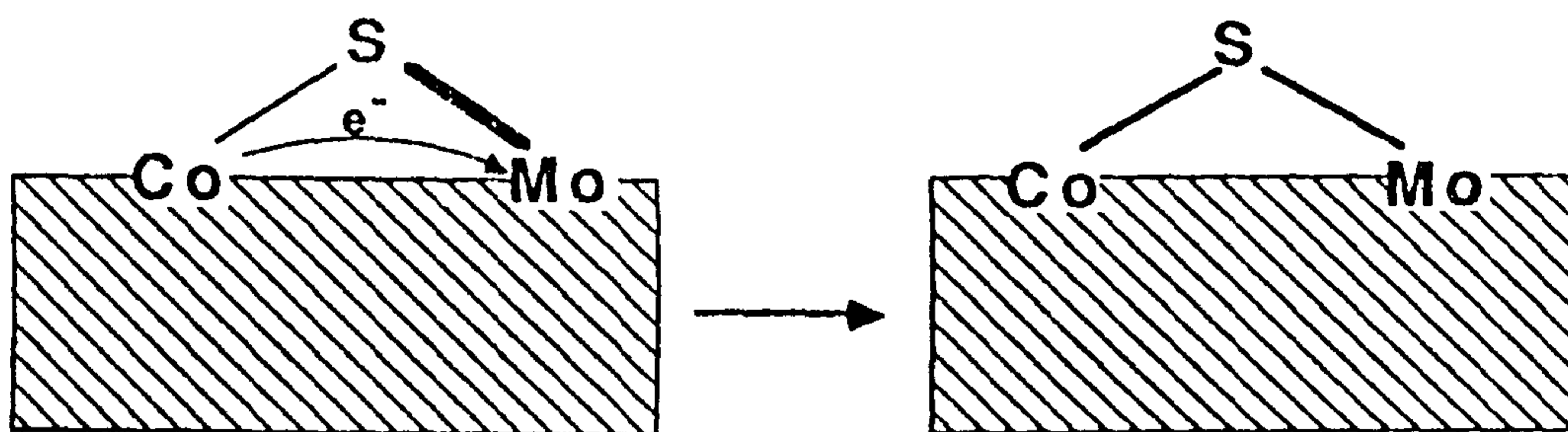
HDS의 mechanism은 몇가지 대표적인 황화합물에 대하여 연구가 비교적 활발하며, 특히 석유중의 황화합물중 반응성이 가장 낮은 thiophene에 대해서 Amberg등에 의해 [Fig.6]과 같은 mechanism이 제시되었다.^{10, 11)}

제 4 절 제올라이트의 일반적 고찰

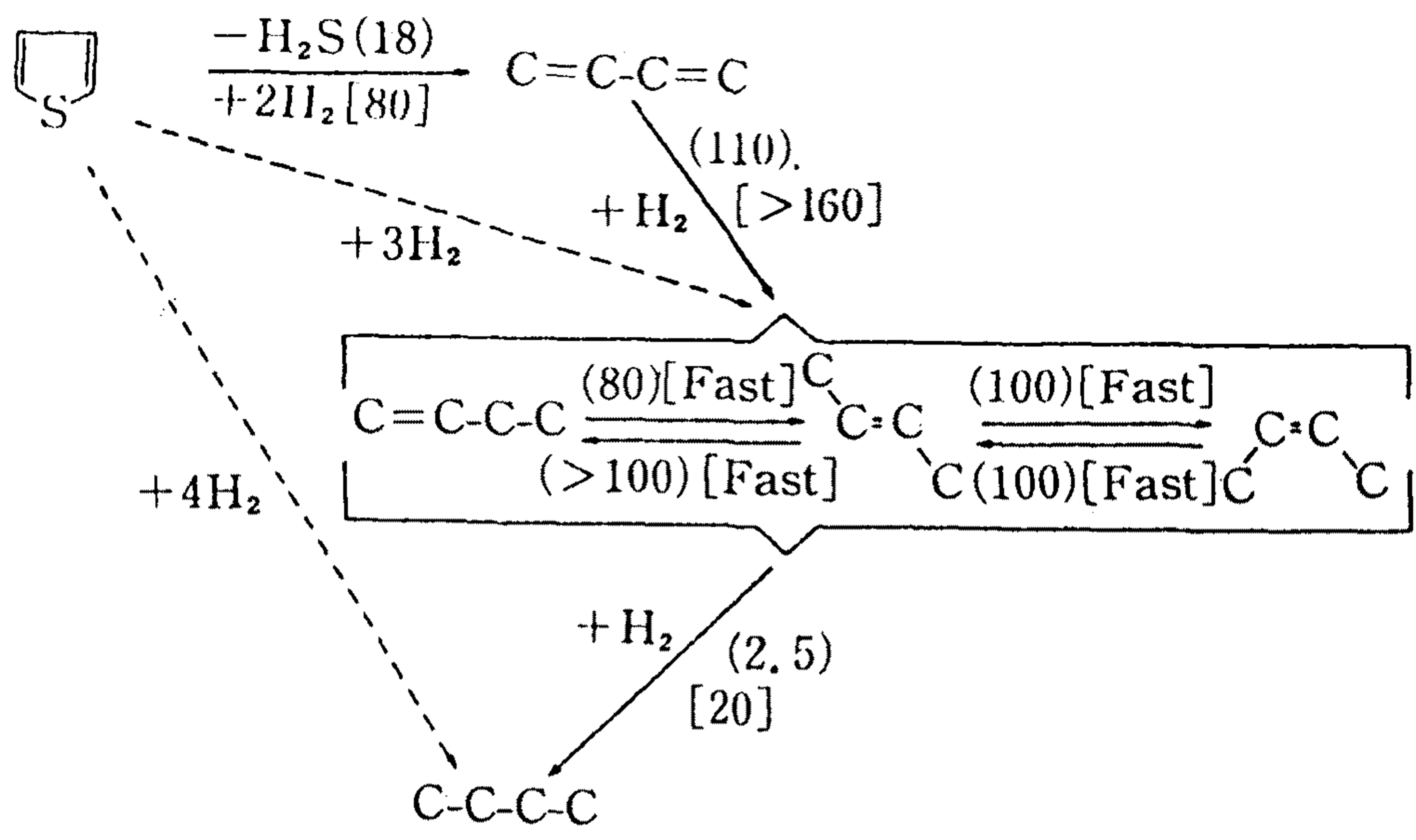
1. 제올라이트의 구조 및 특성

제올라이트는 “끓는 돌”이라는 뜻으로, 결정성 규산 알루미늄의 총칭이다. 초기에 제올라이트는 양이온 교환특성을 이용한 경수 연화제외에는 별다른 용도가 없었다. 1950년대부터, 알칼리성 반응물을 수열반응시켜 제올라이트가 합성되고, 천연물과 다른 구조의 합성제올라이트가 얻어지면서 제올라이트에 관한 연구가 활발하게 전개되었다. 결정구조가 밝혀지고 분자크기에 따른 선택적인 흡착 특성이 알려지면서, 분자크기에 따른 분리효과를 강조하여 분자체라는 이름으로 불리우게 되었다.¹²⁾

1960년대초 합성 제올라이트가 크래킹반응에서 실리카-알루미나보다 높은 촉



[Fig. 5] Schematic representation of "Electronic Averaging" of promoted site.



[Fig. 6] Reaction network for the thiophene desulfurization.

매활성을 보인다는 점이 알려지면서 제올라이트는 촉매로서 연구되기 시작하였다. 13, 14) 양이온 교환이나 실리카/알루미나의 구성비를 바꾸어 산성도를 조절할 수 있고, 분자체 효과를 이용하여 특정 촉매반응만을 선택적으로 진행시킬 수 있다는 특징을 가지고 있어, 고체산촉매로서 큰 관심을 끌게 되었다. 이후 크래킹 이외에도 산촉매반응인 자일렌의 이성화, 톨루엔의 알킬화, 점촉개질 등 다양한 반응에의 적용이 연구되어 이제는 공업촉매로서 널리 응용되고 있다. 15)

1976년 Mobil 사가 ZSM-5촉매를 이용하여 메탄올을 가솔린으로 전환시키는 공정 Methanol To Gasoline(MTG)을 개발한 것은 제올라이트 촉매의 새로운 응용가능성을 보여준 획기적인 것이었다. 16) 이 공정은 원유가격의 하락으로 공업화가 지연되었으나, 석유자원이 고갈될 때 석탄이나 오일셸(oil shell) 등 여러 자원에서 에너지 및 화학공업의 원료를 확보할 수 있는 기술로서 크게 기대되고 있다. 에너지의 자국확보라는 정책적인 차원에서 추진되었다고는 하지만, 1986년 뉴질랜드에 MTG공장이 건설되어 조업되고 있음은 주목될 만한 일이다.

ZSM-5촉매를 이용한 전환공정은 더욱 확대되어 메탄올이나 합성가스로부터 올레핀 또는 방향족화합물 등 특정한 석유화학공업의 원료를 생산하려는 시도도 활발하게 진행되고 있다. 17) 올레핀을 출발물질로 하는 기존의 석유화학공업 대신 메탄올을 석유화학공업의 출발물질로 하는 새로운 체계도 검토되고 있어, 제올라이트 촉매에 관한 연구는 여러 분야로 확산되고 있다.

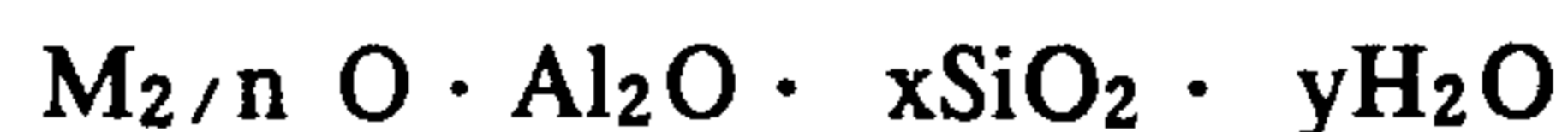
제올라이트는 구성원소가 규소와 알루미늄이었으나, 이를 다른 원소로 대체한 분자체들도 합성되어 널리 연구되고 있다. 규소 대신 알루미늄과 인으로 이루어진 AlPO계 분자체, 알루미늄 대신 티타늄으로 이루어진 규소-티타늄 분자체 이외에도 붕소, 칼륨, 철 및 망간 등이 골격을 이루고 있는 분자체들도 보고되고 있다. 23) 이들을 제올라이트 유사물질이라고 분류하기도 하나, 제올라이트의 특징인 가역 흡착-탈착, 분자체 효과 등을 보이는 다공성 결정이라는 점에서, 또 기본 단위가 정사면체라는 점에서, 제올라이트의 정의를 확대하여 이들도 제올라이트

라고 보는 견해도 있다. 즉, 구성원소보다 결합방법에 기준을 두는 쪽으로 개념을 확대시키는 것이 바람직하나, 아직은 제올라이트를 알루미늄과 규소로 이루어진 물질로 국한하여 부르고 있다. 금속이온이 골격에 포함된 금속 제올라이트는 금속성분과 제올라이트골격이 상호 작용하여 독특한 촉매작용을 나타낼 가능성이 커서, 새로운 촉매재료로서 기대를 모으고 있으며 이들을 금속 실리케이트라고 부르기도 한다.

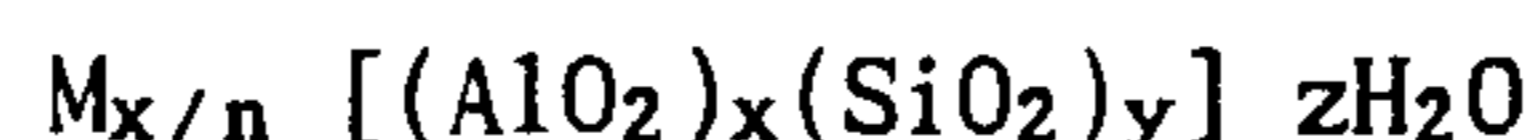
제올라이트는 양이온 교환 특성을 이용한 세제 첨가제나 흡착 분리제등으로도 중요한 물질이지만, 1) 규칙적인 결정구조로 인한 촉매반응에서의 형상 선택성, 2) 강한 산성도와 이의 조절 가능성 및 3) 양이온 주위에 형성되는 강한 전기장으로 인한 반응물의 반응성 증대효과들이 있어서 제올라이트는 고체산 촉매로서 응용분야가 더 넓어질 것이다. 금속이포함된 제올라이트의 합성, 금속의 분산 담지 기술의 향상 및 반응물이나 생성물의 세공내 확산 제어 등으로 제올라이트는 선택성이 높은 촉매 재료로의 가능성도 매우 높다.

제올라이트는 AlO_4 와 SiO_4 로 이루어진 aluminosilicate 결정으로 AlO_2 와 SiO_2 의 두개의 tetrahedra가 산소를 공유하면서 3차원적으로 연결된 구조를 형성하고 있다.¹⁹⁾ 이 때 두개의 tetrahedra가 산소를 공유하면서 결정구조를 형성하기때문에 전체적으로 음전하를 띠게 되므로 I, II 족의 양이온들이 결정구조내에 존재하게 된다.

제올라이트를 이루는 성분들 중에서 tetrahedra 의 중심위치에 존재하고 있는 T site의 원소(Si, Al)들은 각기 다른 성분으로 대체 가능하며, 일반적인 분자식은



와 같다. 이때 M은 양이온을, n은 그 전하를 나타내며, x와 y는 각각 임의의 정수이다. 위의 일반식을 단위 격자당 구조식으로 나타내면 다음과 같다.²⁰⁾



위의 식에서 x, y 및 z 는 각각 임의의 정수를 나타내며 $(x+y)$ 는 단위격자내의 tetrahedra의 수를 나타내며 y/x 의 비는 제올라이트의 종류에 따라 각기 다른 값을 갖는다.

합성 제올라이트는 원래 지각 구성성분으로 매우 긴 시간에 걸쳐 형성된 천연 제올라이트의 형성과정을 모방하여 인공적으로 합성한 것인데 그의 조건을 <Table 1>에 비교하여 나타내었다.

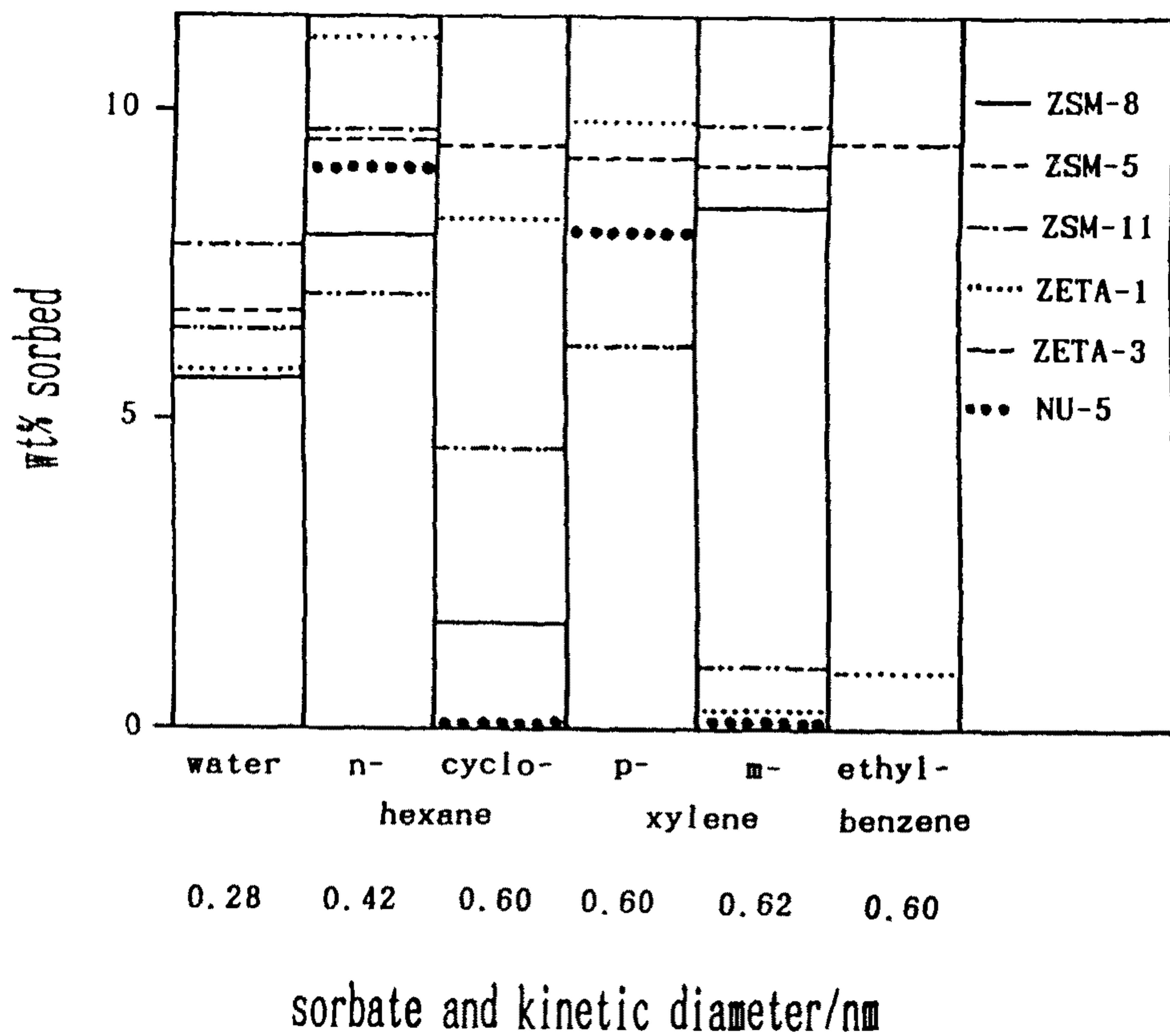
제올라이트는 일반 촉매와는 달리 일정한 크기의 기공을 가지는데 이러한 기공의 구조와 크기가 촉매의 특성을 결정짓는 중요한 역할을 한다[[Fig. 7참조]. 이때 기공을 형성하는 tetrahedra의 수에 의해 각기 다른 여러 종류의 제올라이트가 이루어지는데 기공 크기와 tetrahedra의 수와의 관계를 나타내면 <Table 2>와 같다.

