

몰리브데늄 촉매상에서 탈황반응과 탈질반응의 상호작용

이한신·구현서*·신명준**·김경림

연세대학교 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

**국립환경연구원

(1988년 6월 3일 접수, 1988년 12월 28일 채택)

Interactions between Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation over the Molybdenum Catalysts

Han-Shin Lee, Heon-Seo Koo*, Myung-Joon Shin**, and Kyung-Lim Kim

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

**Dept. of Industrial Chemistry, Dong Myung Junior College*

***National Institute of Environmental Research*

(Received 3 June 1988; accepted 28 December 1988)

요 약

황화 CoMo/ γ -Al₂O₃, NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 423-723 K 온도와 10-50×10⁵ Pa 압력 그리고 접촉시간 0.015-0.03 gcat. hr/m³ feed 범위에서 thiophene의 수첨 탈황반응과 pyridine의 수첨 탈질반응의 상호작용에 관하여 연구하였다.

연구 결과 thiophene의 수첨 탈황반응은 모든 온도, 압력 범위에서 pyridine에 의해 억제되었으며, pyridine의 수첨 탈질반응은 저온에서는 thiophene에 의해 억제되지만 고온(623K)에서는 촉진되는 효과를 보였고, 또한 thiophene의 첨가는 모든 반응온도, 압력 범위에서 piperidine의 농도를 크게 감소시켰다.

순수 thiophene의 탈황에서는 CoMo 촉매의 활성이 크지만 순수 pyridine이나 thiophene과 pyridine의 혼합반응물의 전환에 있어서는 NiMo 촉매의 성능이 더 우수했다.

Abstract— Simultaneous catalytic hydrodesulfurization (HDS) of thiophene and hydrodenitrogenation (HDN) of pyridine were studied over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ and NiMo/ γ -Al₂O₃ catalysts and this study was carried over the range from 423 K to 723 K, from 10 × 10⁵ Pa to 50 × 10⁵ Pa and from 0.015 g-cat. hr/m³-feed to 0.03 g-cat. hr/m³-feed of temperature, pressure and contact time, respectively. Pyridine HDN was more difficult than thiophene HDS and thiophene HDS was inhibited by the presence of pyridine at all temperatures and pressures studied. But thiophene had a dual effect on HDN. At low temperatures pyridine HDN was inhibited by the presence of thiophene, but at high temperatures it was enhanced by the thiophene. The formation of piperidine was greatly decreased with the addition of thiophene at all temperatures and pressures. CoMo/ γ -Al₂O₃ showed better activity than NiMo/ γ -Al₂O₃ for the pure thiophene HDS but NiMo/ γ -Al₂O₃ showed greater activity than CoMo/ γ -Al₂O₃ for pure pyridine as well as that of mixed feed of thiophene and pyridine.

1. 서 론

액체 탄화수소의 고갈과 이에 따른 석탄, oil shale, tar sand, 잔류유분 등을 액체 연료유로 전환시키는 공정에 대한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있다.

그런데 원유의 중질유분과 대체에너지에 쓰이는 물질들은 유황과 질소분을 다량 함유하고 있어서 이들의 산화에 의한 오염물질은 스모그 형성 등 대기오염의 주원인이 되고 있다[1]. 이러한 문제의 해결을 위해 1950년대 초 미국에서 처음으로 시작된 수소첨가 탈황공정(Hydrodesulfurization, HDS)은 현재 세계 각국에서 채택하여 사용하고 있으며, 또한 수소첨가 탈질공정(Hydrodenitrogenation, HDN)은 항상 수소첨가 탈황공정과 동시에 일어나며 두 공정 모두에게 있어서 해테로 고리 화합물이 가장 반응성이 나쁘다[2, 3].

이들 황화합물과 질소화합물의 수첨반응은 이론적으로 탄화수소의 C-C 또는 C-H 결합보다 C-S, C-N 결합 에너지가 작기 때문에 수소공격을 받기 쉬운 성질을 이용하여 유황은 H_2S 로, 질소는 NH_3 로 변화시켜 제거시키게 한다. 수소첨가 탈황반응의 연구는 초기에는 CoMo 촉매를 이용해 thiophene에 대해 주로 진행되었으나[4, 5], 그 이후 반응성이 나쁜 benzothiophene과 dibenzothiophene 등에 대해서도 많은 연구를 해왔다[6, 7]. 그리고 수소첨가 탈질반응은 pyridine과 quinoline을 반응물질로 선택하여 연구되었다[8-12].

