

CoMo/실리카-알루미나에 제올라이트를 혼합한 촉매상에서 감압 잔사유의 수소화 분해 반응

최진우 · 최우석 · 이경환 · 하백현[†]

한양대학교 공과대학 화학공학과
(1994년 4월 9일 접수, 1994년 6월 30일 채택)

Hydrocracking of Vacuum Residue on CoMo/ Silica-Alumina Catalysts Mixed with Zeolite

Jin-Woo Choi, Woo-Suk Choi, Kyoung-Hwan Lee and Baik-Hyon Ha[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
(Received 9 April 1994; accepted 30 June 1994)

요 약

수소형 제올라이트 Y와 모더나이트를 스팀처리하여 변형하고 이를 실리카-알루미나에 혼합한 경우와 실리카-알루미나만을 사용한 경우로 나누어 몰리브덴과 코발트를 담지한 촉매를 제조하였다. 이들 촉매를 회분형 반응기에서 감압 잔사유(VR)와 혼합하여 고압 수소화 분해 반응을 실시하였다. 촉매는 암모니아 탈착에 의한 산량 그리고 액체질소 온도에서 질소 흡착으로 비표면적과 세공성을 측정하였다. 일반적으로 산량은 제올라이트가 혼합된 것이 많았으며 질소 흡착에 의한 세공은 제올라이트 자체에서 생긴 40 Å 정도의 2차 세공과 실리카-알루미나에 의해 형성된 600 Å 정도의 세공인 2종의 구조를 가졌다. 분해 생성물 중 350°C 증류분의 수율과 휘발분(C₅-C₉)의 선택성은 두 개의 세공 구조를 갖은 제올라이트 특히 Y가 혼합된 것이 컸다. 그러나 2차 세공이 발달되지 않은 모더나이트가 혼합된 경우는 휘발분의 수율이 낮았으나 아스팔텐의 전환율은 Y보다 약간 컸다. 따라서 중질유는 촉매 결정 외표면과 실리카-알루미나의 대공에서 1차로 분해하고 제올라이트의 2차 세공인 중공과 제올라이트 자체의 미세공에서 연속적으로 분해 반응이 진행됨을 확인할 수가 있었다. 따라서 제올라이트의 2차 세공의 구조 조정이 중질유의 수소화 분해에 중요함을 알았다.

Abstract—The catalysts of CoMo/silica-alumina and those mixed with steamed HY and H-mordenite were used for hydrocracking of a vacuum residue in a high-pressure batch reactor. The catalysts were characterized by temperature-programmed desorption of ammonia and nitrogen adsorption. The catalysts containing the zeolite had the more acid sites and two kinds of pore size: macropore(about 600 Å) of silica-alumina and secondary pore(about 40 Å) of the zeolite. The catalyst containing HY improved the cracked yield and selectivity of light oil(C₅-C₉). However, the catalyst containing the H-mordenite which have not a secondary pore showed lower activity, but slightly increased the conversion of asphaltene than that with HY. Therefore, the primary cracking of vacuum residue occurred in the large pore of silica-alumina and then the cracking continued in the secondary pore of zeolite and finally in zeolite micropore. It was found in conclusion that the control of the secondary pore in zeolite played a important role in the hydrocracking of the vacuum residue.

1. 서 론

중질유의 경질화는 생활수준의 향상과 엄격한 환경 규제에 의해 석유공급 체계가 변화하고 있는 현 시점에서 매우 중요한 의미를 갖는다. 이러한 중질유의 경질화 특히 수소화 처리 공정에 사용되는 촉매는 알루미늄에 코발트와 몰리브데늄을 담지시킨 촉매가 일반적으로 많이 쓰여지고 있다. 하지만 중질유 중 특히 감압 잔사유는 촉매에 심각한 활성 저하를 일으키는 물질이 다량 포함된 매우 복잡한 화합물로서 처리시 촉매 표면에 많은 코크 생성과 중질유 중에 포함된 금속(Ni, V)이 침착하여 문제를 일으키고 있다[1-3]. 따라서 이러한 중질유의 정확한 특성 분석은 경질화의 촉매 선정에 매우 중요하다고 할 수 있다[4-7]. 그러나 아직까지는 정규화된 분석법이 확립되어 있지 않은 실정이다.

중질유의 경질화의 방법은 열 분해법, 수소화 처리법, 촉매 접촉법으로 크게 구분할 수 있다. 1913년 Button이 연구한 열분해법이 공업화된 이래 많은 중질유 분해 공정과 이에 적합한 촉매가 개발되었다.

수소화 분해 반응에 사용하는 촉매는 알루미늄에 니켈 및 텅스텐을 담지한 것 또는 코발트, 몰리브데늄을 담지한 촉매가 사용되고 있다. 그러나 알루미늄에 코발트 및 몰리브데늄을 담지한 촉매에 제올라이트를 혼합한 경우는 거의 없다. 보통은 r-FCC(residue-fluid catalytic cracking) 공정에서 실리카-알루미나에 제올라이트를 혼합한 촉매를 사용하여 주로 가솔린을 얻고 있다[8-10].

따라서 본 연구에서는 r-FCC에 사용하는 제올라이트 Y 뿐만 아니라 모데나이트를 실리카-알루미나에 혼합하고 여기에 코발트 및 몰리브데늄을 담지하여 수소 고압하에서 감압 잔사유의 수소화 분해 반응을 실시하였다. 특히 제올라이트가 혼합된 촉매의 제올라이트 세공성과 분해 활성에 중점을 두었다.

2. 실험

2-1. 중질유의 특성 분석

실험에 사용한 중질유는 (주)YK사에서 제공한 감압 잔사유로서 다음과 같은 특성을 분석하였다.

비중: 중질유 속의 공기를 제거하기 위해 가열하면서 진공처리하고 상온으로 낮춘다. 25 ml 용량의 비중계에 앞에 처리된 중질유를 넣고 20°C 항온조 안에 20분 정도 담근 후 측정하였다.

잔사 탄소(conradson carbon residue): 본 실험에서는 KS 규격에 규정된 M-2017에 의하여 잔사탄소를 측

정하였다.

원소 분석(C, H, N, S): 중질유 중에 포함된 탄소, 수소, 질소, 황의 분석은 Carlo Erba 1108의 원소분석기를 사용하였다. 이 때 중질유의 연소 온도는 1000°C로 하였다.

금속 함량: 중질유를 천천히 가열하여 연소에 의하여 유기물을 완전히 제거한 후 염산에 분해시켜 원자 흡광법으로 측정하였으며 기기는 ARL3580이었다. Carrier gas는 아르곤을 사용하였으며 바나듐은 290.884 nm, 니켈은 231.604 nm의 파장으로 측정하였다.

