韓國大氣保全學會誌 第 9 卷 第 2 號
J. KAPRA Vol. 9, No. 2, (1993) pp. 140-146

CoMo, NiMo/ZSM-5 촉매상에서 동시적인 수첨탈황과 수소화 분해반응에 관한 연구

A Study of Simultaneous Hydrodesulfurization and Hydrocracking Reactions over CoMo, NiMo/ZSM-5 Catalysts

정 우 식 · 고 을 석 · 김 경 림

연세대학교 화학공학과

(원고접수 : 1993. 3. 4)

Woo-Sik Cheong, Eul-Suk Ko and Kyung-Lim Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received 4 March 1993)

Abstract

CoMo, NiMo/ZSM-5 catalysts were prepared at Si/Al ratios of 100, 200 and characterized by TGA, XRD and SEM.

Simultaneous hydrocracking of n-heptane and hydrodesulfurization of DBT were studied over these catalysts at the ranges of temparatures between 400℃ and 500℃, pressure of 30×10^5 Pa and contact time of 0.02g cat. hr/ml feed in a fixed bed flow reactor.

It was shown that the hydrocracking activity of n-heptane increased in the order of NM 100, CM 100, NM 200 and CM 200 catalysts.

It was also shown that the Hydrodesulfurization activity of DBT increased in the order of CM 200, NM 200, CM 100 and NM 100 catalysts and these results were thought to be that the increase of acidity of catalysts might increase hydrocracking activity of these catalysts but deactivate those simultaneously.

In this study it was shown that CM 100 and NM 200 were active catalysts in simultaneous hydrodesulfurization of DBT and hydrocracking of n-heptane reactions.

1. 서 론

대기오염의 주요 원인중의 하나인 유황분은 원유중에 약 200여 가지가 포함되어 있는데 주로 mercaptane이나 sulfide, thiophene류가 대부분이다. 이와같이 유분중에 황화합물이 존재하면 여러 가지 문제점이 노출된다. 즉, 연소과정에서 황화합물은 SO_x로 전환되어 대기오염원이 되며 또한 기계를 부식시킨다. 이러한 것은 각종 유분을 사용전에 미리 처리함으로서 유황분의 근원적인 제거가 가능하다. 이와같이 대기오염의 대표적 물질인 유황분을 제거하는 수소첨가 탈황반응(Hydrodesulfurization)은 이론적으로 탄화수소의 C-C 또는 C-H의 결합에너지가 C-S의 결합에너지보다 더 크기 때문에 수소의 공격을 받기 쉽다는 성질을 이용한 것으로 유황은 H_2S로 전환되어 제거된다.

수소첨가 탈황반응에 대해서는 Co-Mo, Ni-Mo/γ-Al_2O_3 촉매를 이용한 thiophene의 탈황연구가 많이 진행되어 왔다. 지금까지는 수소화 분해반응과 수소첨가 탈황반응에 관한 연구는 개별적으로 이루어져 왔으며 수소화 분해반응 이전에 반드시 수소첨가 탈황공정을 거치는 2단계 process로 수소화 분해반

응에 이용되는 귀금속을 보호하여 왔다. 따라서 2단계 process를 거침으로서 이중으로 촉매가 사용되고, 장치도 더욱 복잡해져 경제적인 손실도 컸던 것이 사실이다.

한편, 최근 수년간 국내 석유 수요는 양적으로 급격히 늘어나고 있으며, 급속한 경제성장 및 경제구조의 고도화에 따라 수급의 불균형이 심화될 전망이다. 한편, 세계 원유시장은 중질유의 생산비중이 늘어나고 있어 경질유의 부족현상이 대두되고 있다. 선진국이 되어갈수록 경질유의 수요는 점점 늘어나고 있으므로 중질유를 경질유로 바꾸는 수소화 분해반응(Hydrocracking)이 1950년대부터 공업화 되어왔다.

석유의 수소첨가 분해공정은 원료와 소비물질간에 탄력성을 부여하고, 반응조건의 변화 등 공정 자체가 주는 유연성과 촉매의 특성변화에 의한 유연성, 그리고 원료의 물리적, 화학적 성질 등 원료와 생성물 관점에서 본 유연성이 독특한 장점으로 알려지고 있다.