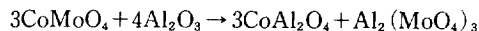
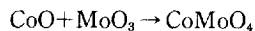
수소첨가 탈황반응과 수소첨가 탈질반응은 상호간에 억제, 촉진 작용이 있으며 실제 공정에서도 동시에 일어나므로[13] 본 연구에서는 황화합물로 thiophene을 질소화합물로 pyridine을 선정하여 촉매의 종류에 따른 각 반응물의 전하율과 반응온도, 압력, 반응시간에 따른 반응물 상호간의 억제 및 촉진영향 정도를 알아보고자 하였다.

2. 이 론

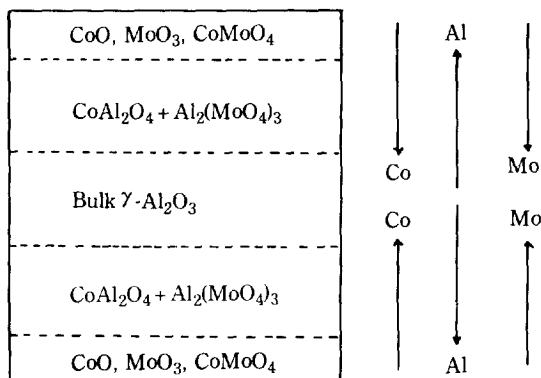
2-1. 촉매

탈황, 탈질촉매는 주촉매와 조촉매 그리고 담체로 구성된다. 주촉매는 VIB족 원소인 Mo, W 등이 쓰이고 조촉매로는 VIII족 원소인 Co, Ni 등이 있으며 담체에는 Al_2O_3 , SiO_2 , zeolite, 활성탄 등이 사용된다[14]. 조촉매 Co 나 Ni 는 담체인 $\gamma-Al_2O_3$ 에 침투하여 Co [Al_2O_4], Ni [Al_2O_4]의 spinel 구조를 형성하며 Co^{+2}

이온은 주로 tetrahedral sites에 위치하지만 Ni^{+2} 이온은 75% 이상이 octahedral sites에 위치한다. Co^{+2} 와 Mo^{+6} 은 $\gamma-Al_2O_3$ 와 결합되어 아래 반응에 의해 $CoAl_2O_4$ 와 $Al_2(MoO_4)_3$ 를 형성하여 촉매구조를 만든다[10, 15, 20].



이에 대한 촉매의 층별 구조는 다음과 같다.



주촉매 Mo는 담체 $\gamma-Al_2O_3$ 위에서 MoO_3 가 monolayer를 형성하면서 활성점의 기초가 된다. 산화물 형태의 O^{-2} 이온은 환원과 황화처리에 의해서 S^{-2} 이온으로 치환되면서 주촉매는 MoS_2 의 형태로 되며, 조촉매는 CoS , Co_3S_2 , Co_3S_4 및 Co_7S_8 의 형태로 존재한다. 이때 황은 산화물 상태의 촉매에 coke가 형성되는 것을 방지하며 촉매의 활성저하와 수명단축을 감소시켜 준다. 이에 대한 반응기구는 Massoth[15, 16]에 의해 밝혀졌으며 수소첨가에 의한 anion vacancy의 활성점 형성과 H_2S 의 분리흡착에 의한 O^{-2} 이온의 S^{-2} 이온으로의 교환으로 설명된다.

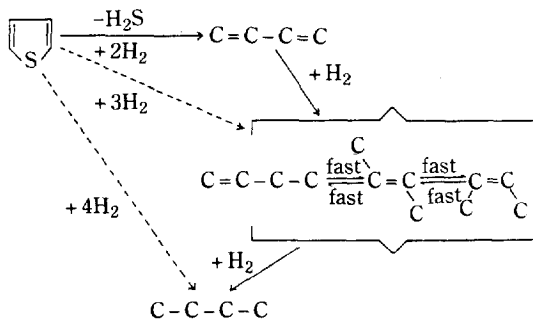
2-2. 반응속도식

Amberg 등[4]에 의해 제안된 thiophene의 수첨 탈황반응 경로는 아래와 같이 먼저 C-S 결합의 분해가 일어나고, 이어서 C=C 이중결합에 수소가 첨가되는 hydrogenation으로 설명된다.

