

네오디뮴이 첨가된 니켈 탈황 촉매의 개발

문영환*, 조기수

삼성지구환경연구소, 서울시 중구 태평로 2가 250번지, 삼성본관 15층

1. 서론

환경 문제가 더욱 더 중요해짐에 따라 석유 중에 포함된 황, 질소를 원천적으로 제거하는 탈황 공정 연구와 개발이 가속화 되고 있다. 기존의 탈황 공정은 경질유 탈황, 중질유 탈황, 잔사유 탈황 및 석탄 액화유에서의 탈황 공정 등이 있다. 일반적으로 경질유 탈황은 비교적 온화한 조건에서 성공적으로 운영되고 있다. 그러나 경질유에서 황의 법적 함량 규제치가 점점 낮아져 경질유 심도 탈황이 현 공정에서 운전되고 있다. 중질유 탈황 공정 또는 FCC(fluid catalytic cracking)의 탈황 조건은 가혹하며 촉매 수명이 6개월에서 1년 정도로 짧다. 이 공정에서 발생되는 폐촉매는 2차 공해 물질이 되고 있어 금속의 재활용 연구가 시급히 요구되고 있다. 석탄액화유에서의 탈황 공정은 현재 상업적으로 가동하는 공장은 거의 없다. 기존에 사용되는 탈황 촉매는 CoMo, NiMo, NiW 등 촉매가 사용되어 있다. 앞서 언급한 촉매 수명의 연장과 공정 조건의 완화 효과가 있는 신 촉매 개발이 요구되고 있어 본 연구는 희토류 금속(네오디뮴)이 첨가된 니켈 촉매의 탈황 반응성을 연구하였다. 본 연구 결과 희토류 금속은 촉매 소성 과정과 반응 과정에서 니켈의 소결 현상을 억제하여 니켈 표면적을 높게 유지하였다. 희토류 금속이 촉매에 이용되기 시작한 것은 1973년 Minachev[1]가 고리형핵산의 탈수소 반응에 이용하였으며 그 후 Wallace와 Imamura[2,3]가 희토류금속이 첨가된 촉매 혹은 금속간 화합물에서 물리적, 화학적 성질을 연구하였다. 희토류가 첨가된 촉매로써는 암모니아 합성 반응, 에틸렌 수소화 반응, 일산화수소화 반응 등에 연구되어져 왔으며 상업적으로 FCC 촉매, 자동차 배가스 정화용 촉매에 이용되고 있다. 희토류 금속은 화학적으로 안정하여 다른 금속과 혼합 될시 금속의 고유 성질을 거의 변화시키지 않으며, 소결 억제 작용이 있어 소결이 쉽게 일어나는 백금족, 니켈, 구리 코발트 등의 촉매에 효과적으로 사용될 수 있을 것이다. 대기오염제어 방법으로 VOC(volatile organic compound) 연소 촉매에도 적용이 가능하리라 생각된다.

2. 실험

2.1 공침법으로 제조된 비담지 NdNi 이성분계 촉매

니켈 질산염 용액과 네오디뮴 질산염 용액을 일정 비율로 섞고 알카리리 용액(triethylamine)에 뷰렛으로 온도 70 °C에서 침전을 얻었다. 얻어진 침전물은 500 °C에서 소성을 거친 다음 황화 전처리되고 티오피 탈황 반응에 사용되었다. 각 단계에서의 촉매 물성을 XRD, SEM 등으로 조사하였다. 티오피 탈황 반응조건은 온도 450 °C, 상압, 수소/티오피 몰 비율=10으로 하였으며 티오피는 뷰텐과 황화수소로 변화하였다.

2.2 용융 합금된 금속간 화합물 NdNi₅ 촉매

금속 니켈과 금속 네오디뮴을 원자비율 Nd/Ni=1/5이 되게 맞추어 이들 금속을 300 ml 도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 1450 °C에서 용융하였다. 얻어진 금속간 화합물은 분쇄, 소성, 황화 전처리를 거치고 티오피 탈황 반응에 사용되었다. 티오피 탈황 반응 조건은 2.1 실험과 동일하다. 소성온도, 황화 전처리 조건을 변수로하여 금속간 화합물에서 희토류(네오디뮴)의 거동을 연구하였다.

