

CoPtMo/LaY 촉매상에서 동시적인 수소화분해반응 및 수소첨가탈황반응

The Simultaneous Hydrocracking and Hydrodesulfurization over CoPtMo/LaY Catalyst

김문찬·김경림¹⁾

충주대학교 환경공학과 · ¹⁾연세대학교 화학공학과
(1995년 1월 3일 접수, 1995년 4월 1일 채택)

Moon-Chan Kim, Kyung-Lim Kim¹⁾

Dept. of Environmental Eng. Chongju University
¹⁾*Dept. of Chemical Engineering Yonsei University*

Abstract

The hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) were performed simultaneously over CoPtMo/LaY catalyst under high H₂ pressure. The structure and physical properties of this catalyst were characterized using XRD, IR and surface area analyzer. The origin of acid site was mainly Brønsted. The structures of impregnated molybdenum and platinum were deactivated by DBT to MoS₂ and PtS, respectively.

The activities of the HDS and the hydrocracking increased with increasing temperature and pressure. They decreased with increasing the DBT mole ratio(DBT/n-heptane). They remained constant with increasing the H₂/H.C. mole ratio. With increasing pressure and DBT mole ratio, the products of secondary cracking increased.

To perform simultaneous HDS and hydrocracking effectively, the optimum condition were 500°C, 4MPa.

1. 서 론

현재 대기오염원의 주요인은 화력발전 및 산업용 연료와 가정용 연료의 사용과 자동차 배출가스로 인한 NO_x, SO_x, 일산화탄소 등이다. 한편 이들중 최근에 자동차 산업의 폭발적인 증가로 이들로 인한 대기오염이 매우 심각한 상태이며 배출가스 규제도 더 엄격해지고 있는 실정이다.

이들 배출가스중 SO_x는 인체 및 식물에 미치는 독성과 폐해가 심하여 이들의 농도는 대기오염상태의 주요 지표로 사용되는데, SO_x를 제거하는 방법으로는 크게 두 가지 방법으로 나눌수 있다. 첫째는 연료로 사용하는 불

질에서부터 황화합물을 제거하는 원천탈황법이며, 둘째는 공장의 굴뚝으로부터 나오는 것을 제거하는 배연탈황법이 있다. 본 논문에서는 첫번째 방법인 원천탈황법에 의한 황화합물을 제거하기 위하여 실험을 수행하였으며, 최근 경질유의 급격한 소비증가로 중질유를 경질유로 전환하는 수소화분해공정이 활발히 진행되고 있어 이러한 공정내에서 동시에 탈황반응을 효율적으로 수행하고자 하였다.

석유정제에서 수소화분해공정은 목적에 따라서 세가지로 분류되는데 첫째는, 원유에서 황과 질소유분을 제거하는 것이며 촉매로는 CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ 등이 쓰인다. 둘째는 불포화 탄화수소의 수소화에 의한 생성물의 질을 높이는 것으로 촉매로는 Ni, Pd, Pt 등을

사용한다. 셋째는 수소화에 의한 C-C 결합의 깨짐에 의한 경질유분을 생성하는 것이며, 촉매로는 Pt/zeolite 등이 사용된다.

수소화분해공정은 1927년 독일 Leuna 지방에서 갈탄을 수소첨가하여 액화석유를 제조한 Bergius process에서 그 기원을 찾을수 있다. 석유의 수소화분해공정은 원료와 소비물질간에 탄력성을 부여하고 반응조건의 변화 등 공정자체가 주는 유연성과 촉매의 특성변화에 의한 유연성, 그리고 원료의 물리적 화학적성질 등, 원료와 생성물 관점에서 본 유연성이 공정의 독특한 장점으로 알려지고 있다[1].

수소화분해공정에 사용되는 촉매는 주로 6족과 8족의 전이금속 원소들이며, 그 담체로는 산도가 비교적 큰 제올라이트와 천연 aluminosilicate 등이 많이 사용되며, 경우에 따라서는 실리카, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 같은 다공성의 산도가 약한것들도 사용된다[1~3].

한편 원유중에는 약 200여가지의 황분이 포함되어 있는 것으로 알려져 있는데, 산지에 따라 그 함량이 0.1~7.5%의 넓은 범위에 걸쳐 존재한다. 이들 황분은 연소시에 산화되면서 대기중에 방출되어 대기오염의 주원인이 되고 있으며, 또한 수소화분해공정에서 귀금속 촉매를 피독시켜 활성을 저하시키는 주원인으로 작용하고 있다.