4분법 분리: 중질유 1.2 g을 노르말 헵탄 20 ml에 용해하여 불용분은 아스팔텐으로 분리하였다. 가용분인 말텐은 150°C에서 10시간 동안 활성화시킨 알루미늄(35-80 mesh) 10 g을 충전한 column chromatograph상에 흘러 보낸다. 이 때 활성 알루미늄을 통과하는 물질, 즉 노르말 헵탄 20 ml로 추출되는 물질을 포화 탄화수소(saturate)로 하고 다시 벤젠 20 ml를 통과시켜 추출되는 물질을 방향족(aromatic)으로 하였으며 최종적으로 벤젠(50 wt%)과 메탄올(50 wt%) 혼합물 20 ml에 추출되는 물질을 레진(resin)으로 분리, 분류하였다[4]. 추출된 물질은 용매를 완전히 증발시키고 그 질량을 측정하였다.

H-NMR: D-클로로포름을 용매로 하여 Brunker사의 AM-300 spectroscopy(500 MHz)로 측정하였다. 중질유의 수소 분포는 Teh Fu Yen의 방식에 의거하였다[6].

IR Spectroscopy: 중질유의 분광학적인 특성과 방향족 분율을 알아보기 위하여 IR 분광 분석을 하였다. 방향족 C-H의 신축진동을 나타내는 피크와 포화 C-H의 신축진동을 나타내는 피크의 크기를 비교하여 시료 중의 방향족 분율(aromatic fraction, fa)을 구하였다[7].

분자량: Tetrahydrofuran(THF)에 중질유를 녹여 G-PC로 측정하였다.

2-2. 촉매의 제조

2-2-1. 코발트(Co)와 몰리브데늄(Mo)이 담지된 실리카-알루미나 촉매의 제조

Wako pure chemical industries(일본)의 실리카-알루미나를 130°C에서 완전히 건조하고 20 g을 취하여 cobalt nitrate와 ammonium molybdate를 증류수에 용해시킨 용액을 만들어 matrix 중량 기준으로 코발트 5%와 몰리브데늄 1%를 담지시켰다. 130°C의 건조기 안에서 수분을 제거한 다음 500°C 공기 분위기에서 소성시켰다. 이렇게 만든 촉매를 CoMo/SA로 나타냈다.

2-2-2. 제올라이트가 혼합된 실리카-알루미나 촉매의 제조

2-2-2-1. 제올라이트의 탈알루미늄

Na형 제올라이트 Y(LZY-50, Union Carbide)와 모더나이트(Zeolon 900, 40 mesh)를 1 N NH_4Cl 수용액에 넣어 80°C의 항온조 안에서 18시간 동안 이온교환하고 염소 이온이 검출되지 않을 때까지 수세하여 건조시켰다. 이 과정을 3회 반복하였다. 처리된 시료는 400°C에서 6시간 동안 질소(5 cc/min)와 증류수(2.5 cc/hr)를 불어 넣어 스팀 처리하고 구조로부터 유리된 알루미늄을 제거하기 위해 0.01 N HCl 수용액으로 산처리하고 증류수로 수세하는 과정을 3회 반복하였다. 이들은 500°C에서 3 hr 동안 소성처리하여 최종 촉매로 사용하였다.

2-2-3. 실리카-알루미나의 합성과 제올라이트의 혼합

실리카 80 mol%와 알루미나 20 mol%로 된 실리카-알루미나를 제조하기 위하여 규산소다(물유리)를 증류수로 10배 희석시켰다. 이들 용액을 항온조 안에서 60°C로 유지하고 여기에 1 N AlCl_3 수용액을 적하하여 슬러리 상의 합성 물질을 만들었다. 여기에 준비된 제올라이트를 조금씩 집어 넣어 최종 pH가 3.8이 되게 하였다. 이렇게 제조된 시료는 0.1 N NH_4OH 수용액으로 중화시켜 pH 7로 만들면서 1시간 정도 혼합하고 하루 숙성시킨 다음 수세와 130°C에서 건조시켰다. 이것을 공기 중에서 550°C로 2시간 동안 소성하고 2-2-1과 같은 방법으로 금속을 담지시켰다. 금속의 담지량은 탈황을 검할 때의 활성을 본다는 의미이고 금속의 담지량의 영향은 연구하지 않았다. 이렇게 제조된 촉매를 CoMo/SA(x-y)로 나타냈으며 여기에서 x는 제올라이트 종류이고 y는 총량 중 제올라이트의 함량이다.

2-2-3. 상용 촉매

제조된 촉매의 활성과 기준 촉매의 활성을 비교하기 위하여 Shell사의 탈황 촉매인 HDS344와 HDS444를 사용하였다. 두 촉매의 특성은 Table 2와 같고 모두 코발트와 몰리브데넘이 담지되었다. 특히 HDS344는 인산이 중량비로 6%가 함유되어 있다.

2-3. 촉매의 특성

2-3-1. 촉매의 세공성 측정

촉매의 세공성은 액체 질소 온도에서 질소 흡, 탈착 실험을 통한 세공 분포와 총 세공 용적, BET방법의 비표면적을 구하였다. 사용된 기기는 ASAP 2000(Micromeritics) 모델의 자동 측정 장치를 사용하였다.

2-3-2. 촉매의 산 측정

촉매의 산 특성은 암모니아 TPD(temperature-programmed desorption)방법으로 측정하였다. 실험은 파이렉스관에 촉매 50 mg을 넣고 헬륨(30 cc/min) 흐름하에서 10°C/min으로 상온부터 500°C까지 승온한 후 2시간동안 일정하게 처리하고 상온으로 냉각시켜 상온에서 1시간 유지후 암모니아를 30분 흡착하였다. 탈착은

헬륨 흐름하에서 상온부터 500°C까지 10°C/min로 승온시키면서 행하고 탈착되는 암모니아는 TCD(thermal conductivity detector)로 측정하였다.

2-4. 반응 실험

반응기로는 내부 용적이 480 ml이고 좌우로 흔들리는 batch형 고압 반응기를 사용하였다. 촉매 2.5 g은 500°C에서 2시간 동안 수소 기류하에서 환원 처리하고 상온으로 냉각한다. 이를 촉매/반응액의 무게비로 0.05로 하기 위해 증질유 50 g과 동시에 반응기에 넣었다. 또한 증질유와 촉매의 교반을 원활히 하기 위해 직경 12 mm인 철환을 반응기에 넣었다. 반응 초기의 수소 압력을 80 kgf/cm²로 하여 가열로에 넣고 400°C까지 승온하여 5시간 동안 반응시켰다. 반응이 끝나면 상온에서 압력을 기록하고 수소를 배기시킨 다음 생성물을 취하여 분석하였다.

