

수소처리용 니켈-텅스텐 폐촉매의 재생 연구

김일섭 · 한정현 · 문상흡

서울대학교 화학공학과
(1993년 2월 19일 접수, 1993년 4월 24일 채택)

Regeneration of Nickel-Tungsten Hydrotreating Catalysts

Il Sup Kim, Jeong Hyun Han and Sang Heup Moon

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University
(Received 19 February 1993; accepted 24 April 1993)

요 약

중질유의 정제에서 수소처리용 촉매로 사용되는 Ni-W 촉매의 비활성화 원인을 규명하고 재생조건에 따른 촉매의 재생 및 반응 특성 변화를 연구하였다. 촉매는 Si, V, C, S 등의 표면 침적에 의하여 비활성화가 이루어지며, 또한 이로 인하여 초기의 기공구조가 크게 변한다. 폐촉매에 침적된 탄소와 황의 반응성을 알아보기 위해 상온에서부터 920°C 까지 가열하면서 TPO(Temperature-Programmed Oxidation)를 수행하였는데, 그 결과 한 가지 탄소와 세 종류의 황이 존재함을 알 수 있었다. 폐촉매에 침적된 탄소와 황은 산소와의 반응성에 따라서 1시간 내에 비교적 쉽게 제거되는 것과 반응성이 나빠서 잘 제거되지 않는 것의 두 종류가 존재하였다. 또한, 0.13 기압의 산소분압 보다 더 낮은 0.05 기압의 산소분압으로 재생한 경우에 탄소와 황의 제거가 잘 됐다. 재생처리한 촉매들의 활성 회복 정도를 알아보기 위해, 프로필렌 수소처리 반응실험을 수행하였는데, 이 경우에도 0.05 기압의 산소분압으로 재생한 촉매가 0.13 기압의 산소분압으로 재생한 촉매보다 반응활성이 높았다. 1시간 재생시킨 촉매와 7시간 재생시킨 촉매의 반응활성을 비교했을 때 반응활성에 큰 차이가 없었는데, 그 까닭은 1시간 재생처리 후에 대부분의 탄소와 황이 제거되었기 때문이다. 재생처리후 촉매들의 물리적 구조의 변화를 알아보기 위해 질소를 흡착가스로 사용해 BET 표면적, 기공부피, 평균기공직경과 기공크기분포를 측정하고, 그 결과를 활성 회복 정도와 관련하여 고찰하였다.

Abstract—Ni-W hydrotreating catalysts for heavy-oil refinement have been studied for their deactivation and regeneration properties. The catalysts were found to be deactivated by surface accumulation of Si, V, S, and C components and by the resulting pore blockage. Temperature-programmed oxidation(TPO) of the deactivated catalysts showed that three kinds of the sulfur and one kind of the carbon species with different oxidation activity existed on the catalyst surface. The S and C species were removed in two steps during oxidation in a dilute oxygen stream at 450°C, i.e., a rapid removal during the initial 1 hour and a slow and steady removal thereafter. The surface species were removed more easily when the oxygen content in the regeneration stream was 0.05 atm instead of 0.13 atm. The activity of the regenerated catalyst in propylene hydrogenation was also higher when the regeneration gas stream contained less amount of oxygen, in accordance with the result of surface species removal. The activity difference was small between the two catalysts regenerated for either 1 hour or 7 hours because most of the surface species were removed during the initial 1 hour. Physical properties of the regenerated catalysts such as the BET surface area, the pore volume, the average pore diameter and the pore size distribution were correlated with the extent of the activity recovery.

1. 서 론

촉매는 자신은 변하지 않으면서 반응속도를 증가시키는 것이지만 실제 공정에서 오래 사용하면 점차 활성이 떨어지고 선택성이 나빠지기 때문에 적절한 처리 과정을 거쳐서 촉매를 재생한 후에 다시 사용하게 된다. 촉매의 완전한 재생은 기술적으로 매우 힘들 뿐만 아니라 비활성화의 원인에 따라서 재생처리의 방법이 달라지기 때문에 지금까지 이에 관한 체계적인 연구결과가 발표된 예가 매우 드물다[1, 2].

중질유의 수소처리공정에 쓰이는 니켈-텅스텐 촉매는 특히 질소화합물에 대한 내구성이 좋기 때문에 최근 들어 석탄과 oil shale로부터 얻은 액체연료나 저급중질유의 upgrading, 또는 윤활기유의 제조공정 등에 많이 쓰인다[3]. 그러나 니켈-텅스텐 촉매는 일반적으로 많이 쓰이는 코발트-몰리브덴 촉매 보다는 사용조건이 비교적 가혹하기 때문에 불순물의 누적이나 코킹현상이 심하게 일어나서 쉽게 비활성화 된다. 한편, 지금까지의 촉매 재생에 관한 연구는 대개가 Co-Mo 촉매나 Ni-Mo 촉매에 집중되어 있는 형편이므로 Ni-W 촉매에 대한 비활성화의 원인과 효과적인 재생 방법에 관한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 중질유의 정제에 사용되는 수소처리용 Ni-W 촉매의 비활성화 원인을 규명하고, 재생조건의 변화가 재생 및 반응 특성에 미치는 영향을 살펴보았다. 중질유의 정제를 위한 수소처리공정은 두 단계로 이루어진다. 즉, 감압잔사유를 수소와 함께 처리함으로써 수소첨가, 이성화, 수소첨가 분해반응 등에 의하여 불순물의 제거와 제품의 성능개선을 이루는 제1단계 공정과 이어서 불순물을 추가로 분리한 후에 수소를 더욱 첨가함으로써 제품의 안정성과 색상을 개선하는 제2단계 공정이 있다[3]. 각 단계별로 서로 다른 촉매가 사용되는데, 본 연구에서는 두 가지 촉매의 비활성화 특성을 여러 가지 분석방법으로 규명하고, 폐촉매의 표면에 누적된 탄소와 황의 산화특성을 조사하기 위해 TPO 실험을 수행하였다. 산소분압과 재생시간을 달리하면서 폐촉매의 탄소, 황의 제거 경향과 프로필렌 수소처리 반응특성의 변화를 관찰하였으며, 또한 재생후의 촉매의 물리적 구조 변화를 N_2 를 흡착기체로 사용한 BET 표면적, 기공부피와 기공크기분포 등의 측정을 통해 살펴보았다.