<Table 1> Synthesis Conditions of Zeolite

	Natural Zeolite	Synthesized Zeolite
Reactant	volcanic glass + silane water	silica/alumina hydrogel
PH	9 - 10	> 12
Temperature	27 - 55 °C	100 - 200 °C
Time	50 to 50000 years	several days

<Table 2> Pore Diameter in Zeolites

Number of tetrahedra per ring	Max. free diameter (Å)	Example
6	2.8	Erionite , A ZSM-5, Ferrierrite L, Y, Mordenite
8	4.3	
10	6.3	
12	8.0	
18	15.0	



[Fig. 7] Room temperature adsorption of various sorbates on pentasil zeolites : ZSM-5, ZSM-8, ZSM-11, ZETA-1, ZETA-3 and NU-5

자연계에 존재하는 faujasite는 단위격자안에 Ca, Na, Mg, K과 약 55개의 Al 원자를 포함하고 있다. 인공적인 X 및 Y-zeolite는 Na-Y의 경우 $\text{Na}_p\text{Al}_p\text{Si}_{192-p}\text{O}_3 \cdot q\text{H}_2\text{O}$ 의 조성을 가진다. p는 74 - 48, q는 270 - 250정도의 값을 갖는다. Y-zeolite의 격자구조는 [Fig.8]과 같다. 그림에서처럼 꼭지점이 잘린 정팔면체 모양인 sodalite가 hexagonal prism을 만들면서 이루어진 모양이다. Y-zeolite의 특징은 다른 zeolite에 비해 큰 기공지름(~ 8Å)를 가지고 있어 분자크기가 큰 component도 기공속으로 들어갈 수 있다는 점이다. 그러나 ZSM-5등과는 달리 기공 사이에 super-cage가 존재하기 때문에 큰 화합물이 생성된다면 기공을 빠져나오지 못하기 때문에 deactivation이 일어날 수 있다.

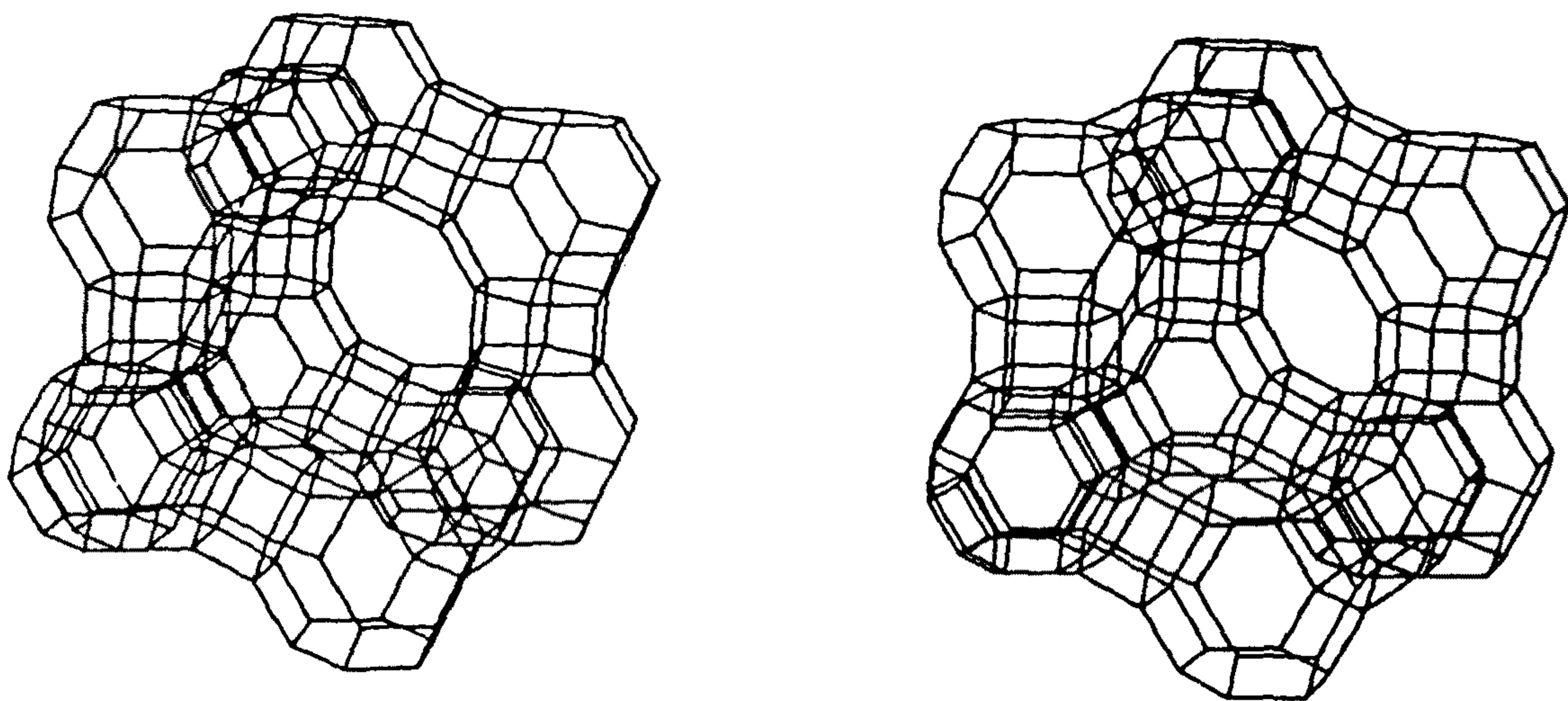
Alumina의 대체 담체로서 zeolite를 쓰게되면 다음과 같은 잇점을 얻을 수 있다 :

- 1) Zeolite의 열적 안정성으로 regeneration이 γ -알루미나에 비하여 용이하다.
- 2) Zeolite산점의 영향으로 γ -알루미나와는 다른 product distribution을 얻을 수 있다.
- 3) 반경이 작은 기공보다는 반경이 큰 기공이 황합물과 같이 큰 분자의 처리에 유리 할 것이다.

이상의 이유로 본 연구에서는 Y-zeolite를 γ -알루미나의 대체 담체로 채택하여 반응실험을 수행하였다.

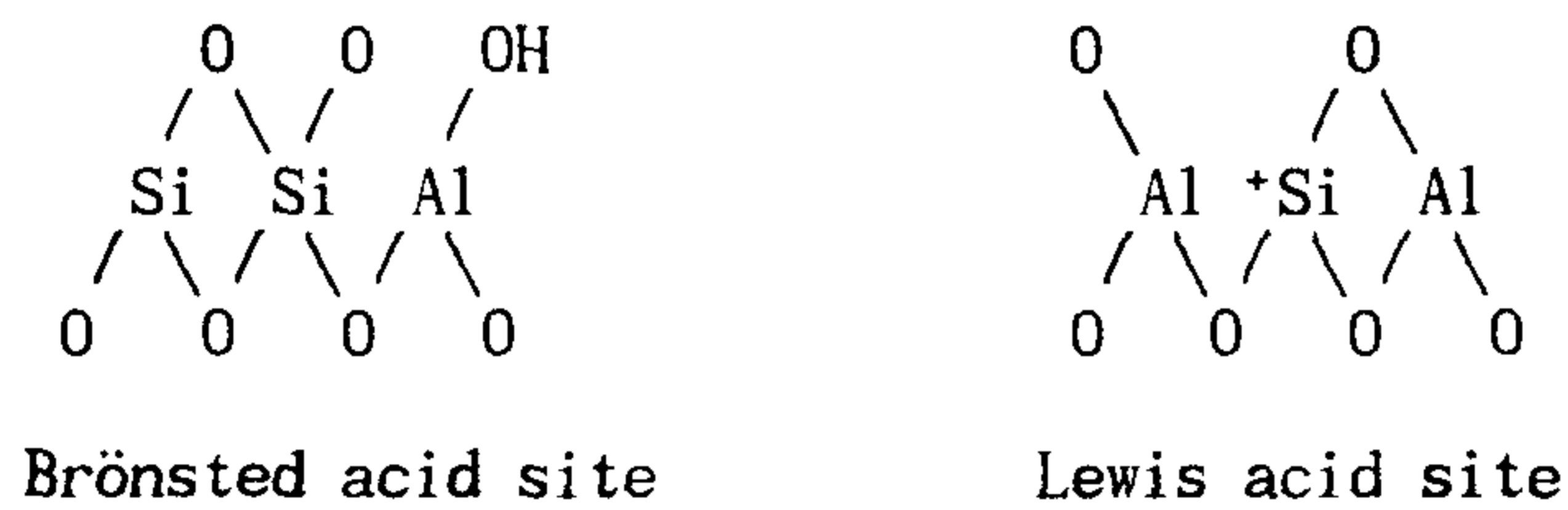
2. Y-zeolite 촉매의 특성

Y-zeolite 촉매는 산촉매로써 여러 반응에 유용하게 사용된다. 촉매표면에는 각기 그 세기가 다른 산점(acid site)이 존재하며 각각의 산점의 양과 세기등 산촉매로써의 특성을 이해하고 그 특성과 반응성 및 선택성 사이의 관계를 규명하는 것은 매우 중요한 일이다. Y-zeolite 촉매에는 Brönsted acid site(B 산

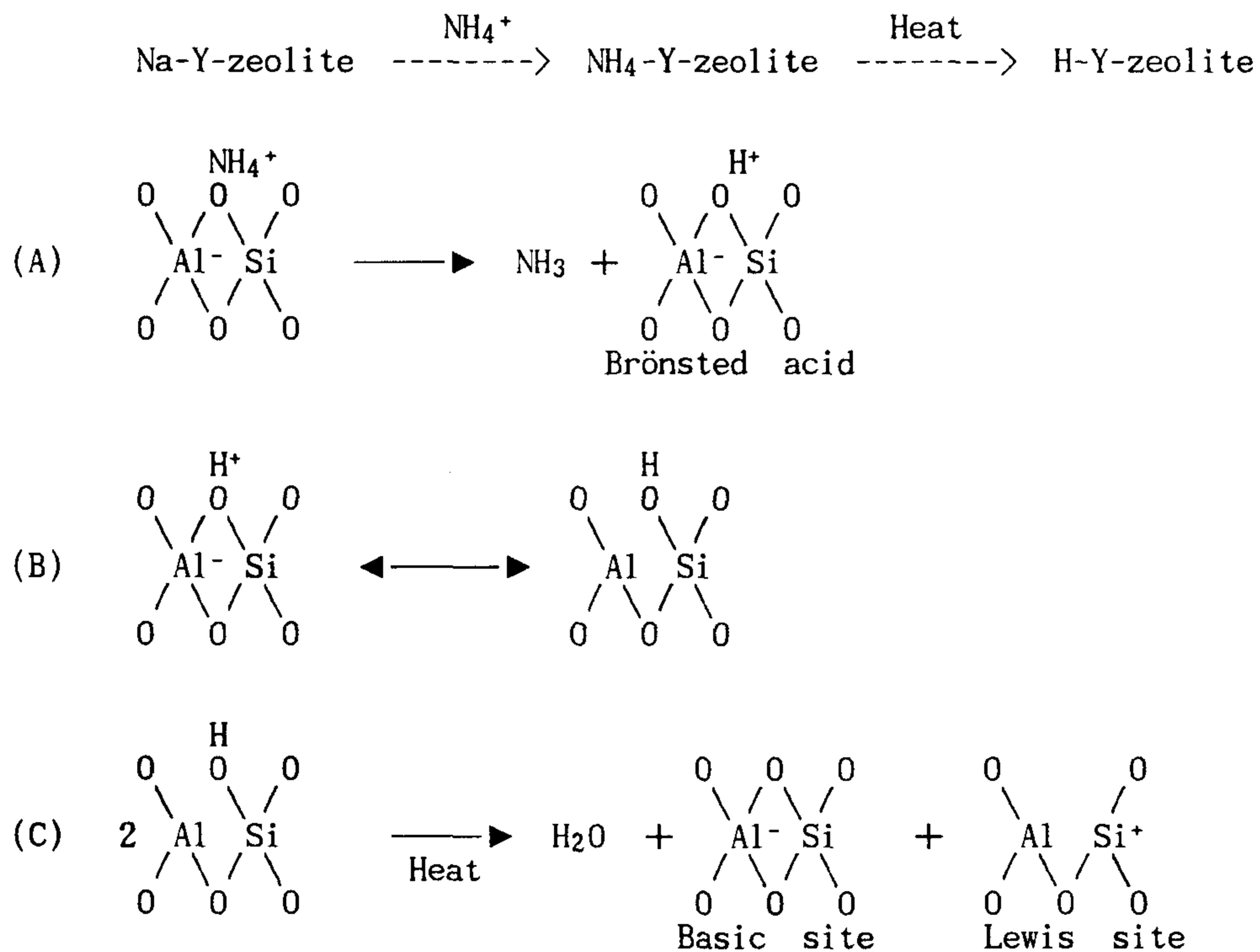


[Fig. 8] Stereodiagram of framework topology of Y-zeolite.

점)와 Lewis acid site(L 산점)의 두가지 종류의 산점이 존재하는데 이러한 산점의 양 및 세기등의 특성조사에는 일반적으로 IR (Infrared Spectroscopy), TPD (Temperature Programmed Desorption), ESR (Electron Spin Resonance) 및 microcalorimetry 등이 널리 쓰인다. Y-zeolite 촉매에 존재하는 B 산점과 L 산점은 다음과 같은 형태이며



촉매의 구조내에 Brönsted 산점이 생성되는 것은 활성이 있는 알루미늄 원자에 수소이온이 도입되기 때문이다. Y-zeolite 촉매의 구조내에 수소이온이 도입되는 과정을 다음과 같이 나타낼 수 있다.²¹⁾



이때 Na^+ 이온을 H^+ 로 교환하는 방법에 있어서 암모늄이온으로 교환하는 방법이외에도 물로 세척하여 Na-Y-zeolite 를 HNa-Y-zeolite 로, 산용액을 이용하여 이온을 추출해내는 방법(즉 $\text{Na-Y-zeolite} + \text{HA} \rightarrow \text{H-Y-zeolite} + \text{NaA}$), 또는 유기 암모늄염(TMA) 등으로 처리하는 방법, 그리고 다원자가 양이온으로 이온교환하는 방법등이 있다. 가장 많이 이용되는 방법으로는 암모늄이온에 의한 교환방법인데, 이렇게하여 생성된 Brönsted(A) 산점은 열을 가함으로써 두 개의 B산점이 탈수되면서 Lewis 산점으로 변화하는데 이처럼 전화가 일어나는 온도는 약 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 이상이다. 이때 열처리를 하는 조건 즉, 온도, 시간, 가열속도, 그리고 열처리시 촉매 주위의 기체종류에 따라 HY-zeolite의 산특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 21, 22, 23, 24)

앞에서 언급한 B 산점에서 나타났듯이 B 산점은 Al과 매우 관련이 깊은데, 단위격자당 Al이 비교적 적을 때 촉매표면에 Al 양이 많을수록 OH group도 많아지며 어느정도 비례관계를 가지고 있다. 25) 따라서 촉매의 산특성은 Al의 분포 양상에 크게 영향을 받는데 비교적 결정입자가 큰 촉매의 경우 외부 표면(external surface)에 알루미늄의 농도가 높은것으로 알려져 있어서 B 산점의 분포도 같은 양상을 나타낼 것으로 추정된다. 그러나 B 산의 세기(strength)는 이와는 관련이 없으며 이에 대해서는 TPD 및 IR 분석을 통한 정확한 해석이 요구된다. 이를 위해서 암모니아-TBA 또는 암모니아-피리딘 염기쌍을 이용한 촉매 결정 외표면과 내부기공에 대한 흡착-탈착 실험을 각각 수행할 필요가 있다.

이에 대해 Topsoe등 26)이 암모니아의 흡착을 이용하여 TPD 분석상의 강산점이 주로 B 산으로 구성되어있음을 확인하였고 촉매의 외부 표면과 내부 표면에 존재하는 OH 기를 각기 분리, 관찰 하였다. IR 분석 결과에 있어서 HY-zeolite 결정내의 OH기의 존재위치는 3605 cm^{-1} 부근과 3740 cm^{-1} 부근의 두 위치에서 관찰된다. 순수한 HY-zeolite의 경우 3605 cm^{-1} 부근의 band는 촉

매내 Al 원자와 관여된 OH기를 나타내고 3740 cm^{-1} band는 촉매결정의 외부 표면에 존재하는 silanol group(S-OH)에 기인한다. 또한, 3300 cm^{-1} 에서 3700 cm^{-1} 에 걸치는 넓은 특성 band는 산성이 없는 내부 silanol group 에 의한 것이다.²⁷⁾

제 3 장 실험

제 1 절 촉매의 제조

1. HY-zeolite 촉매의 제조

NaY-zeolite(JRC-Z-Y)에 과량의 NH_4Cl (1M) 용액을 넣고, 상온에서 24시간 교반한 후 증류수로 세척하고, 373K의 공기분위기하에서 24시간동안 건조하였다. 이러한 과정을 여러번 반복하여 완전한 이온교환이 완전히 이루어지게 하였다.

2. KY-zeolite 촉매의 제조

NaY-zeolite에 과량의 KNO_3 (1M) 용액을 넣고, 333K에서 24시간 교반한후 증류수로 세척하고 373K의 공기분위기하에서 24시간동안 건조하였다. 이러한 과정을 3회 실시하여 이온교환율을 높였다.