따라서 이들 황화합물은 이론적으로 탄화수소의 C-C 또는 C-H 결합보다 C-S 결합이 결합에너지가 작기

때문에, 수소의 공격을 받기쉬운 성질을 이용하여 황분을 H_2S 로 변화시켜 제거하는 수첨탈황공정이 많이 사용되고 있다[4].

이같은 배경에서 황화합물의 수첨탈황반응에 대한 연구에서 $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 이용한 탈황연구가 많이 진행되어 왔다[5~9].

본 연구에서는 지금까지는 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응이 각각 독립적으로 연구되었으나, 이들 두반응을 동시에 진행시켜 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응의 각기 다른 두가지 공정에서 오는 비용을 절감하여 하나의 공정내에서 동시에 수행하고자 하며, 반응변수들에 의한 전화를 등 조업조건들의 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1 수소화분해반응

탄화수소의 수소화분해반응(hydrocracking)은 일반적으로 수소화에 의한 C-C 결합의 깨짐을 의미한다.

반응 초기단계에는 수소의 해리와 C-H 결합의 해리가 일어나고, C-C 결합에 수소양이온의 공격을 받아 탄소양이온이 형성되어 C-C 결합의 절단과 탄소양이온의 전위에 의한 이성체의 형성이 이루어지는 것으로, C-H 결합의 절단은 가역적이지만 C-C 결합의 절단은 비가역적으로 보고된다 있다[10~12].

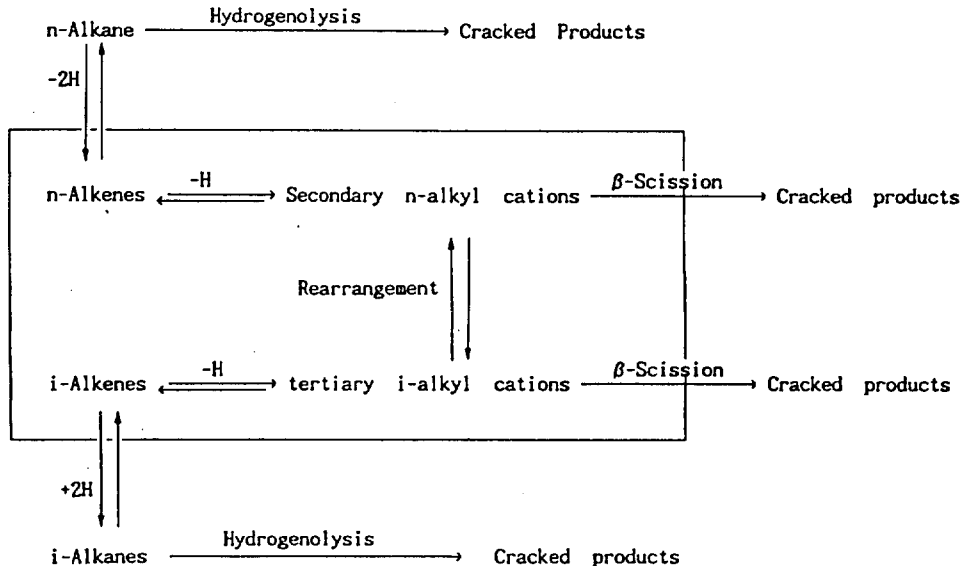
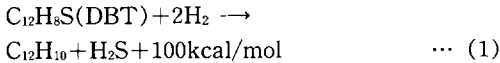


Fig. 1. Reaction scheme of hydrogenolysis and hydroisomerization of n-alkanes on difunctional catalysis.

Heineman 등 [13]은 올레핀 중간체 생성이론에 근거하여 포화탄화수소의 수소화분해반응 기구를 Fig. 1과 같이 제안하였다. 이 반응기구에 의하면 탈수소반응이 제일 먼저 일어나 반응중간체인 올레핀이 생성되고, 수소양이온의 공격을 받아 탄소양이온 형태로 변하여 재배열되어 이성화반응과 수소화분해반응이 일어난다.

2. 2 Dibenzothiophene의 탈황반응

황화합물인 Dibenzothiophene(DBT)의 수소첨가탈황반응에 대한 기본반응식은 (1)과 같으며 본 반응은 발열반응으로서 공업적으로는 비가역반응이다[14].



DBT는 1차반응 속도상수가 티오펜의 1차반응 속도상수에 비해 약 1/20 정도로, 반응성이 매우 작아 이것을 황화합물로 사용하여 탈황반응을 수행했으며, 일반적으로 원유에 함유되어 있는 황화합물은 mercaptane, thiophene, sulfide 등이 대부분으로 DBT의 탈황반응에 대한 전화율이 좋으면 이들 황화합물에 대한 탈황반응은 우수하다고 볼수 있다.