2-4-1. 생성물의 분석

생성물의 형태는 가스상, 액상, 고상(코크)으로 분리된다. 가스의 분율은 원료의 총 무게에서 생성된 액상과 고상의 혼합물인 피치를 뺀 나머지를 원료에 대한 백분율로 구하였다.

고체와 액체의 혼합물인 피치는 상온에 유지시킴으로써 불용성인 피치는 침전되고 윗 부분의 액상 생성물은 350°C에서 증류하였다. 350°C는 감압 잔사유가 분해하여 유출되는 최종온도로 이 온도를 선택하였다. 이때 350°C 증류분의 분율은 초기 시료의 양에 대한 350°C에서 증류된 양의 백분율로 구하였다. 증류하고 남은 350°C 이상의 저비점 액상 생성물은 노르말 헵탄 30 cc에 생성물 1 g을 용해시켜 여과하고 노르말 헵탄에 녹지 않는 성분을 코크로 하였다.

2-4-2. 350°C 증류분의 성분 분석

350°C에서 증류하여 분리된 유출물은 GC로 조성을 분석하였고 각 피크는 GC/MS로 확인하였다. 사용된 GC/MS는 일본 Shimadzu사의 GC-14A와 QP 2000A이었다. 본 실험의 휘발 유분은 n-탄소를 기준으로 C_5 - C_9 , C_{10} - C_{12} , C_{13} 이상인 세부분으로 구분하였다.

2-4-3. 아스팔텐의 전화율

아스팔텐 전화율은 액상 생성물 중 일부를 취하여 노르말 헵탄에 녹여 여과를 하고 여과분을 정량하여 원료 중 아스팔텐의 양과 비교하여 계산하였다.

$$\text{아스팔텐 전화율(\%)} =$$

$$\frac{\text{원료 중의 아스팔텐 분율} - \text{생성물 중의 아스팔텐 분율}}{\text{원료 중의 아스팔텐 분율}}$$

× 100

3. 결과 및 고찰

3-1. 중질유의 특성

중질유(YK-VR)의 특성 분석 결과를 수마트라 산 감압 잔사유(SL-VR)와 쿠웨이트 산 감압 잔사유(KU-VR)의 성상[11]과 비교한 결과를 Table 1에 나타내었다. 비중은 수마트라 산보다 본 실험용 중질유가 약간 컸지만 세가지 중질유가 유사하였다. 잔사 탄소(conradson carbon residue)는 중질유의 경질화에서 코크의 형성 물질로서 비활성화 물질이다. 이 물질은 촉매의 세공에 코크를 형성하여 비활성화를 촉진하는 주 역할을 한다. 본 실험에 사용된 중질유의 경우는 수마트라 산 보다는 두배가 크나 쿠웨이트 산 감압 잔사유와는 비슷하였다. 또한 잔사 탄소는 수소와 탄소의 몰비인 H/C의 값과 반비례의 관계가 있음을 알 수 있었다. 질소의 함량은 서로 큰 차이가 없으나, 황의 함량은 두 시료가 수마트라 산 감압 잔사유보다 월등히 많이 포함되어 있다. 코크와 더불어 촉매의 피독을 일으키는 금속은 바니듐이 니켈보다 함량이 많고 두 성분의 함량이 수마트라 산 보다는 많았다. 아스팔텐의 함량비는 수마트라와 쿠웨이트 산에 비하여 매우 높은 수치이기 때문에 본 실험에 사용한 중질유를 경질화하기 위해서는 촉매 세공을 크게 하는게 중요한 요소가 된다고 생각된다. H-NMR 분석 결과로 방향족 수소(H_a)와 파라핀 결합의 말단기($-CH_3$) 수소(H_γ)는 다른 두 종류의 중질유에 비하여 많았다. IR spectrum의 결과는 방향족의 진동인 $3,030\text{ cm}^{-1}$ 과 지방족의 진동인 $2,920\text{ cm}^{-1}$ 으로부터 계산된 방향족의 유분이 쿠웨이트 산과 유사하나 수마트라 산에서는 지방족의 분율이 상대적으로 많았다. 따라서 H-NMR과 IR의 분석 결과로부터 본 중질유는 큰 방향족의 주위에 짧은 $-CH_2-$ 의 결합이 무수히 이어진 형태의 구조로 판단된다. 이 결과는 위에서 고분자량인 아스팔텐의 함량이 크다는 것과 일치하였다.

따라서 반응물인 (주)YK사의 감압잔사유는 금속 특히 니켈이 많이 포함되어고 아스팔텐 성분이 많은 성상으로 구성되어 있으며 원소 구성이나 구조상으로 보아 중등의 쿠웨이트산 감압 잔사유와 유사하였다.

3-2. 촉매의 특성

3-2-1. 흡착 특성

3-2-1-1. 촉매의 비표면적과 세공 용적

액체 질소 온도에서 촉매의 질소 흡, 탈착에 의한 등온선을 얻고 이를 해석하여 촉매의 비표면적 및 세공 용적을 Table 2에, 그리고 그들의 세공 분포는 Fig. 1-3에 나타내었다.

촉매의 비표면적은 수소형 제올라이트 Y와 모더나인

Table 1. Characteristics of vacuum residues

Specifications	YK-VR	SL-VR	KU-VR
Specific gravity(d_{20}^{20})	1.0125	0.9562	1.0148
Conradson carbon residue (wt%)	22.1	11.5	20.3
Elemental analysis(wt%)			
H/C(mol ratio)	1.5286	1.7048	1.4129
C	84.0	87.1	84.4
H	10.7	12.4	10.5
N	0.5	0.4	0.5
S	4.6	0.2	4.8
Metal(ppm)			
Vanadium	84	1>	130
Nickel	51	31	29
Solvent fractionation(wt%)			
Saturates	22.4	47.1	25.1
Aromatics	36.1	27.4	48.1
Resins	14.2	23.3	19.3
Asphaltenes	26.9	2.2	7.5
H^1 -NMR			
H_a	6.4	3.2	5.6
H_b	10.3	6.1	14.3
H_β	53.9	75.1	60.5
H_γ	27.4	15.7	16.2
Infrared spectrum			
$3,030\text{ cm}^{-1} \log(I/I_0)$	0.012	0.009	0.021
$2,920\text{ cm}^{-1} \log(I/I_0)$	0.578	0.673	0.723
f_a	0.270	0.170	0.290
Number average molecular weight(Mn)	788	1060	920