3. 금속함침 촉매의 제조

각 금속의 nitrate염을 증류수에 녹여 일정한 농도로 한후 Y-zeolite와 접촉시켜 48시간 방치하여 촉매의 표면에 금속성분이 함침되도록 하였다. 함침후 393K에서 5시간동안 건조한후 723K의 공기분위기하에서 소성하였다.

제 2 절 실험 장치

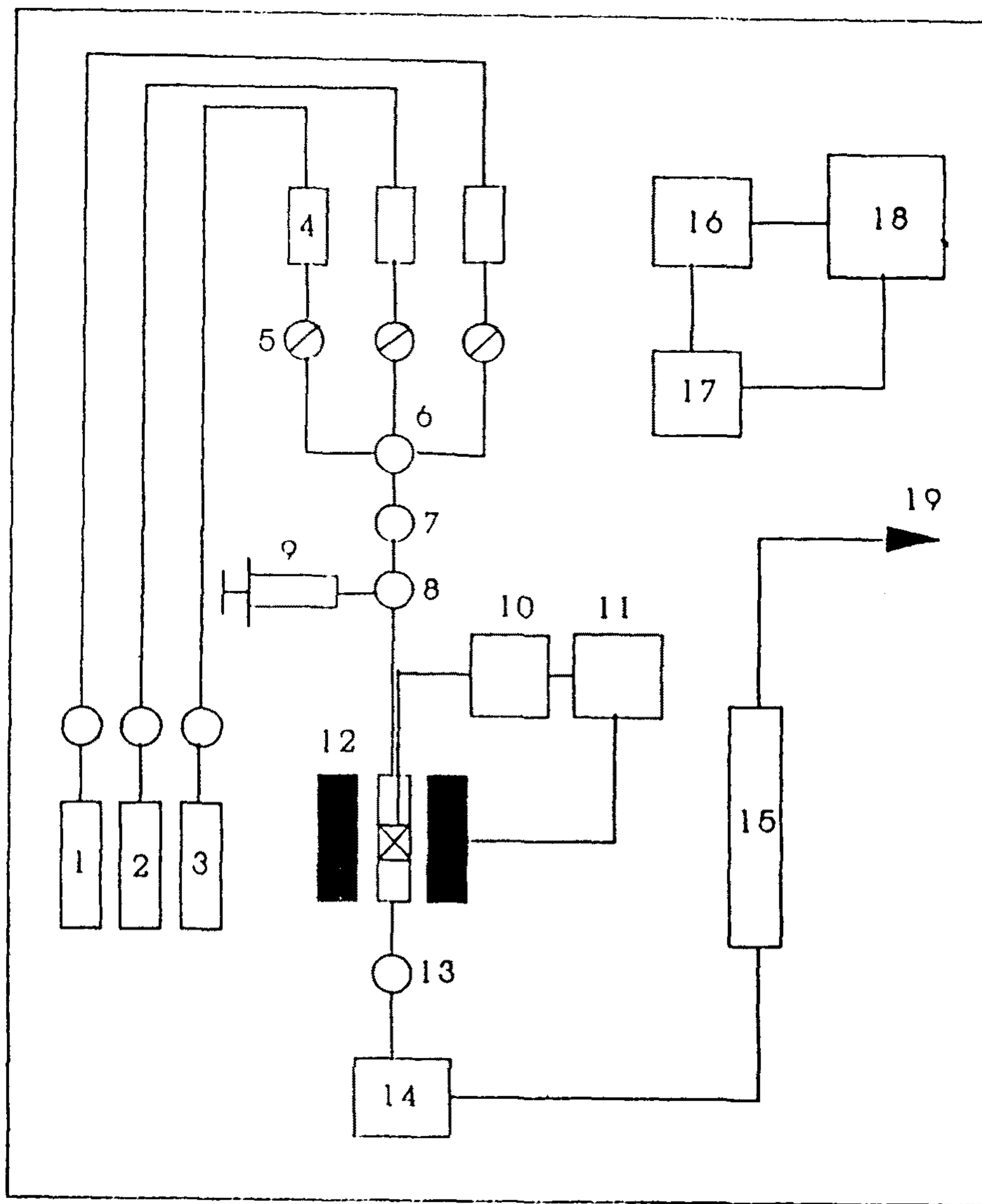
실험에 사용한 장치는 미분형 고정층 반응장치로 그 구성은 [Fig. 9]와 같다. 반응기로는 외경 6mm의 석영관을 사용하였으며 반응온도는 직경 3mm의 열전쌍을 이용하여 측정하였다. PID-controller를 사용하여 반응기 내부의 온도를 일정하게 유지하였다. 반응장치의 연결은 직경 1/4인치의 stainless관을 사용하였으며, 반응물과 생성물의 응축을 막기 위하여 반응기 입구와 출구에 가열장치를 설치하였다. 반응물의 유량은 반응기 출구쪽에 비누막 유량계를 사용하여 측정하였다.

제 3 절 실험 방법

반응실험은 다음과 같은 순서로 진행하였다.

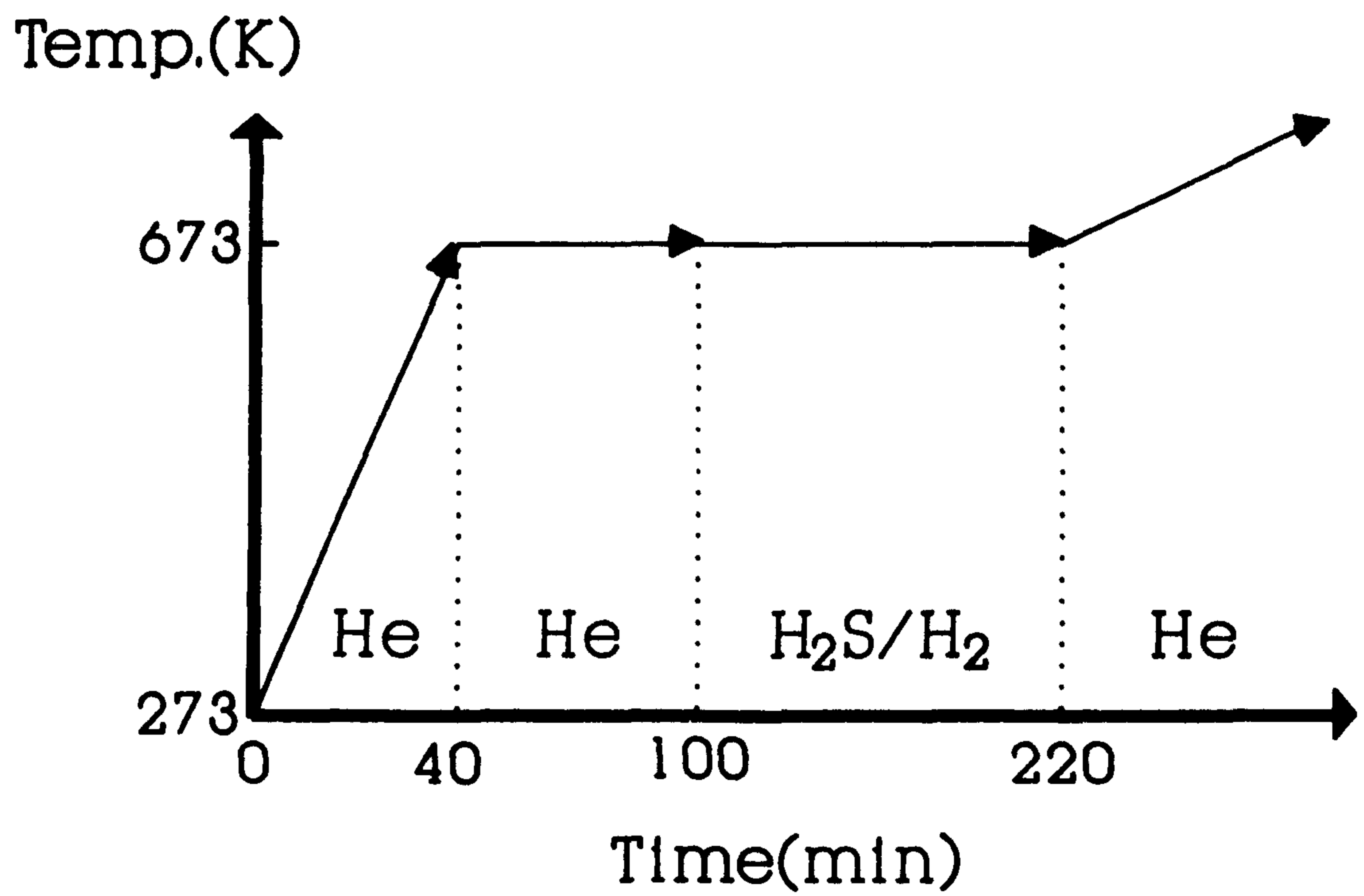
- 1) 촉매 0.5g을 반응기내에 충전하였다.
- 2) 촉매내의 불순물을 제거하기 위하여 He를 25ml/min로 흘리면서 10K/min의 승온율로 673K까지 반응기의 온도를 상승 시킨후 1시간동안 유지시켰다.
- 3) He의 흐름을 중단하고 15%-H₂/H₂S를 15ml/min로 흘리면서 2시간 동안 pre-sulfiding 시켰다.
- 4) 반응온도까지 He을 흘리며 배기한후 반응실험을 수행하였다.
- 5) 반응온도에 이르면 thiophene : H₂ = 1 : 2.15로 일정량의 반응물을 주입하며 반응실험을 수행하였다. Thiophene은 micro-syringe pump를 사용하여 주입하였다.

위의 과정을 도시하면 [Fig. 10]과 같다.



- | | | |
|---------------------|-----------------------|------------------------|
| 1. He | 7. oil & water trap | 13. sampling port |
| 2. H ₂ | 8. input port | 14. condenser |
| 3. H ₂ S | 9. micro syringe | 15. bubble flow meter |
| 4. flow meter | 10. thermocouple | 16. recorder |
| 5. on-off valve | 11. temp. controller | 17. integrator |
| 6. mixing chamber | 12. furnace + reactor | 18. gas chromatography |
| | | 19. used gas |

[Fig. 9] Experimental Apparatus.



[Fig. 10] Presulfiding procedure profile.

제 4 절 생성물의 분석

생성물의 분석을 위하여 Gas Chromatography(Shimadzu GC-4A)를 이용하였다. Column물질로는 BMEA(2-methoxyethyladipate)와 DEHS(2-ethyl hexyl sebacate)를 혼합하여 chromosorb P에 입힌 물질을 사용하였다. 자세한 분석조건은 <Table 3> 과 같으며 분리된 각 성분에 대한 FID의 상대 감도를 <Table 4>에 나타내었다.

< Table 3 > Operating conditions of the gas chromatography.

Gas Chromatography	Shimadzu GC-4A
Detector	FID
Packing material	BMEA + DEHS (2.1:1.30 wt.%) on chromosorb P(60/80 mesh)
Column	stainless steel (4 ϕ x 7.5m)
Injection temp.	473 K
Oven temp.	373 K
Carrier gas	He
P_{He}	1.0 kg/cm ²
Separated compounds	1. C ₁ - C ₄ 2. C ₅ ⁺ 3. Thiophene

<Table 4> Relative sensitivities of separated components

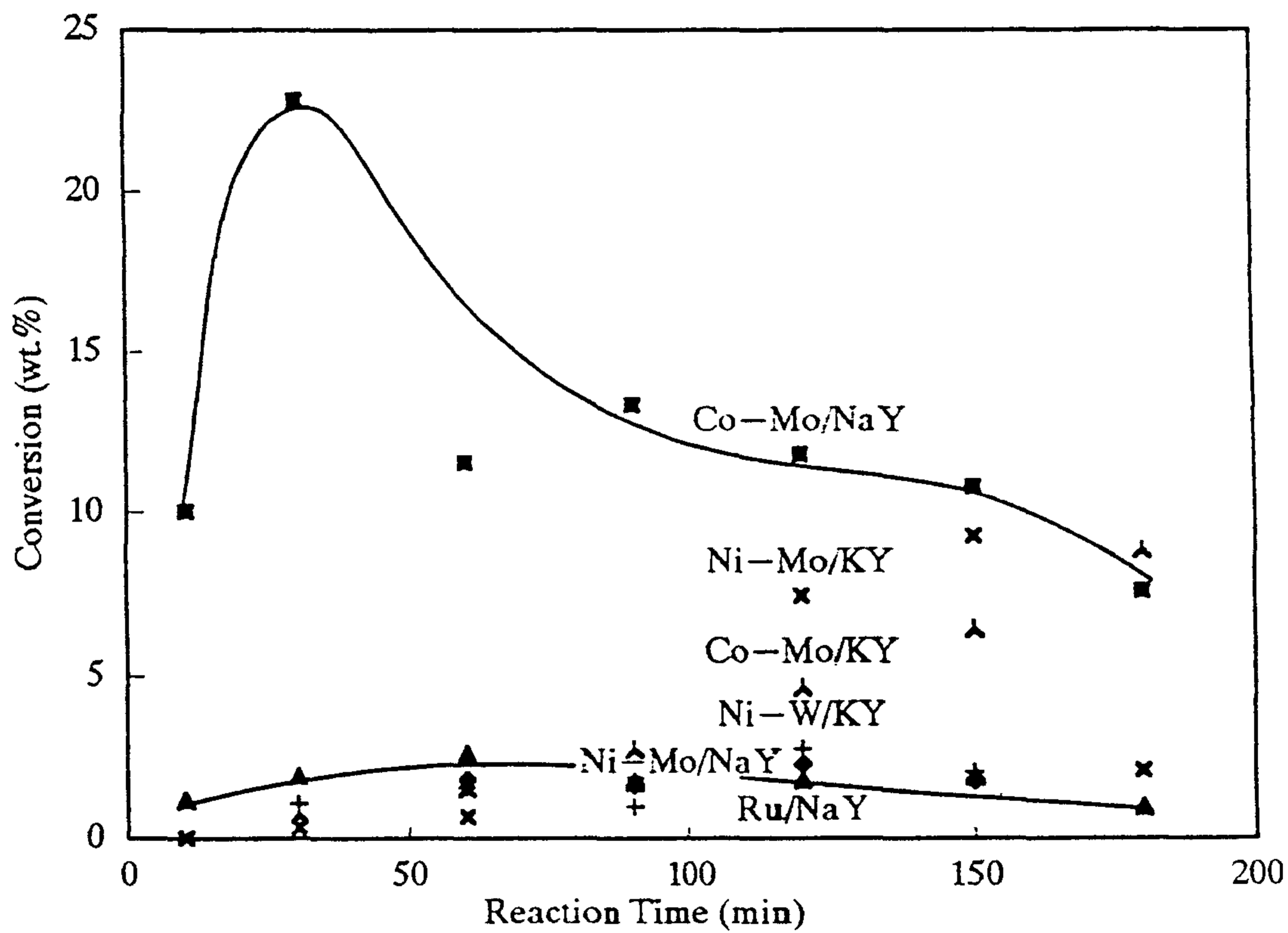
Compounds	FID
methane	0.97
ethane	0.97
ethylene	1.02
propane	0.98
propylene	0.98
i-butane	1.09
n-butane	1.09
1-butene	1.09
isobutene	1.09
trans-2-butene	1.09
cis-2-butene	1.09
C ₅ ⁺	1.00
Thiophene	0.85