2. 실험방법

2-1. 촉매의 조성 및 표면 특성

본 연구에서 사용된 촉매는 중질유분의 수소처리공

정에 사용되는 두 가지의 촉매인데, 편의상 제1단계 공정용 촉매는 촉매(1), 제2단계 공정용 촉매는 촉매(2)로 각각 부르기로 한다. 촉매는 실제 공정에서는 입자 형태로 사용되지만 본 실험에서는 내부물질전달 저항을 최소화하기 위하여 100 mesh 이하로 분쇄하여 사용하였다.

AA(Atomic Absorption), CHN, C/S determinator, 습식법에 의해 실험에 사용된 각 촉매들의 성분을 정량 분석하였다. AA법으로는 Ni, W, Al, Si, V 성분을 분석하였으며 CHN법으로는 탄소 성분을 분석하였다. 그리고 황 성분은 C/S determinator를 이용하거나 습식법[4]으로 분석하였다.

ASAP 2000(Micromeritics사)을 사용하고 흡착가스로는 질소를 사용하여 여러 촉매들의 표면적, 기공크기, 평균기공직경과 기공크기분포를 측정하였다.

2-2. TPO 실험

0.2 g의 촉매를 반응기에 넣은 후 헬륨을 5분간 흘려서 반응기 내부의 공기를 씻어내었다. 그 후, 10 vol% O_2/He 을 총 유량 22.2 cc/min의 속도로 흘려주면서, $5^\circ C/min$ 의 승온속도로 $920^\circ C$ 까지 승온시킨 후 20분간 유지하였다. 이 과정에서 발생하는 산화 생성물들은 QMS (Quadrupole Mass Spectrometer: VG, Masstorr FX)로 분석하여 TPO Spectra를 구하였다. 이 때 mass chamber의 압력은 10^{-6} mbar 정도로 유지하였다.

2-3. 촉매의 정제 및 재생

폐촉매의 표면에는 미반응물질인 탄화수소가 남아있으므로 우선 이를 제거해야 하는데, 이를 위하여 질소를 300 cc/min의 유량으로 흘리면서 온도를 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 $400^\circ C$ 까지 올린 후 30분간 유지시켜주고 나서 다시 상온으로 냉각시켰다. 최종 온도를 $400^\circ C$ 로 한 이유는 폐촉매를 질소 분위기에서 열중량분석을 해본 결과 $400^\circ C$ 이상에서는 무게 변화가 거의 없었기 때문이다. 위와 같은 정제과정을 거친 촉매를 아래에서는 「정제촉매」라고 부르기도 한다.

정제촉매에 침적된 탄소와 황 등을 회석된 산소로 가스화시켜 제거함으로써 폐촉매를 재생하였다. 즉, 정제촉매 0.5 g을 반응기에 채우고 총 유량 300cc/min 하에서 다음 순서로 재생하였다. (1) 헬륨 분위기하에서 $10^\circ C/min$ 의 승온속도로 재생온도인 $450^\circ C$ 까지 승온시켰다. (2) 재생 산소분압이 0.05 기압인 경우에는 재생온도에 도달하고 나서 1분 후에 2분 동안에 걸쳐, 재생 산소분압이 0.13 기압인 경우에는 3분 동안에 걸쳐 각각 산소의 유량을 천천히 증가시킴으로써 온도의 급상승을 억제하였다. 이 때 최대의 온도 상승폭은 각각 $5^\circ C$, $10^\circ C$

였다. (3) 원하는 시간 동안 재생시킨 후 헬륨분위기 하에서 상온까지 냉각시켰다. 재생온도를 450°C로 정한 이유는, 그 온도가 일반적인 수소처리용 촉매의 재생시 소결과 같은 다른 비활성화를 피할 수 있는 최대 온도이기 때문이다[5]. 위와 같은 재생과정을 거친 촉매를 아래에서는 「재생촉매」라고 부르기로 한다.

2-4. 반응실험

재생처리한 촉매들의 활성 회복 정도를 알아보기 위해 프로필렌 수소처리 반응속도를 관찰하였다. 실제의 공정에서 Ni-W 촉매는 황화처리를 한 후에 사용되기 때문에 이 연구에서도 재생촉매를 반응실험에 사용하기 직전 다음 순서로 황화 처리하였다. 촉매 0.1 g을 반응기에 채운 후 헬륨을 흘려주어 반응기내의 산소를 제거했다. 다음, 15 vol% H₂S/H₂ 혼합 기체를 9.40 cc/min의 유량으로 흘려주면서 10°C/min의 승온속도로 400°C까지 승온시키고 그 온도에서 1.5시간 유지한 후 헬륨 분위기하에 상온까지 냉각시켰다.

이와 같이 황화처리된 촉매에 헬륨을 흘리면서 반응온도인 350°C까지 승온시킨 후, 반응기체인 수소와 프로필렌을 각각 42 cc/min와 6 cc/min의 유량으로 흘려주어 반응시켰다. 반응온도를 350°C로 선택한 이유는 황화처리된 새 촉매에 대해서 250°C에서 550°C까지 50°씩 반응온도를 높이면서 반응활성을 관찰해 본 결과 350°C에서 최대 값을 보였기 때문이다. 반응실험에 사용된 수소가스는 deoxo purifier(Engelhard사)로 산소를 제거한 후 molecular sieve 5A trap으로 물을 제거한 다음 MnO trap에서 산소를 제거하였다.

반응기는 재질이 pyrex인 U tube 형태인데 반응기내에 pyrex fritz를 설치하여 촉매를 채울 수 있게 하였다. 반응생성물인 프로판은 sampling valve를 사용하여 GC (Traco 565)에 주입하여 FID(Flame Ionization Detector)로 검출하였다. GC oven의 온도는 sample 주입 후에 50-200°C의 범위에서 5°C/min의 속도로 증가시켰다. 컬럼은 chromosorb 102가 충전된 stainless steel tube(1/8"×3 m)를 사용하였으며, 피크면적은 integrator(Hewlett Packard 3392A)를 이용하여 계산하였다[6].