* f_a : aromatic fraction

Table 2. Specific surface area and total pore volume determined by nitrogen adsorption for various catalysts

Catalysts	Specific BET surface area(m^2/g)	Total pore volume(cc/g)
PCoMo/ Al_2O_3 (HDS344)	202	0.5249
CoMo/ Al_2O_3 (HDS444)	234	0.5685
HY	483	0.3528
HM	499	0.2637
CoMo/SA(Silica-Alumina)	338	0.4119
CoMo/SA(Y-25)	153	0.5004
CoMo/SA(Y-33)	193	0.5257
CoMo/SA(Y-50)	231	0.4679
CoMo/SA(M-33)	149	0.4164
CoMo/SA(M-50)	177	0.4267

*The numerals of catalysts in parenthesis mean zeolite weight %

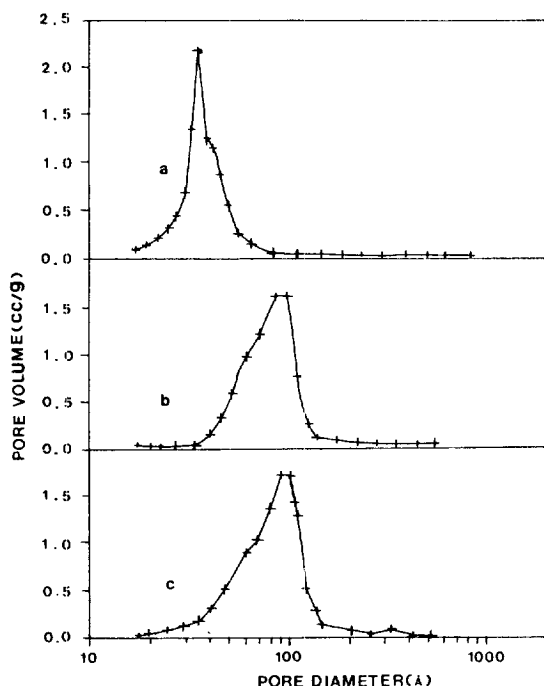


Fig. 1. Pore size distributions for various catalysts.

a: CoMo/Silica-Alumina, b: HDS344, c: HDS444

트외에 실리카-알루미나(CoMo/SA)가 조금 크고 그 외에는 비표면적이 150-230 m²/g 정도이었다. 실리카-알루미나에 제올라이트를 혼합한 촉매는 상용 탈황 촉매인 HDS와는 유사하나 CoMo/SA보다 적었다. 그리고 제올라이트의 함량에 따른 비표면적의 변화는 소폭 증가에 그쳤다. 스팀 처리된 수소형 제올라이트 Y와 모더나이트의 비표면적이 각각 483과 499 m²/g이고 실리카-알루미나의 비표면적이 338 m²/g이었다. 그런데 50%의 제올라이트가 혼합된 것이 400 m²/g 이상은 되어야 하나 이보다 적은 값을 나타내고 있다. Otterstedt 등[8,9]과 Corma 등[10]의 결과에 의하면 알루미나와 같은 matrix 촉매 합성 후 스팀처리에 의하여 촉매의 비표면적이 30% 이상 감소하였다. 이는 제올라이트를 혼합할 때 슬러리 상인 수산화물의 구조와 알루미늄이 스팀 처리로 확대된 제올라이트 세공을 부분적으로 막았기 때문으로 생각된다.

촉매의 세공 용적은 실리카-알루미나에 수소형 제올라이트 Y를 혼합함으로써 상당히 증가하나 제올라이트의 함량이 증가해도 세공 용적 변화는 거의 없었다. 이것은 Fig. 1의 실리카-알루미나와 Fig. 2, 3의 실리카-알루미나에 제올라이트를 혼합한 것의 세공 크기 분포에 의한 세공 용적을 비교함으로써 알 수 있었다.

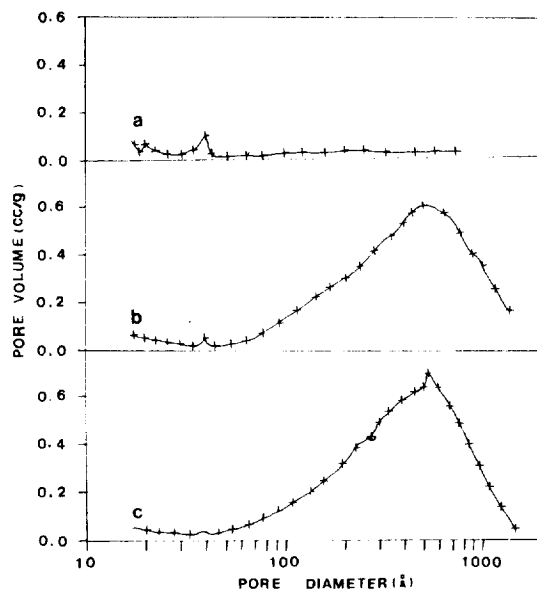


Fig. 2. Pore size distributions for CoMo/SA mixed with H-mordenite(CoMo/SAM).

a: H-mordenite treated 3 times with steam at 400 °C, 6 hr, b: CoMo/SA mixed with 50 wt% H-mordenite[CoMo/SA(M-50)], c: CoMo/SA mixed with 33 wt% H-mordenite[CoMo/SA(M-33)]

3-2-1-2. 촉매의 세공 구조

촉매의 세공 분류는 제올라이트 자체의 1차 세공인 micropore(미세공: 20 Å 이하), 제올라이트의 세공간이 무너져 이루어진 2차 세공인 mesopore(중공: 20-500 Å) 그리고 실리카-알루미나에 의해 형성된 macropore(대공: 500 Å 이상)로 구분하였다[12].

Fig. 1에서 보면 제조된 CoMo/SA(a)의 세공은 비교적 단순하고 40 Å 정도의 크기가 약간 발달된 형태이다. 그러나 상용인 HDS344(b)와 444(c)는 100 Å 정도의 비교적 큰 세공으로 되어 있다.

Fig. 2에서는 스팀처리된 모더나이트의 2차 세공인 중공(a)은 약간 보일 정도이고 단일 구조로 되어 있다. 이를 실리카-알루미나에 혼합한 것은 모더나이트 2차 세공이 없어져 제 구실을 할 수 없는 것으로 생각된다. 그러나 실리카-알루미나에서 오는 대공은 600 Å 정도에서 비교적 크고 넓은 분포를 갖는다.