수소첨가 분해공정에 쓰이는 촉매로는 Silica, Alumina 및 염기, 귀금속 등이 사용되는데 주로 VI B족 원소, VIII족 귀금속 원소들을 Zeolite, Alumina, Silica 등에 담지시킨 촉매가 쓰인다.

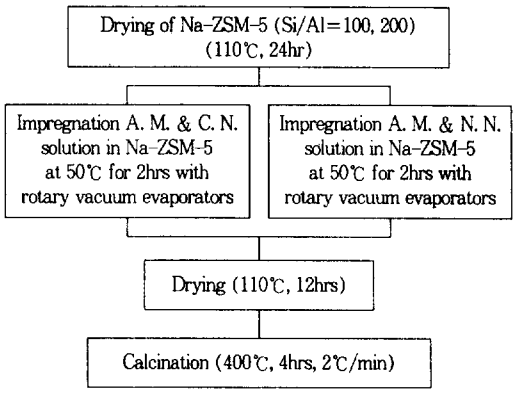
본 연구에서는 우선 원유 중에 포함되어 있는 대표적인 유황화합물인 DBT를 모델 반응물로 선정하고, n-Heptane을 수소화 분해반응의 모델 반응물로 선정하여, 산도가 높은 ZSM-5에 CoMo, NiMo를 공침시켜서, 수소첨가 탈황반응과 수소화 분해반응을 동시에 한 가지 촉매상에서 반응온도에 따른 HDS와 Hydrocracking에 대해서 동시에 좋은 촉매를 알아보는 관점에서 연구하였다.

2. 실 험

2.1 촉매의 제조

본 실험에 사용된 ZSM-5 제올라이트(Si/Al=100, 200)들은 콜로이드 실리카(Cataloid SI-30, Catalysis and Chemicals), TPA-Br(Tetra-n-propyl-ammonium Bromide, KANTO Chemical Co., INC.), 수산화나트륨(NaOH), 알루미늄 니트레이트(Al$(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$), 증류수를 원료로하여 합성모액을 제조한 후, 130℃에 고압 반응기에서 5~7일간 숙성시켜 얻었다. 얻어진 고상의 물질을 증류수로 세척후 여과하여 110℃로 24시간 건조시킨 후, X-ray diffraction에 의해 ZSM-5임을 확인하였다. 촉매제조공정은 그림 1과 같다.

또한 제조된 촉매의 명칭은 표 1과 같다.



A. M. : Ammonium Molybdate($(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$)
C. N. : Cobalt Nitrate($Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)
N. N. : Niclel Nitrate($Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$)

Fig. 1. Preparation procedure of catalyst.

Table 1. Notation of prepared catalysts.

Catalyst	Composition	Ni 1wt% Co 1wt% Mo 5wt%
NM 100	NiMO/ZSM-5	(Si/Al=100)
NM 200	NiMO/ZSM-5	(Si/Al=200)
CM 100	CoMo/ZSM-5	(Si/Al=100)
CM 200	CoMo/ZSM-5	(Si/Al=200)

2.2 촉매의 물성 측정

제조된 각각의 촉매의 구조와 결정성을 확인하기 위하여 X-ray powder diffraction한 결과를 그림 2 및 3에 각각 나타내었다.

먼저 그림 2는 합성된 ZSM-5만을 나타내는 것으로 상업용으로 제조된 Mobil사의 sample의 결과와 비교할때 거의 같은 결과를 보여주므로서 합성된 물질이 ZSM-5임을 확인할 수 있었다.

그림 3의 a)와 b)는 각각 Si/Al 비가 100과 200으로 제조된 ZSM-5에 CoMo를 공침시킨 결과이며,

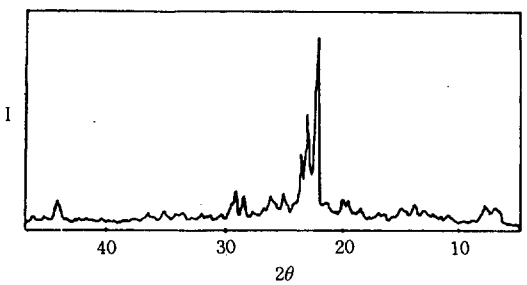


Fig. 2. X-ray diffraction of ZSM-5.

