

CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 Ni-TPP의 수소첨가탈금속 반응에 관한 연구

강상윤 · 구현서* · 최기섭** · 김경림

연세대학교 공과대학 화학공학과

*동명전문대학 공업화학과

**삼성종합기술원 소재부품연구소

(1989년 12월 27일 접수, 1990년 12월 20일 채택)

A Study of Hydrodemetallation of Ni-TPP Catalyzed by CoMo/ γ -Al₂O₃

Sang-Yoon Kang, Heon-Seo Koo*, Ki-Sup Choi** and Kyung-Lim Kim

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei University

**Department of Industrial Chemistry, Dongmyung Junior College*

***Material Devices Research Center, Samsung Advanced Institute of Technology*

(Received 27 December 1989 ; accepted 20 December 1990)

요 약

CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 250-450°C의 온도와 30×10^5 - 60×10^5 Pa의 압력 그리고 접촉시간 0.009-0.034 gcat.hr/ml feed 범위에서 Ni-tetraphenylporphyrin(Ni-TPP)의 pyridine 존재시 수소첨가탈금속반응에 관하여 연구하였다. Ni-TPP의 수소첨가탈금속반응은 pyridine 양이 증가함에 따라서 전환율 감소가 발생하므로 pyridine은 수소첨가탈금속반응을 억제한다. 350°C 이상의 온도에서 Ni-TPP의 반응은 외관상 1차로 진행하였으며 그것으로부터 Arrhenius plot을 하여 구한 활성화 에너지는 약 10 kcal/mole이었다. Fresh 촉매와 aged(숙성) 촉매의 흡착 탈착 isotherm을 구해 보고 pore size distribution을 측정해 본 결과 촉매의 macropore에서 pore mouth-plugging현상이 일어난 것을 알 수 있었다.

Abstract—Hydrodemetallation(HDM) of Ni-tetraphenylporphyrin(Ni-TPP) was studied over CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst at temperatures between 250°C and 450°C, the total pressure between 30×10^5 Pa and 60×10^5 Pa, the contact times between 0.009 gcat.hr/ml feed and 0.034 gcat.hr/ml feed, and pyridine concentrations between 3.6 mole % and 16.7 mole %. HDM of Ni-TPP was inhibited by pyridine because the increase of pyridine concentration caused the decrease of HDM conversion. The reaction rate of Ni-TPP was found to be apparently 1st order over 350°C and its activation energy was determined to be about 10 kcal/mole by Arrhenius plot. Pore mouth-plugging phenomena were shown by ad/desorption isotherm and pore size distribution of fresh and aged catalysts.

1. 서 론

오늘날 세계적으로 경질유의 수요가 계속적으로 증가하고 있으며 상대적으로 중질유는 공급량이 수요량을 초과하고 있는 실정이다. 이러한 추세는 계속되어 나아갈 것이며 따라서 중질유 및 잔유유분을 경질유로 전환시키는 공정의 필요성이 증대되고 있다[1-5]. 그러나 이상에서 언급한 중질유, 잔유유분 속에는 바나듐, 니켈과 같은 유기금속화합물이 존재한다. 이 금속화합물들은 수소첨가탈금속반응(Hydrodemetallation, HDM)을 통해서 HDS 촉매와 reforming, cracking의 귀금속 촉매를 피독시킬 것이며 연소되는 동안에는 형성된 니켈과 바나듐 화합물들이 turbine을 부식시킨다[3]. 촉매 재생의 측면에 있어서도 coke는 태워 날림으로써 가능하지만 금속에 의해 피독된 촉매는 아직까지 재생을 하지 못하고 있는 실정이다[1]. 그러므로 HDS 혹은 reforming, cracking 이전에 HDM 공정으로 금속을 제거해 주어서 hydrotreating 촉매나 귀금속 촉매의 금속에 의한 피독을 예방해 주거나 혹은 프랑스 IFP에서 개발한 Chestnut-bur 촉매와 같은 금속피독에 저항이 큰 촉매를 개발하여 촉매의 수명을 늘리는 연구에 관심이 점차 커지고 있다[6-8]. 한편 Oleck와 Sherry 그리고 Chang과 Silvestri는 호수 바닥이나 바다속에서 값싸게 얻을 수 있는 망간단괴를 사용한 탈금속을 보

고한 바 있다. 그러나 기공의 크기가 비교적 작기 때문에 다른 것들에 비해서 전환율이 낮다[2, 9].