한편 분자구조에서 결합력에 있어서 C-S 결합이 C-C, C=C 및 C-H 결합보다 쉽게 절단되어 S가 분리된다.

이러한 분자구조 특성을 가진 DBT의 촉매표면상에서의 탈황반응의 연구는 1950년 Hoog[15] 등이 CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 375°C, 50atm의 반응조건으로 연구를 수행하여 DBT의 35%가 헥사하이드로페닐, 65%가 cyclohexylbenzene (CHB)과 biphenyl(BP)이라고 발표하였다. 한편 Singhal과 Espino[16]는 DBT의 벤젠고리가 노출된 촉매표면에 흡착되면서 complex를 형성하고[17~19] 이에따라 분자내의 이중결합이 극성화되면서, 여기에 수소가 첨가되어 하이드로디벤조티오펜의 중간물질이 된후 두가지 경로를 거쳐 각각 BP와 CHB로 되면서 탈황된다고 하였다.

2.3 촉매 및 담체

수소화분해반응 촉매와 수소첨가탈황반응 촉매는 주촉매와 조촉매 그리고 담체로 구성되는데, 수소화분해반응의 주촉매는 8족의 귀금속 원소 등이 사용된다. 담체 또는 조촉매의 기능으로 LaY 또는 ZSM-5 등이 있으며, 조촉매로는 Co, Ni 등이 사용되며 담체만으로는 γ -Al₂O₃ 등이 사용된다.

한편 수첨탈황반응의 주촉매는 6족 원소인 Mo, W 등이 있고 조촉매로는 8족 금속인 Co, Ni 등이 사용되

며, 담체로는 γ -Al₂O₃, SiO₂, zeolite, 활성탄 등이 사용된다. 본 연구에서는 담체로 공업적으로 수소화분해반응에 많이 사용되는 LaY-zeolite를 사용하였으며, 촉매로는 수소화분해반응의 활성이 우수한 백금을 사용하였고, 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응의 조촉매로서 코발트를 사용하였다. 또한 수소첨가탈황반응의 주촉매로서 몰리브덴을 사용하여 CoPtMo/LaY 촉매를 제조하였다. 촉매의 제조절차는 Fig. 2에 나타내었다.

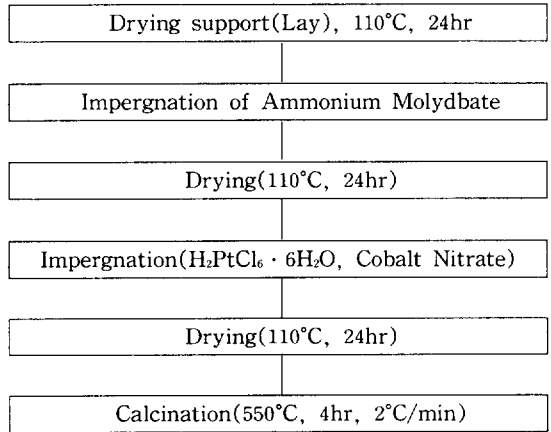


Fig. 2. Preparation procedure of catalysts.

3. 실험장치 및 방법

3.1 실험장치

본 실험에 사용된 반응장치는 고정층 고압연속흐름식 반응기이며, 프랑스 Geomecanique사 제품이고, IFP에서 특허를 가지고 있는 CATATEST UNIT MOD-EL C이다[12].

3.2 실험방법

반응변수는 온도, 압력, 수소/탄화수소(H₂/H.C.)물비, 접촉시간, DBT 물비로 정하였으며 예비실험을 통하여 반응조건의 범위를 결정하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 촉매 산점의 종류

산점의 종류를 확인하는 가장 통상적인 방법은 피리딘을 흡착시켜 적외선 스펙트럼을 조사하는 것이다. 피리

딘이 Brönsted 산점에 흡착되면 피리디늄 이온이 되고, Lewis 산점에 전자쌍을 공여하여 흡착되면 배위결합된 피리딘이 된다.

촉매에 존재하는 산점의 종류를 알기 위하여 촉매에 염기인 피리딘을 흡착시킨후 FT-IR로 피리딘의 투과밴드를 조사하였다. 피리딘 흡착조건은 질소분위기(40ml/min)하에서 20°C/min로 500°C까지 승온시킨후 이 온도에서 3시간동안 유지하여 불순물을 배기한 다음 150°C까지 냉각시켜 1시간 동안 흡착시켰다.