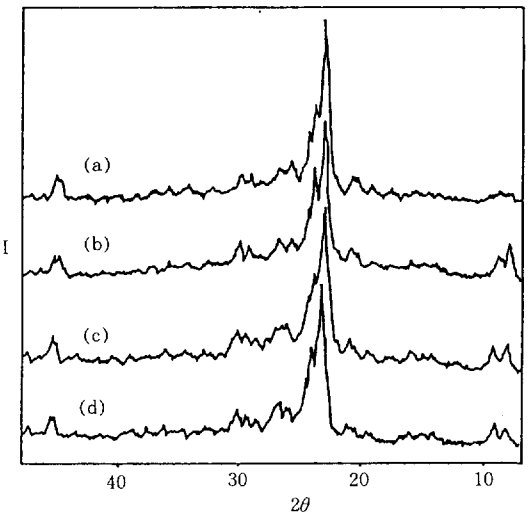


Fig. 3. X-ray diffraction of CoMo/ZSM-5 and NiMo/ZSM-5; a) CM100 b) CM200 c) NM100 d) NM200.

c)와 d)는 각각 Si/Al비가 100과 200으로 제조된 ZSM-5에 NiMo를 공침시킨 결과이다. Si/Al비가 감소할수록 결정성이 좋아짐을 알 수 있었다.

제조된 촉매의 결정성을 살펴보기 위하여 전자현미경 (SEM)을 사용하여 확대한 결과를 그림 4에 나타내었다. SEM의 분석 결과로부터 Si/Al비가 증가할수록 결정이 커지며 CoMo나 NiMo는 비교적 균일하게 담지되었음이 확인되었다.

제조된 각각의 촉매의 산강도(Acid strength)를 알아보기 위하여 열중량분석(TGA : Thermal gravimetry analysis)을 행하여서 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 이 결과를 보면 일반적으로 흡착된 NH_3는 Si/Al비가 작을수록 고온에서 많이 탈착한 것을 보여주며, NiMo를 공침시킨 경우가 CoMo 를 공침 시켰을 경우보다 좀 더 큰 산성도를 보여준다. 일반적으로 T. Inui et al.은 순수 ZSM-5의 경우 Si/Al비가 클수록 산점의 세기는 증가하나 산점의 수가 감소한다고 보고하였다. 그러나, 본 연구에서 사용된 촉매는 ZSM-5에 CoMo와 NiMo를 담지시켰으므로 CoMo와 NiMo가 ZSM-5의 산성도에 영향