탈금속 촉매로 사용되는 것은 탈황이나 탈질, 탈산소에 사용되는 촉매를 일반적으로 사용한다. 촉매활성저하의 원인은 유기금속화합물의 직접적인 chemisorption에 의한 poisoning 혹은 촉매기공의 물리적인 방해, 즉 분자의 크기가 비교적 큰 금속화합물이 기공입구에 퇴적되어 입구를 막는 pore mouth-plugging 현상이다[1, 10, 11].

Wei와 Ware[4, 5, 12] 그리고 Hung[13]은 Ni-TPP의 반응경로를 제안하였는데 Fig. 1에 나타나 있다[14]. 즉 4개의 pyrrole 고리를 가운데 한 고리의 2중결합으로 가역적인 수소첨가가 일어나서 chlorin 형태인 Ni-PH₂가 되고 계속되는 수소첨가에 의해서 Ni-PH₄가 형성된 후 선택적으로 수소첨가와 수소화분해반응에 의해서 non-porphyrin 형태인 Ni-X 혹은 촉매표면으로의 퇴적이 생긴다. 또한 Ni-X 역시 수소화분해반응에 의해 촉매표면에 퇴적된다.

본 연구에서는 Ni-tetraphenylporphyrin(Ni-TPP)을 유기금속화합물로 선정하여 CoMo/γ-Al₂O₃ 촉매상에서 pyridine의 영향, 반응온도, 반응압력, 접촉시간에 따른 HDM 반응과 그의 속도론적 고찰 그리고 반응시간에 의존하여 금속이 촉매표면으로 퇴적되는 현상에 관해서 알아보았다.

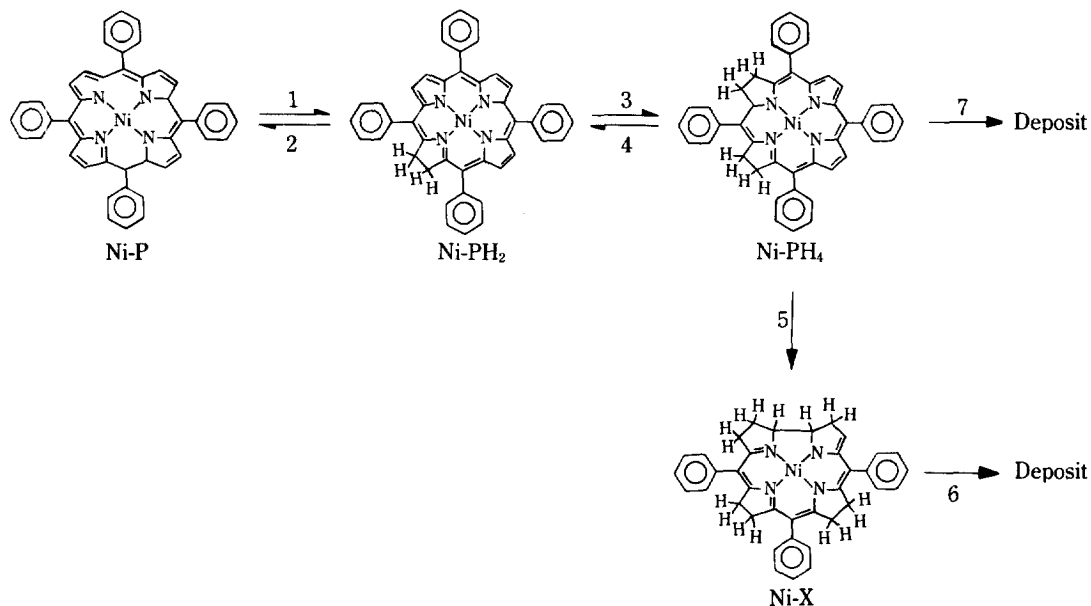


Fig. 1. Reaction sequence for Ni-TPP.

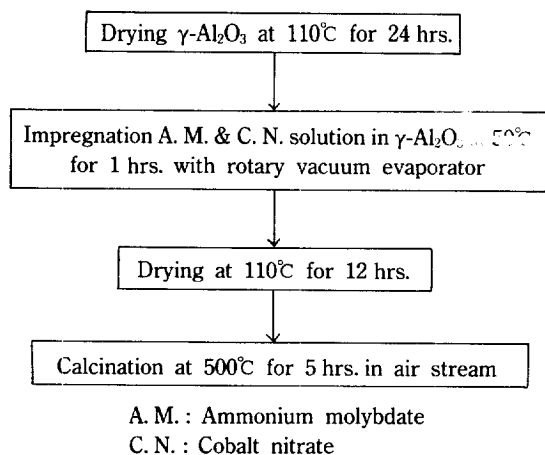


Fig. 2. Preparation procedure of catalyst.