제 4 장 결과 및 검토

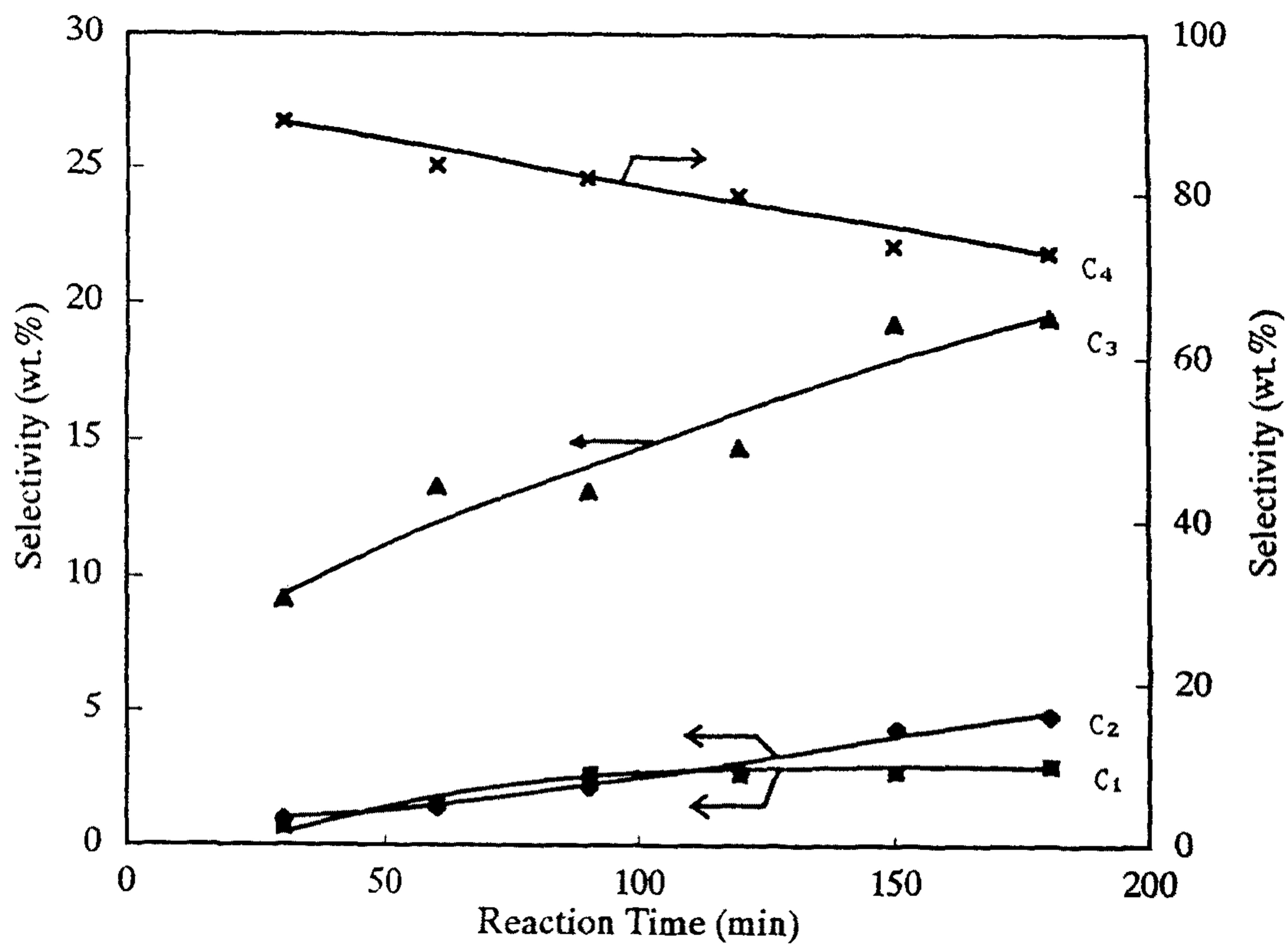
제 1 절 금속함침으로 변형된 촉매의 활성 및 선택성 고찰

NaY-zeolite촉매의 양이온을 각각 HY 및 KY 형태로 이온교환한 후 Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W 및 Ru등의 금속으로 함침, 변형시킨 촉매들에 대하여 thiophene의 탈황실험을 수행하였다. [Fig. 11]에서 나타낸 바와 같이 함침금속에 따라서 반응성은 각기 다르게 나타나며, 이들 촉매중 Co-Mo/NaY촉매의 경우에 전환율이 가장 높게 나타났다. 이와같이 thiophene의 탈황반응에대한 활성이 Co-Mo/NaY촉매의 경우에 높게 나타나는 것은 Co-Mo/Al₂O₃촉매의 경우와 마찬가지로 코발트이온과 몰리브덴이온의 synergistic effect에 의한 결과로 생각되며 서로 다른 담체의 경우에도 유사한 결과를 나타내는것으로 보아 담체의 종류에 크게 관계하지 않고 주촉매인 몰리브덴과 조촉매인 코발트와의 상호공동작용에 의하여 반응활성이 향상되는 것으로 추정된다.

Co-Mo/NaY촉매상에서 수첨탈황에 의하여 생성된 성분들을 탄소수별로 정리하여 관찰하면 [Fig. 12]에 나타낸 바와 같다. 즉, thiophene의 탈황에 의하여 C₄ 화합물이 주로 생성되며 그 외에 C₃, C₂ 및 C₁ 화합물이 생성됨을 알 수 있다. 반응초기에는 C₄가 주로생성되며 약간의 C₃ 화합물이 생성되는데 이는 zeolite상의 산점에 의한 분해작용에 기인하는 것으로 생각된다. 반응시간이 길어짐에 따라서 C₄ 화합물의 선택도는 다소 감소하고 C₃ 화합물이 증가하는데 다량의 산점을 가진 zeolite의 촉매적 특성에 의한 분해작용이 반응시간에 따라 증가하는 것으로 생각된다. 즉 탈황반응에 의하여 생성된 C₄ 이성질체들이 산점에 흡착하여 이



[Fig. 11] Reactivity of various metal-impregnated zeolites for thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.



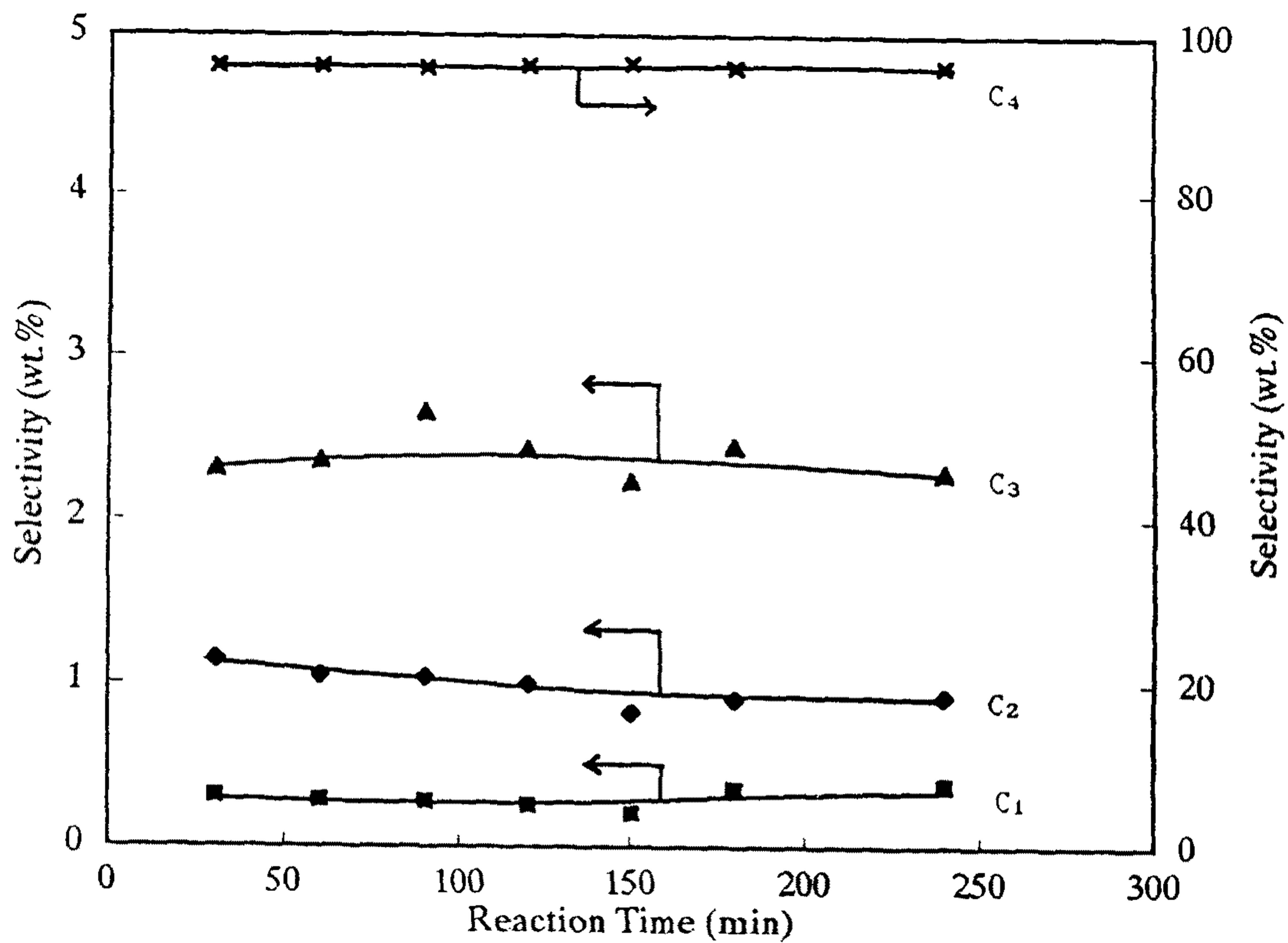
[Fig. 12] Selectivity of product species from thiophene hydrodesulfurization CoMo/NaY at 400 °C.

량화 및 수소화 등의 복잡한 반응을 거치면서 동시에 β -scission에 의한 분해반응도 우세하게 진행되는 것으로 생각된다.

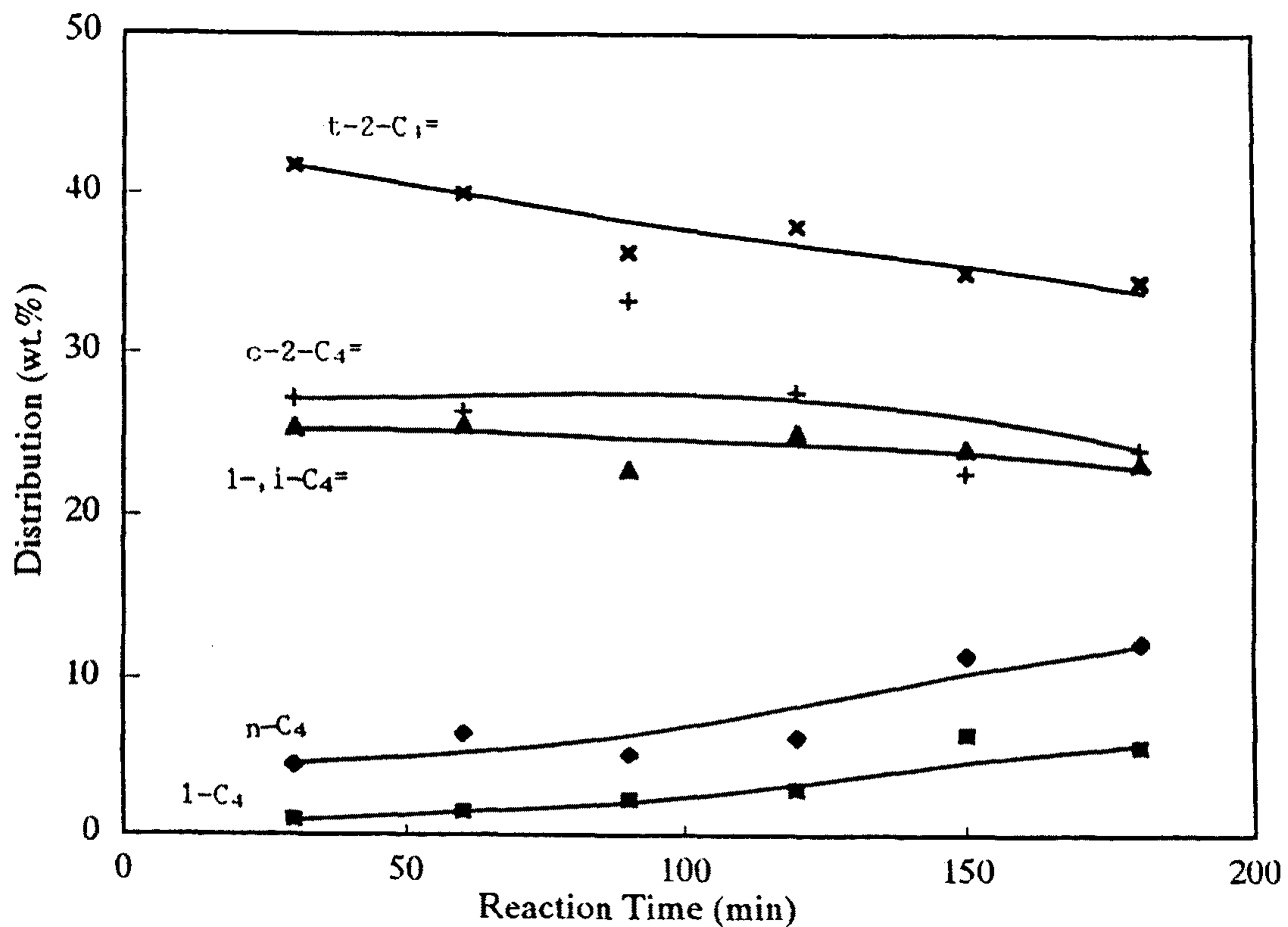
이때 탈황반응이 진행됨에 따라 이처럼 분해반응이 우세하게 진행되는 것은 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매의 경우에 [Fig. 13]에 보인 바와 같이 거의 C₄ 화합물만이 생성되는 결과와는 대조를 이룬다. 이는 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매상에서의 탈황반응에 의하여 주반응에 의한 C₄ 화합물만 주로 생성되고, 저급 지방족 탄화수소의 분해반응이 일어날 수 있는 활성점이 존재하지 않기 때문이다.

한편 생성되는 C₄ 이성질체들의 조성을 살펴보면 [Fig. 14]에 나타낸 바와 같다. C₄ 이성질체 중에서는 주로 trans-2-butene, cis-2-butene 및 1-butene의 순으로 생성되며, 소량의 n-butane과 isobutane이 생성된다. 반응시간에 따라서 거의 일정한 조성을 유지하나 시간에 따라서 trans-2-butene은 다소 감소하고 n-butane, iso-butane 등의 파라핀 화합물의 생성이 증가하는 경향을 보인다. 이와 같이 C₄ 이성질체 중에서도 주로 2-butene이 많이 분포하면서 파라핀 화합물의 조성이 작게 나타나는 이유는 탈황반응에 의하여 C-S결합이 깨지면서 생성된 1,3-butadiene이 빠른 수소화반응으로 trans-2-butene 및 cis-2-butene으로 전환되기 때문이며 또한 일단 생성된 2-butene은 수소화에 의하여 n-butane으로 전환되는 속도가 작기 때문이다. 이러한 반응기구는 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매계에서는 잘 알려져 있는데 thiophene의 탈황에 의하여 생성된 H₂S가 thiophene의 반응과 butene의 수소화반응들을 억제하며 반면 이성화반응, 이중결합의 전환 또는 butadiene의 수소화 반응 등에는 영향을 주지 않는 현상으로 해석할 수 있다.

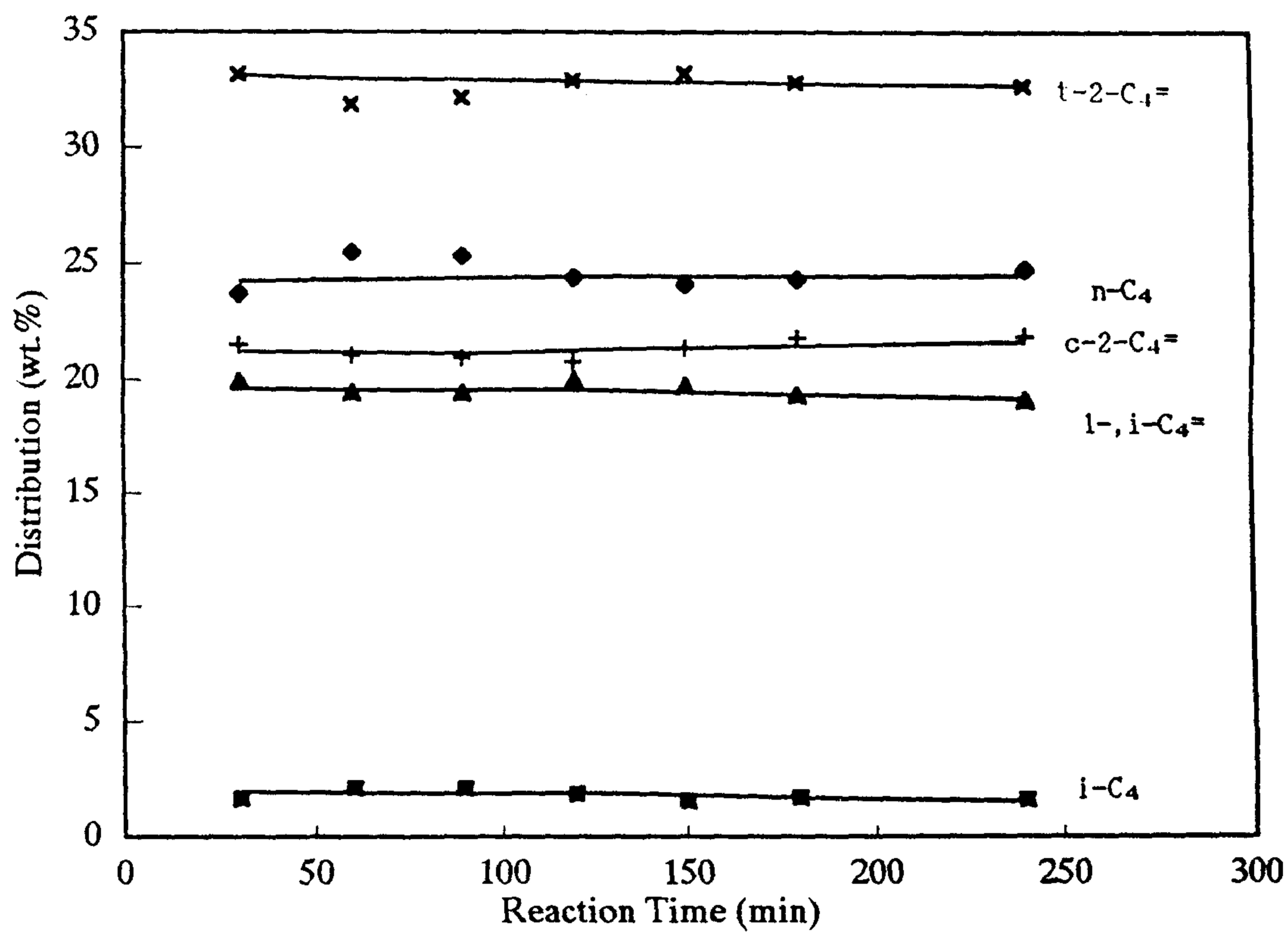
그러나 Co-Mo/Al₂O₃의 경우에는 [Fig. 15]에 나타낸 바와 같이 1-butene, 2-butene 및 isobutene 등의 불포화탄화수소가 생성되며 1-butene이 어느정도 생성되었다. 즉 반응조건하에서 수소화에 대한 촉매적 작용이 작게 나타나지만 제올라이트를 담체로 하였을 때 보다는 보다 더 용이하다는 것을 알 수 있다. 한편 Co-Mo/NaY 촉매의 경우에 이성화반응이 촉매상에서 어느정도 진행되는 데 이는 제



[Fig. 13] Selectivity of product species from thiophene hydrodesulfurization Co-Mo/Al₂O₃ zeolite at 400 °C.