3. 결과 및 토론

3-1. 비활성화의 원인 분석

수소처리공정에 사용되는 촉매(1), 촉매(2)의 비활성화 원인을 규명하기 위하여 새촉매, 폐촉매, 상업재생촉매의 성분을 AA, CHN, C/S determinator를 이용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 성분의 함이 100 무게%가 되지 않는 이유는 시료중에 포함된 산소가

Table 1. Atomic composition of catalysts

(Unit : wt%)

Catalyst	Nr ^a	W ^a	Al ^a	Si ^a	V ^a	C ^b	S ^c
Fresh(1)	18.4	14.5	8.2	4.0	0.0	0.37	0.07
Spent(1)	17.6	12.2	5.4	7.2	2.5	10.32	14.10
Comm. regen.(1)	18.6	12.6	8.0	7.8	0.1	1.87	1.23
Fresh(2)	20.1	17.0	24.0	0.0	0.0	0.75	0.03
Spent(2)	13.7	10.8	17.6	0.1	0.0	15.57	8.10
Comm. regen.(2)	18.3	15.8	22.9	0.1	0.0	2.27	0.50

^a Atomic Absorption Analysis, ^b CHN Analysis, ^c C/S Determinator Analysis.

함산되지 않았기 때문이다.

촉매(1)은 Al/Si비가 대략 2의 값을 가지므로 담체가 실리카-알루미나임을 알 수 있다. 비활성화가 일어나면 촉매표면에 Si, V, C, S 등이 누적되며, 따라서 Ni, W, Al 등의 상대적인 함량은 감소한다. 이 중에서 Si와 V은 원료유에 포함된 불순물이 반응 도중에 누적 때문이기도 하지만 이보다는 촉매를 사용하기 전에 미리 황화물로 전처리(presulfiding)한 탓이 크다. C는 반응 도중에 코킹에 의하여 누적된다. 한편, 상업적으로 재생처리된 촉매를 보면 V, C, S의 상당량이 제거가 된 반면에 Si은 거의 제거가 되지 않았음을 알 수 있다. 즉, V, C, S는 산화처리에 의하여 기체 또는 휘발성 산화물로 전환되기 때문에 이들은 거의 다 제거가 되지만, Si은 고체산화물을 형성하기 때문에 제거가 되지 않는다. S는 대부분이 SO₂를 생성하면서 제거가 되지만 일부는 Ni, W와 반응한 황화합물의 형태로서 표면에 남게 된다.

한편, 촉매(2)는 분석결과로부터 담체가 알루미나임을 알 수 있다. 폐촉매의 경우 Si와 V의 침적이 없는 것은 원료유중에 포함된 이들 불순물들이 촉매(1)을 사용하는 공정(1)에서 거의 다 제거가 되었기 때문이다. 한편, 상업재생촉매의 경우 C와 S의 상당량이 제거되었음을 알 수 있다.

3-2. 폐촉매의 TPO 실험결과

폐촉매에 누적된 성분들의 산화 특성을 알아보기 위해 TPO(Temperature-Programmed Oxidation)를 수행하였는데, 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 두 촉매에서는 공통적으로 커다란 CO₂ peak 1개와 3개의 SO₂ peak가 나타났다. 황성분의 반응성과 관련하여 폐촉매 (1)에 대해서 결론부터 말하면, 300°C 부근의 첫번째 SO₂ peak는 Ni₃S₂나 WS₂와 같이 금속과 직접 결합한 황(metallic sulfur)이 산화되면서, 450-550°C 영역의 두번째 SO₂ peak는 유기황(organic sulfur)이 산화되면서, 그리고 720°C 부근의 세번째 SO₂ peak는 NiSO₄가 분해되면서 생긴 peak라고 생각된다. 두번째 peak가 유기황으로부

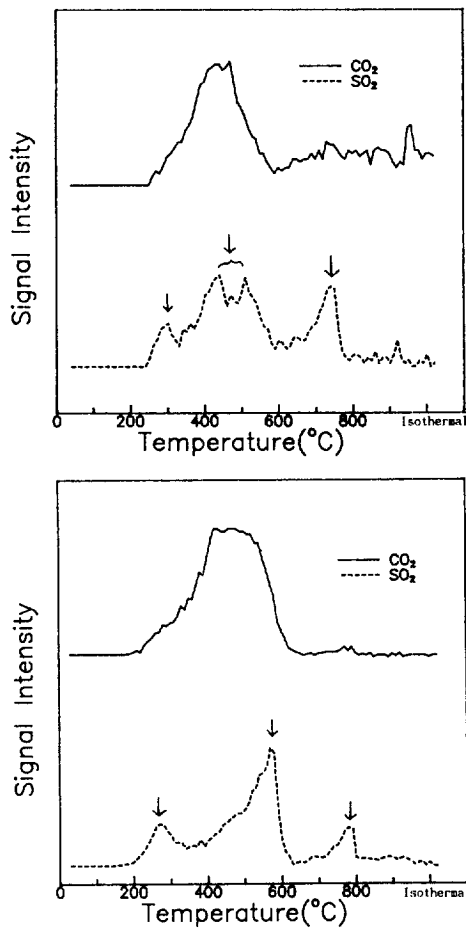


Fig. 1. Temperature-programmed oxidation of spent catalysts.
(a) Catalyst(1), (b) Catalyst(2)

터 생성된다는 근거는 다음과 같다. 유기황이란 코크나 탄화수소와 결합된 황이므로 이 황이 산화되어 SO_2 로 기화될 때 탄소성분도 동시에 CO_2 로 기화될 것이다. 즉, $\text{Coke}/\text{S} + \text{O}_2 = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$ 의 산화반응이 이루어진다. 따라서 450-550°C 범위에서 CO_2 와 동시에 나온 SO_2 는 유기황이 산화되어 생긴 것이며, 그 외의 SO_2 는 무기황이 산화되어 생긴 것이다. 이같은 해석은 van Doorn 등[7]과 Yoshimura 등[8]의 연구에서도 제시되었다. 문헌에 의하면[8] 금속황은 유기황보다 산화되기가 쉽고 NiSO_4 는 유기황보다 고온에서 산화되는 것으로 알려졌다. 세번째 peak의 원인이 되는 NiSO_4 에 대하여는 3-4에서 상세히 설명하겠다. 폐촉매(2)에 대해서도 마찬가지로 280°C 부근의 금속황, 570°C 부근의 유기황과 790°C 부근의 NiSO_4 에 기인한 SO_2 peak들을 볼 수 있다.