Table 1. Physical properties of catalyst

	γ -Al ₂ O ₃	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃
Co(wt%)	—	4.42
Mo(wt%)	—	8.14
Surface area(m ² /g)	248	215
Pore volume(cm ³ /g)	1.372	1.223
Porosity	0.605	0.58
Bulk density(g/cm ³)	0.71	0.76

2. 실험

2-1. 촉매의 제조

촉매는 excess solution impregnation method로 rotary vacuum evaporator를 사용하여 제조하였다. 담체로는 γ -Al₂O₃(1/16 in. pellet type)를 사용하였으며 시약으로는 cobalt nitrate와 ammonium molybdate를 사용하였다. 촉매의 제조공정은 Fig. 2와 같으며 조촉매와 주촉매의 atomic ratio [Co/(Co+Mo)], R 값은 0.35로 하였다.

2-2. 촉매의 물성 측정

촉매의 표면적 측정은 표면적 분석기(Surface area analyzer, Micromeritics)를 이용하였고, 촉매의 세공 부피는 porosimeter(Poresizer 9305, Micromeritics)를 사용하여 측정하였으며 또한 기공의 크기 분포, 공극률, 밀도 등을 알 수 있었다. 이 결과는 Table 1에 실었다.

2-3. 시약

모델 유기금속화합물로는 Aldrich Chem. Co.의 분말상 Ni-tetraphenylporphyrin을 사용하였고 carrier

Table 2. Operating condition

Variables	Range
Catalyst weight	0.5, 1.0(g)
Particle size	140/170, 170/200, 200/(mesh)
Temperature	250-450°C
Total pressure	30×10 ⁵ -60×10 ⁵ (Pa)
Contact time	0.009-0.034 (gcat.hr/m ³ feed)
Pyridine in n-heptane	3.6-16.7(mole %)
At standard condition	
Temperature	350°C
Total pressure	40×10 ⁵ Pa
Contact time	0.024 gcat.hr/m ³ feed
Pyridine concentration	10 mole %

oil로 사용한 n-heptane의 순정화합 제품으로 순도가 99% 이상이였다. 그리고 pyridine은 Merck Co. 제품으로 99% 이상의 순도를 보여준다. 수소는 대한수소상사의 순도 99.9%인 제품을 사용하였다.

2-4. 실험방법

본 연구에서는 수소첨가탈금속반응에 대한 실험과 일정한 반응조건에서 숙성(aging)시킨 후에 반응기에서 촉매를 회수해서 그 촉매에 반응이 미친 영향을 알아보는 실험을 행하였다. 제조된 촉매는 산화물 상태로 존재하기 때문에 촉매의 활성점에 coke가 형성되어 활성 저하 및 수명 단축을 야기시킨다[15]. 따라서 본 실험에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 실험에 들어가기 전에 먼저 환원 처리를 해 주었다. 즉 전압을 40×10⁵ Pa, 온도는 350°C의 조건으로 수소를 0.3 l/hr로 9시간 동안 흘려줌으로써 행하였다. 수소와 액체 반응물은 back pressure regulator와 metering pump를 사용해서 일정한 유속으로 보내주고 촉매표면반응이 일어나기 전에 예열기에서 기화시켜서 기상 불균일촉매반응이 되도록 하였다. 반응온도는 250-450°C, 압력은 30×10⁵-60×10⁵ Pa 범위에서 실험하였다. 본 연구의 전 실험조건 및 표준 조작조건은 Table 2와 같다.

2-5. 분석

본 실험에서 반응물과 생성물의 분석은 sample 내의 nickel 양만을 측정하였는데 I.C.P.(Inductively Coupled Plasma)를 사용하였다. 반응물과 생성물 내의 니켈 함량을 측정된 후에는 다음과 같은 방법으로 탈금속율을 계산하였다.