[Fig. 14] Distribution of C₄ hydrocarbons from thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.



[Fig. 15] Distribution of C4 hydrocarbons from thiophene hydrodesulfurization over Co-Mo/Al₂O₃ zeolite at 400 °C.

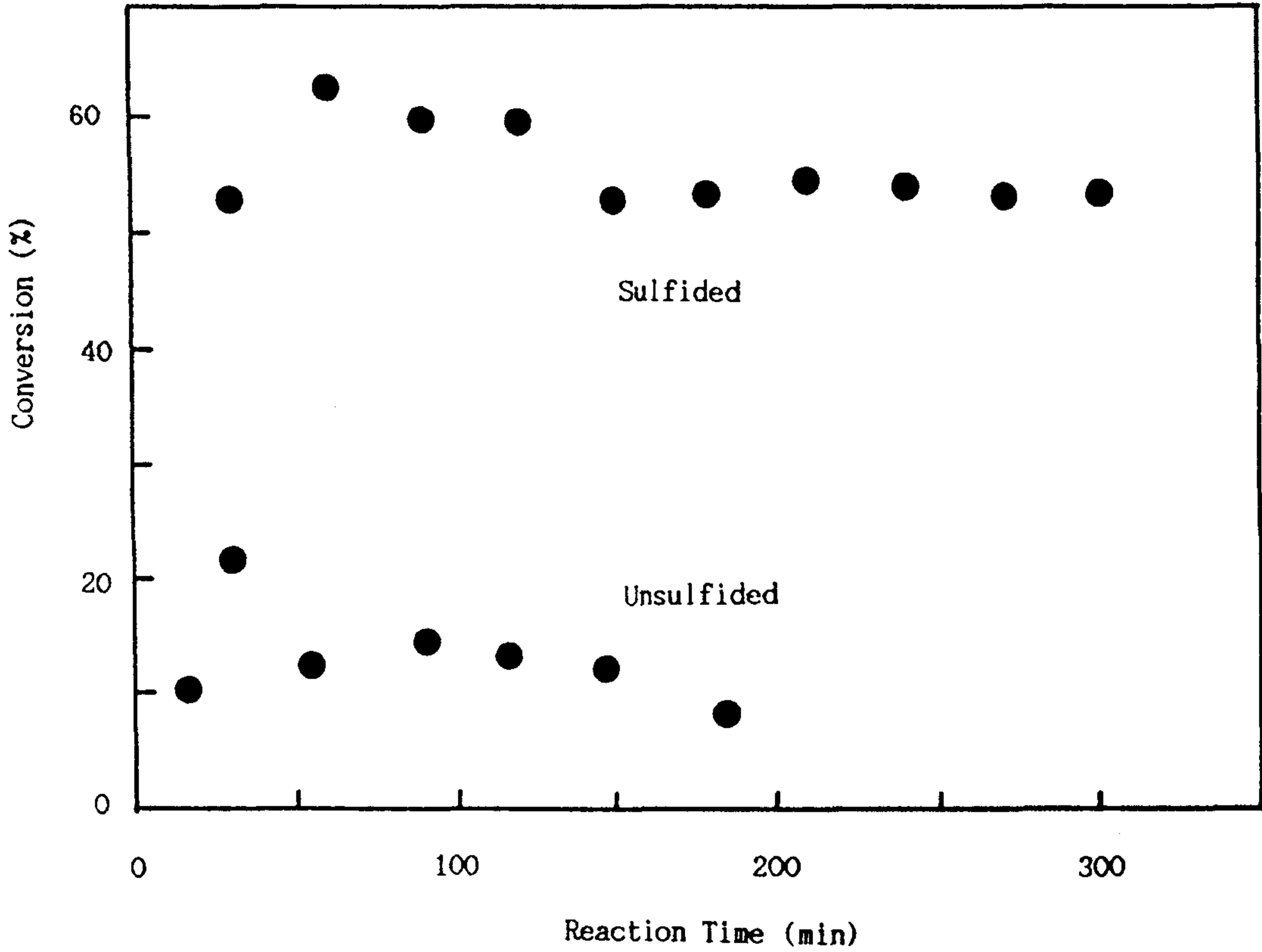
올라이트의 강한 산 특성에 기인한 현상으로 이해된다.

제 2 절 Sulfidation에 의한 촉매의 활성변화

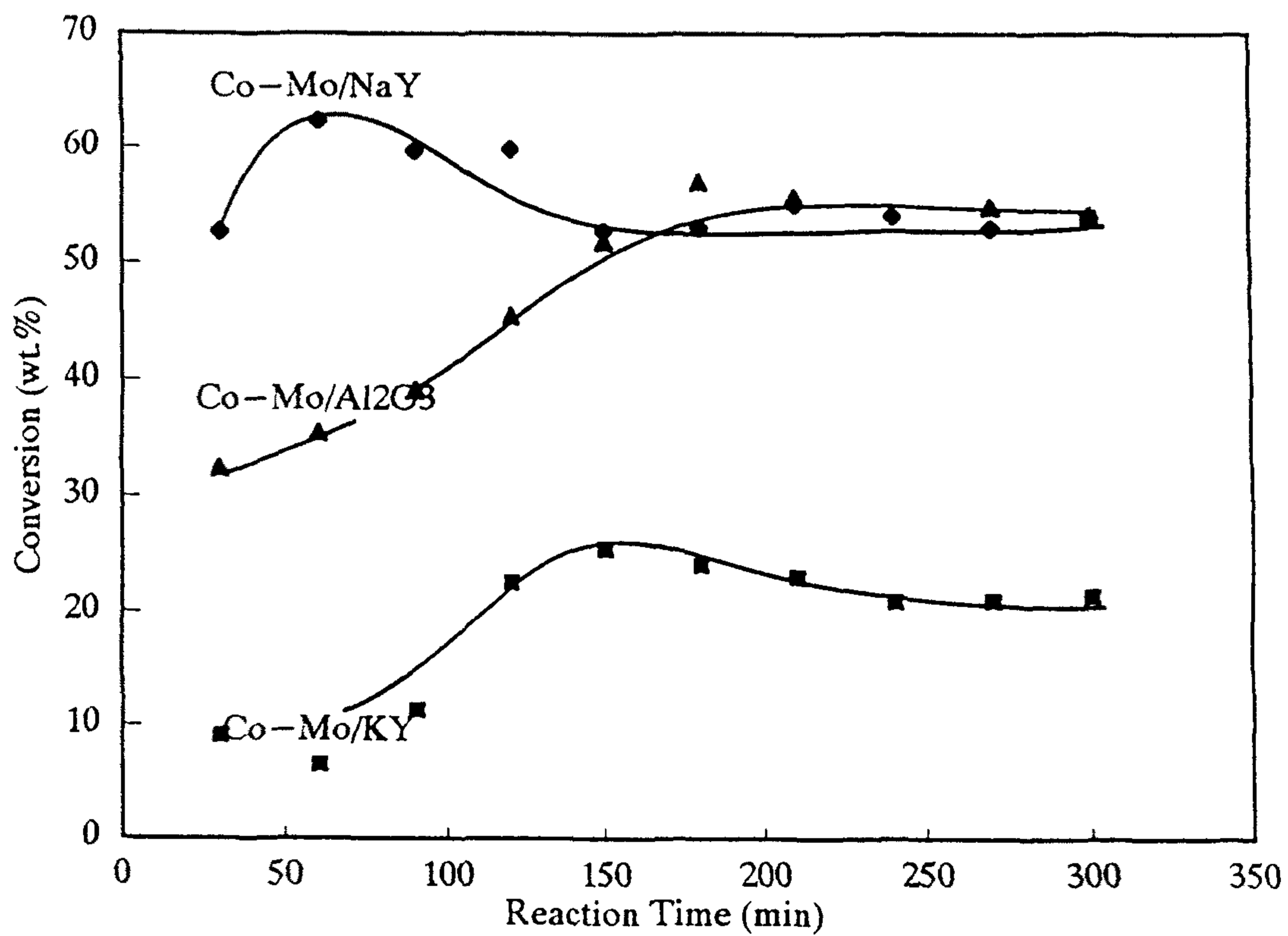
비교적 반응성이 우수한 Co-Mo/NaY촉매, Co-Mo/Al₂O₃촉매 및 Co-Mo/KY촉매에 대하여 황화수소로 전처리를 한 경우에 탈황반응에 대한 활성의 변화를 조사하였다.

[Fig. 16] 및 [Fig. 17]에 나타낸 바와 같이 Co-Mo/NaY촉매의 경우에는 현저한 반응성의 향상을 보이며 Co-Mo/Al₂O₃촉매 및 Co-Mo/KY촉매의 경우에도 역시 전환율이 증가하였다. 따라서 황에 의한 전처리 효과로 인하여 thiophene의 탈황반응이 활성화되었고 특히 Co-Mo/NaY촉매의 경우에 그 효과가 크게 나타났다. 이로써 기존의 Co-Mo/Al₂O₃촉매와 유사한 반응경향을 보이며 Co-Mo-S계의 역할이 중요한 인자임을 알 수 있다.

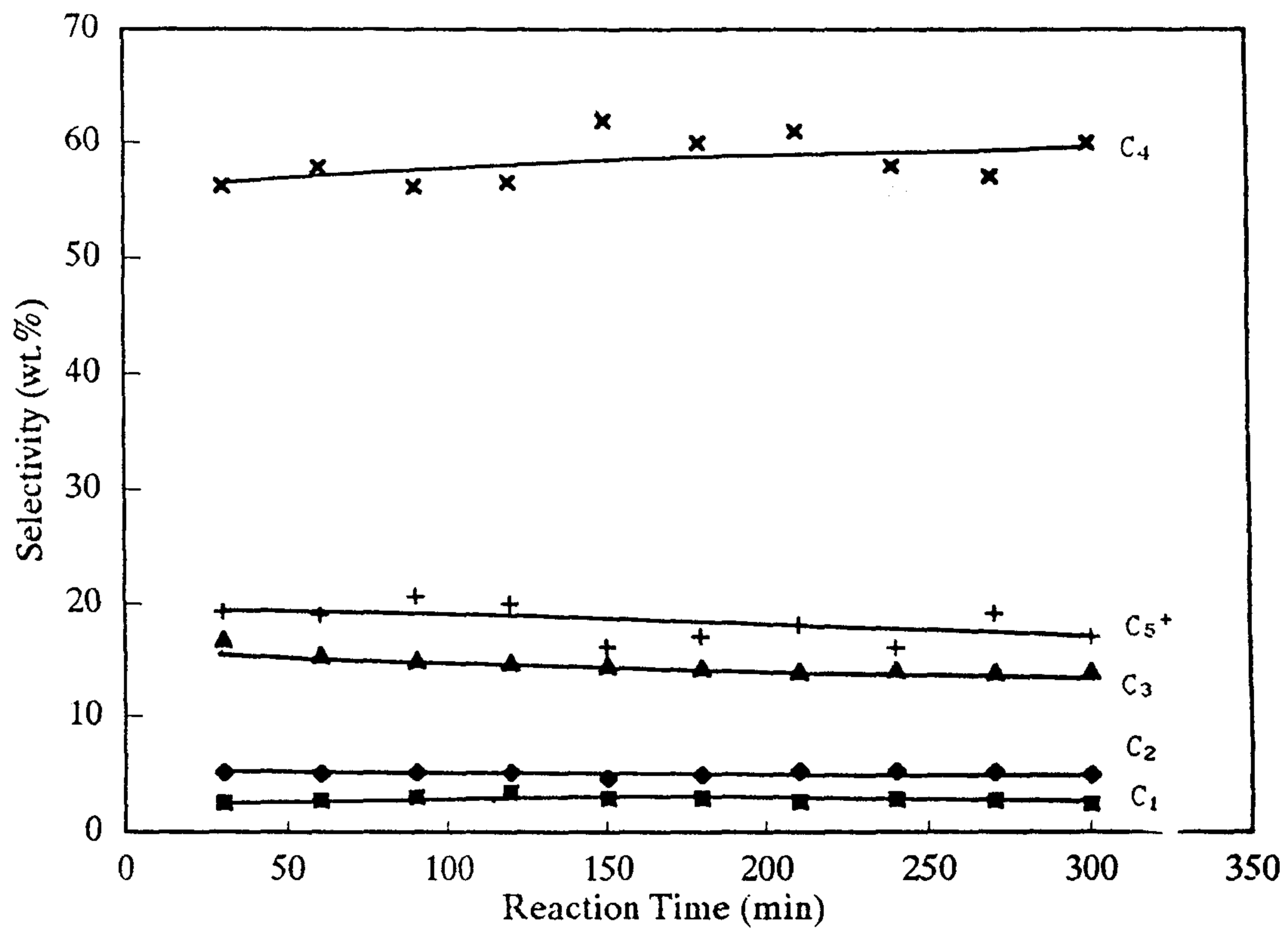
한편, Co-Mo-S/NaY촉매의 경우에 반응생성물의 선택도를 비교하여 보면 [Fig. 18]에 나타낸 바와 같이 담체로서 제올라이트를 사용할 경우에 Co-Mo/Al₂O₃촉매와는 달리 C₅이상의 oligomer들이 상당량 생성됨을 알 수 있다. 즉 탈황에 의한 C₄이성질체들간의 결합 또는 이들의 분해반응으로 C₁, C₂, C₃ 및 C₅이상의 다양한 화합물들이 생성된 것이다. 이러한 현상은 제올라이트의 특성이 C-S간 결합을 파괴하는 것보다는 Co-Mo-S계에 의하여 황이 빠져나간 탄화수소가 결합 및 분해되는 것을 암시한다고 하겠다. 즉 도입된 금속간의 결합에 의한 활성점의 생성으로 C-S결합이 용이하게 파괴되고, 담체의 산특성으로 인하여 이들 생성물의 재 배열이 신속하게 일어나는 것으로 평가된다. 이는 Co-Mo계 촉매에 적절한 담체를 사용함으로써 단지 탈황뿐만 아니라 우리가 원하는 product-distribution을 얻을 수 있는 가능성을 시사하는 것으로 이해된다.



[Fig. 16] Effect of sulfidation on the activity of Co-Mo/NaY zeolite for thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.



[Fig. 17] Reactivity of sulfided Co-Mo-impregnated catalysts with various supports.



[Fig. 18] Selectivity of product species from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.

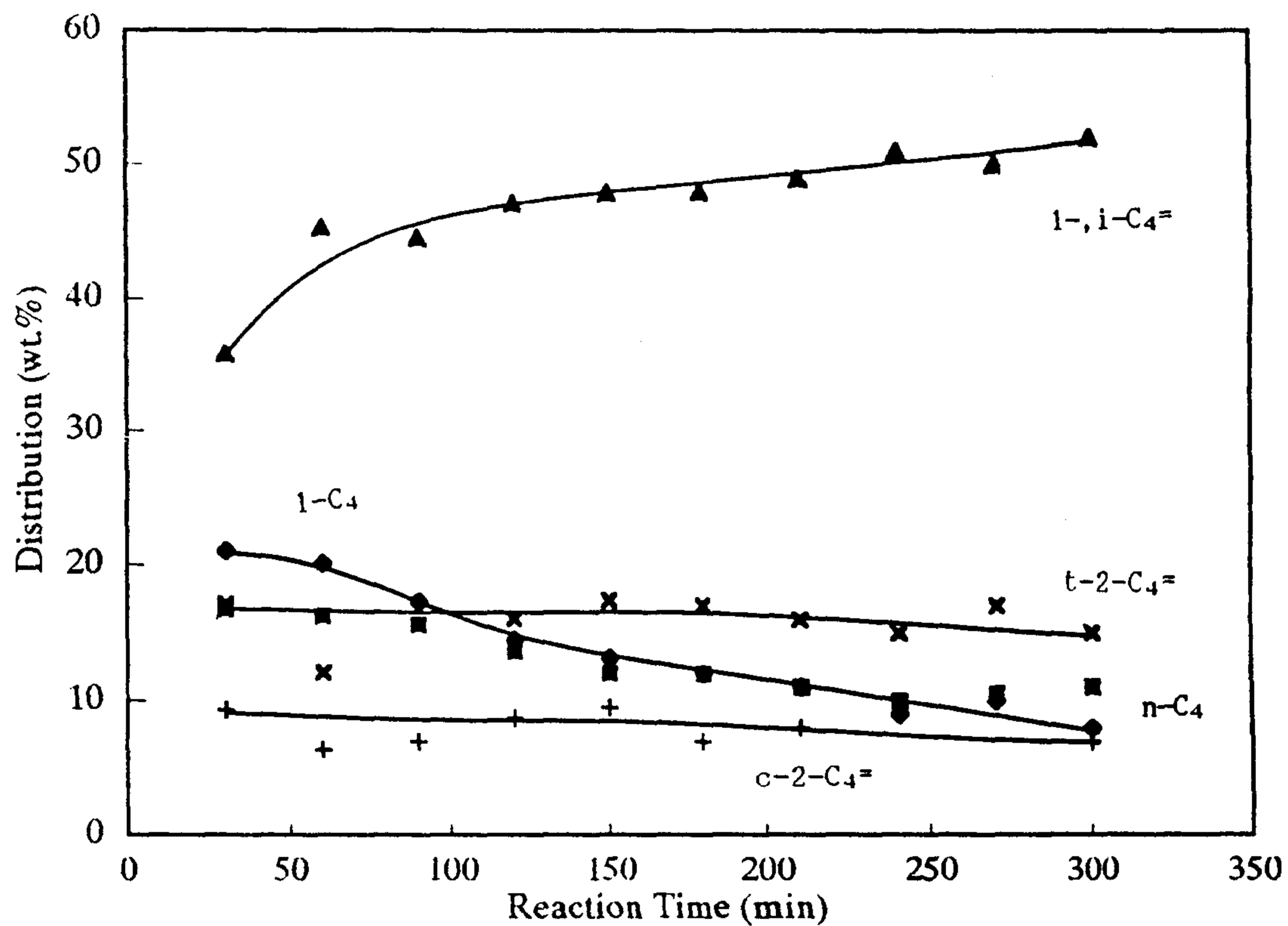
황으로 전처리한 촉매의 경우에 탈황에 의한 생성물의 분포가 황처리 하지 않은 촉매의 경우와는 전혀 다르게 나타났는데, 즉 황처리를 함으로서 각 생성물의 선택도가 반응시간에 따라 변화하지 않고 일정하게 나타나고 고급탄화수소가 생성된 반면에 황처리를 하지 않은 경우에는 C₅이상의 탄화수소가 생성되지 않았고 반응시간에 따라서 분해산물인 C₃화합물의 선택도가 증가하였다. 따라서 황의 처리에 의하여 촉매의 반응생성물에 대한 안정도가 향상되는 것을 알 수 있다.