Thiophene의 수첨 탈황반응속도에 대해서 Satterfield 등[3, 5]은 thiophene의 소멸속도와 butane의 생성속도로 나누어 아래와 같은 LHHW (Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson)식을 도입하였다.

Thiophene의 소멸속도는

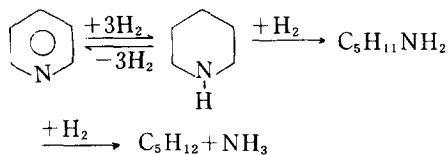
$$-r_T = \frac{kP_T P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^2}$$



Butane의 생성속도는

$$\gamma_B = \frac{k'P_B P_H}{1 + K'_B P_B + K'_S P_S}$$

Pyridine의 수첨 탈질반응 경로는 McIlvried[11]의 직렬반응 경로가 일반적이며[17] 촉매의 흡착점을 hydrogenation site와 denitrification site의 이중 흡착점 모델로 나누어서 반응속도식을 유도하였다.



Pyridine의 반응속도는

$$\gamma = \frac{kP_N P_H}{1 + K_N P_N + K_A P_A}$$

3. 실험 및 분석

3-1. 촉매의 제조

촉매는 incipient wetness 함침법으로 2단 함침하여 제조하였다. 담체로는 γ - Al_2O_3 를 사용하였고 시약으로는 ammonium molybdate[(NH_4)₆Mo₇O₂₄]와 cobalt nitrate[Co(NO_3)₂·6H₂O], nickel nitrate[Ni(NO_3)₂·6H₂O]를 사용하였다. 조촉매와 주촉매의 atomic ratio R은 0.3으로 하였다.

이렇게 제조된 촉매의 표면적 측정은 표면적 분석기를 이용하였고, 세공부피는 Porosimeter를 사용하여 세공부피, 세공의 크기분포, 공극률, 밀도 등을 측정하였다. 이 결과는 Table 1에 실었다.

3-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 불란서 석유 연구소(IFP)에서 특허를 보유하고 있는 실험용 micro-pilot 장치인 CATA-

Table 1. Physical properties of catalysts

Item	γ - Al_2O_3	CoMo/ γ - Al_2O_3	NiMo/ γ - Al_2O_3
Co ₃ O ₄ (wt%)	—	5.6	—
NiO (wt%)	—	—	3.5
MoO ₃ (wt%)	—	14.4	16.5
Surface area (m ² /g)	211	163	158
Pore volume (cm ³ /g)	0.8917	0.6732	0.6570
Porosity	0.605	0.58	0.53
Bulk density (g/cm ³)	0.68	0.74	0.76

TEST UNIT LPD MODEL C를 사용하였다. 본 장치는 고온, 고압 연속흐름 촉매반응 장치로 공정도는 Fig. 1과 같다.

제조된 촉매는 산화물 상태로 존재하기 때문에 이를 탈황, 탈질 촉매로 사용하기 위해서는 황화처리해 주어야 한다. 상압, 380°C에서 10 vol. % H₂S+90 vol. % H₂의 혼합가스를 15 l/hr의 유속으로 5시간 동안 통과시켜 촉매를 황화물 상태로 전처리시켜 주었다.

반응물 및 생성물의 분석은 gas chromatography (Shimadzu GC-7A)를 이용하여 FID로 하였다. Column은 1% NaOH와 10% Carbowax 1000을 chromosorb W에 입힌 충전물을 내경 3mm, 길이 2.5m인 stainless steel에 채워서 사용하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. 예비실험

예비실험의 목적은 본 실험결과에 영향을 끼칠 것으로 예상되는 인자를 조사하고 본 실험조건을 결정하는 자료를 얻는데 있다. 예비실험 인자에는 다음과 같은 것이 있다.