Fig. 3에 촉매의 IR투과밴드를 나타내었다. 1540 cm⁻¹에서 Brönsted 산점이 확인되었고, 1460cm⁻¹에서 약한 Lewis 산점이 확인되었으며, 100시간 이상 반응후 비활성화된 촉매의 경우 이들 산점은 거의 나타나지 않았다. 따라서 LaY 제올라이트를 담체로한 촉매에서의 산점은 주로 수산기의 존재에 의한 Brönsted 산점에 의한 것임을 알수 있었다.

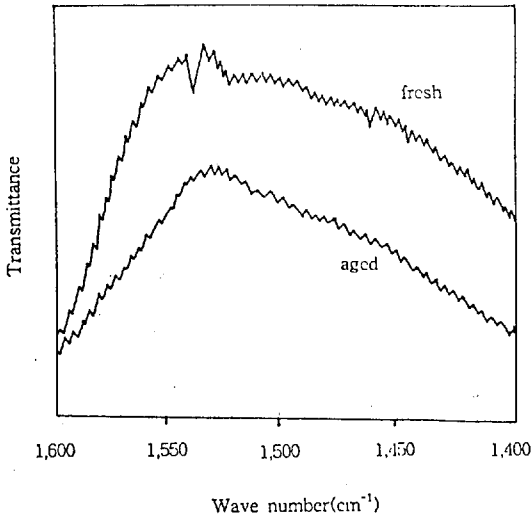


Fig. 3. FT-IR bands of pyridine.

4.2 촉매의 물리적 성질

제조된 촉매의 금속 담지량을 측정하기 위하여 A.A. (Atomic Absorption)와 I.C.P. (Inductively Coupled Plasma)를 사용하였는데, A.A.는 Barian사의 Spectra A300이었고, I.C.P.는 Perkin Elmer사의 Plasma-40이었다. 원소분석 결과를 Table 1에 나타내었다.

또한 제조된 촉매의 비표면적을 측정하기 위하여

Micro Meritics사의 B.E.T. Surface Analyzer를 사용하였으며, 그 결과를 Table 1에 함께 나타내었다.

Table 1. Physical Properties of Catalyst.

Amount of impregnated metals(wt%)
Co: 0.912 Mo: 6.78 Pt: 0.529
B. E. T surface area(m ² /g): 415
Pore volume(cm ³ /g): 0.52

4.3 함침된 금속의 구조

제조된 촉매에서 금속의 구조를 알아보기 위하여 Rigaku사의 Geigerflex CN4056A3 X-ray 회절분석기를 사용하였다. Table 2에 이 결과를 나타내었다. 한편 Fig. 4에 반응전, 후의 촉매들을 X-ray 회절분석을 한 결과를 나타내었다. 몰리브덴은 반응후 탈황반응 활성이 적은 MoS₂[003] 구조로 바뀌어져 있었으며, 반응전후의 MoO(OH)₂의 구조는 intensity의 변화가 거의 없었으나 MoO_{2.5}(OH)_{0.5}구조는 급격히 감소한 것으로 보아 형태안정성이 없는 MoO_{2.5}(OH)_{0.5}구조가 변화된 것으로 추정할수 있다. 한편 백금은 PtS로 비활성화되었다.

Table 2. Structure of Supported Metals.

Metals	Structure of supported metals
Pt	Pt, PtO ₂ , PtCoO ₂ ,
Co	Co ₃ O ₄ , PtCoO ₂ , CoMoO ₄
Mo	MoO ₃ , MoO(OH) ₂ , MoO _{2.5} (OH) _{0.5}

4.4 반응실험

Fig. 5에 시간에 따른 전화율을 보였는데, 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응 모두 약 20시간 이후에 활성이 안정함을 보여주고 있으며, 따라서 모든 실험은 20시간 이후에 반응조건별로 실험을 수행하였다. 450°C, 3MPa의 반응조건에서는 DBT의 탈황반응이 약 80% 정도로 노말헵탄의 수소첨가분해반응보다 활성이 더 우수하게 나타났다.