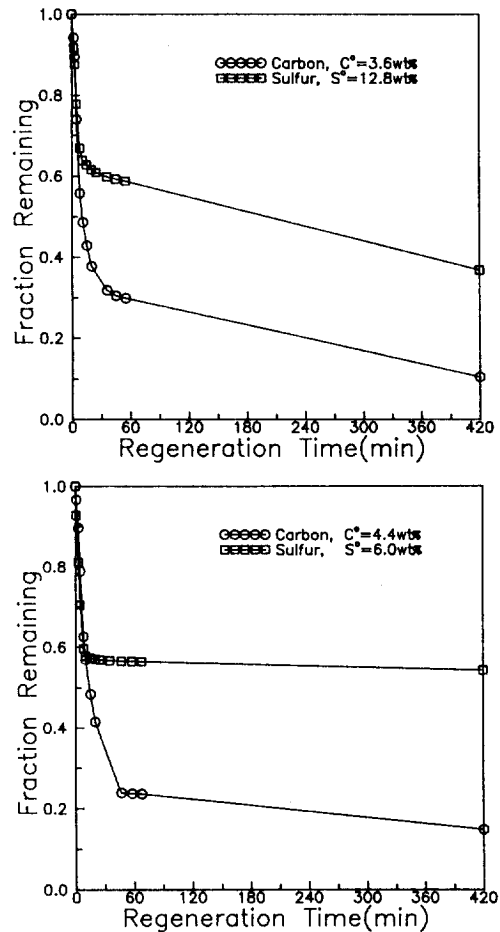


Fig. 2. Removal of carbon and sulfur from spent catalysts by reaction at 450°C in a stream of 0.05 atm oxygen.
(a) Catalyst(1), (b) Catalyst(2)

따라서, 온도에 따른 탄소와 황의 제거 경향은 두 촉매가 서로 유사한 특성을 보이고 있다. 다만, 폐촉매(1)이 폐촉매(2)보다 좀 더 복잡한 TPO곡선을 보여주고 있는데, 이는 촉매(1)이 사용되는 제1단계 수소처리공정이 제2단계 수소처리공정보다 더 가혹한 조건하에서 이루어지기 때문이다.

3-3. 탄소와 황의 제거속도

정제촉매를 2-3의 방법으로 재생처리하면서 그 때 생성되는 기체중의 CO_2 와 SO_2 를 정량분석하고, 그 양을 별도의 분석(CHN 및 습식법)으로 측정한 촉매시료중의 초기의 탄소 및 황의 함량과 비교함으로써 재생시간에 따른 탄소와 황의 제거속도를 측정하였다.

Fig. 2는 0.05 기압의 산소분압으로 촉매를 재생한 결

Table 2. BET surface area, pore volume, and average pore diameter of catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)	Average pore diameter (Å)
Fresh(1)	202	0.328	45.0
C.R(1) ^a	97	0.274	87.1
Spent(1)	24	0.069	75.1
R(1, 0.05 atm O ₂ , 1 hr) ^b	85	0.186	62.9
R(1, 0.05 atm O ₂ , 7 hr)	82	0.194	68.4
R(1, 0.13 atm O ₂ , 7 hr)	80	0.208	73.2
Fresh(2)	95	0.324	109.6
C.R(2)	88	0.326	115.4
Spent(2)	37	0.100	70.4
R(2, 0.05 atm O ₂ , 1 hr)	125	0.270	62.8
R(2, 0.05 atm O ₂ , 7 hr)	120	0.282	67.8
R(2, 0.13 atm O ₂ , 7 hr)	105	0.273	75.6

^a Commercially regenerated catalyst(1), ^b Catalyst(1) regenerated in a stream of 0.05 atm oxygen at 450°C for 1 hour.

과이다. 그림에서 C⁰란 정제촉매중에 있는 탄소의 초기 함량을, S⁰란 황의 초기 함량을 뜻한다. 두 촉매의 경우에 대하여 공통으로 탄소와 황이 초기의 1시간 정도까지는 급속히 제거되다가 그 후로는 서서히 제거됨을 볼 수 있다. 이와 같이 두 단계의 제거속도를 보이는 이유는 탄소나 황이 촉매의 외부표면과 기공내부에 각각 누적되었기 때문으로 보인다. 즉, 촉매 외부표면에 있는 탄소와 황은 산소와 비교적 쉽게 반응을 하지만, 기공내부에 있는 것은 반응 및 생성기체의 확산저항으로 인하여 서서히 제거가 된다. 여기서는 편의상 전자를 탄소I과 황I로, 후자를 탄소II와 황II로 부르겠다. 촉매(1)의 경우에 촉매(2)의 경우보다 탄소II와 황II가 비교적 오랜 시간에 걸쳐서 제거되는데, 이것은 촉매(1)이 촉매(2)보다 평균기공크기가 작아서(Table 2와 Fig. 6에서 각 새촉매들의 기공크기 참조) 확산저항이 크기 때문이다.