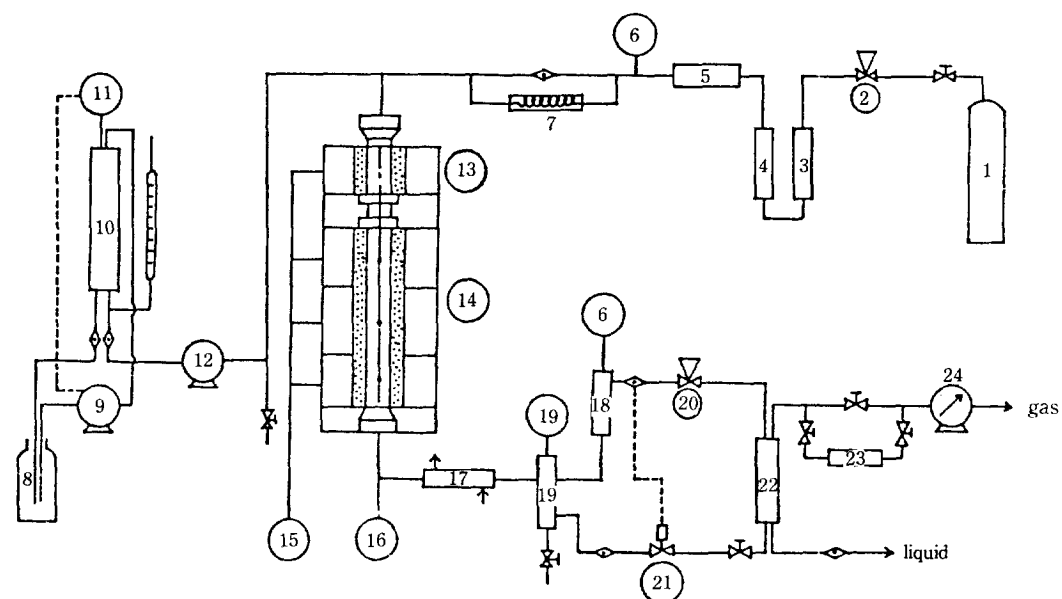
4-1-1. 불활성 충전물의 영향

반응기내에 촉매와 혼합하여 사용한 carborundum (SiC)의 영향을 알아보기 위해 반응기에 carborundum만을 채운 뒤 573 K, 30×10^5 Pa에서 실험을 행한 결과 반응물의 전화율은 0.2% 미만으로 충전물의 영향은 무시할 수 있었다.

4-1-2. 반응의 정상상태 및 촉매활성의 안정화

시료 채취는 조건변화 후 반응이 정상상태에 도달한 뒤에 행하였다.

CoMo 촉매는 48시간, NiMo 촉매는 36시간 이후



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

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

에 일정한 활성을 나타냈다.

4-1-3. 물질전달 효과

내부 물질전달 효과는 촉매의 입자크기를 30-50, 50-80, 80-100 mesh로 변화시켜 표준조건 하에서의 전화율을 살펴본 결과 내부 물질전달 저항은 무시할 수 있었으며 촉매의 충전량을 0.5g과 1.0g으로 변화시키면서 W/F에 대한 전화율을 살펴보아 외부 물질전달 저항 무시할 수 있었다.

4-1-4. 열전달 효과

Anderson[18]과 Mears[19]에 의해 제안된 식에 의해 촉매 내부 열전달 영향과 외부 열전달 영향을 무시할 수 있었다.

4-2. Thiophene의 수첨 탈황반응

4-2-1. 온도와 압력의 영향

Fig. 2에 thiophene 전화율에 대한 온도와 압력의 영향을 실었다. 온도가 증가할수록 thiophene의 전화율은 크게 증가하여 623 K 부근에서의 전화율은 100%에 가까웠다. 또한 반응압력의 증가도 thiophene의 전화율을 향상시켰다.

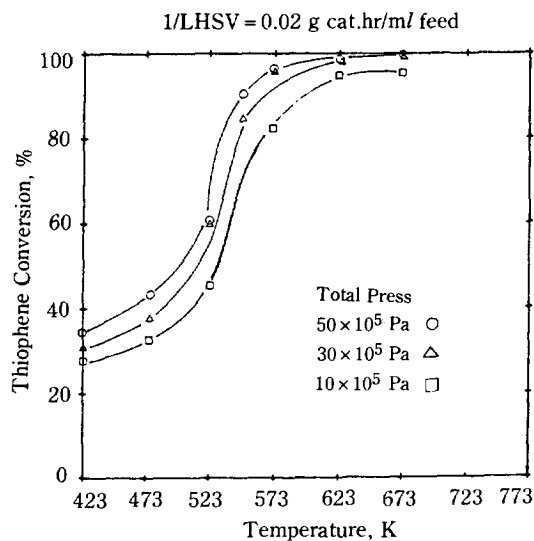


Fig. 2. Effect of reaction temperature and pressure.