Fig. 3에서는 스팀 처리한 수소형 제올라이트 Y는 2중 세공 구조로 되어 있고 실리카-알루미나에 혼합했을 경우도 두 세공이 전체 세공 분포에 영향을 주는 세가지 세공 즉 40 Å, 600 Å 그리고 제올라이트의 함량이 증가함에 따라 미세한 윤곽이 나타나는 100 Å 정도로 된

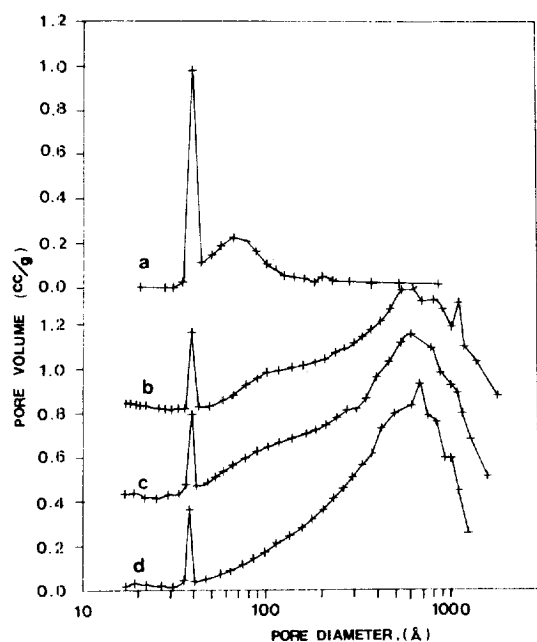


Fig. 3. Pore size distributions for CoMo/SA mixed with zeolite HY.

a: Zeolite HY treated 3 times with steam at 400°C, 6 hr, b: CoMo/SA mixed with 50 wt% zeolite HY [CoMo/SA(Y-50)], c: CoMo/SA mixed with 33 wt% zeolite HY [CoMo/SA(Y-33)], d: CoMo/SA mixed with 25 wt% zeolite HY [CoMo/SA(Y-25)]

촉매가 만들어졌다. 제올라이트의 1차 세공까지 생각하면 4개의 단계적인 세공 분포를 나타낸다.

상용 촉매는 주로 감압 가스유(VGO)를 중심으로 탈황에 사용할 목적으로 만든 것이나 여기서는 감압잔사유(VR), 즉 보다 큰 분자의 분해를 목적으로 한 대공을 부여한 것이다.

3-2-2. 암모니아 TPD에 의한 산점

여러 촉매에 대한 암모니아 TPD 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 대부분의 촉매에 대하여 암모니아가 탈착되는 온도의 범위가 상당히 넓고 뚜렷한 탈착 피크 형태의 모양은 나타나지 않고 있다. 그러나 120°C의 주피크 외에 210°C 부근에서 약간 불룩하게 나타나고 있다. 210°C 부근에서의 피크는 제올라이트가 혼합된 경우만 나타나고 있는 것으로 보아 제올라이트의 산점임이 틀림없다 [13]. 이것이 제올라이트 Y의 강산점 부분임을 알 수 있다. 전체적으로 수소형 제올라이트 Y는 스팀 처리로 산점이 상당히 제거되었고 실리카-알루미나의 산점과 제올라이트 산점이 서로 겹쳐 있다. 또한 수소형 제올라이트 Y와 모데나이트가 혼합된 촉매가 혼합되지 않은

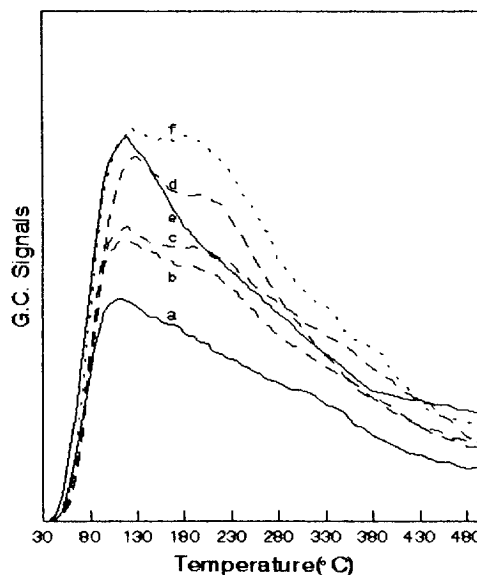


Fig. 4. Ammonia TPD profiles as a function of temperatures for various catalysts.

a: CoMo/SA b: CoMo/SA(Y-25)
c: CoMo/SA(Y-33) d: CoMo/SA(Y-50)
e: HDS444 f: CoMo/SA(M-50)

촉매보다 전체 산점에 있어서는 많았다. 그리고 실리카-알루미나에 수소형 모데나이트가 50% 혼합된 경우 [CoMo/SA(M-50)]가 수소형 제올라이트 Y가 혼합된 경우 [CoMo/SA(Y-50)]보다 오히려 많은 산량을 보이고 있다. 특히 수소형 제올라이트 Y를 혼합한 경우 그것의 함량이 증가할수록 강산점인 210°C 부근의 피크가 점차적으로 커짐을 알 수 있다.

3-3. 분해 활성

3-3-1. 분해 수율에 미치는 온도의 영향

실리카-알루미나(CoMo/SA)촉매 상에서 촉매/반응물.비를 0.05로 반응물과 촉매를 넣고 상온에서 수소를 80 kgf/cm² 가압하여 5시간 반응하고 반응 온도 변화에 따르는 활성의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 여기에서 반응 온도가 증가함으로써 경질 유분인 350°C 증류분은 선형적으로 증가하고 있다. 이것은 온도에 따라 경질화가 증가한다는 일반적인 사실에 부합하는 결과이다 [14]. 또한 가스량도 온도가 증가함에 따라 반응의 계속된 진행으로 증가하나 코크 생성의 경우는 온도 상승에 따라 400°C까지는 영향이 적지만 400°C 이후에는 온도 상승으로 코크화의 촉진이 진행되는 것으로 생각된다. 420°C 이후에 생성량이 일정해지는 것은 수소화반응이 온도 상승으로 코크의 생성을 억제하기 때문이

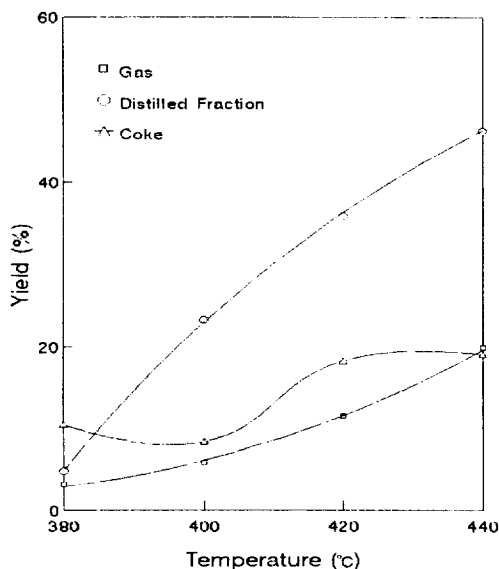


Fig. 5. Yield distributions as a function of reaction temperatures for CoMo/silica-alumina catalyst (cat./oil=0.05, reaction time=5 hr).