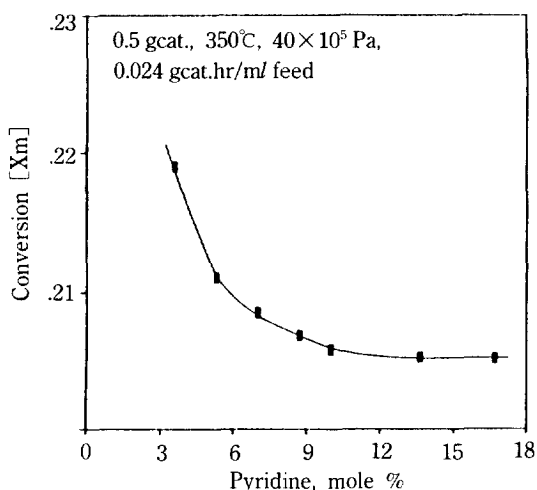


Fig. 3. Effect of pyridine on HDM of Ni-TPP(1).

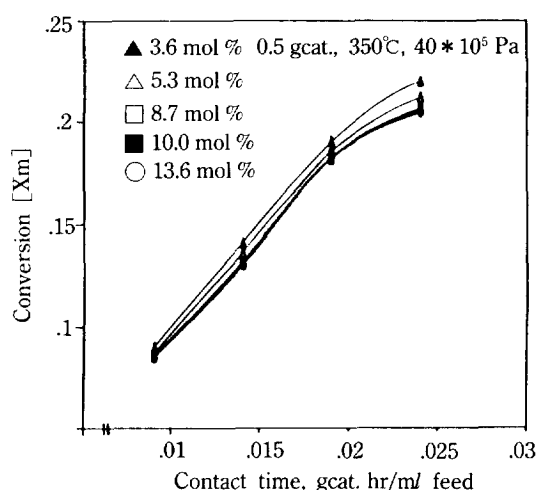


Fig. 4. Effect of pyridine on HDM of Ni-TPP(2).

탈금속율 = $\frac{\text{반응물속의 니켈량} - \text{생성물 내의 니켈량}}{\text{반응물속의 니켈량}}$

한편 촉매의 기공입구 막힘 현상을 보기 위해서 B.E. T.장치를 이용하여 흡착과 탈착을 행하였으며 pore size distribution은 porosimeter를 사용하여 측정하였다.

2-6. 실험 장치

실험 장치는 프랑스 석유 연구소(I.F.P., Institute of French Petroleum)에서 특허를 보유하고 있는 연속 흐름식 고정층 반응기인 CATATEST UNIT LPD Model C를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 촉매 활성의 안정화

탈금속반응의 안정화에 관하여 Wei와 Agrawal[7]은 전체 촉매량에 비해서 유입되는 금속의 농도가 아주 미약한 정도이기 때문에 촉매가 초기에 활성이 높은 상태를 유지한 후 안정화된다고 밝혔으며 전체 촉매량의 10% 정도의 양이 퇴적될 때까지는 안정된 실험결과를 얻을 수 있다고 보고하였다. 여기 예비실험에서도 역시 초기에 높은 전환율을 갖는 product를 얻었지만 약 30 시간 정도 경과 후에는 거의 안정한 상태에 이른다. 그러므로 주 실험은 촉매를 반응기에 충전한 후 35시간 동안 aging을 시킨 뒤에 탈금속반응의 data를 얻었다.

3-2. 물질전달 효과

촉매기공 입구에서 촉매내부 표면까지(또는 촉매내부

표면에서 촉매기공 입구까지)의 내부 물질전달 저항이 반응에 미치는 영향을 알아보기 위해서 촉매입자의 크기를 140-170, 170-200, 200 mesh 이상으로 변화시키고 표준조건에서 접촉시간에 대한 탈금속율을 알아본 후 내부 물질전달 저항이 무시될 수 있는 영역을 찾았다. 외부 물질전달 저항이 반응에 미치는 영향은 Corrigan [16]에 의해서 제안된 바와 같이 촉매의 양을 변화시켜 가면서 접촉시간에 다른 탈금속율을 측정함으로써 확인할 수 있다. 따라서 외부 물질전달 효과를 알아보기 위해 350°C, 40 × 10⁵ Pa의 조건에서 촉매의 양을 0.5 g, 1.0 g으로 변화시켜 주면서 접촉시간에 따른 탈금속율을 알아본 후 외부 물질전달 저항이 무시되는 범위에서 실험하였다.