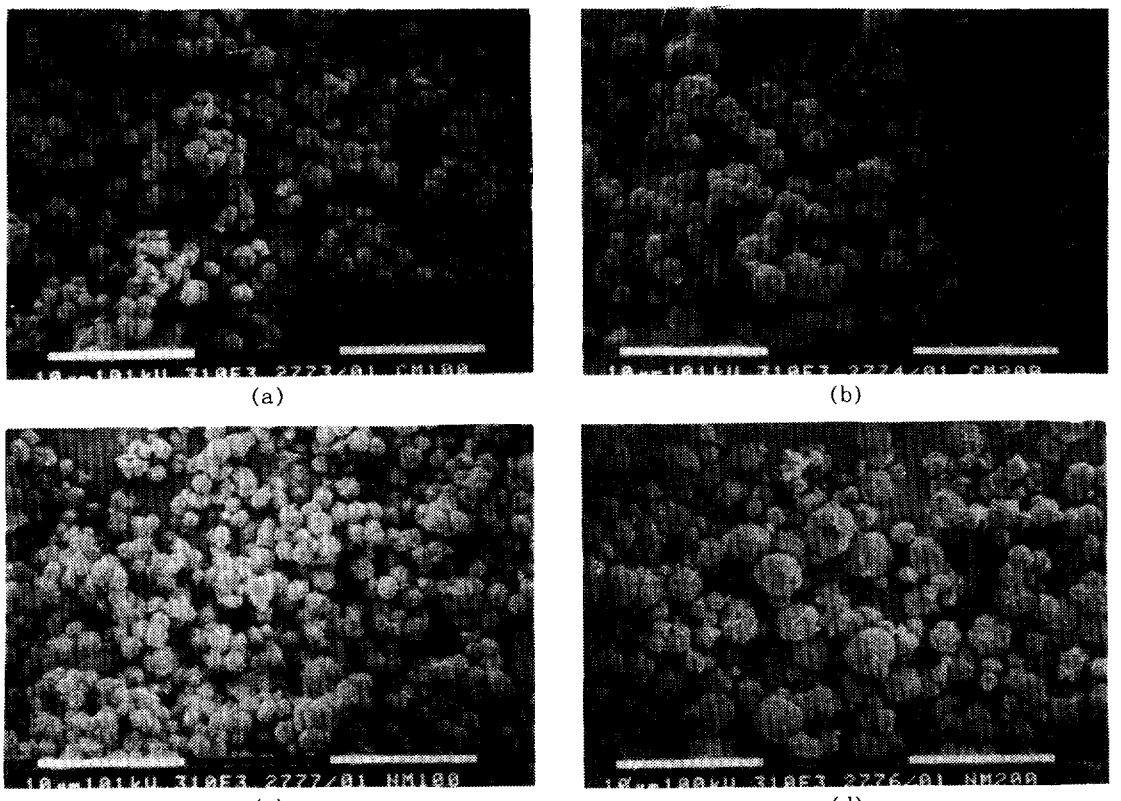


Fig. 4. SEM images of CoMo/ZSM-5 and NiMo/ZSM-5; (a)CM100 (b)CM200 (c)NM100 (d)NM200.

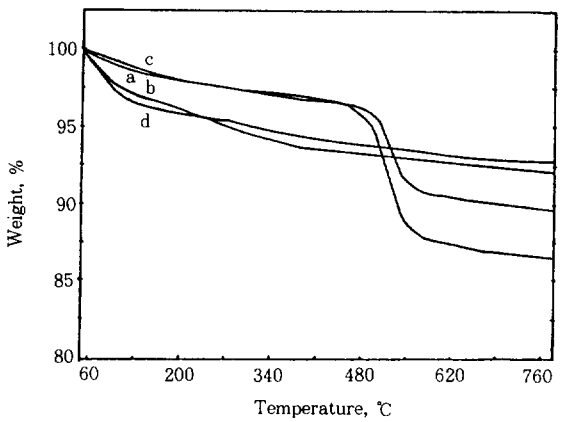


Fig. 5. TGA of CoMo/ZSM-5 and NiMo/ZSM-65; (a)CM100 (b)CM200 (c)NM100 (d) NM200.

Table 2. Specific surface area & Pore volume of prepared catalysts.

Catalyst	B.E.T. Surface Area(m^2/g)	Pore Volume (cm^3/g)
NM 100	409	0.54
NM 200	392	0.60
CM 100	402	0.51
CM 200	390	0.59

을 준 것으로 추정된다.

촉매의 비표면적을 측정하기 위하여 Micromeritics 사의 B.E.T. surface area analyzer를 사용하였으며, 기공부피 측정을 위하여 Micromeritics사의 porosimeter를 사용하였다. 제조된 각 촉매의 비표면적과 기공부피를 표 2에 나타내었다. Si/Al비가 클 수록 결정의 크기가 증가하여 비표면적이 감소함을 알 수 있었다.

2.3 시 약

반응물로서 n-Heptane에 0.2mole로 녹인 DBT ($C_{12}H_8S$)와 H_2가스를 사용하였으며 본 실험에 사용한 시약은 다음과 같다.

n-Heptane은 Yakuri Pure Chemicals Co., LTD. 제품으로서 순도는 99% 이상이었으며, DBT는 Tokyo Kasei Kogyo 제품으로서 순도가 99% 이상이었다. 또한 ammonium molybdate($(NH_4)_6Mo_7O_{24}\cdot 4H_2O$), cobalt nitrate($Co(NO_3)_2\cdot 6H_2O$), nickel nitrate($Ni(NO_3)_2\cdot 6H_2O$)는 각각 1급 시약으로 모두 Yakuri Pure Chemicals Co. LTD. 제품으로서 순도가 99.9% 이상이었다.