한편, 위의 설명과는 달리 누적물질의 제거속도가 서로 다른 이유를 이들의 화학반응성이 다르기 때문이라고 주장한 예도 있다. 즉, Nalitham 등[9]은 Ni-Mo 폐촉매에 누적된 탄소를 산소와 반응시켜 제거하는 연구에서 반응성이 다른 두 가지의 탄소가 존재한다는 것을 보였다. 이 가능성은 본 연구의 경우에도 고려할 수 있으나, TPO 실험결과에서 CO₂ peak가 한 가지만 관찰된 점, 그리고 두 촉매의 경우에 TPO 결과가 유사함에도 불구하고 탄소II와 황II의 제거속도는 서로 다르게 나타난 점 등을 볼 때 앞에서 설명한 기공구조의

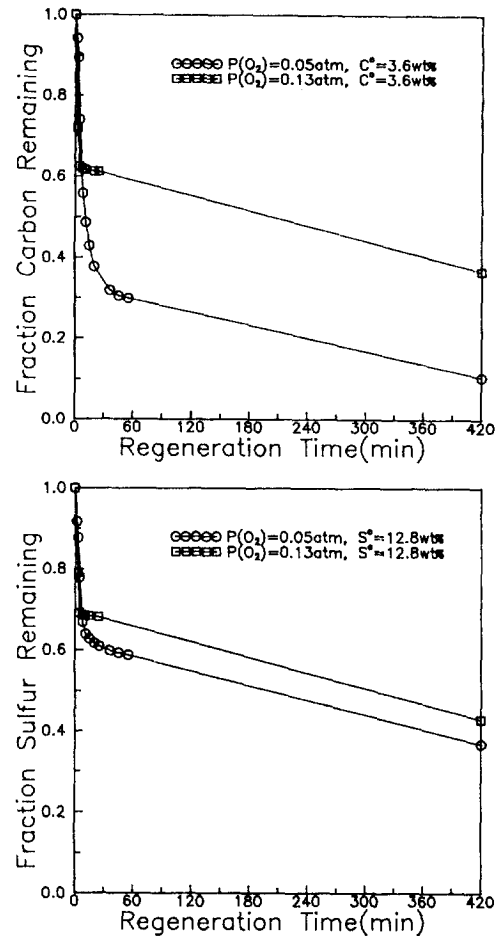


Fig. 3. Removal of carbon and sulfur from spent catalyst (1) by reaction at 450°C in a stream of different oxygen partial pressures.
(a) Carbon, (b) Sulfur

차이가 더욱 큰 원인이라고 하겠다.

3-4. 산소분압의 영향

촉매(1)의 재생시에 산소분압에 따른 탄소와 황의 제거경향을 Fig. 3에 나타내었다. 0.13 기압의 산소분압 보다는 0.05 기압의 산소분압으로 재생시킬 때 탄소와 황의 제거가 잘 됨을 알 수 있다. 특히 유의할 점은 산소분압이 변함에 따라서 탄소I과 황I의 제거량만이 바뀔 뿐 탄소II와 황II의 제거속도는 큰 영향을 받지 않는 점이다. 촉매(2)에 대한 탄소와 황의 제거특성도 Fig. 4에 나타내었는데, 촉매(1)과 동일한 경향을 보이고 있다.

Katzer와 Windawi[10]는 수소첨가 반응에 사용되는 니켈촉매 표면의 황을 제거할 때, 높은 산소농도 보다는

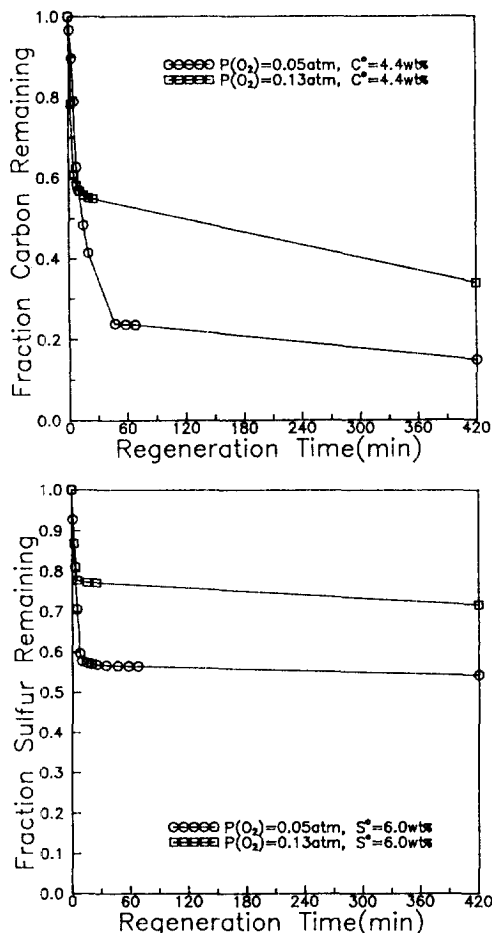


Fig. 4. Removal of carbon and sulfur from spent catalyst (2) by reaction at 450°C in a stream of different oxygen partial pressures.
(a) Carbon, (b) Sulfur

10 ppm 정도의 낮은 산소농도를 갖는 기체를 사용하는 편이 더욱 효과적이라고 주장하였다. 그 이유로서 산소농도가 높을 때에는 니켈의 산화로 생성된 산화니켈이 촉매표면의 황을 둘러싸서(encapsulation) 황의 산화를 억제하는데 비하여, 산소농도가 낮을 경우에는 이같은 현상이 잘 일어나지 않기 때문이라고 설명하였다. 산화니켈에 의한 표면황의 둘러싸임 현상은 Ha 등[11]의 연구에서도 간접적으로 관찰되었다.