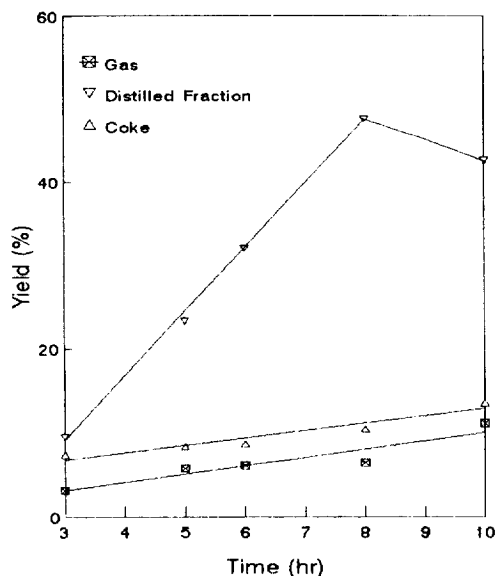


Fig. 6. Yield distributions as a function of reaction times for CoMo/silica-alumina catalyst (cat./oil=0.05, reaction temp.=400°C).

다. 그러나 좀더 연구가 필요하다고 생각된다.

3-3-2. 분해 수율에 미치는 반응 시간의 영향

Fig. 6은 CoMo/SA 촉매 상에서 반응 온도 400°C, 촉매/반응물비를 0.05로 할 때 반응 시간에 따르는 활

Table 3. The yield distilled at 350°C for various catalysts

Catalysts	Yield(%)	Catalysts	Yield(%)
HDS344	16.7	CoMo/SA(Y-33)	23.3
HDS444	17.3	CoMo/SA(Y-50)	23.5
CoMo/SA	18.0	CoMo/SA(M-33)	18.9
CoMo/SA(Y-25)	24.0	CoMo/SA(M-50)	16.4

성을 보여주고 있다. 8시간까지는 350°C 증류분이 증가하여 50%의 수율을 보이다가 8시간 이후에서는 감소하고 있다. 코크의 수율도 촉매 접촉 시간이 길어짐에 따라 약간 증가하고 있는 것으로 나타났다. 가스도 또한 시간이 증가함에 따라 계속적으로 증가하고 있다. 이와 같은 현상은 접촉시간이 길어지면 긴 접촉 시간으로 인하여 1차 분해물이 다시 반응하는 연속적인 열 및 접촉 분해가 일어나기 때문으로 생각된다. 이것은 8시간 이후 350°C 증류분이 감소한 것을 보아도 알 수 있다. 따라서 이를 고려하여 촉매간의 활성을 비교하기 위하여 반응 시간을 5시간으로 일정하게 하였다.

3-4. 촉매의 활성과 경질유의 수율

3-4-1. 350°C 증류분의 수율

Table 3은 여러 방법으로 제조한 각 촉매를 반응 온도 400°C, 반응 시간 5시간으로 하여 생성물 중의 350°C 증류분을 나타낸 것이다. 전반적으로 알루미나가 담체인 탈황용 상용 HDS 촉매는 실리카-알루미나 계열의 촉매에 비하여 350°C 증류분량이 적다. 이는 분해가 주목적이 아니기 때문이다. 그러나 실리카를 첨가해서 실리카-알루미나에 산점을 부여하고 여기에 수소형 제올라이트 Y를 혼합한 경우는 HDS 촉매와 실리카-알루미나에 수소형 모더나이트가 혼합된 경우에 비하여 5-10% 정도 높은 수율을 보이고 있다. 이것은 암모니아 TPD 결과에서 보는 바와 같이 강산점의 제올라이트 Y가 혼합됨으로써 갖는 산량의 증가와 제올라이트 Y의 2차 세공 구조에 의해 반응물의 제올라이트와의 접촉이 증가해서 활성이 증가되는 것으로 생각된다. 수소형 모더나이트가 혼합된 경우는 HDS나 CoMo/SA와 비슷한 수율을 보이고 있다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 암모니아 TPD 결과에 의하면 산량은 실리카-알루미나에 수소형 모더나이트가 50 wt% 혼합된 경우가 가장 큰 값을 보인다. 그러나 Fig. 2에서는 제올라이트 Y에 비하여 상대적으로 2차 세공이 거의 없는 상태임으로 제올라이트의 2차 세공이 활성에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다. 따라서 모더나이트는 산량이 많지만 미세공에 의한 것이고 미세공 내부 산점의 역할이 미치지 않고 있음을 알 수 있다.

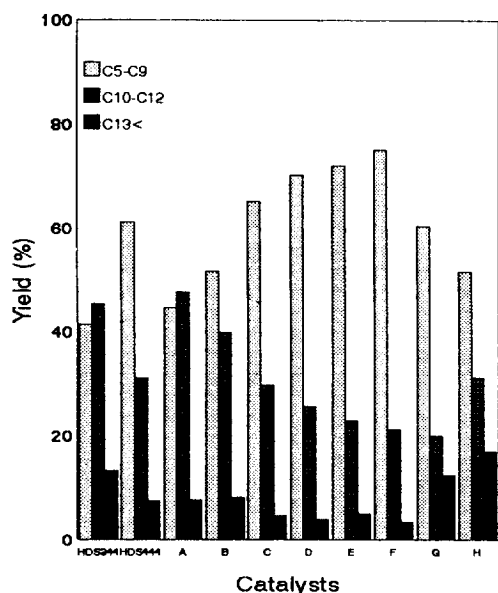


Fig. 7. Products distributions for distilled fractions at 350 °C (cat./oil = 0.05, reaction temp. = 400 °C, reaction time = 5 hr).

A: CoMo/Silica-Alumina B: CoMo/SA(M-33)
 C: CoMo/SA(M-50) D: CoMo/SA(Y-25)
 E: CoMo/SA(Y-33) F: CoMo/SA(Y-50)
 G: HY H: HM

Table 2에서 알 수 있는 바와 같이 모더나이트가 혼합된 촉매의 비표면적은 제올라이트 Y를 혼합한 것과 비슷하나 세공 용적에서는 약간 감소함을 알 수 있다. 이와 같은 차이는 Fig. 2, 3에서 40 Å 정도의 세공인 제올라이트 2차 세공이 발달한 정도에 따라 차이가 발생할 수 있다. 모더나이트가 혼합된 경우는 2차 세공이 발달되지 않아 세공의 입구에서 코크가 생기면 심각한 활성 저하를 일으키게 된다. 따라서 이러한 코크의 부착도 또한 활성이 낮은 원인으로 생각할 수 있다[15].