3. 결과

일반적으로 촉매는 담체를 사용하지만 본 연구에서는 담체의 성질을 배제한 금속 성분 만의 영향을 연구하기 위하여 비담지 촉매를 제조하였다. 공침법으로 제조된 비담지 촉매의 네오디뮴/니켈의 원자수 비율을 니켈만 있는 경우, 1/6, 1/5, 1/4, 네오디뮴만 있는 경우에 대하여 티오펜 탈황 반응성을 조사하였다. 니켈 촉매에 소량의 네오디뮴이 첨가되면(1/6) 티오펜 탈황 반응성이 급격히 증가하였다. 니켈 금속은 소결 현상이 쉽게 일어나 그 유효 표면적이 감소하지만 소량의 네오디뮴이 첨가되면 네오디뮴이 니켈 금속의 소결 현상을 억제하여 유효 표면적이 높게 유지 되기 때문이라 생각된다.

용융 합금된 금속간 화합물(intermetallic compound) NdNi₅ 촉매 실험에서 소성온도, 황화전처리 온도가 티오펜 탈황 반응에 미치는 영향을 연구하였다. 이 금속간 화합물 촉매는 소성온도, 황화온도에 따라 반응성이 현저히 변하였다. 이 금속간 화합물은 소성 과정을 거치면 산화물로 변하고 황화처리를 거치면 황화물로 변하였다. 초기의 금속간 화합물은 전처리 과정에서 분해되고 이 분해 과정에서 표면적이 가장 큰 조건에서 티오펜 탈황 반응성이 가장 높았다. 본 연구에서 금속간 화합물이 변하는 과정을 모델로써 설명하였다.

공침법으로 제조된 촉매, 용융법으로 제조된 금속간 화합물 촉매 모두, 표면적으로 탈황 반응 활성을 해석할 수 있었다. 그림에서는 금속간 화합물의 전처리 조건, 표면적 변화, 티오펜 반응 활성을 나타내었다. 표면적 변화와 티오펜 탈황 반응은 서로 선형적인 관계를 가짐을 알 수 있다. 따라서 희토류의 역할은 주로 니켈의 분산성을 높이는 효과, 즉 니켈 소결 현상을 억제함을 알 수 있었다.

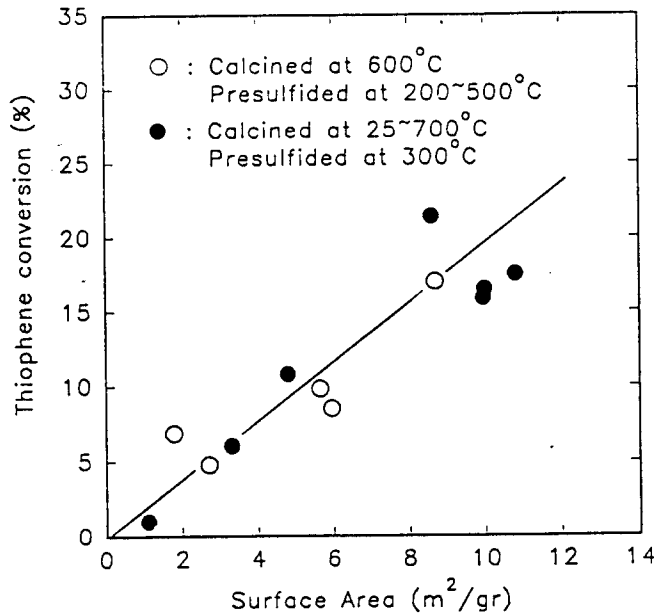


Figure. Correlation between thiophene hydrodesulfurization activity and surface area of intermetallic NdNi₅ compound.

참고 문헌

1. Minachev, Kh. M., Fifth Int. Cong. Catalysis, 1973, 219
2. Immamura, H. and Wallace, W. E., J. Phys. Chem, 1979, 3(25), 3261
3. Immamura, H. and Wallace, W. E., 1980, 65, 1127