이때 생성된 C₄화합물중에서 그 조성을 살펴보면 [Fig. 19]에 나타낸 바와 같이 반응시간에 따라서 1-butene 및 iso-butene의 조성이 증가하고 n-butane의 조성은 감소하였다. 이는 황처리를 하지 않은 촉매와는 구별되는 현상으로 황처리에 의하여 반응이 진행됨에 따라 수소화가 더욱 억제되는 것을 의미하며 이에 대하여 심층적인 연구가 요구된다.

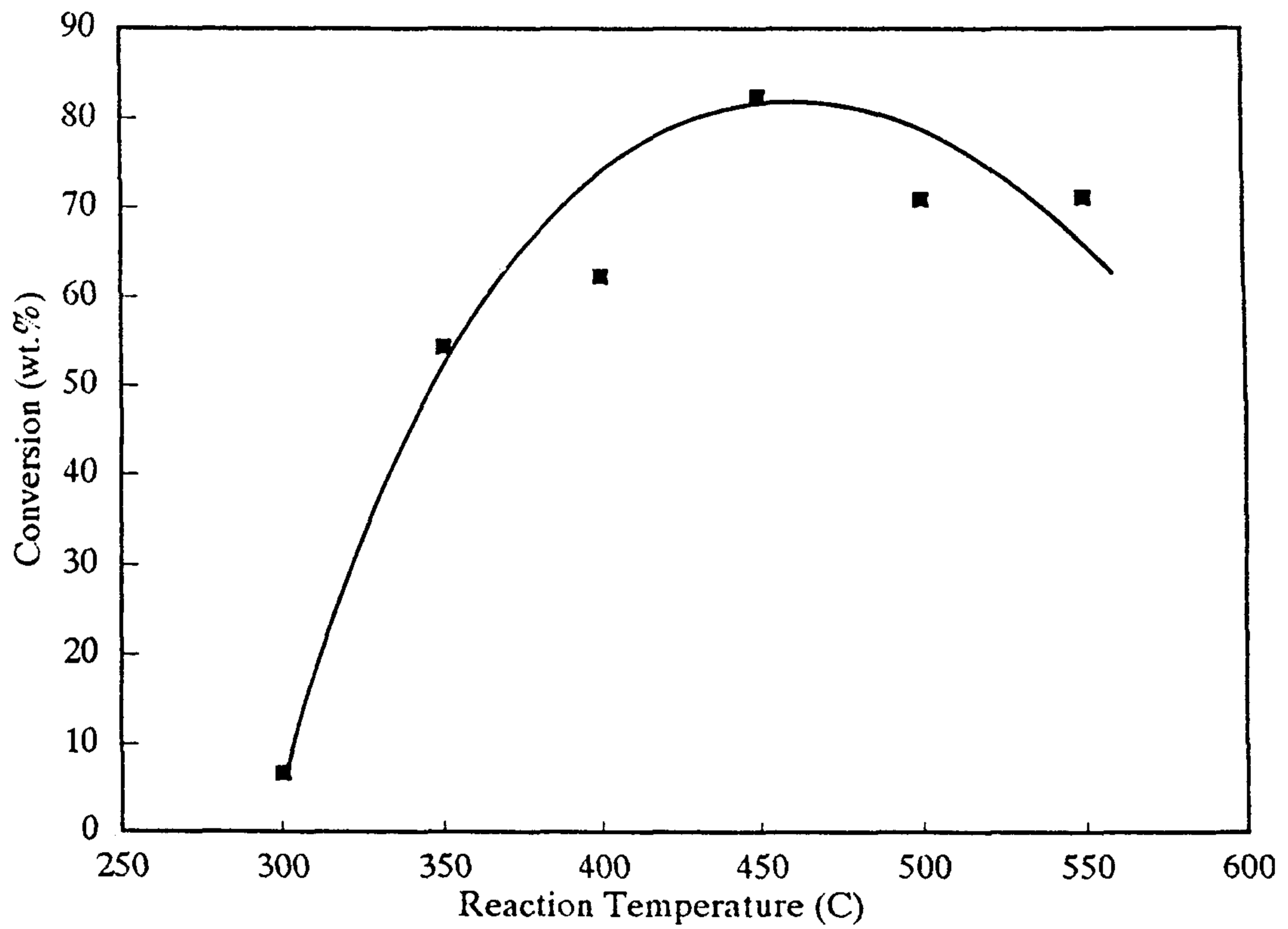
제 3 절 반응온도의 영향

Sulfided Co-Mo/NaY촉매상에서 thiophene의 수첨탈황반응이 진행 될때 반응온도가 촉매의 활성에 미치는 영향을 조사하였다. [Fig. 20]에 나타낸바와 같이 탈황반응에 대한 최적온도가 존재하는데 400°C 내지 500°C 정도의 온도범위에서 그 반응성이 가장 좋게 나타났다. 반응온도가 높은 경우에는 오히려 반응성이 저하되는데 이는 고온에서 제올라이트내에 위치한 금속성분이 sintering되어 금속산화물 덩이를 형성하기 때문인 것으로 생각된다.

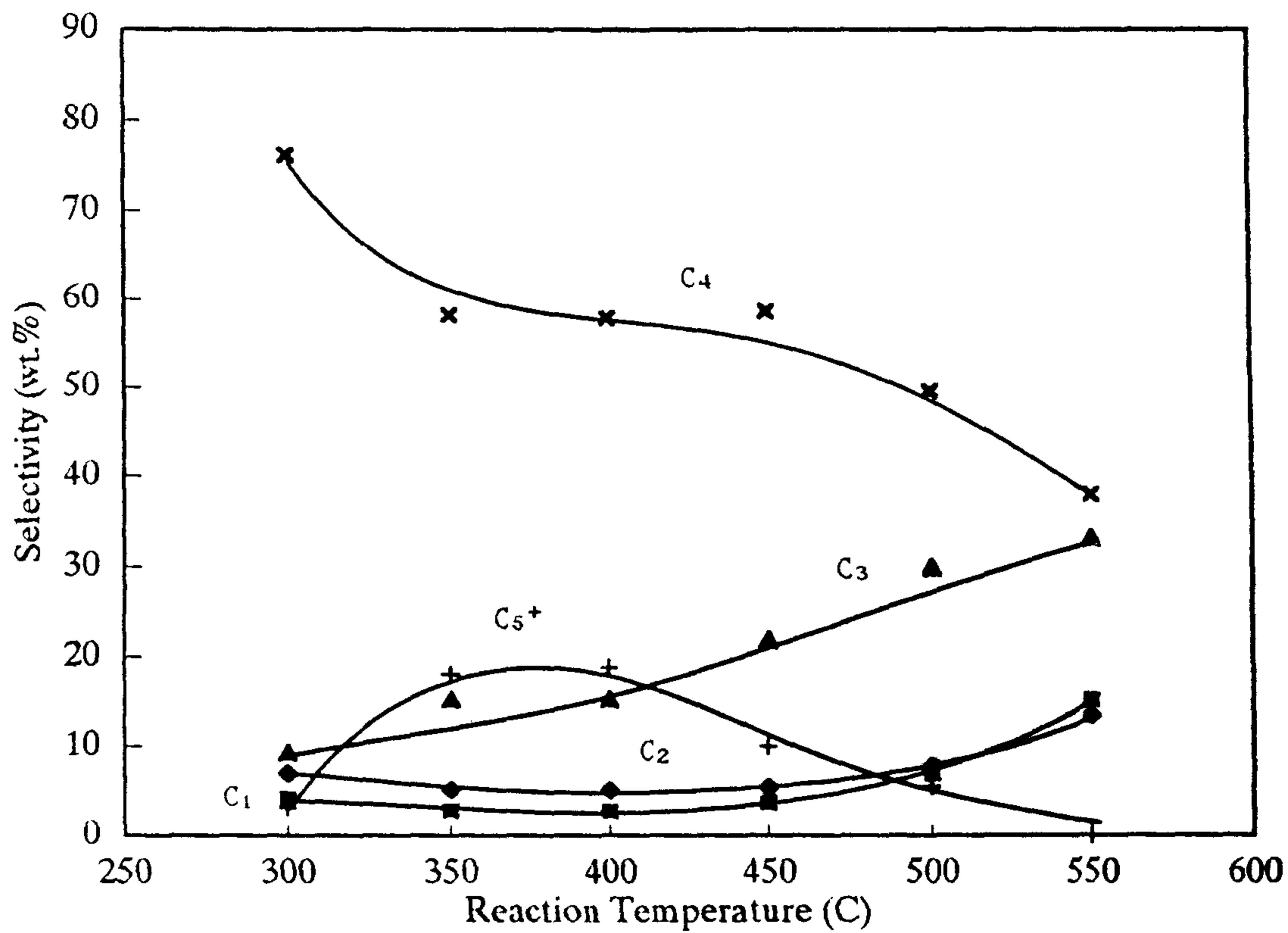
따라서 담체로 사용된 제올라이트의 경우에는 고온일수록 분해반응이 우수하게 진행되어 생성물중에서 C₃화합물이 크게 증가하지만 제올라이트내에 존재하는 금속성분은 그 금속자체의 특성을 잃어버리게 되어 결과적으로 탈황에 대한 활성이 감소하는 것으로 추정된다. 이것을 뒷받침하기 위하여 각 반응온도에 따른 반



[Fig. 19] Distribution of C₄ hydrocarbons from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.



[Fig. 20] Effect of reaction temperature on the conversion of thiophene over sulfided Co-Mo/NaY zeolite at 400 °C.



[Fig. 21] Selectivity vs. reaction temperature from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite.

응생성물의 선택도를 [Fig. 21]에 나타내어 검토 하였다. 반응온도에 따라서 C₁, C₂ 및 C₃ 화합물의 선택도가 증가하는 반면에 C₄ 화합물은 계속하여 감소한다. 한편 C₅ 이상의 지방족탄화수소는 350 - 400°C에서 가장 많이 생성되다가 그 이상의 온도에서는 그 생성속도가 감소하였다.

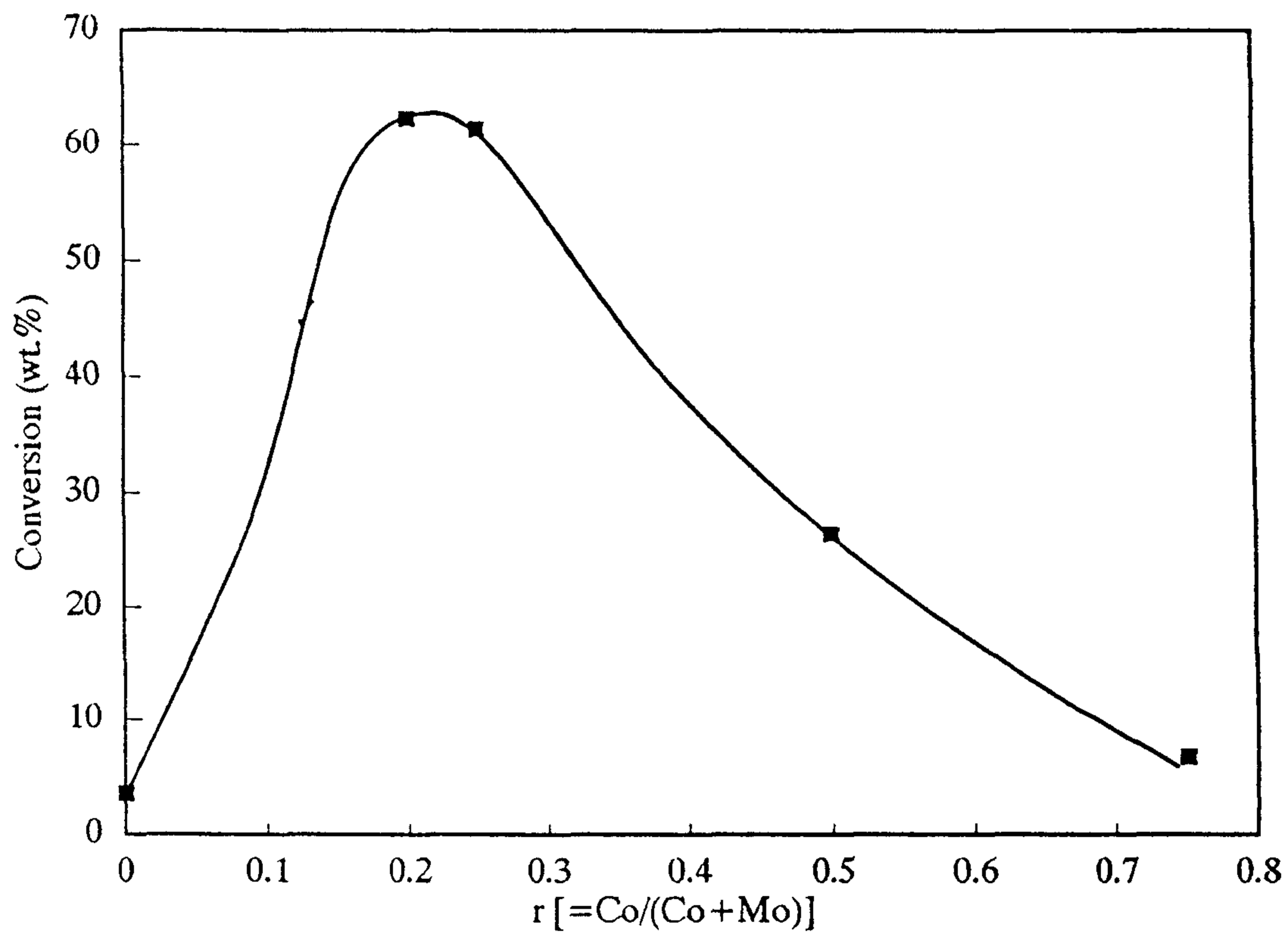
따라서, 중간범위의 반응온도에서는 탈황에 대한 반응성도 뛰어나고 제올라이트의 oligmerization반응도 우세하게 진행되는 이원기능촉매의 역할을 유지하다가 더 높은온도에서는 이들 고가의 지방족탄화수소는 분해되고 동시에 금속의 역할도 저하되는 것으로 해석할 수 있다.

제 4 절 조촉매의 구성비[$r=Co/(Co+Mo)$]에 따른 반응성의 변화

주촉매인 몰리브덴과 synergistic effect를 나타내는 코발트금속의 경우에 이들 두 금속성분의 조성이 매우 중요하게 작용하며 이러한 현상을 금속산화물을 담체로 사용한 경우와 비교하며, 동시에 제올라이트상에서 나타나는 위의 효과를 조사하기 위하여 각 금속의 조성비를 변화시켜 가면서 탈황에 대한 반응성을 분석하였다.

[Fig. 22]에 나타난 바와 같이 그 조성비가 $r=0.2$ 인 경우에 각 금속 성분의 synergistic effect가 가장 크게 나타나는데 이는 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매의 경우에 있어서의 조성비와 비슷한 결과로서 제올라이트를 담체로 사용한 경우에 있어서 알루미나와 마찬가지로 금속성분간의 상호작용에 의하여 촉매의 활성이 나타남을 알 수 있다. 따라서 알루미나와 실리카-알루미나의 결정형인 제올라이트사이의 담체의 변화에 의한 효과보다는 Co 와 Mo의 금속간의 구성비와 제조조건등이 매우 중요한 것으로 평가된다.

다만, 담체의 효과는 알루미나 또는 실리카-알루미나 계열이 아니고 성질이



[Fig. 22] Effect of cobalt content in Co-Mo/NaY zeolite on thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.

다른 활성탄등의 담체의 경우에 크게 나타날 것으로 생각되며, 알루미나와 제올라이트간의 서로 다른 담체에 의한 활성 향상의 효과는 다음에 언급할 혼합촉매에 있어서 크게 나타날 것으로 기대할 수 있다.