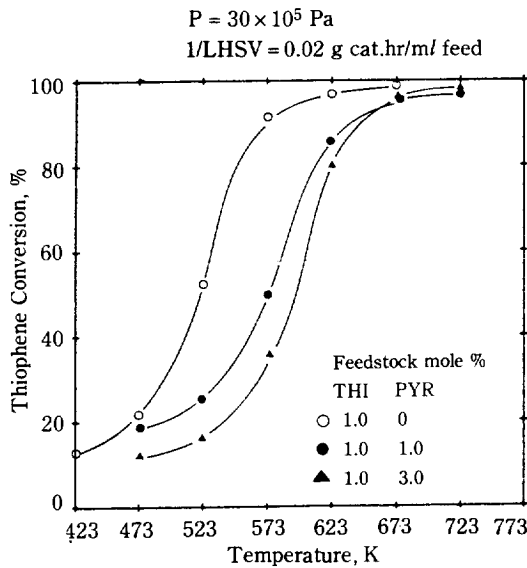


Fig. 3. Effect of pyridine in thiophene HDS.

4-2-2. Pyridine의 영향

반응물중의 pyridine 혼입은 thiophene HDS 반응에 강한 억제작용을 보였다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 thiophene과 pyridine 혼합반응물의 전환율은 순수 thiophene의 전환율에 비해 크게 감소하였다. Thiophene과 pyridine을 같은 몰수로 혼합한 경우에는 thiophene 전환율이 크게 감소한 반면에 pyridine을 계속해서 첨가해도 더 이상의 전환율의 큰 감소는

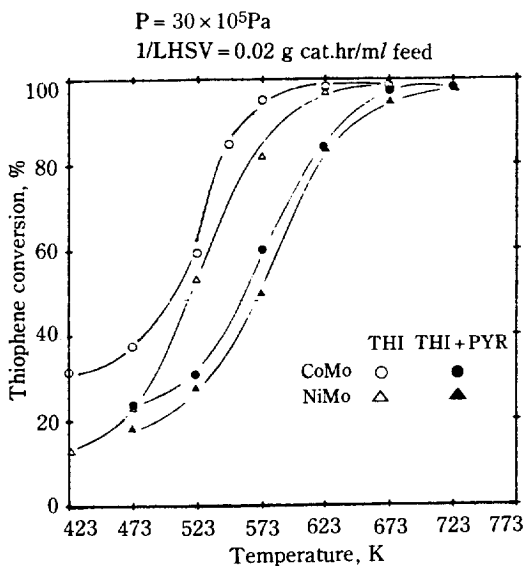


Fig. 4. Effect of catalyst in thiophene HDS.

없었다.

4-2-3. 촉매의 영향

순수 thiophene에 대해서는 저온에서 CoMo/ γ - Al_2O_3 촉매의 활성이 NiMo/ γ - Al_2O_3 촉매활성보다 최고 1.5배나 크지만 thiophene 전환율이 100%에 가까운 623K 이상에서는 촉매활성 차이가 5% 이내였다. 반면에 thiophene과 pyridine의 혼합반응물에 대해서는 두가지 촉매의 활성이 비슷하게 나타났다. 이것은 NiMo/ γ - Al_2O_3 촉매가 CoMo/ γ - Al_2O_3 촉매보다 질소화합물의 poisoning에 대한 저항성이 크기 때문인 것으로 생각된다.

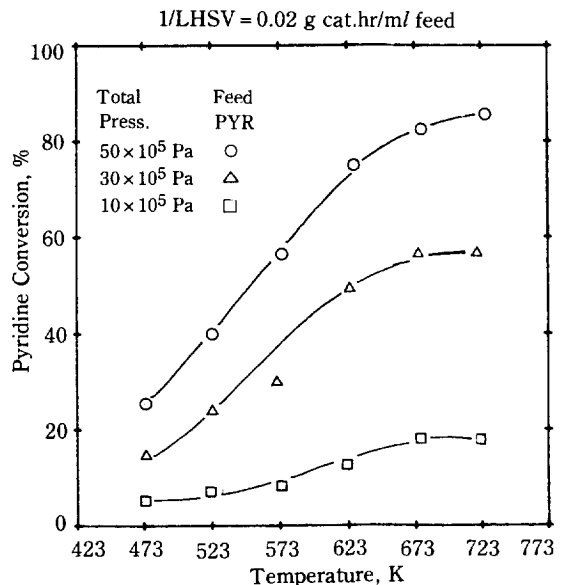
4-3. Pyridine의 수첨 탈질반응

4-3-1. 온도와 압력의 영향

Fig. 5에서 보는 바와 같이 온도와 압력의 증가는 모두 pyridine의 전환율을 증가시켰다. 특히 pyridine의 전환율은 반응압력의 영향을 많이 받는데, 반응압력이 10×10^5 Pa 이하에서는 최대 전환율이 30%를 넘지 못했다. 따라서 HDN 반응은 HDS 반응보다 고압공정을 필요로 함을 알 수 있었다.