Fig. 6에 온도의 변화에 따른 활성을 비교해 보았다. 온도가 증가함에 따라 탈황반응 및 분해반응 모두 증가하였는데, 수소첨가탈황반응의 경우 425°C까지는 급격히 증가하다 그 이상의 온도에서는 완만한 증가를 보였다. 따라서 수소첨가탈황반응과 수소화분해반응을 동시

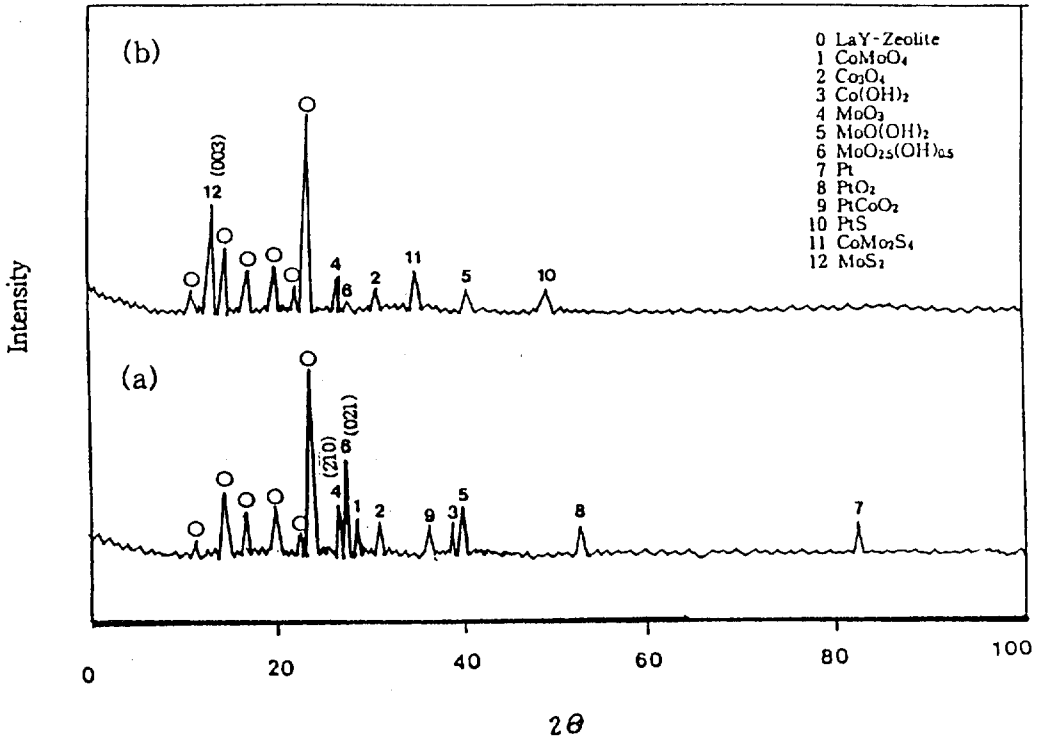


Fig. 4. XRD patterns of catalyst. (a) fresh, (b) aged.

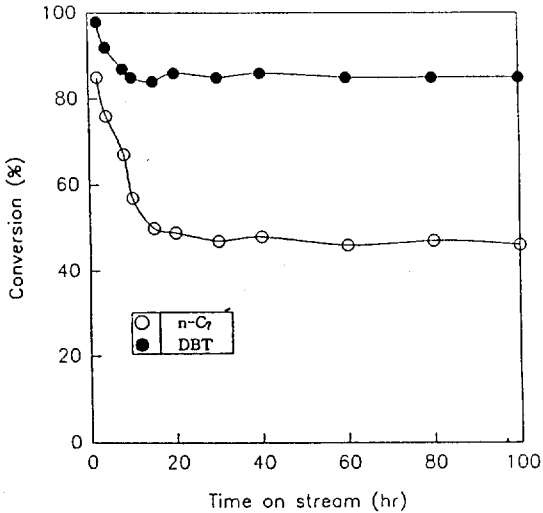


Fig. 5. Stabilization of catalysts. (T=450°C, P=3MPa, W/F=20g cat.hr/mol, H₂/H.C.=4)

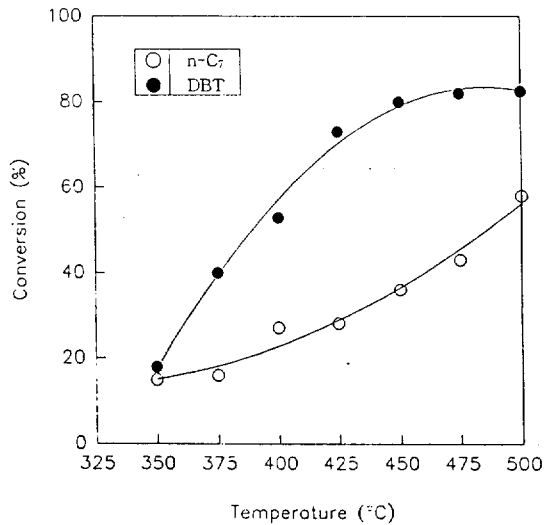


Fig. 6. Effect of temperature on hydrocracking and HDS. (P_r=3MPa, W/F=20g cat.hr/mol, H₂/H. C.=4)

에 수행하는데 있어서 본 실험의 범위에서는 온도조건은 500°C로 가져가는것이 전환율에 유리할 것으로 보인다.