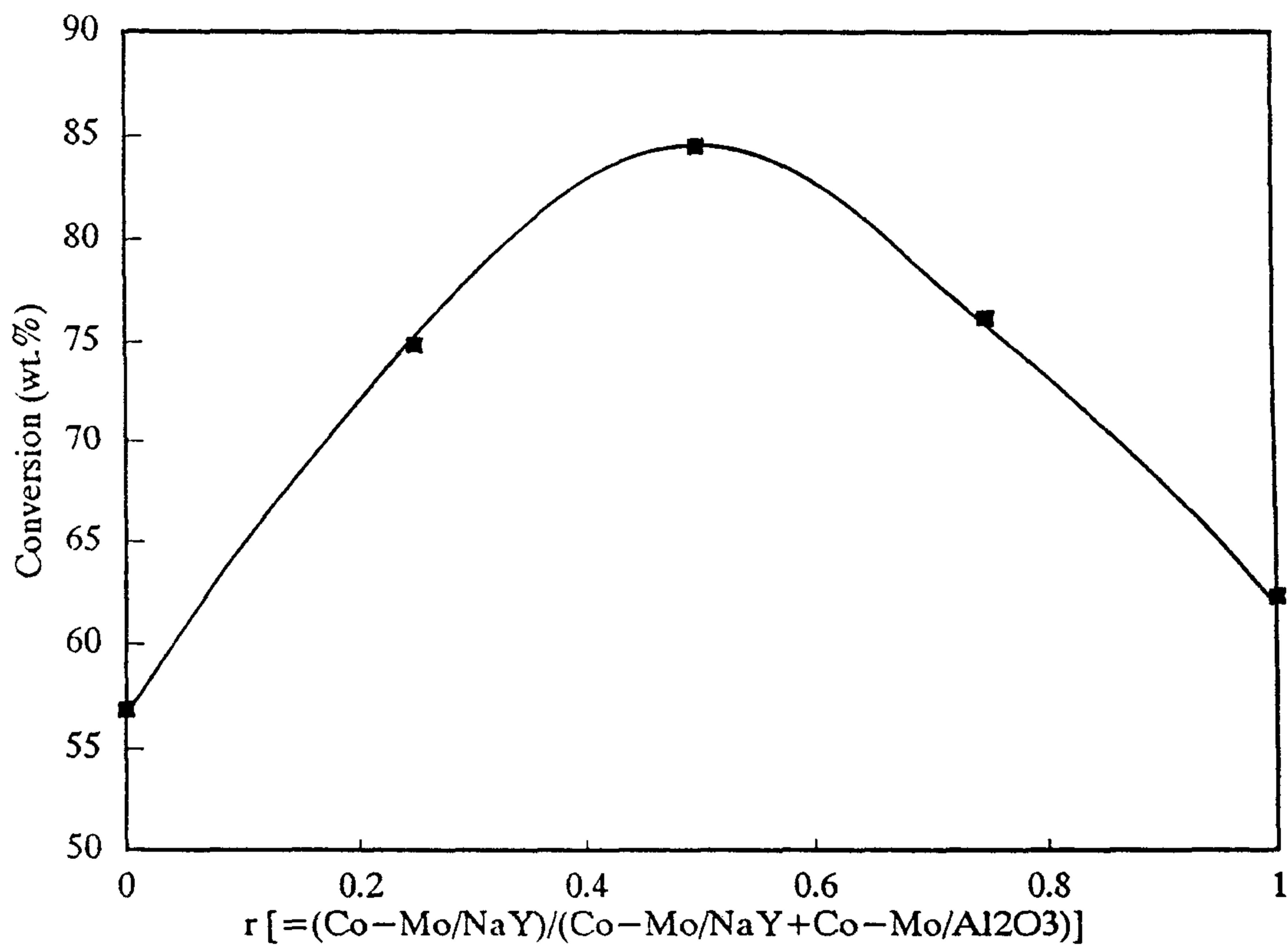
제 5 절 혼합촉매의 반응성

서로 다른 촉매들을 물리적으로 혼합하여 보다 나은 촉매의 활성을 얻고자 일련의 반응 실험을 수행하였다. 즉 Co-Mo/ Al_2O_3 촉매와 Co-Mo/NaY 촉매를 서로 혼합하여 이들 두 촉매의 상호 공동작용 효과를 조사하여 그 결과를 [Fig. 23]에 나타내었다.

그림에서 보인 바와 같이 각각의 독립된 촉매에서 보다는 혼합된 촉매의 경우에 반응성이 크게 향상되었음을 알 수 있다. 따라서 이들 두 촉매의 상호 공동작용으로 특유의 탈황능이 나타나고 있음을 확인하였는데, 이 때 이들 두 촉매는 서로 다른 담체에 같은 구성비의 같은 두 금속성분으로 변형시켰기 때문에 담체에 의한 효과일 것이다. 그러나 앞에서 언급한 바와같이 담체로서 알루미나를 사용한 경우와 제올라이트를 사용한 경우에 공히 유사한 반응성을 나타내었기 때문에 담체에 의한 반응성의 향상 효과라고 단정하기에는 미진한 부분이 있다.

따라서 위의 혼합촉매의 경우에 두 촉매의 공동작용에 의한 synergistic effect가 생기는 원인에 대하여서는 보다 체계적인 연구가 필요한 것으로 판단된다. 한편, 두 촉매의 혼합비에 따라서 반응성이 다르게 나타나는데 두 촉매를 같은 질량비로 혼합하였을 때 가장 높은 효과를 나타내었다.

제 6 절 변형된 촉매의 소성온도에 따른 반응성의 변화



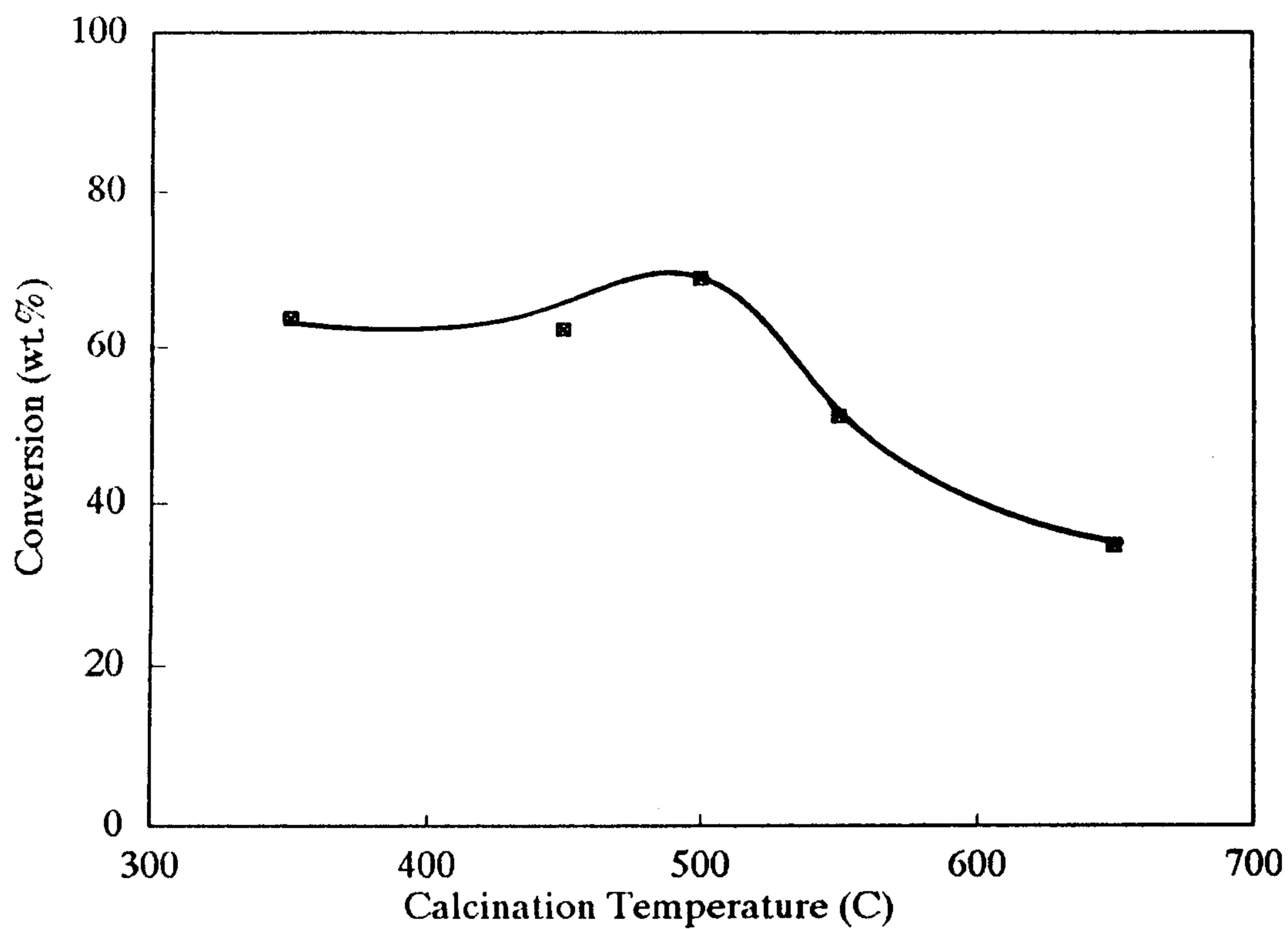
[Fig. 23] Synergistic effect of composite catalyst, Co-Mo-S/NaY and Co-Mo-S/Al₂O₃ on thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.

Co-Mo/NaY형태로 변형된 촉매의 경우에 촉매의 소성온도에 따른 영향을 조사하였다. 저온의 범위인 350°C 및 중간정도의 온도에서 소성하였을 때에는 거의 유사한 반응성을 보이지만 500°C 이상의 온도에서 수성하였을 때에는 [Fig. 24]에 나타낸 바와 같이 반응성의 감소경향이 나타나고 있다. 이는 350 내지 450°C 정도의 온도에서는 nitrate형태의 염으로 함침시킨후 생성되는 질산화물이 기공 밖으로 잘 빠져나가면서 금속성분의 특성을 유지하는데 비하여 500°C 이상의 소성온도에서는 함침된 금속성분의 소결현상이 일어나거나 금속 고유의 특성을 잃게 되어 촉매로서의 특성을 상실하는것으로 생각된다. 이러한 해석은 앞에서 반응온도에 따른 반응성의 변화에서 논의한 바와 같이 반응온도가 높을 때에도 나타나는 현상으로서 반응성의 저하는 담체상에 존재하는 금속성분의 성질변화에 그 원인이 있는 것으로 추정된다.

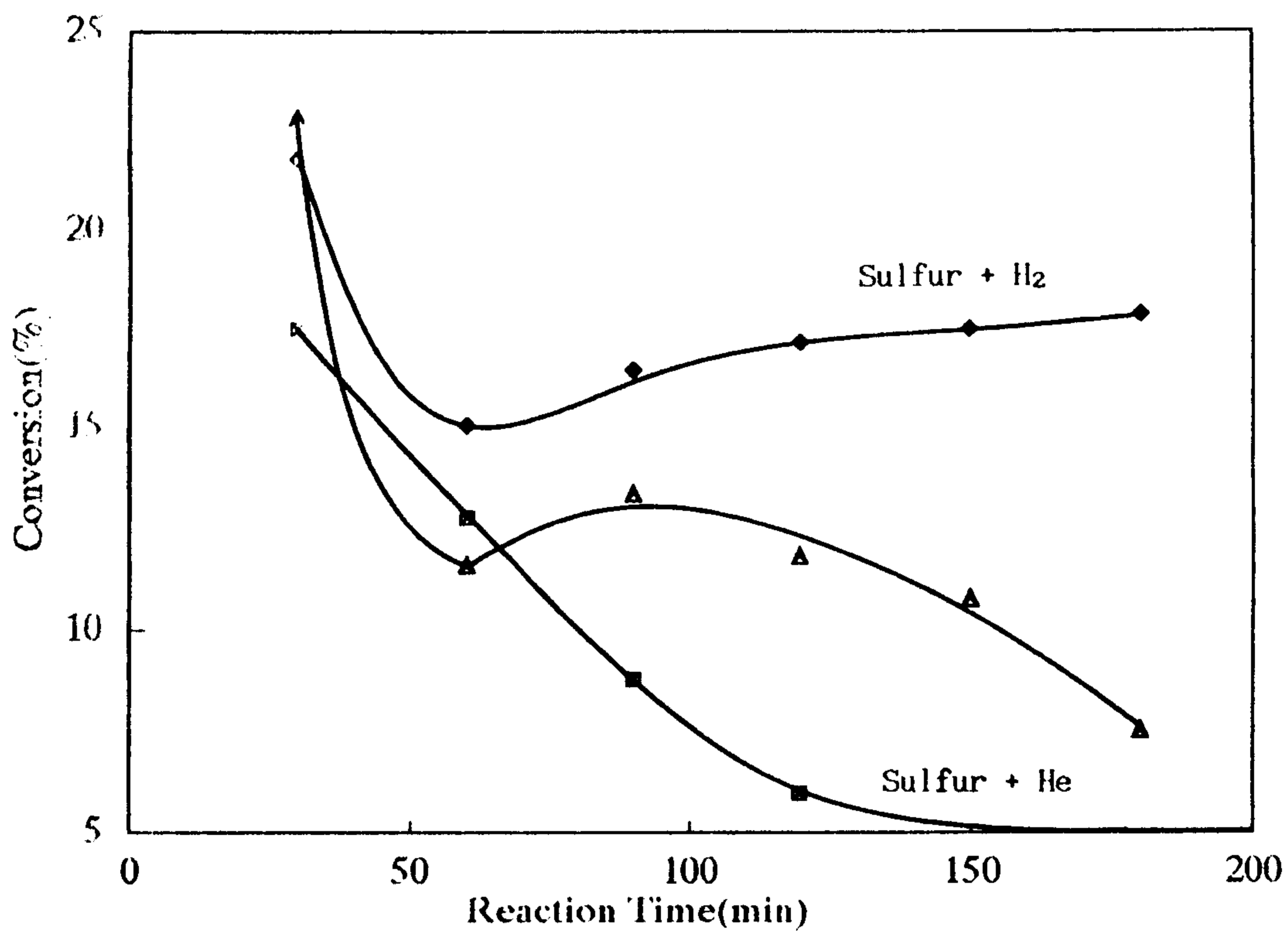
제 7 절 원소상태의 황처리 효과

지금까지는 황처리를 함에 있어서 기체상태의 황화수소를 촉매층에 접촉시켰으나 기상의 황화수소를 처리하지 않고, Co-Mo/NaY 촉매상에 원소상태의 황분말을 일정비로(1:1) 혼합한 후 잘 분산시켜 그 촉매적 작용을 유도하고자 하였다. 이때 반응에 앞서 황 분말을 혼합한 후 550°C의 고온에서 처리를 하였는데, 이때 처리하는 분위기를 수소와 헬륨으로 각기 다르게 하여 나타나는 촉매의 활성차이를 [Fig. 25]에 도시하였다.

반응시간에 따라서 thiophene의 전환율이 크게 변화하는 양상을 띠는데, 황처리를 하지 않은 Co-Mo/NaY의 경우에 반응시간에 따라서 일정하게 그 활성이 감소하였다. 여기에서, Co-Mo/NaY상에 황을 혼합하여 헬륨분위기하에서 처리한 촉매는 Co-Mo/NaY의 경우에서 보다 저조한 활성을 띠었다. 즉 헬륨분위기하에서 황원



[Fig. 24] Effect of calcination temperature of Co-Mo/NaY zeolite on thiophene hydrodesulfurization at 400 °C.



[Fig. 25] Effect of presursor for sulfidation on thiophene hydrosulfurization over Co-Mo/NoY zeolite with different atmosphere at 400 °C.

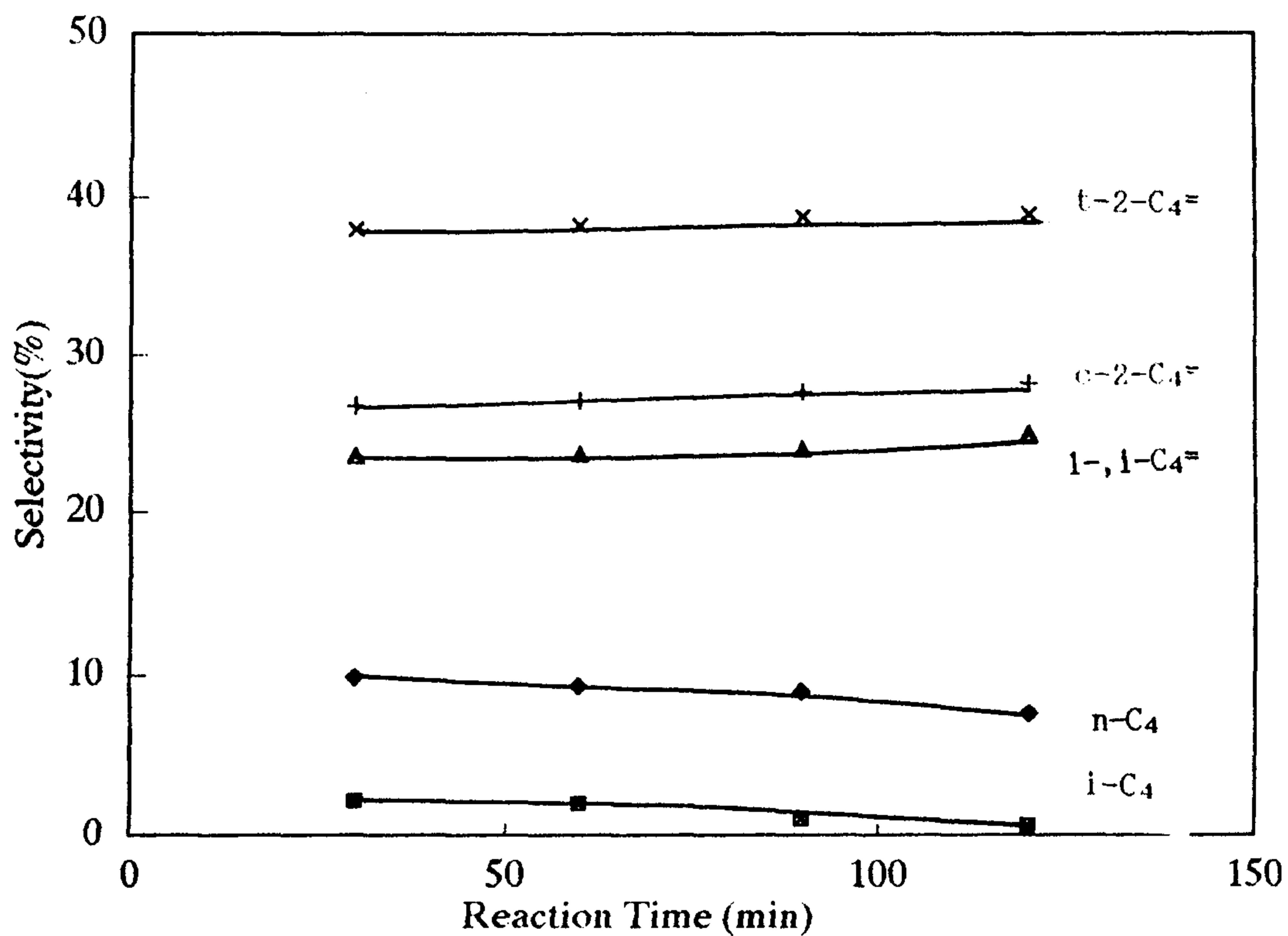
소는 Co-Mo와 결합하지 않거나 결합하더라도 어떠한 활성점도 만들지 못하고 오히려 촉매독을 일으켜 활성저하현상을 가속시키는 것으로 해석된다. 한편, 같은 촉매에 황을 도입할때 수소분위기하에서 처리하게 되면 그 활성이 향상되었는데 이는 곧 수소와의 반응으로 인한 활성점의 생성에 기인하는 것으로 생각할 수 있다. 즉 황원소가 고온에서 수소기체와 반응하여 황화수소를 생성하여 결과적으로 황화수소기체로 처리하는 효과를 내는것으로 여겨진다.