Table 3에서는 제올라이트의 함량에 따르는 350 °C 증류분의 수율은 수소형 제올라이트 Y의 함량을 상대적으로 증가시켜도 거의 일정한 값을 나타내고 있다. 그러나 Fig. 7의 생성물의 분포에 있어서는 수소형 제올라이트 Y성분의 함량이 증가함에 따라 저비점 성분인 C₅-C₉의 수율이 크게 증가한다. 즉 제올라이트 Y의 미세공인 1차 세공과 40 Å 및 100 Å 정도로 구성된 2개의 2차 세공 그리고 600 Å 정도의 세공으로 구성되는 전체 4개의 세공에서 감압 잔사유가 단계적으로 분해되어 일어나는 현상으로 볼 수 있다. 모더나이트가 혼합된 경우는 대공인 600 Å 정도와 미세공인 제올라이트 1차 세공만 있고 중공인 2차 세공이 없어 세공 구조상 감압

Table 4. Coke and gas yields for various catalysts at 400 °C, 80 kgf/cm²

Catalysts	Coke(%)	Gas(%)
HDS344	13.07	4.15
HDS444	7.87	4.83
CoMo/SA	3.30	4.44
CoMo/SA(Y-25)	7.18	5.06
CoMo/SA(Y-33)	4.89	7.42
CoMo/SA(Y-50)	9.10	7.45
CoMo/SA(M-33)	6.35	5.87
CoMo/SA(M-50)	5.00	8.29

잔사유의 큰 분자가 휘발분 정도로 분해하기 힘들다는 것을 말해주고 있다.

가스과 코크의 수율은 Table 4에 나타내었다. 코크의 생성은 담체로 알루미늄이고 상용 탈황용 촉매인 HDS 344에서 가장 크다. 가스는 제올라이트를 혼합한 촉매가 많은 것으로 나타났다. 이것은 제올라이트 세공 내에 분자가 들어가 분해하기 때문이다.

3-4-2. 350 °C 증류분의 성분 분석

350 °C 증류분을 GC로 분석하고 알칸의 탄소수를 기준으로 하여 Fig. 7에 나타내었다. 이는 가스를 제외한 증류분 중에 가장 경질인 C₅-C₉과 중유 중에 많이 포함된 C₁₀-C₁₂ 유분 그리고 나머지는 경유분에 많은 C₁₃< 유분으로 분류하였다. 촉매는 실리카-알루미나에 제올라이트를 혼합한 경우와 혼합하지 않은 경우 그리고 수소형 제올라이트 Y와 모더나이트만을 각각 2.5 g씩 사용하여 반응시켰다.

반응 결과 전체적으로 C₁₃< 유분은 촉매에 따라 10% 이내의 차이를 보이고 있으며 가장 경질인 C₅-C₉과 C₁₀-C₁₂은 서로 반비례의 관계가 있음을 알 수 있다. 즉 C₅-C₉의 수율이 가장 작은 HDS344의 경우가 상대적으로 C₁₃< 유분의 수율이 가장 크게 나타나고 있다. 상용촉매인 HDS444의 경우가 실리카-알루미나에 코발트와 몰리브덴이 담지된 CoMo/SA에 비하여 C₅-C₉의 수율이 약 15% 정도 높게 나타났으며 HDS촉매는 촉매 설계가 휘발분만이 목적이 아니기 때문이다. 생성물 분포에서 인산이 함유된 HDS344는 CoMo/SA와 비슷한 결과를 보였다. 하지만 Table 2의 인산 첨가한 HDS344는 HDS 444보다 비표면적과 세공 용적이 감소하였다. 따라서 이것을 고려하면 경질 유분인 C₅-C₉의 수율이 HDS344의 경우가 오히려 인산이 첨가되지 않은 HDS444보다 적은 것은 이때문이 아닌가 생각된다.

또한 실리카-알루미나에 수소형 제올라이트 Y를 혼합한 촉매의 경우가 C₅-C₉ 유분의 수율이 가장 컸으며 산량이 많은 수소형 모더나이트보다는 수소형 제올라

Table 5. Asphaltene conversions for various catalysts at 400°C, 80 kgf/cm²

Catalysts	Conversion (%)	Catalysts	Conversion (%)
HDS344	43.4	CoMo/SA(Y-33)	56.6
HDS444	26.4	CoMo/SA(Y-50)	61.2
CoMo/SA	51.6	CoMo/SA(M-33)	51.6
CoMo/SA(Y-25)	61.0	CoMo/SA(M-50)	67.4

이트 Y를 첨가한 경우가 활성이 컸다. 이것은 Fig. 2, 3의 제올라이트 2차 세공인 중공의 발달 정도로 설명되어진다. 즉 2차 세공이 발달된 제올라이트 Y가 혼합된 촉매는 대공에서 분해된 분자가 계속해서 단계적으로 제올라이트의 2차 세공인 중공에서 분해해 나가는 형식의 반응기구로 보이고 있다. 그러나 알 수 있는 것은 실리카-알루미나가 없는 제올라이트 촉매만으로 반응시키면 경질 유분인 C₅-C₉의 분해 활성이 매우 떨어진다. 수소형 제올라이트 Y는 실리카-알루미나에 수소형 제올라이트 Y를 혼합한 경우보다 C₅-C₉의 수율이 30% 정도 낮았다. 또한 수소형 모더나이트에서도 비슷한 현상을 관찰할 수 있다. 따라서 여기에서도 실리카-알루미나의 대공에서 큰 분자를 작게 분해해야만 다음에 제올라이트 2차 세공인 중공 및 미세공 내에 들어갈 수 있는 분자가 계속해서 반응을 진행시킨다는 것으로 생각된다[8]. 따라서 350°C 중류분의 활성이 수소형 제올라이트 Y의 함량에 따라 일정한 것도 바로 실리카-알루미나 촉매의 활성에서 오는 한계로 생각할 수 있다. 또한 경질 유분인 C₅-C₉의 수율은 제올라이트의 함량이 증가할수록 커지는 경향을 나타낸다. 이것은 Fig. 4에서의 제올라이트의 산점과 밀접한 관련이 있는 것으로 보인다. 즉 실리카-알루미나에서 분해된 분자가 제올라이트로 들어가 저분자로 분해함으로 C₅-C₉의 휘발 성분은 제올라이트 Y의 함량에 비례하지만 350°C 중류분의 양이 일정한 것은 같은 이유로 설명할 수 있다. 따라서 제올라이트 촉매가 가솔린의 수율을 높인다는 일반적인 경향과 일치하고 있다[16].