3-3. 반응에 미치는 pyridine의 영향

표준조건에서 pyridine의 농도를 3.6에서 16.7 mole %까지 변화시켜 본 결과 5.3 mole %까지는 전환율의 변화가 보였으나 7 mole % 이상의 농도에서는 거의 변화가 없는 상태로 볼 수 있었다. 7 mole %와 8.7 mole % 차이는 0.17%의 전환으로 거의 무시할 수 있었으며, 그 이상은 더욱 차이가 나지 않는 일정한 상태가 유지되었다. 즉 7 mole % 이상의 영역에서는 과량의 pyridine이 거의 영향을 주지 못하는 것을 알 수 있다. 한편 낮은 pyridine 농도 영역에서의 변화는 앞에서 언급한 바와 같이 pyridine이 hydrogenation site에 흡착해서 수소첨가반응이 일어나는 것을 억제하므로 촉매의 수소첨가탈금속반응에 대한 활성을 저하시켜 탈금속율이 낮아지는 것으로 생각된다. Fig. 4는 본 실험의 접촉시간

Table 3. Effect of pyridine concentration on apparent rate constant

Pyridine concentration	Apparent rate constant(k)
3.6 mole %	11.10 ml/gcat.hr
5.3 mole %	10.53 ml/gcat.hr
13.6 mole %	9.49 ml/gcat.hr

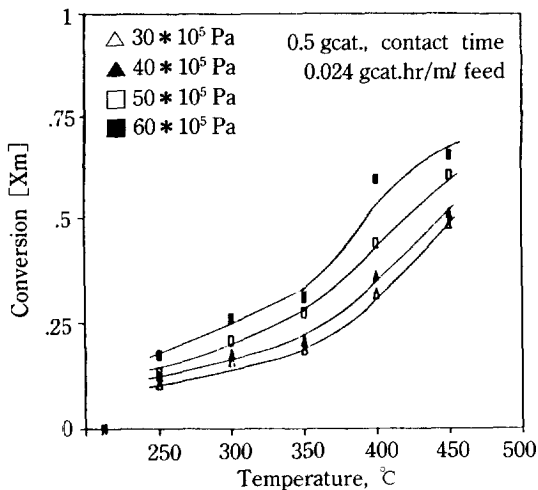


Fig. 5. Effect of temperature and total pressure on HDM of Ni-TPP.

범위에서의 영향을 알아본 것인데 역시 8.7 mole % 이상의 영역에서 거의 일정한 값을 얻을 수 있었다.

Pyridine이 HDM반응에 미치는 영향을 정량적으로 분석하기 위하여 표준조건에서는 반응이 1차로 일어난다는 가정 하에 pseudo first order test를 행하였다. 이 결과 유도된 pyridine 농도에 따른 겉보기 속도상수 k 값의 변화를 Table 3에 나타내었다. 여기에서도 pyridine의 농도가 증가함에 따라 겉보기 속도상수 k 값이 감소함을 알 수 있다.

3-4. 온도, 압력, 접촉시간에 따른 영향

Fig. 5에 온도와 압력에 대한 영향, Fig. 6에 접촉시간에 따른 전하율의 변화를 나타내었다. 먼저 온도와 압력 영향을 보면 온도와 압력 두 인자 모두 증가함에 따라서 높은 전하율을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 250°C에서 350°C 사이는 완만한 증가를 보여주나 그 이상의 온도에서는 전하율이 상당히 증가하는 것을 알 수 있다. 여기서 압력이 증가함에 따라 전하율이 커지는 것은 전압을 고압으로 올리면 상대적으로 수소 분압이 올라가서 수소첨가반응이 일어나는 것을 용이

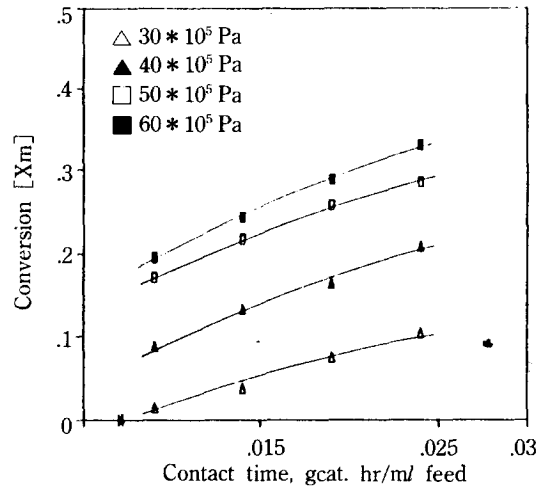


Fig. 6. Effect of contact time on HDM of Ni-TPP.

하게 해 주기 때문일 것으로 생각된다. 한편 접촉시간과 전하율의 관계를 보면 가장 짧은 0.009 gcat.hr/ml feed에서 최저를 나타내고 0.024 gcat.hr/ml feed에서 가장 높은 것을 알 수 있다. 여기서도 역시 압력이 증가함에 따라서 탈금속율이 커지는 것을 볼 수 있다.