이 연구에서도 산소분압이 낮은 경우에 탄소와 황의 제거량이 많은 이유로서 Katzer와 Windawi[10]의 주장과 같이 산화니켈에 의한 침적물의 둘러싸임 현상(encapsulation)을 고려할 수 있다. 특히, 이 연구의 촉매는 Ni만이 아니라 W도 포함하고 있으며 동시에 다량의

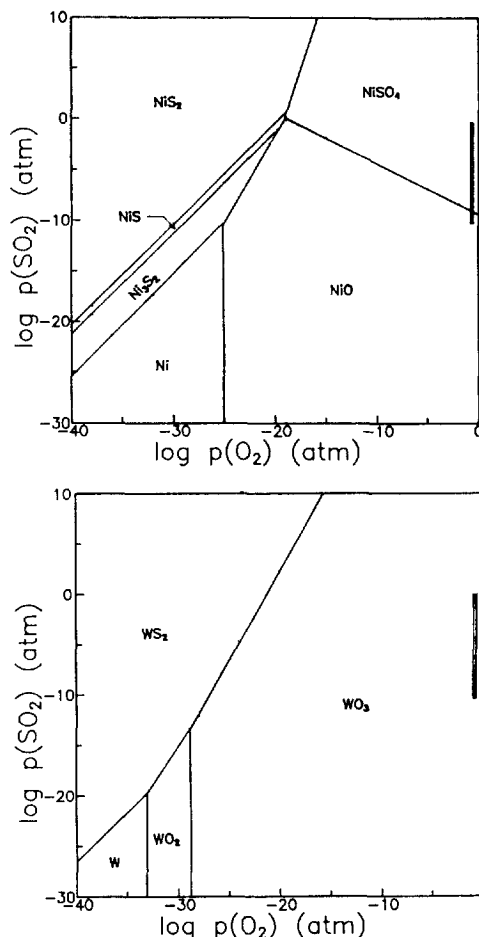


Fig. 5. Phase diagram of Ni-O-S system (a) and W-O-S system(b) at 450°C.

황을 갖기 때문에 재생처리에 NiO만이 아니라 WO₃와 NiSO₄도 생성될 것이다.

열역학 자료[12]를 토대로 하여 Ni-O-S계와 W-O-S계에 대한 phase diagram을 얻은 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 이와 유사한 결과는 Yoshimura 등[8]에 의하여도 얻어졌다. 이 연구에서 사용한 산소의 분압은 0.05와 0.13 기압이지만 실제로 반응이 일어나는 촉매표면에서는 이보다 더욱 낮을 것으로 추정된다. 한편, 생성물인 이산화황의 분압은 G.C.의 민감도 범위내였으므로 $\log P(SO_2)$ 값은 -10.0 정도가 될 것이다. 이와 같은 이 연구의 실험조건 범위를 Fig. 5에 표시하였다. 그림에서 보면 이 연구의 범위에서는 촉매중에 NiO, NiSO₄, WO₃가 공존함을 알 수 있다. 450°C에서 이 세 가지 화합물 생성의 Gibbs 자유에너지는 각각 -173.2, -601.1, -253.2 kJ/mol이므로, NiSO₄가 가장 안정한 화합물이고

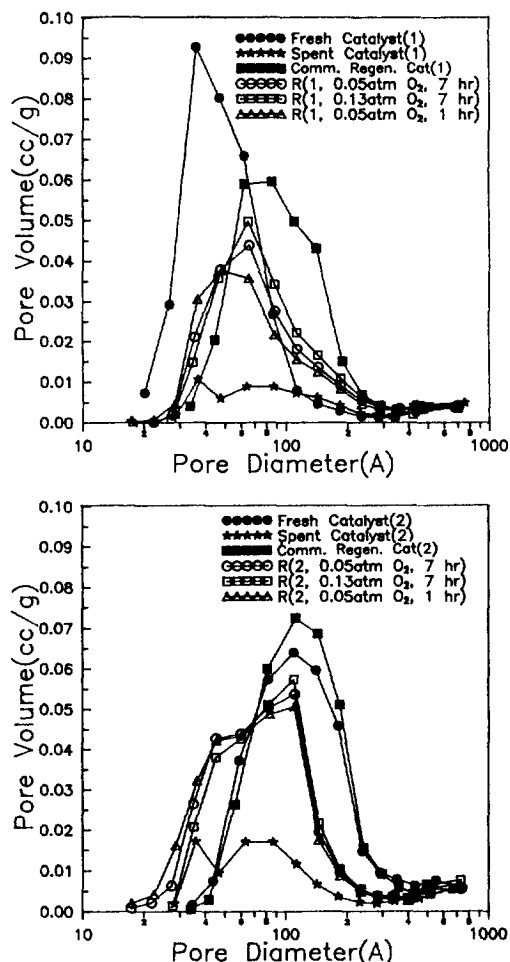


Fig. 6. Pore size distribution of various catalysts.
(a) Catalyst(1), (b) Catalyst(2)

다음은 WO_3 , NiO의 순서로 안정하다.

따라서, 표면황이 많이 존재하는 이 연구의 촉매에서는 NiO만이 아니라 $NiSO_4$ 피막이 형성되어 탄소와 황을 둘러쌀 것으로 예상된다. 황처리된 Ni계 촉매를 산화처리할 때 $NiSO_4$ 가 촉매표면에 많이 생성되는 현상은 Yoshimura 등[8]이 Ni-Mo-S 촉매의 TPO 실험을 통하여 확인하였다. 이들은 또한 $NiSO_4$ 가 NiO보다 탄소나 황을 더 효과적으로 둘러싸는 피막을 형성한다고 주장하였다.

한편, Fig. 5로부터 산소분압이 낮아수록 $NiSO_4$ 보다 NiO가 잘 형성되는 현상을 예측할 수 있다. 즉, 그림에서 보면 $NiSO_4$ 와 NiO를 구분하는 경계선은 산소분압이 낮아짐에 따라 SO_2 의 분압이 높은 쪽으로 이동하므로, 이 연구에서와 같이 산소분압이 0.13 기압에서 0.05 기압

으로 감소하면 NiO의 생성량은 증가하고 $NiSO_4$ 는 상대적으로 감소하게 된다. 결론적으로, 산소분압이 낮아지면 $NiSO_4$ 보다는 NiO 피막이 주로 생성되고, 그러면 탄소와 황의 제거가 비교적 쉬워진다.

3-5. 촉매의 BET 표면적, 기공부피, 평균기공직경과 기공크기분포

촉매(1)과 촉매(2)에 대한 기공크기분포를 각각 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 R(1, 0.05 atm O_2 , 7 hr)은 0.05 기압의 산소 분압하에서 7시간 동안 재생된 촉매(1)을 의미한다.