따라서 변형된 촉매의 황처리를 함에 있어서 황화수소 및 황을 사용하여도 모두 활성이 향상되는 효과를 보이는데, 전처리용 황화물의 선정에 따른 장단점이 존재하여 공정에 적합한 형태를 모색할 수 있다는 가능성을 제시한다는 점에서 의의가 있다 할 수 있으며, 또한 기체상태의 황화수소를 처리할 경우의 활성점의 형성기구와 원소상태로 처리할 때의 활성점의 형성구구에 대한 연구의 의의도 있다고 할 수 있다.

한편, 수소분위기하에서 황처리를 한 촉매의 경우 반응에 의해 생성된 C₄성분의 조성을 비교하면 [Fig. 26]에 나타낸 바와 같이 황화수소로 처리 하였을때와 거의 유사한 반응이 진행됨을 알 수 있다. 즉 주로 1,2-butene이 생성되고 포화 탄화수소의 생성반응은 느리게 진행된다.

제 8 절 Co-Mo-S 원소의 조성에 의한 촉매적 작용

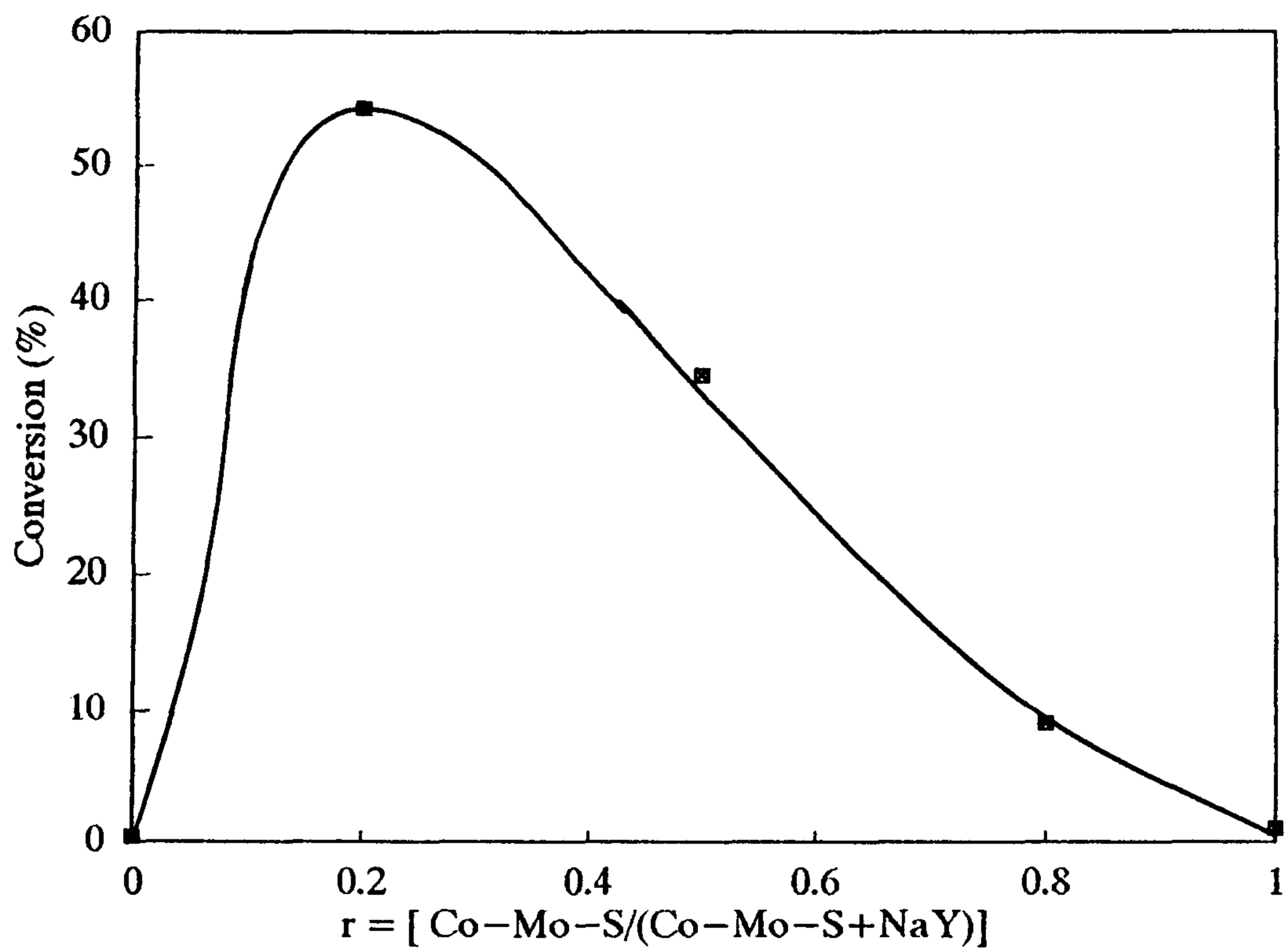
지금까지는 NaY촉매상에 질산염상태의 코발트와 몰리브덴을 함침시킨후 소성하여 Co-Mo/NaY를 제조하고, 이를 황화수소 기체를 사용하여 Co-Mo-S/NaY형태의 촉매로 하여 활성점의 생성을 고려하였으나, 함침시킨 금속을 직접 분말상태의 원소로 대치하여 기존의 촉매와 같은 활성을 나타내는지의 여부를 실험적으로 조사, 검토하였다.



[Fig. 26] Distribution of C₄ hydrocarbons from thiophene hydrodesulfurization over sulfided Co-Mo/NaY zeolite prepared by elemental sulfur powder in an hydrogen stream.

먼저 원소상태의 Co, Mo 및 S 각기 분말을 질량비 (3.6 : 56.6 : 39.8)로 분산이 잘 된 상태로 혼합한 후 550°C, 헬륨분위기하에서 5시간 처리하고, NaY촉매와 잘 분산되게 물리적으로 혼합한 후 thiophene의 탈황실험을 수행하였다. 반응 조건은 앞서 실시한 모든 실험과 동일하게 하였으며 반응온도는 400°C이다. 이때 Co-Mo-S의 질량비는 기존의 Co-Mo계 촉매에서 황화수소처리 촉매에 대한 분석 결과 가장 적절하다고 제시한 비를 채택하였으며 실험결과 전환율과 Co-Mo-S의 조성과의 관계는 [Fig. 27]에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 thiophene의 전환율은 $r = [\text{Co-Mo-S} / (\text{Co-Mo-S} + \text{NaY})]$ 값이 0.2 일때 가장 높게 나타났으며 여타의 조성에서는 저조한 활성을 보였다. 따라서 NaY상에서 활성점을 이루는 금속간의 결합 형태가 그 양에 크게 영향을 받으며 여기에는 최적치가 존재함을 확인하였다. 이에 분말상태의 원소를 직접 고온에서 소성시켜 다른 여타의 방법에 의한것 못지않은 활성점을 생성시킬 수 있다는 결론을 내릴 수 있으며, 이때 그 양이 매우 중요하게 작용함을 알 수 있었다.



[Fig. 27] Effect of Co-Mo-S elemental powder composition on the activity of Co-Mo-S/NaY zeolite for thiophene hydrodesulfurization.

제 5 장 결 론 및 향후 연구방향

Y-제올라이트를 기초로 하여 금속함침법 및 금속 분말 혼합 후의 소성법으로 변형시킨 촉매상에서 thiophene 의 탈황 실험을 수행한 결과 기존의 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매에 상응하는 활성을 지님을 확인 하였고, 금속산화물 촉매 이외에 열적으로 안정한 제올라이트를 탈황반응에 적용할 수 있다는 가능성을 제시하였다.

여러가지 금속을 함침시킨 촉매중에서 Co-Mo/NaY 촉매가 thiophene 에 대하여 가장 우수한 탈황능을 나타내었다. 이 현상을 기존의 촉매와 비교할 때 담체의 역할보다는 주촉매인 몰리브덴과 조촉매인 코발트의 상호작용에 의하여 탈황능이 영향을 받는 것으로 판단된다. 또한 제올라이트촉매의 경우에는 강한 산특성으로 말미암아 탈황에 의하여 생성된 C₄화합물로부터 oligomerization 및 분해반응이 진행되어 다양한 생성물 분포를 이루는 이른바 이원기능성을 나타낸다.

황화수소로 전처리하는 경우에 Co-Mo/NaY촉매의 thiophene탈황능이 향상되었고, 조촉매인 코발트의 구성비에 따라 촉매의 활성이 크게 영향을 받는 것으로 관찰되었는데, 그 구성비[Co/(Co+Mo)]가 0.2일때 synergistic effect가 가장 크게 나타났다. Thiophene의 탈황에 적합한 반응온도의 범위는 400 - 500°C로 관찰 되었으며, 금속함침법에 의하여 제조한 Co-Mo/NaY촉매의 소성온도가 활성에 크게 영향을 미치는데, 그 온도를 500°C 이하로 유지하는 것이 유리한 것으로 나타났다. 또한 Co-Mo/NaY촉매와 Co-Mo/Al₂O₃촉매를 물리적으로 혼합하였을때에도 반응 활성의 상승효과가 뚜렷하게 관찰되며, 이는 서로 다른 두 촉매의 물리적 혼합에 의한 새로운 활성점의 생성 가능성을 암시하는 것으로 이해된다. 한편, Co-Mo/NaY촉매를 황으로 전처리함에 있어서 황화수소를 사용하지 않고 원소상태의 분말을 혼합한 후 소성한 경우에도 촉매의 활성이 향상되었으며, 이로서 황으

로 전처리하는 과정을 단순화할 수 있을 것으로 기대된다. 이때 황원소와 잘 혼합된 Co-Mo/NaY촉매를 550°C의 고온에서 소성시켜야 활성점이 생성되며, 소성분위기가 중요하게 작용하는데 수소분위기하에서 활성의 향상효과가 현저하게 나타났다.

원소상태의 코발트, 몰리브덴 및 황을 적절한 조성으로 혼합하고 이를 NaY촉매와 적절한 구성비로 혼합, 소성시키면 촉매의 활성이 향상되는데, Co-Mo-S 와 NaY촉매의 구성비 $[Co-Mo-S/(Co-Mo-S+NaY)]$ 가 0.2일때 최대의 탈황능을 나타내었다. 이로써 함침에 의해서 뿐만 아니라, 직접 원소상태로 금속성분을 촉매와 혼합하여도 활성점이 생성되어 촉매의 활성이 크게 향상되는 것을 알 수 있다.

앞으로는 현재까지 수행한 연구결과를 토대로하여 여러가지로 변형된 촉매의 반응성 및 선택성에 대한 현상규명과 반응기구에 대한 연구를 보다 체계적으로 수행하고자 한다. 특히 Co-Mo/NaY촉매를 중심으로 분광학적 분석기법을 적용하여 촉매의 특성을 분석하고, 이들 촉매의 특성과 thiophene 탈황에 대한 반응성을 결부시켜 해석할 계획이다.

또한, 새로이 도입된 원소상태의 금속 및 황의 소성에 의한 활성점의 형성과 관련하여 촉매의 반응성조사를 계속적으로 수행하고, 특히 원소의 구성비 및 소성분위기에 관한 심층적인 실험연구를 실시하여 X-선 회절분석에 의한 특성분석과 연계하여 해석하고자 한다.

한편, 서로 다른 촉매의 혼합에 의한 synergistic effect가 나타나는 점을 특히 주목하여 이에 관한 반응실험을 수행함은 물론, 가능한 범위의 특성분석을 실시하여 보다 심도있고 체계적인 연구를 추진할 예정이다. 따라서 중질유의 경질화에 관한 세부과제로서 수첨탈황에 유효한 제올라이트 촉매를 개발하고 반응성의 향상을 위한 제반 실험연구를 수행하여 탈황공정에 유용한 기초자료를 제공하고자 한다.

참 고 문 헌

1. 전 학제, "촉매개론", 한림, 1988.
2. G. C. Schuit, and B. C. Gates, "Chemistry and Engineering of Catalytic Hydrodesulfurization", *AIChE. J.*, 19(3), 417(1973).
3. F. E. Massoth, "Studies of Molybdena-Alumina Catalyze : IV Rates and Stoichiometry of Sulfidation", *J. Catal.*, 36, 164(1976).
4. A. Farragher, and P. Cossee, "Catalytic Chemistry of Molybdenum and Tungsten Sulfides and Related Ternary Compounds", in *Proc. 5th Int. Cong. Cat.*, Miami Beach, 1301(1976).
5. P. Canesson et al., "The Origin of Synergy between MoS_2 and CO_9S_8 in Hydrotreating Catalyze", in *Proc. 6th Int. cong. Cat.*, 927, London, 1979.
6. G. Hagenbach, PH Courth, and B. DElmon, "Physico Chemical Investigation and Catalytic Activity Measurements on Crystallized Molybdenum Sulfide-Cobalt Sulfide Mixed Catalysts", *J. Catal.*, 31, 264(1973).
7. A. W. Scaroni, R. G. Jenkins and P. L. Walker, Jr., "Coke Deposition On Co-Mo/ Al_2O_3 and Co-Mo/C Catalysts", *Appl. Catal.*, 14, 173(1985).
8. C. Wivel et al., "On the Catalytic Significance of a Co-Mo-S Phase in Co-Mo/ Al_2O_3 Hydrodesulfurization Catalysts : Combined in-situ MES and Activity Studies", *J. Catal.*, 68, 453(1981).

9. N. Y. Topsoe, and H. Topsoe, "Characterization of the Structures and Active Sites in Sulfided Co-Mo/Al₂O₃ and Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts by NO Chemisorption", *J. Catal.*, 84, 386(1983).
10. P. J. Owens and C. H. Amberg, *Adv. Chem. Ser.*, 33, 182(1961).
11. S. Kolboe and C. H. Amberg, *Can. J. Chem.*, 44, 2623(1966).
12. D. W. Breck, "Zeolite, Molecular Sieves", John Wiley and Sons (1974)
13. P. B. Weisz and V. J. Frilette, *J. Phys. Chem.*, 64, 382(1960).
14. V. J. Frilette, P. B. Weisz and R. L. Golden. *J. Catal.*, 1, 307(1962).
15. A. P. Bolton, *ACS Monograph*, 171, 615(1976).
16. S. L. Meisel, et al., *Chemtech*, 6, 86(1976).
17. *Metanol as a Raw Material for Fuels and Chemicals*, 21st State-of-the-Art Symposium, June 15-18(1986).
18. W. M. Meier, *Proc. 7th Intern. Zeolite Conf.*, 13(1986).
19. J. V. Smith, "Definition of a Zeolite", *Zeolites*, 4, 309(1984).
20. D. W. Breck, "Zeolite Molecular Sieve : Structure, Chemistry and Use", John wiley & Sons, New York(1974).
21. Kozo Tanabe, "Solid Acid, and Bases", Kodansha, Tokyo, Academic Press, 1970.
22. P. E. Eberly. Jr., *J. Phys. Chem.*, 72, 1042(1968).
23. B. V. Liengme and W. K. Hall, "Studies of Hydrogen Held by Solids. Part II. Interaction of Simple Olefins and Pyridine with Decationed Zeolites", *Trans. Faraday Soc.*, 62, 3229(1966).
24. V. S. Nayak and V. R. Choudhary, "Acid Strength Distribution and Catalytic Properties of HZSM-5 : Effect of Deammoniation Conditions of NH₃-ZSM-5", *J. Catal.*, 81, 26(1983).

25. V. G. Stepanov and A. A. Shubin, "Study of the Nature of the Factors Determining Activity, Stability and Selectivity of Zeolite Catalysis", *Zeolites*, 4, 114(1984).
26. N. Y. Topsoe, K. Pedersen, and E. G. Derouane, "Infrared and TPD Study of the Acidic Properties of ZSM-5 Type Zeolites", *J. Catal.*, 70, 41(1981).
27. M. T. Arosón, R. J. Gorte, and W. E. Farneth, "An Infrared Spectroscopy Study of Simple Alcohols Adsorbed on HZSM-5", *J. Catal.*, 105, 455(1987).