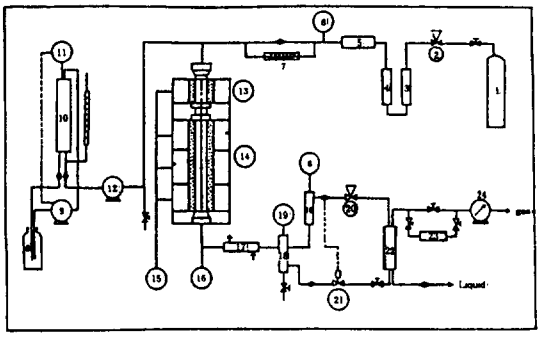
H_2 가스는 한국수소 제품으로서 순도가 99.9% 이상이었다.

2.4 실험장치 및 방법

본 실험에 사용된 반응장치는 고압 고정층 연속 흐름식의 프랑스 Gèomècanique사 제품이고, IFP에서 특허를 가지고 있는 Catatest unit model C로서 그림 6에 나타내었다.

이 반응장치는 최고온도 550℃, 최고압력 150×10^5 Pa, 그리고 액체유속을 10~750cm^2/hr로 조절 가능하며, 액체반응물을 왕복식 micrometering 펌프에 의하여 정량적으로 반응기에 주입되며, 수소는 50m의 capillary tube가 부착된 감압조절기(Reducing pressure regulator)에 의하여 반응기로 주입된다. 수소의 유속은 반응기전에 부착된 mass flow meter에서 측정되어 기록기(Recorder)에 기록된다. 반응기를 통과한 기체는 back pressure regulator에 의해 조절되며, 액체와 기체는 응축기를 통과하여 고압 분리기(High pressure separator)와 저압분리기(Low pressure separator)에 의해 분리된 후, 시료로 채취된다.

나가는 기체의 양은 가스속도지시계(wet test meter)에 의해 측정되며, 액체의 양은 고압분리기에서 액위가 측정되어 solenoid valve에 의해 일정시간 흐르는 유속을 측정하여 계산된다.



1. H_2 gas tank
2. Pressure regulator
3. Deoxo unit
4. Drying column
5. Gas mass flowmeter
6. Pressure gauges
7. Capillary tube
8. Supply tank
9. Supply pump
10. Feed tank
11. Feed tank level controller
12. Metering pump
13. Preheater
14. Stainless steel reactor
15. Temperature regulator
16. Temperature recorder
17. Condenser
18. H. P. seperator
19. H. P. sep. level controller
20. Back pressure regulator
21. Level control electrovalve
22. L. P. seperator
23. Gas sampler
24. Wet gas meter

Fig. 6. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 3. Operating condition.

Process Variables	Ranges
Temparature(℃)	400-500
Total pressure($\times 10^5$ Pa)	30
Contact time(g Cat. hr/mℓ feed)	0.02
H_2/H. C mole ratio	10

Table 4. Standard condition.

Process Variables	Ranges
Temparature(℃)	450
Total pressure($\times 10^5$ Pa)	30
Contact time(g Cat. hr/mℓ feed)	0.02
H_2/H. C mole ratio	10

반응기의 온도는 4개 층으로 제어기에서 등온으로 제어되며 제어범위는 1℃ 이내이다. 반응기 상층부분은 예열기 역할을 하며, 액체 반응물을 예열기에서 기화하여 촉매층에 주입된다.

제어기에서는 반응기의 온도, 고압 분리기의 액위, 반응물의 액위 등을 제어하며, 기록기에 반응기 각층별 온도, 수소 유입량, 고압 분리기의 액위, 반응의 액위 등이 기록된다. 반응전에 촉매를 환원시키기 위해 350℃, 30~10^5 Pa의 조건에서 6시간 동안 수소를 30L/hr로 보내준 후 반응조건을 고정시켜서 연속적으로 실험을 행하였다.

본 실험에서의 조작 조건범위 및 표준조건은 표 3 및 표 4에 각각 나타내었다.