4-3-2. Thiophene의 영향

Thiophene에 의한 pyridine의 HDN 반응 결과를 Fig. 6에 실었다. Thiophene은 저온에서는 pyridine의 HDN 반응을 억제하지만 623K 이상의 고온에서는 반대로 HDN 반응을 촉진하였는데 이것은 thiophene


 Fig. 5. Pyridine HDN with CoMo/ γ - Al_2O_3 catalyst.

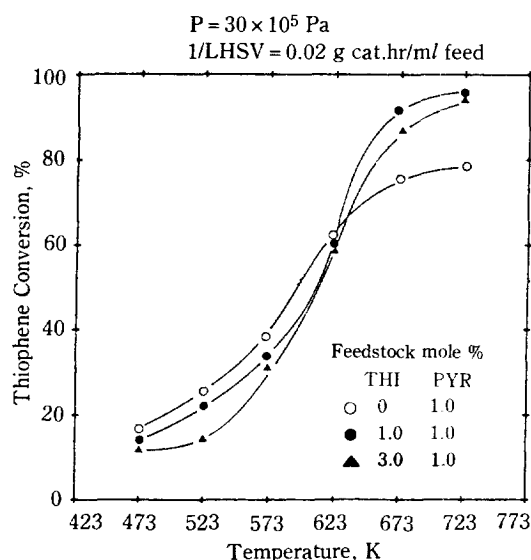


Fig. 6. Effect of thiophene in pyridine HDN.

의 HDS에 의해 생성된 H_2S 가 촉매표면을 황화상태로 유지시켜 주기 때문에 사료된다.

또한 thiophene의 첨가는 Fig. 7에서와 같이 모든 온도구간에서 piperidine의 생성량을 감소시켰으며 생성물중의 piperidine 양은 pyridine만의 반응물에 비해 50-70%에 지나지 않았다. 이것은 thiophene의 HDS 반응에 의해 생성된 H_2S 가 pyridine의 hydrogenation 반응을 억제할 뿐만 아니라 piperidine

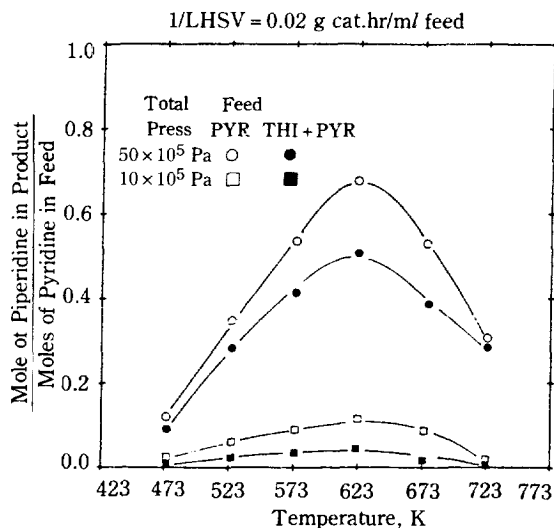


Fig. 7. Effect of reaction temperature, pressure and feed composition on piperidine formation.

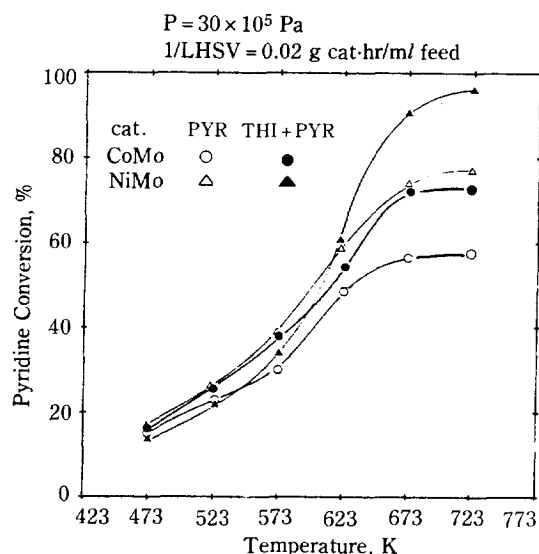


Fig. 8. Effect of catalyst in pyridine HDN.