촉매(1)의 경우, 폐촉매는 새촉매와 비교하여 대부분의 기공이 막혔음을 볼 수 있다. 상업재생촉매에서 약 50 Å 이하 크기의 미세기공은 회복되지 않았으며 반면에 70-200 Å 크기의 기공들이 새촉매보다 많은 점으로 미루어 보아 비교적 가혹한 조건에서 사용되는 도중에 촉매의 세공들이 함몰되었거나, 또는 상업적 재생처리 도중에 기공들이 붕괴된 것 같다. 또한, Table 1에서 살펴봤듯이 상업적 재생처리후에도 침적된 Si의 제거가 이루어지지 못했는데, 이 Si는 주로 미세기공을 막아버려서 50 Å 이하의 미세기공의 회복이 잘 이루어지지 못한 것 같다. 이 연구에서 얻은 재생촉매들의 경우도 미세기공의 회복이 잘 이루어지지 못했지만 상업재생촉매 보다는 더 많이 회복되었으며, 또한 기공들의 붕괴도 상업재생촉매보다 덜하다.

촉매(2)의 경우에도, 폐촉매는 새촉매와 비교하여 대부분의 기공이 막혔고, 상업재생촉매는 새촉매 수준의 기공구조를 회복하였다. 이 연구에서 얻은 재생촉매들도 새촉매 수준으로 완전히 회복되지는 못했지만 많은 기공들이 회복됐다. 재생촉매의 경우에 새촉매에는 없던 40 Å 이하의 미세기공들이 나타나는 까닭은 폐촉매에서 막혔던 기공들이 부분적으로 열리면서 작은 기공입구가 생긴 탓으로 보인다.

Table 2에 BET 표면적, 기공부피와 평균기공직경을 나타내었다. 기공크기분포의 결과에서와 마찬가지로, 촉매(1)의 재생은 잘 이루어지지 않아서 50% 이하의 표면적과 새촉매에 크게 못미치는 정도의 기공부피를 회복하였지만, 촉매(2)의 경우는 재생이 수월해서 새촉매에 가까운 수준의 표면적과 기공부피를 회복하였다. 촉매(1)은 미세기공의 재생이 잘 이루어지지 못해 새촉매보다 평균기공직경이 더 크며, 촉매(2)는 기공마다 덜 제거된 탄소나 황이 조금씩 달라붙어 있기 때문에 평균기공직경이 새촉매보다 작고 따라서 Fig. 6(b)에서 보듯이 기공크기분포가 작은 기공쪽으로 이동하였다.

3-6. 반응활성의 변화

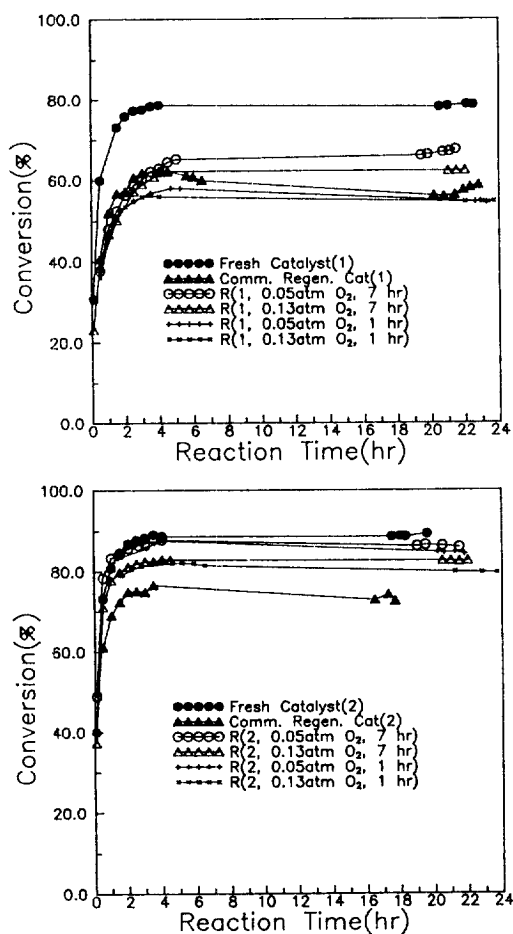


Fig. 7. Activity of catalysts regenerated under different conditions for propylene hydrogenation.

(a) Catalyst(1), (b) Catalyst(2)

재생촉매들의 반응활성 회복 정도를 알아보기 위하여 프로필렌 수소처리 반응을 모델반응으로 사용하였다. 이 반응공정에서는 수소첨가 분해반응으로 메탄이 생성되고, 수소첨가 반응으로 프로판이 생성된다. 그러나, 대개의 반응실험결과에서 수소첨가 분해반응의 전환율은 약 2% 정도로 매우 낮았고, 대부분의 반응이 수소첨가 반응쪽으로 진행되었다. 수소첨가 반응은 350°C에서 최대의 전환율을 보였으므로, 촉매의 성능비교를 위한 실험에서는 반응온도를 항상 350°C로 유지하였다.

Fig. 7의 반응실험결과에서 보면, 촉매(1)과 (2)에 대해 7시간 이상의 재생을 거칠 경우 공통적으로 상업 재생촉매 보다 재생촉매들의 활성이 더 높게 나타났다. 또한, 0.05 기압의 산소분압으로 재생된 촉매의 활성이 0.13 기압의 산소분압으로 재생된 촉매보다 높았다. 이는

탄소와 황의 제거 경향과 일치한다.

그리고, 촉매(1) 보다는 촉매(2)가 재생처리후에 새 촉매에 더 가까운 활성을 회복했음을 볼 수 있다. 이는 촉매(2)가 사용된 공정이 촉매(1)이 사용된 공정보다 덜 가혹했으며, 특히 촉매(1)은 Si에 의해 막힌 기공이 전혀 회복되지 못했기 때문이다. 한 가지 주목할 만한 점은, 0.05 기압의 산소분압으로 재생된 촉매(2)는 거의 새촉매 수준의 활성을 회복했다는 것이다.