3-5. Ni-TPP의 수소첨가탈금속반응의 속도론적 고찰

Hung과 Wei[13] 그리고 Chen과 Massoth[17]에 의하면 Ni-TPP의 수소첨가탈금속반응에서 외관상 반응차수는 350°C 미만에서 1보다 작은 양의 차수를 갖고 350°C 이상에서는 1차로 반응이 진행한다고 보고했으며 본 연구에서도 역시 이것이 확인되었다. 표면반응이 율속이고 접촉시간에 따른 Ni-TPP의 반응속도를 1차라고 가정하면, 등은 등용인 기상반응의 경우 다음 식이 성립한다.

$$-\frac{dP_{TPP}}{dt} = -\frac{dP_{TPP}}{d(W/F)} = k'[P_{H_2}]^r [P_{py}]^s [P_{TPP}]$$

$[P_{H_2}]$ 항은 수소를 과량으로 흘려줌으로 변화가 거의 없다고 볼 수 있다. $[P_{py}]$ 항 역시 반응물 Ni-TPP에 비해서 pyridine을 많은 양으로 넣어줌으로 변화가 없다고 볼 수 있다. 그러므로

$$-\frac{dP_{TPP}}{d(W/F)} = k[P_{TPP}], \quad k = k'[P_{H_2}]^r [P_{py}]^s$$

$$P_{TPP} = P_{TPPO}(1 - X_m) \longrightarrow dP_{TPP} = -P_{TPPO} dX_m$$

$$-\frac{dX_m}{1 - X_m} = k \frac{d(W/F)}{P_{TPPO}}$$

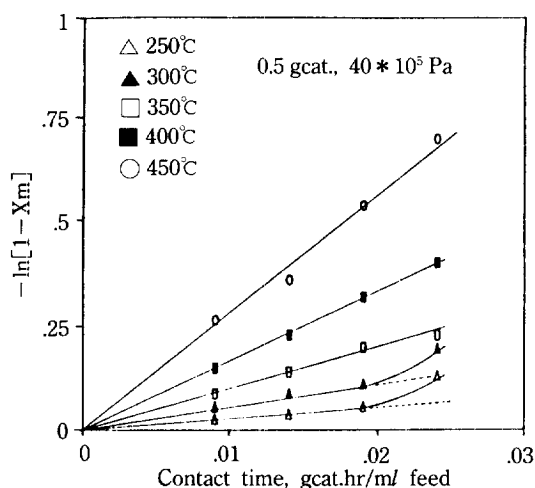


Fig. 7. Test of pseudo first order kinetics of Ni-TTP.

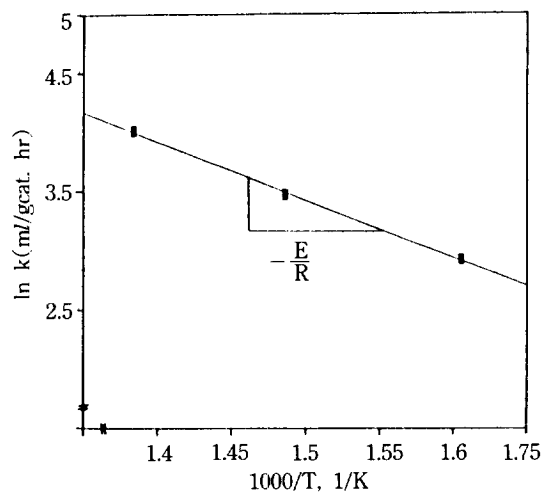


Fig. 8. Arrhenius plot.

적분하여 정리하면, $\ln\left(\frac{1}{1-X_m}\right) = k(W/F)$

Fig. 7에 $-\ln(1-X_m)$ vs. (W/F) 를 도시하였다. 그 결과 350°C, 400°C, 450°C에서는 거의 직선으로 나타나므로 이 범위에서는 외관상 1차라고 말할 수 있다. 그러나 300°C와 250°C에서는 상당히 굽은 선을 나타내므로 1차가 아닌 다른 차수일 것으로 추정된다. 그 이유는 350°C 이하에서는 Fig. 1에 있는 chlorin 형태의 intermediate가 탈착되기 때문이다. 350°C 이상에서는 이 탈착이 잘 일어나지 않는다[17]. 또한 350°C 이상의 온도, 즉 1차로 반응이 일어나는 영역에서 속도상수를 구하고 각 온도에 대해서 Fig. 8과 같은 Arrhenius plot을