2.5 분 석

반응물 및 생성물의 분석은 Gas Chromatography(Shimadzu G.C-7A)로 행하였으며, FID (Flame Ionization Detector)를 채택하였다.

column은 내경 3mm, 길이 3.5m인 stainless steel로 된 tube를 사용하였으며, packing material로는 1 % OV-101 chromosorb W DMCS A/W을 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 예비실험

예비실험의 목적은 본 실험 결과에 영향을 끼칠 것으로 예상되는 인자를 조사하고, 본 실험조건을 결정하는 자료를 얻는데 있다.

예비실험 인자로는 첫째, 불활성 충전물의 영향이다. 반응기 내에 촉매와 혼합하여 사용한 carborundum(SiC)의 영향을 알아보기 위하여 반응기에 carborundum만을 채운 뒤 본 실험의 가장 가혹한 조건인 500℃, 30×10^5 Pa에서 실험을 행한 결과, 반응물의 전화율은 0.2% 미만으로 충전물의 영향은 무시할 수 있었다 시료채취는 조건변화 후 2시간이 경과한 후에 정상상태에 도달하였다. 따라서 시료채취는 반응조건을 변화시키고 나서 2.5시간 뒤에 행하였다.

둘째, 촉매활성의 안정화이다. 촉매는 초기에는 활성이 아주 크지만 반응물과 접촉하면서 급격히 활성이 떨어져 점차로 안정한 상태가 되는데 그림 7과 같이 거의 24시간이 경과된 뒤에 일정한 활성을 나타내었다.

3.2 제조된 각 촉매상에서의 DBT의 수첨 탈황반응

접촉시간을 일정하게 하고 30×10^5 Pa의 압력에서 온도변화에 대한 전화율을 그림 8에 나타내었다. 이러한 반응실험의 결과를 촉매의 특성화 결과와 비교하여 고찰해 보면, 먼저 DBT의 전화율은 CM200>NM200>CM100>NM100 순으로 감소하였다. 이는 TGA 결과 Fig. 8에서 보는 바와 같이 NM100의 촉매가 비록 산성도는 셀지라도 높은 산성도가 오히려 촉매의 비활성화를 촉진시켜 일어난 결과라고 사료되어진다. 실제로 실험이 끝난 후 촉매를 육안으로 관찰해 본 결과 NM 100 촉매가 제일 coke가 많이 형성됨을 알 수 있었다. 그리고 탈황반응에는 담체가 γ-Al_2O_3의 경우에도 CoMo 촉매가 우수함을 알 수 있는데 ZSM-5의 경우에도 같은 Si/Al 비에서는 CoMo 촉매가 NiMo 촉매보다 우수함을 알 수 있었다.

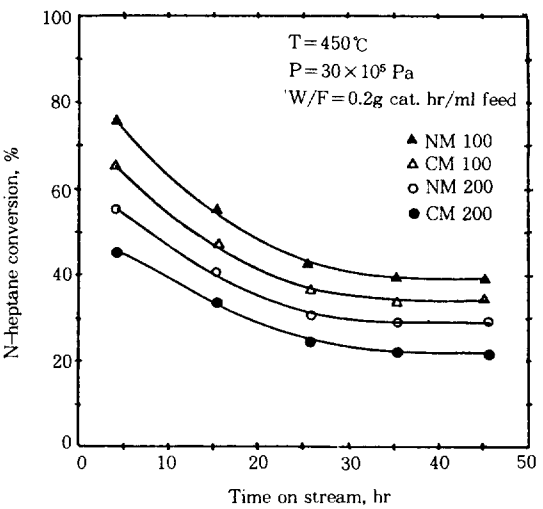


Fig. 7. Stabilization curves of catalysts.

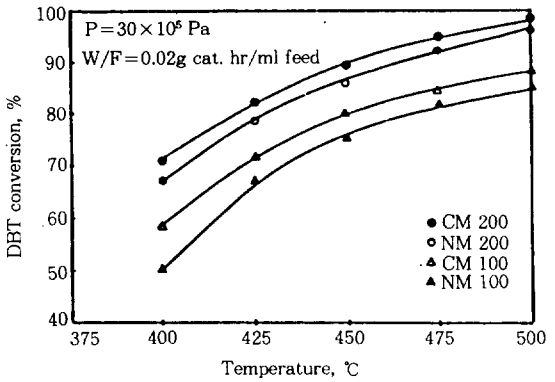


Fig. 8. HDS of DBT.