Fig. 6과 Table 2에서 보인 것처럼 촉매(1)의 경우에 재생처리후에도 미세기공들이 회복되지 않고 표면적도 새촉매의 50% 수준에 머무름에도 불구하고, 재생촉매의 반응활성이 새촉매 경우의 약 80%에 이르고 상업적 재생촉매의 경우보다도 오히려 높게 나타난 까닭은 이 연구에서 모델반응으로 사용한 프로필렌의 수첨반응이 주로 촉매의 외부표면에서 이루어지기 때문으로 보인다. 따라서 잔사유의 수소처리공정과 같이 반응물의 분자 크기와 반응속도가 달라질 경우에는 Fig. 7에서 얻은 바와 같은 촉매활성의 상대적인 비교결과도 역시 달라질 것이다.

촉매(1)과 (2)가 공통적으로 1시간 정도까지는 탄소와 황이 급속히 제거되다가 그 이상의 시간에서는 매우 서서히 제거되었으므로, 실제의 반응활성도 이와 일치하는지를 알아보기 위해 1시간 재생시킨 촉매의 반응활성을 구하여 7시간 재생시킨 촉매와 비교해 보았으며, 그 결과도 Fig. 7에 나타내었다. 촉매(1)의 경우에는 재생시간이 1시간에서 7시간으로 길어짐에 따라 활성이 어느 정도 증가하였으나, 촉매(2)의 경우에는 재생시간이 다른 두 촉매간에 거의 반응활성의 차이가 없었다. 이는 반응활성이 앞에서 설명한 탄소와 황의 제거 경향과 매우 잘 일치하고 있음을 나타내는 것이다.

4. 결 론

중질유의 정제공정에서 수소처리용으로 사용되는 니켈-텅스텐 촉매의 비활성화와 재생조건에 따른 재생 및 반응특성의 변화를 연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 수소처리공정의 제1단계에 사용되는 촉매(1)은 반응물중에 포함된 Si, V, S 성분과 반응 도중에 생성된 C 성분의 침적에 의하여 비활성화가 되며, 이로 인하여 촉매의 작은 기공들이 막히고 표면적도 크게 감소한다. Si의 침적으로 막힌 작은 기공들은 표면산화에 의한 촉매의 재생처리후에도 복원되지 않았다. 한편, 제2단계 공정에서 사용되는 촉매(2)는 C와 S 성분의 누적에 의해서 비활성화가 되며 재생처리후에는 기공구조가 거의 복원됐다.

(2) 폐촉매에는 온도에 따른 산소와의 반응성에 따라, 한 가지의 탄소와 세 가지 종류의 황이 존재했는데, 이들은 촉매내의 침적위치에 따라서 크게 두 가지의 산화반응속도를 보였다.

(3) 0.13 기압의 산소분압 보다 0.05 기압의 더 낮은 산소분압으로 재생시킨 경우가 재생이 수월했는데, 그 까닭은 산소분압이 낮은 경우에 NiO 나 NiSO_4 들에 의한 표면침적물의 둘러싸임 현상이 감소하기 때문으로 보인다. 특히 산소분압이 낮을 때는 기체투과성이 낮은 NiSO_4 의 생성량이 감소함을 열역학적 해석으로 예측하였다.

(4) 촉매(2)가 촉매(1) 보다 재생이 잘 났는데 이는 특히 촉매(1)의 경우에 사용공정이 가혹하여 다양한 불순물이 촉매표면에 침적하였고 특히 미세기공에 침적된 Si이 재생처리후에도 전혀 제거되지 않았기 때문이다. 프로필렌 수소처리 반응활성은 탄소와 황의 제거경향과 잘 일치했다.

감 사

이 연구는 포항공과대학의 촉매기술연구센터(과학재단 지정 ERC)의 지원으로 이루어졌습니다. 그 동안의 재정 및 시설 지원에 대하여 감사드립니다.

참고문헌

1. Bartholomew, C. H., Agrawal, P. K. and Katzer, J. R.: "Sulfur Poisoning of Metals", in "Advances in Catalysis, vol. 13", ed. Eley, D. D., Pines, H. and Weisz, P. B., p. 135, Academic Press, N. Y.(1982).
2. Ellingham, R. E. and Garrett, J.: "Oxiregeneration

- and Reclamation of Catalysts", in "Applied Industrial Catalysis, vol. 3", ed. Leach, B. E., p. 25, Academic Press, N. Y.(1984).
3. Le Page, J.-F., Cosyns, J., Courty, P., Freund, E., Frank, J.-P., Jacquin, Y., Juguin, B., Marcilly, C., Martino, G., Miquel, J., Montarnal, R., Sugier, A. and Van Landeghem, H.: "Applied Heterogeneous Catalysis", Editions Technip, Paris(1987).
4. 김일섭: "Ni-W 폐촉매의 재생조건에 따른 재생 및 반응특성의 변화 연구", 공학석사학위논문, 서울대학교(1993).
5. McCulloch, D. C.: "Catalytic Hydrotreating in Petroleum Refining", in "Applied Industrial Catalysis, vol. 1", ed. Leach, B. E., pp. 69-121, Academic Press, N. Y.(1983).
6. 한정현: "수소처리용 Ni-W-S 촉매의 재생특성에 관한 연구", 공학석사학위논문, 서울대학교(1990).
7. van Doorn, J., Barbolina, H. A. A. and Moulijn, J. A.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 101(1992).
8. Yoshimura, Y., Yokokawa, H., Sato, T., Shimada, H., Matsubayashi, N. and Nishijima, A.: *Applied Catalysis*, **73**, 39(1991).
9. Nalitham, R. V., Tarrer, A. R., Guln, J. A. and Curtis, C. W.: *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **24**, 160(1985).
10. Katzer, J. R. and Windawi, H.: U.S. Patent 4,260, 518(1981).
11. Ha, H. Y., Lim, T., Chung, J. S. and Moon, S. H.: *Korean J. of Chem. Eng.*, **7**(2), 148(1990).
12. Ihsan Barin: "Thermochemical Data of Pure Substances", VCH Publishers, N. Y.(1989).