C₁₃ 이상의 유분(C₁₃<)의 경우도 C₅-C₉의 수율이 증가할수록 상대적으로 감소하고 있다. 따라서 알루미나나 실리카-알루미나 그리고 제올라이트 결정 외표면에서 분해하는 것이 활성의 전체적인 반응을 지배하고 보다 저분자인 휘발분은 제올라이트의 2차 세공 및 미세공 내에서 생성된다고 볼 수 있다.

3-4-3. 아스팔텐의 전화율

Table 5의 실리카-알루미나 및 실리카-알루미나에 제올라이트가 혼합된 촉매가 상용 촉매에 비하여 아스팔텐의 전화율이 컸으며 각 matrix 촉매에 대하여 생

성물의 아스팔텐 전화율은 50-70% 정도에 이른다. HDS 444의 경우는 아스팔텐의 전화율이 26.4%로 가장 적다. Fig. 4의 암모니아 TPD 결과에서 보면 HDS444는 약 산점인 120°C의 피크에서는 차이가 나지 않지만 강산점인 210°C의 피크가 상대적으로 작은 것으로 보아 제올라이트의 강산점이 아스팔텐의 분해와 관련이 있는 것으로 보인다.

한편 아스팔텐 전화율에 있어서의 특징은 실리카-알루미나에 수소형 모더나이트를 50 wt% 혼합한 경우가 수소형 제올라이트 Y를 혼합한 경우보다 약간 크다는 것이다. 분자가 큰 아스팔텐이 세공이 작은 모더나이트에서 더 큰 전화율을 갖는 이유는 확실히는 알 수 없으나 일반적으로 아스팔텐의 평균 분자 크기는 80 Å 정도로 세공이 작은 제올라이트 내부로 확산할 수는 없고 제올라이트 결정의 외표면에서만 전화할 수 있다. 이것은 Minja[17]의 연구에서 미세공이 많은 모더나이트의 함량이 증가함으로써 아스팔텐의 전화율이 감소하는 것과 일치한다. 또한 Fig. 4의 암모니아 TPD 결과에서 보듯이 수소형 모더나이트가 혼합된 CoMo/SA(M-50) 산량이 실리카-알루미나와 제올라이트 두 산점에서 모두 크기 때문에 촉매의 외부 표면에서 반응이 일어나더라도 이 정도의 큰 활성을 나타낼 수 있다고 본다.

4. 결 론

본 실험에 사용한 중질유인 감압 잔사유는 황, 금속 그리고 아스팔텐의 함량이 높은 쿠웨이트산 감압 잔사유와 비슷하였다.

여러 방법으로 제조된 촉매에 암모니아 TPD를 수행한 결과 암모니아 탈착에 의한 산점의 분포는 매우 넓었고 제올라이트의 산점은 210°C 부근에서 나타났다. 또한 수소형 제올라이트 Y의 함량이 증가함에 따라 210°C 탈착에 의한 산점 피크가 점차적으로 뚜렷해졌다.

이들 촉매에 대하여 감압 잔사유를 반응시킨 결과 4개의 세공 구조로 되어 있고 특히 중공인 2차 세공이 발달된 제올라이트 Y가 혼합된 촉매에서 활성과 선택성에서 우수하였다. 이는 큰 분자인 감압 잔사유가 촉매 결정외표면과 600 Å 정도의 대공에서 1차 분해하고 제올라이트 2차 세공인 100 Å, 40 Å 정도의 중공 그리고 미세공에서 연속적으로 분해하는 반응 기구를 보였다. 제올라이트의 중공인 2차 세공이 거의 없는 모더나이트가 혼합된 경우는 휘발분의 생성은 매우 적었다. 따라서 생성물 중 경질유분은 촉매의 제올라이트의 중공인 2차 세공 발달과 밀접한 관계가 있었다.

고분자인 아스팔텐 전화율은 특히 산점이 많고 210

℃ 산점 피크가 큰 50 wt% 수소형 모더나이트가 혼합된 촉매가 수소형 제올라이트 Y가 혼합된 촉매보다 약간 큰 활성을 나타내었다.

감 사

본 연구는 과학기술처 특별 연구 사업의 일환으로 포항공대(ERC)의 연구비 지원과 (주)유공에서 원료인 감압 잔사유 제공에 대해 감사드립니다.

참고문헌

1. Groten, W. A. and Woiciechowski, B. W.: *J. of Catalysis*, **122**, 362(1990).
2. Groten, W. A., Woiciechowski, B. W. and Hunter, B. K.: *J. of Catalysis*, **125**, 311(1990).
3. Smith, B. J. and Wei, J.: *J. of Catalysis*, **132**, 21(1991).
4. Sadeghi, K. M., Sadeghi, M. A., Wu, W. H. and Yen, T. F.: *Fuel*, **68**, 782(1989).
5. Suzuki, T., Itoh, M., Takegami, Y. and Watanabe, Y.: *Fuel*, **61**, 402(1982).
6. Yen, T. F., Wu, W. H. and Chilingar, G.: *Energy Sources*, **7**, 275(1984).
7. Yen, T. F., Wu, W. H. and Chilingar, G. V.: *Energy Sources*, **7**, 203(1984).
8. Otterstedt, J. E., Zhu, Y.-M. and Sterte, J.: *Applied Catalysis*, **70**, 43(1991).
9. Otterstedt, J. E., Zhu, Y. M. and Sterte, J.: *Applied Catalysis*, **38**, 143(1988).
10. Corma, A. and Mocholi, F. A.: *Applied Catalysis*, **84**, 31(1992).
11. 石油學會精製部會重質油分科會: *J. Japan Petrol. Inst.*, **24**, 43(1981).
12. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Industrial Practice", McGraw-Hill, Inc. 143(1991).
13. Joly, J. P.: *Applied Catalysis*, **96**, 355(1993).
14. Kabe, T., Nagai, M. and Kabe, Y.: *J. Japan Petrol. Inst.*, **26**, 211(1983).
15. Mori, N., Nishiyama, S., Tsuruya, S. and Masa, M.: *Applied Catalysis*, **74**, 37(1991).
16. Humphries, A. and Wilcox, J. R.: *Oil & Gas Journal*, 45(1989).
17. Minja, R. J. A. and Ternan, M.: *Fuel*, **70**, 44(1991).