Fig. 7에 압력을 변화시키면서 DBT와 노말헵탄의 전환율을 살펴보았다. 압력이 증가함에 따라 수소첨가탈황반응과 수소화분해반응 모두 증가하는 추세를 보여주

고 있다. 수소첨가탈황반응의 경우 2MPa까지는 급격히 증가하다 3MPa 이상에서는 매우 완만한 증가를 보여 이 압력 이상에서는 큰 의미가 없는 것으로 보이며, 수소화분해반응의 경우 4MPa 까지 급격한 증가를 보이다 그 이상의 압력에서는 전환율이 일정함을 보여준다. 따라서 본 실험의 영역에서 압력은 4MPa에서 조업조건을 가져가는 것이 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응을 효과적으로 수행할 수 있을 것으로 본다.

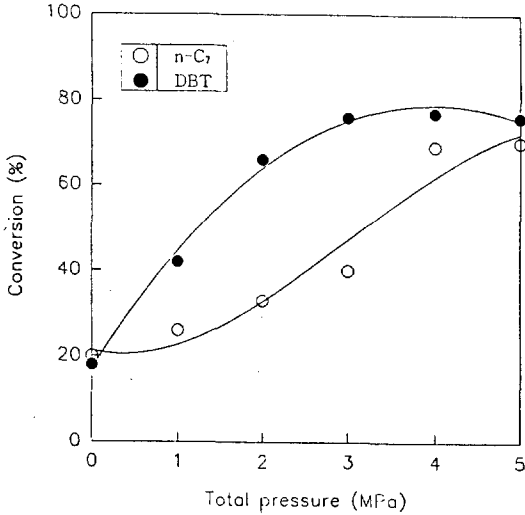


Fig. 7. Effect of pressure on hydrocracking and HDS. (T=450°C, W/F=20g cat.hr/mol, H₂/H. C.=4)

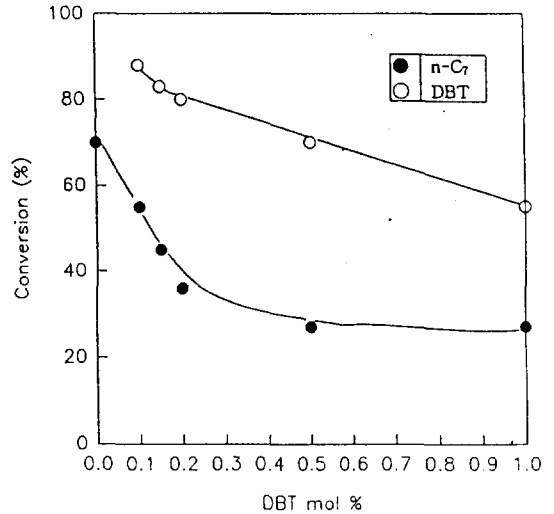


Fig. 9. Effect of DBT mole %.

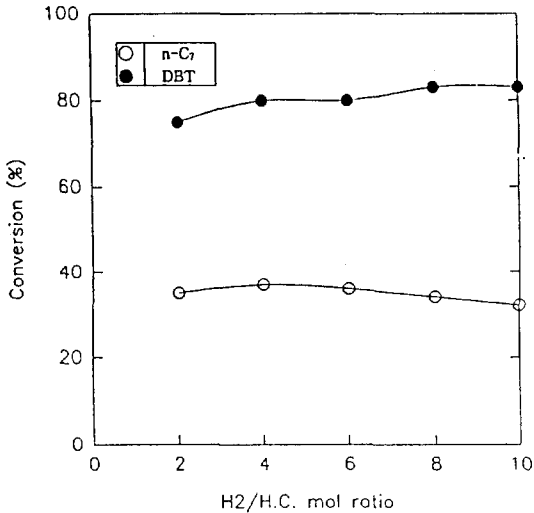


Fig. 8. Effect of H₂/H.C. on hydrocracking and HDS. (T=450°C, P_T=3MPa, W/F=20g cat.hr/mol)