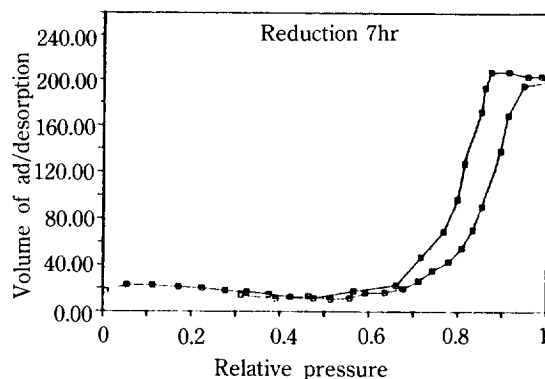


Fig. 9. Ad/desorption isotherm of fresh catalyst.

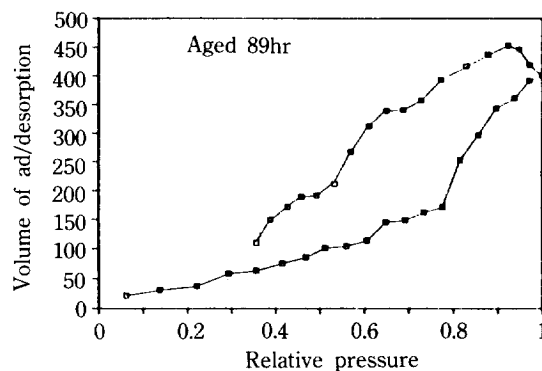


Fig. 10. Ad/desorption isotherm of aged catalyst.

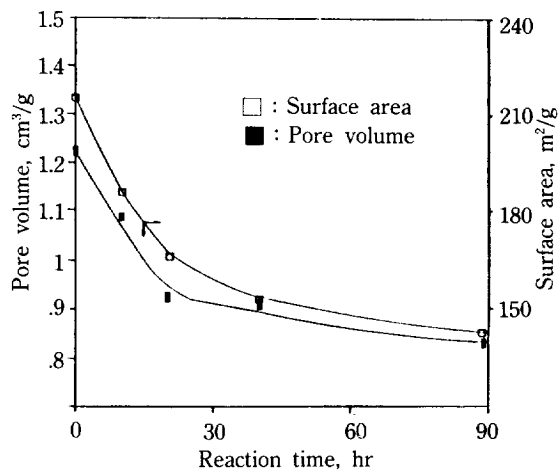


Fig. 11. Effect of reaction time on catalyst pore volume and surface area.

해서 직선의 기울기로부터 활성화 에너지값을 구하였으며 그 값은 10 kcal/mole 정도이다.

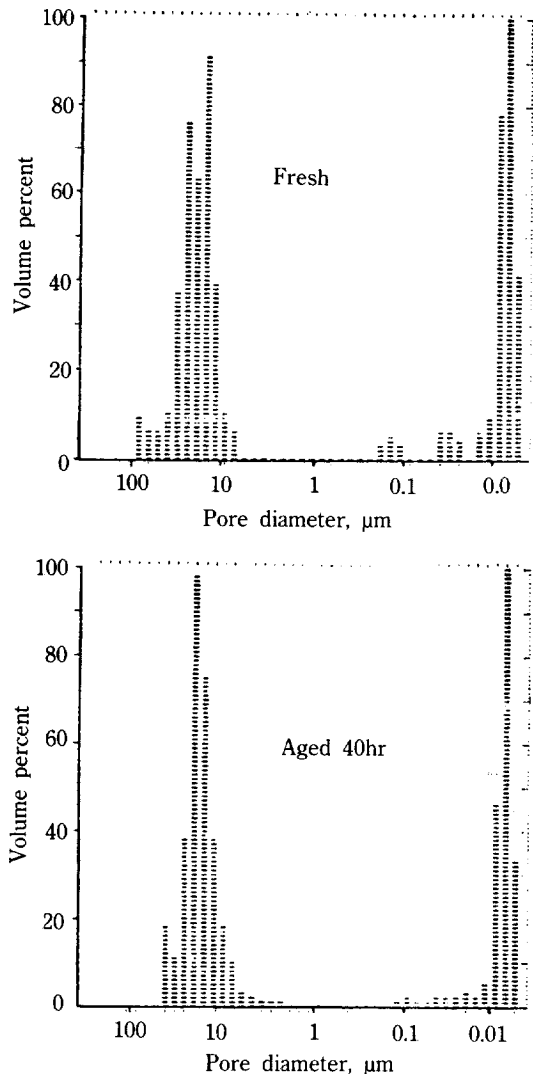


Fig. 12. Pore size distribution of catalysts.