3.3 제조된 각 촉매상에서 순수 n-heptane의 Hydr-ocracking 반응

접촉시간을 일정하게 하고 30×10^5 Pa의 압력에서 온도변화에 따른 n-heptane의 전화율을 그림 9에 나타내었다. n-heptane의 conversion 이 가장 높은 촉매는 NM 100 이며, CM 100, NM 200, CM 200의 순으로 감소하였다. 이는 앞의 TGA 결과에서 보는 바와 같이 NM 100 촉매의 산성도가 가장 세서 n-heptane 의 수소화 분해반응과 이성화 반응으로의 전화율이 증가하여 일어난 결과라 하겠다.

Fahrentort et al.은 volcano plot에서 분해반응 활성도가 Ni이 Co보다 분해반응 활성도가 더 크다고 하였으며, Frank는 Ni이 Co보다 수첨 및 탈수소 기능이 우수하다고 보고하였다. 그 이유는 Ni이 Co보다 Lewis 산도가 크고 산도크기가 크기 때문이라고 설명하였다. 따라서 동일 Si/Al 비에서는 NiMo 촉매가 CoMo 촉매보다 n-heptane의 전화율이 우수한 것으로 사료된다. 그리고 고온의 경우 전화율 차가 좁혀지는 것을 볼 수 있는데 이는 고온에서는 반응물이 촉매 표면반응 이외에도 열분해가 일어난 결과로 사료된다.

3.4 제조된 각 촉매상에서 DBT 존재하의 n-heptane의 Hydrocracking 반응

전반적으로 본 연구조건에서 DBT 0.02 mol% 존재하에서 n-heptane의 Hydrocracking으로의 전화반응을 그림 10에 나타내었다. 그림 9에서 순수 n-heptane이 있을 때 전화율과 비교해 보면, 전반적으로 n-heptane의 전화율이 감소함을 알 수 있었다. 그 이유는 DBT가 n-heptane 의 Hydrocracking 반응에 영향을 미쳐 촉매의 피독물질로 작용한 결과로 사료된다. 따라서 DBT와 n-heptane을 동시에 반응시킬 때, 그림 8에서 보는 바와 같이 DBT의 탈황은 촉매의 산도가 적당히 감소할수록, 그림 9에서 보는 바와 같이 n-heptane의 전화율은 산도가 높아질수록 좋은 바, 본 연구 논문에서 동시적으로 DBT와 n-heptane을 반응시킬 때에는 CM 100이나 NM 200이 적합한 촉매라 사료된다.

4. 결 론

이상의 본 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 본 연구조건에서 n-heptane의 전화반응은 NM

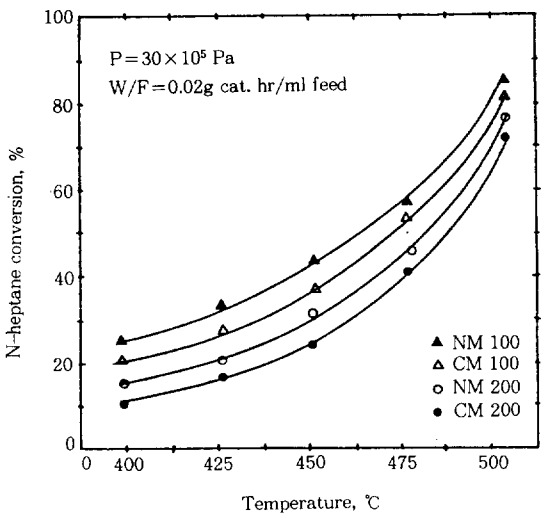


Fig. 9. Hydrocracking of n-heptane.