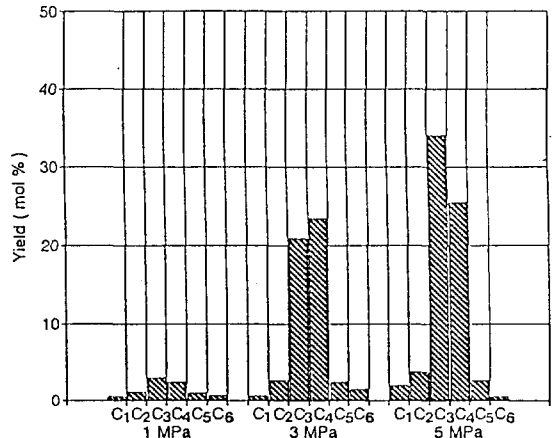


Fig. 10. Cracking product distribution with the variation of pressure over CY catalyst. (P_T=3MPa, W/F=20g cat.hr/mol, H₂/H.C=4)

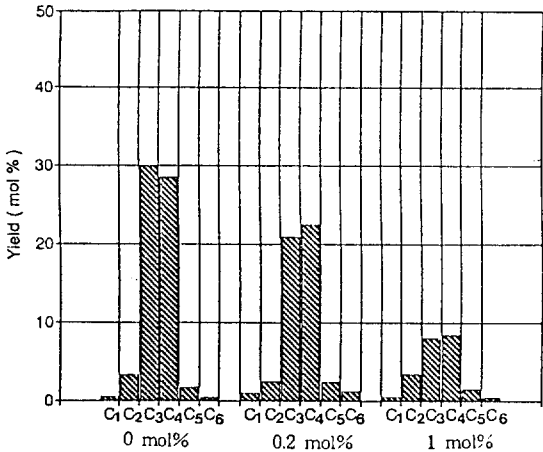


Fig. 11. Cracking product distribution with the variation of DBT mole% over CY catalyst. (T=450°C, P_r=3MPa, W/F=20g cat.hr/mol, H₂/H.C=4)

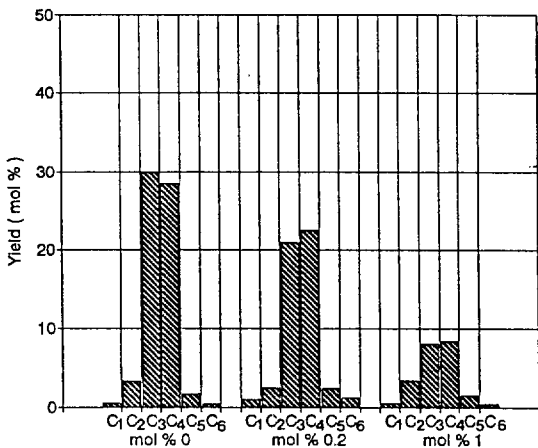


Fig. 12. Cracking product distribution with the variation of DBT mole% over CY catalyst. (T=450°C, P_r=3MPa, W/F=20g cat.hr/mol, H₂/H.C=4)

Fig. 8에 H₂/H.C. 몰비에 따른 전화율을 살펴보았다. H₂/H.C. 몰비가 증가함에 따라 수소화분해반응의 활성은 약간씩 감소하는 경향을 보였는데, 이것은 수소분압의 증가로 인해 수소화반응이 증가하여 이성화반응의 증가에 의한 영향으로 볼수있다. 한편 H₂/H.C. 몰비가 증가함에 따라 수소첨가탈황반응의 활성은 일정하게 유지되었으며, 과량의 수소는 수소첨가탈황반응에는

영향을 미치지 않는 것으로 나타났다.

Fig. 9에 DBT 몰비의 증가에 따른 전화율을 비교해 보았다. 황화합물인 DBT가 증가할 수록 수소첨가탈황반응의 활성은 거의 선형적인 감소를 보인 반면, 수소화분해반응의 경우 초기에는 급격히 활성이 감소하다 일정하게 유지됨을 볼수 있는데, 이때의 전화율은 약 30% 정도로 매우 낮아짐을 볼수 있다.

Fig. 10에 압력변화에 따른 분해생성물 분포를 보았다. 압력이 증가함에 따라 C₃와 C₄ 유분이 많아지는것을 볼수 있으며 상대적으로 C₅와 C₆ 유분은 줄어들며, 이들이 다시 이차분해를 일으켜 메탄과 에탄이 많이 생성됨을 보여주고 있다. 따라서 압력이 너무 높아지면 경질유분 중에서 매우 낮은 비점의 분해생성물이 생성되어 경제적으로 원하는 생성물을 얻기 힘들다. 따라서 적절한 압력범위에서 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응을 수행하는것이 바람직하다.