3-6. 수소첨가탈금속반응이 촉매에 미치는 영향

Pore mouth-plugging 현상을 알아보기 위하여 B.E.T. 장치를 사용해서 촉매의 흡착 탈착 곡선을 Fig. 9와 10에 나타내었다. 그 결과 촉매의 hysteresis가 fresh 촉매보다 89시간 동안 aging한 촉매에서 더욱 심하게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 이것으로부터 반응을 진행시키면 촉매 기공입구에 금속의 퇴적이 생겨서 ink-bottle 형의 기공이 형성되고 hysteresis를 강하게 일으키는 원인이 된다는 것을 알 수 있다.

또한 반응시간에 대한 pore volume, surface area 변화를 Fig. 11에 나타내었는데 역시 시간이 진행함에 따라 pore volume과 surface area가 감소하는 것을 볼

수 있다.

Fig. 12에는 pore size distribution을 나타내었는데 micropore 영역인 오른쪽에서는 특별한 경향이 나타나지 않았으나 macropore라고 할 수 있는 왼쪽에서는 뚜렷한 경향이 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 즉 aged catalyst에서 기공의 크기가 전체적으로 감소하고 있다. 이것으로부터 macropore에 퇴적이 일어나서 촉매 기공입구 막힘현상이 발생하는 것을 추측할 수 있다.

4. 결 론

CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 Ni-TPP와 pyridine을 carrier oil에 혼합한 후 수소첨가탈금속반응을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구의 실험 조건에서 pyridine의 영향은 8.7 mole %까지 농도가 증가함에 따라서 약간의 전화를 감소가 나타나므로 pyridine이 Ni-TPP의 탈금속반응을 억제한다.
2. Ni-TPP의 수소첨가탈금속반응은 350°C 이상의 온도 범위에서는 외관상 1차로 진행된다. 350°C 이상의 온도에 대한 Arrhenius plot에서 얻은 활성화 에너지는 약 10 kcal/mole이었다.
3. Fresh 촉매와 aged 촉매의 흡착 탈착 등온선의 hysteresis loop와 pore size distribution에서 pore mouth-plugging 현상을 확인할 수 있다.

감 사

본 연구의 진행을 위해 재정적인 도움을 준 한국 학술진흥재단에 깊은 감사를 드립니다.

NOMENCLATURE

Ni-TPP	: Ni-tetraphenylporphyrin
W/F	: contact time [gcat.hr/m/ feed]
P_{TPP}	: partial pressure of Ni-TPP [Pa]
P_{TPPO}	: initial partial pressure of Ni-TPP [Pa]
P_{H_2}	: partial pressure of hydrogen [Pa]
P_{py}	: partial pressure of pyridine [Pa]

REFERENCES

1. Hughes, Ronald: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1945 (1987).
2. Oleck, S.M. and Sherry H.S.: *Ind. Eng. Chem.*

- Process Des. Dev.*, **16**(4), 525(1977).
3. Hung, C. and Wei, J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 250(1980).
 4. Ware, R. A. and Wei, J.: *J. Catal.*, **93**, 100(1985).
 5. Ware, R. A. and Wei, J.: *J. Catal.*, **93**, 122(1985).
 6. Le Page, J. F., et al.: "Applied Heterogeneous Catalysis", Technip(1987).
 7. Toulhoat, H., Plumail, J. C. and Martino, G.: Symposium on Development in Hydrodemetallation, Miami Beach Meeting, April 28-May 3(1985).
 8. Fleish, T. H., Meyers, B. L. and Ott, G. L.: *J. Catal.*, **86**, 147(1984).
 9. Chang C. D. and Silvestri, A. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **15**(1), 161(1976).
 10. Newson, E. J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **14**, 27(1975).
 11. Hughes, R.: "Deactivation of Catalysts", Academic Press(1985).
 12. Ware, R. A. and Wei, J.: *J. Catal.*, **93**, 135(1985).
 13. Hung, C. and Wei, J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 515(1984).
 14. Agrawal, R. and Wei, J.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23**, 505(1984).
 15. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw Hill(1985).
 16. Corrigan, T. E.: *Chem. Eng.*, April, 199(1955).
 17. Chen, H. and Massoth, F. E.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1629(1988).