의 hydrogenolysis 반응을 촉진시켜 주기 때문에 사료된다.

4-3-3. 촉매의 영향

623K 이상의 고온에서는 Fig. 8에서와 같이 NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 촉매가 CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 촉매보다 순수 pyridine 뿐만 아니라 pyridine과 thiophene의 혼합반응물의 전화에 있어서도 활성이 높게 나타났다. 한편 NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 촉매에서는 600°C 이상에서 순수 pyridine의 전화율이 thiophene과 pyridine의 혼합 반응물 전화율보다 낮아지는 결과를 나타냈다.

5. 결 론

CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$, NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 촉매 상에서 thiophene HDS 반응과 pyridine HDN 반응의 상호 작용에 관한 연구를 토대로 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Thiophene HDS 반응은 모든 온도, 압력구간에서 pyridine에 의해 억제되며 계속해서 pyridine을 첨가해도 더 이상의 반응속도 감소는 없었다.
2. Pyridine HDN 반응은 thiophene에 의해 저온에서는 억제되지만, 623 K 이상의 고온에서는 촉진되었다.
3. Thiophene HDS에서 순수 thiophene에 대해서는 CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 촉매가 NiMo/ $\gamma-Al_2O_3$ 촉매보다 활성이 좋았지만, thiophene과 pyridine 혼합반응물에 대해서는 모든 온도구간에서 활성이 비슷했다.

4. Pyridine HDN에서는 모든 반응물에 대해 NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매의 성능이 CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매보다 우수하였다.

감 사

본 연구를 위하여 연구비를 지원한 한국환경과학연구협회에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

k	: rate constant, gmol/gcat.hr
K	: adsorption equilibrium constant, Pa ⁻¹
LHSV	: liquid hourly space velocity, ml feel/gcat.hr
P	: total pressure, Pa
P _i	: partial pressure of ith species, Pa
γ _i	: reaction rate of ith species, gmol/gcat.hr

REFERENCES

- Gates, B.C., et al.: "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill, N.Y. (1979).
- Carberry, J.: "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, 1976.
- Satterfield, C.N., Michael Model, and Wilkens, J.A.: *Ind. Chem. Proc. Des. Dev.*, **19**, 154 (1980).
- Desikan, P. and Amberg, C.H.: *Can. J. Chem.*, **42**, 843 (1964).
- Satterfield, C.N. and Roberts, G.W.: *AIChE J.*, **14**(1), 159 (1968).
- Kim, K.L. and Choi, K.S.: *Int. Chem. Eng.*, **27**(2), 340 (1987).
- Masatoshi Nagai, Tohru Sato, and Akira Aiba: *J. Cat.*, **97**, 52 (1986).
- Anabtwai, J.A., Mann, R.S., and Khulbe, K.C.: *J. Cat.*, **63**, 456 (1980).
- Cocchetto, J.F. and Satterfield, C.N.: *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, **20**, 49 (1981).
- Gupta, R.K., et al.: *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 641 (1978).
- Mellvried, H.G.: *Ind. Chem. Proc. Des. Dev.*, **10**(1), 125 (1971).
- Kim, K.L., Chung, N.H., and Choi, K.S.: *Korean. J. of Chem. Eng.*, **4**(1), 61 (1987).
- Satterfield, C.N. and Cocchetto, J.F.: *AIChE J.*, **21**(6), 1107 (1975).
- Ahuja, S.P., et al.: *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **9**(9), 272 (1970).
- Cowley, S.W. and Massoth, F.E.: *J. Cat.*, **51**, 291 (1978).
- Massoth, F.E.: *J. Cat.*, **36**, 164 (1975).
- LePage, J.F., et al.: "Applied Heterogeneous Catalysis", Technip. IFP, Paris, 389 (1978).
- Anderson, J.B.: *Chem. Eng., Apr.*, 199 (1955).
- Mears, D.E.: *Ind. Chem. Proc. Des. Dev.*, **10**(4), 541 (1971).
- Schuit, G.C.A. and Gates, B.C.: *AIChE J.*, **19**, 417 (1973).
- Lipsch, J.M. and Schuit, G.C.A.: *J. Cat.*, **15**, 163 (1969).
- Marshall Sittig: "Hand Book of Catalyst Manufacture", Noyes, 1978.