Fig. 11에 DBT 몰비에 따른 분해생성물 분포를 나타내었다. 황화합물인 DBT가 증가할 수록 전체적인 분해생성물은 감소함을 보여주며, C₃, C₄에 비해 상대적으로 C₁, C₂의 생성물이 많아지는 것으로 보아 이차분해가 활발하게 일어남을 알수 있다. FCC 공정에서는 분해반응의 전화율이 감압경유(vacuum gas oil)를 반응물로 사용할때, 공정변수가 온도 100°F(537.8°C), 압력 30psia(약 0.2MPa)에서 약 70%이며, 탈황전화율은 50% 정도이다.

본 실험에서 사용한 CoPt-Mo/LaY 촉매상에서는 반응성이 매우 낮은 DBT를 사용하였음에도 불구하고 450°C, 4MPa에서 분해반응 전화율이 75%, 탈황전화율이 80% 정도로 우수하여, 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응을 동시에 수행할수 있는 가능성을 보여 대기오염을 보다 효율적으로 제어할수 있을 것으로 기대된다.

5. 결 론

CoPtMo/LaY 촉매상에서 본 연구의 실험조건에서 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응을 동시에 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을수 있었다.

- 1) 제조된 촉매의 산점은 주로 수산기의 존재에 의한 Brönsted 산점에 의한 것임을 알수 있었다.
- 2) 물리브덴은 MoS₂, 백금은 PtS 형태로 비활성화되었다.
- 3) 온도 및 압력의 증가에 따라 수소화분해반응과 수소첨가탈황반응의 활성은 모두 증가하나, DBT 몰비의 증가에 대해서는 큰 영향을 받지 않았다.

- 4) 압력이 증가 할수록, DBT 물비가 증가할 수록 이차분해가 활발하여 메탄과 에탄의 생성이 증가 하였다.
- 5) 본 실험조건외의 영역에서 적정조건은 온도 500°C, 압력은 4MPa이며, 이 조건에서 수소첨가탈황반응과 수소화분해반응을 동시에 수행하여 대기오염을 효율적으로 제어할수 있었다.

감 사

본 논문은 과학재단의 지원을 받아 수행되었으며 이에 감사드립니다.

기 호 설 명

- DBT : dibenzothiophene
- F : feed rate(mol/hr)
- HDS : hydrodesulfurization
- H.C. : hydrocarbon(n-heptane)
- H₂/H.C. : hydrogen to n-heptane mol ratio(mol/mol)
- MPa : mega pascal(pressure)
- P : products
- Pa : pascal in pressure unit
- PT : total pressure
- W : catalyst weight
- W/F : contact time(g-cat.hr/mol)
- X : conversion

참 고 문 헌

Carter, J.L. Cusumano, J.A. and Sinfelt, J.H. (1971) *J. Catal.*, 20, 223.
 Cerveney, L.(1986) "Catalytic Hydrogenation," 1st

ed., Elsevier, N.Y., 150.
 Hilfman, L.(1979) U. S. Patents 4,141,759, April 10.
 Harold, B. and Larson, O.A.(1965) *I & EC Pro. Res. Dev.*, 42, 177.
 Scot, J.W. and Bridge, A.G.(1970) ACS/CIS Conference, Toronto, May, 26.
 Spare, A.V.:(1980) Ph. D. Dissertation, Univ. of Delaware, Newark, Delaware.
 Fahrentort et al.(1982) "The Mechanism and Heterogeneous Catalysis," Elsevier, Amsterdam, 25-80.
 Imelik, B. et al.(1982) "Metal-Supported and Metal-Additive Effects in Catalysis," Elsevier, N.Y., 247.
 Boudart, M. and Anderson, J.R.(1984) "Catalysis Science and Technology," Springer, Berlin, Vol. 6, 161.
 Hoffman, H., J.(1963) *Chem. Phics.*, 39, 1937. 11.
 Baron, Y. et al.(1966) *J. Catal.*, 5, 428 .
 김문찬, 송명석, 김경립(1989) *화학공학*, 27, 1, 7.
 Heinemann, H., Mills, G. A., Milliken, J.H. and Oblad, A. G., Ind.(1953) *Eng. Chem.*, 45, 134.
 Schuit, G. C. A. and Gates, B.C.(1973) *AICHE, J.*, 19(3), 417.
 Hoog, H.(1950) *Chem. Phys.*, 69, 1289.
 Moorooka, S. and Harmin, C.E.(1977) *Chem. Eng. Sci.*, 32, 125.
 Cowley, S. W.(1975) Ph. D. Dissertation, State of Illinois Univ. Carondale, Illinois.
 Kolbe, S.(1969) *J. Can. Chem.*, 47, 2623.
 Kuboda, H. and Yamanaka, Y.(1969) *J. Chem. Eng. Japan*, 2, 238.