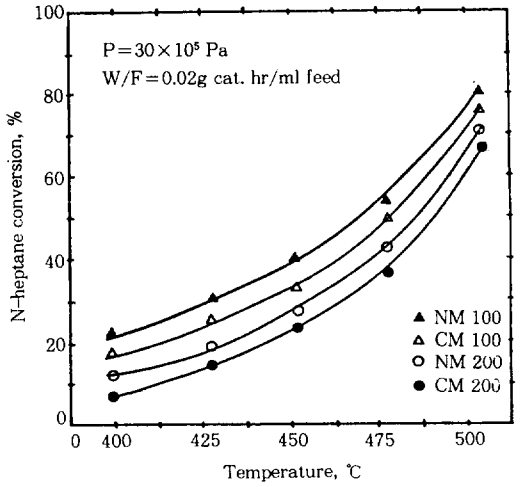


Fig. 10. Hydrocracking of n-heptane in mixed feeds.

100 촉매가 제일 우수하였고 CM 100>NM 200> CM 200 순으로 전화율이 감소하였다. 이는 TGA 분석 결과 촉매의 산도가 감소하여 일어난 결과라고 사료된다.

2) 본 연구조건에서 DBT 의 전화반응은 CM 200 촉매가 제일 우수하였고, NM 200>CM 100> NM 100 순으로 전화율이 감소하였다. 이는 산도가 증가할 경우 수소화 분해반응의 활성은 증가하지만 이로 인해 촉매의 비활성화가 증가하기 때문인 것으로 사료된다.

3) 본 연구논문에서 동시적으로 DBT와 n-heptane에 대해 HDS와 Hydrocracking을 시켰을 때, CM 100이나 NM 200이 우수한 촉매라고 사료된다.

〈감 사〉

본 연구는 한국 과학재단의 연구비지원으로 이루어 졌으므로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

Scott, J. W. and A. G. Bridge (1970) ACS/CIS Conference, Toronto, May, 26.

Voorhies, A., Jr. and W. J. Hatcher, Jr (1969) I & EC Pro. Res. Dev., 8, 4, 361.

Hilfman, L. (1979) U. S. Patents 4, 141, 759, Apr. 10.

Pollizer, E. L. and J. C. Hayes, (1978) U. S. Patents 4, 082, 649, Apr. 4.

Ward, J. W. (1978) U. S. Patents 4, 120, 825, Oct. 17.

Meyer, J. A. (1977) U. S. Patents 4, 012, 312, Mar. 15.

Hensley, A. L. (1977) U. S. Patents 4, 054, 539, Oct. 18.

Frank, J. P. (1978) Revue de 1'Institute Franc is de P trole, Juil-Aout., 33, 597.

Choudhary, N, and P. N. Saraf (1975) I & EC Pro. Res. Dev., 14, 2, 74.

Kawaguchi, Y., I. G. Dalla Lana, and F. D. Otto (1978) Can. J. Chem., 56, 65.

Satterfield, C. N. and G. W. Roberts (1968) AICHE. J., 14 (1), 159.

Terman, M. and J. J. Whalley (1976) Can. J. Chem. Eng., 54 (12), 642.

Mark g. Riley and Rayford G. Anthony (1986) J. Cat., 100, 322.

Cerveny, L. (1986) "Catalytic Hydrogenation", 1st ed., Elsevier, N.Y., 150.

Ginette, L. et al. (1986) J. Catal., 99, 1.

Singhal, G. H., R. L. Espino, J. E. Sobel, and G. A. Huff (1981) J. Cat., 67, 457.

Smit, J. V. (1984) "Definition of Zeolite." Zeolite, 4, 309.

Ione. K. G., G. V. Echevskii, and G. N. Nosyreva (1984) "Studies of Stability and selectivity of catalytic reaction of ZSM-5 type zeolites in methanol transformation.",J. Catal., 85, 287.

Langner, B. E. (1982) Appl. Catal., 2, 289.

Lee, Y. S. and K. L. Kim (1987) J. Eng. Res. Ins., Yonesi Unir., 19, 26.

INUI, T.,T. SUZUKI, M. INOUE, Y. MURAKAMI, AND Y. TAKEKAMI(1984) Structure and Reactivity of Modified Zeolites, 201.

Farentort et al.(1956) "The Mechanism and Heyerogeneous Catalysis", Elsvier, Amsterdam, 25-80.

김경림, 이원묵 (1985) 화학공업과 기술 3, 4.

김문찬, 송명석, 김경림 (1988) 화학공학, to be published.