

## 수침 탈금속 촉매에서 침적과 활성 저하의 수학적 모델

안 범 종

한화에너지(주)

(1996년 4월 24일 접수, 1996년 11월 13일 채택)

### A Mathematical Model for Deactivation of Hydrodemetallation Catalysts by Metals Deposition

Bum-Jong Ahn

Hanwha Energy Co. Ltd., Jangkyodong 1, Seoul

(Received 24 April 1996; accepted 13 November 1996)

#### 요 약

석유 유분 가운데 잔사유를 수침 처리하면, 표면 피독과 함께 금속 성분이 침적되어 촉매 활성이 떨어지는 것으로 알려져 있다. 이때 활성 저하를 입자 안에서의 확산과 반응[식 (23)과 (24)]으로부터 계산하려면, 유효 확산 계수와 반응속도 상수를 입자 안의 각 위치에서 알아야 한다. 반응속도 상수가 달라지는 것은, 침적으로 말미암은 표면적의 변화와 피독에 의한 표면 활성의 변화로 나누어 보고자 한다. 공극과 침적의 확률 및 표면 피독에서 추론하여, 금속 성분의 침적으로 인한 활성 저하를 이론적으로 정리하고자 한다. 그 주요한 결과로는, 이들의 변화와 침적과의 관계를 무차원 식으로 얻었다. 공극과 침적의 확률로부터 접근하여, 유효 확산 계수의 감소[식 (7)]와 표면적의 축소[식 (8)]를 침적의 함수로 이끌어 내었다. 거기에 포함된 매개변수[식 (11)에서  $\lambda$ 는 기공과 유기 금속 복합물의 크기의 비율이다. 한편 표면 활성의 변화는 표면 피독과 침적의 속도로부터, 역시 침적의 함수[식 (19)]로 이끌어 내었다. 나아가 등온 조건에서, 하나의 촉매 입자에서 활성이 떨어지는 바를 살펴보았다.

**Abstract**—Primary causes of deactivation of hydrodemetallation catalysts are partial poisoning of the interior surface and pore plugging by deposition of metals. Local changes in effective diffusivity and reaction rate constant should be taken into account, to describe the drop in activity by intraparticle diffusion and reaction[Eq. (23) and (24)]. Local reaction rate constant varies with both changes in surface area and surface activity, along the position within the catalyst particle. Attempts are made to describe mathematically the deactivation of catalyst, resulting dimensionless equations for those changes. Derived from the probability of void and deposition, reduction of local effective diffusivity[Eq. (7)] and shrinkage of local surface area[Eq. (8)] are formulated as functions of deposits. Included parameter is turned out to be the ratio of size of organometallic compounds to the pore diameter[ $\lambda$  in Eq. (11)]. The change in surface activity[Eq. (19)] is also given as a function of deposits, from the kinetics of surface fouling and deposition. The treatment is for a single, isothermal catalyst particle.

**Key words:** Deactivation, Deposition, Catalyst, Hydrodemetallation, Residue

#### 1. 서 론

석유의 사용이 늘어날수록, 환경문제가 심각하여 갈수록, 중질 잔사유의 처리는 더욱 중요하게 되었다. 경질유와는 달리 잔사유에는, 아스팔텐 등 축합고리 모양의 성분이 많아 수소의 비율이 상대적으로 낮다. 바나듐, 니켈 등의 금속성분이 주로 아스팔텐 등에 포함되어, 흔히 수십 ppm 이상이 포함되어 있다. 유기 금속복합물의 크기는 수십에서 100 Å 전후에 이르러[1], 경질유 탈황촉매의 기공에 건출만하다. 또한 황, 질소, 산소 등의 성분이 꽤 많아, 고유황 원유에서 나온 잔사유는 황 성분이 5% 전후나 된다[2]. 이들 금속성분은 수침 촉매에 달라붙어 기공의 바깥쪽을 막아버리므로, 촉매의 수명

을 너무 짧아지게 만든다. 그럴 뿐더러, 입구쪽에 먼저 쌓여 촉매층 모듈을 골고루 사용하기 어렵다. 흔히 수침탈금속층을 먼저 두거나 반응기를 따로 두어, 잇따르는 촉매를 보호하게끔 한다.

수침 탈금속 촉매의 활성은 세 기간으로 나누어 볼 수 있다[3]. 처음에는, 균형상태에 이를 때까지 탄소침적이 빠르게 일어나, 새로운 촉매의 활성이 빨리 저하된다. 탄소침적과 함께, 금속성분도 황화물로 되어 활성점을 덮어 버리므로 활성을 저하시키지만, 이 금속 침적물에는 촉매성능이 꽤 있다. 다음에는, 느리고 거의 일정하게 활성이 저하된다. 이때에는 주로 금속 침적물이 계속 쌓이므로 표면적도 줄어지고, 기공을 더욱 좁혀 커다란 유기 금속 복합물의 확산 이동을 더욱 어렵게 하는 것으로 알려져 있다. 마지막으로, 또다시 활성

이 급격히 저하되어, 결국 촉매로서의 수명을 다한다. 계속 쌓인 금속 침전물이 바깥쪽으로부터 기공을 막아버리기 때문이다.

촉매의 안쪽과 바깥쪽에 침적이 다르게 쌓이므로, 더이상 균일한 것으로 볼 수 없다. 공극과 침적의 모습을 서로 다르게 도식화하면서, 여러 모델들이 제안되었다. 예를 들어 보면, 다공질 구조를 원통모양으로 나타내어 바깥쪽 끝으로부터 금속 침전물이 쌓여 들어가는 도식이다. Newson[4], Dautzenberg 등[5], 그리고 Oyekunle와 Hughes[6]들은 바깥쪽에서부터 기공을 따라 어느 깊이만큼 같은 두께로 침전물이 쌓인 도식을 생각하고, 그 깊이와 두께를 각각 다른 방법으로 셈하였다. Hughes와 Mann[7]은 침적을 켜기 모양으로 상정하고, 그 높이와 길이로 기공을 막는 정도를 나타내었다. Khang과 Mosby[8]는 기공속을 동심원처럼 메워가는 도식을 만들었다. 유기 금속물은 침적속을 거쳐 원래 표면까지 확산하여 반응한다. Rajagoplan과 Luss[9]는 기공크기와 확산 계수가 촉매입자속의 위치에 따라 달라짐을 헤아렸다. 기공이 작을 때 더욱 커지는 확산 저항은 Spry와 Sawyer[10]가 제시한 바 있다. Ahn과 Smith[11]는 침적과 더불어 표면피독을 함께 넣어, 반응 초기에 빠르게 떨어지는 활성을 나타내려 하였다. 한편, Smith와 Wei[12]는 공극안의 여기저기에서 침적이 결정처럼 성장하는 것을 도식으로 나타내었다. 침적을 직접 관찰하여 보면 공극 표면을 골고루 덮고 있지 않다는데 착안하였다. 이는 Weissberg[13]가 공극을 확률적으로 기술한 도식(random-spheres model)을 담체와 침전물에 다함께 적용하였다. 같은 크기의 공 모양들이 서로 겹쳐 포개져 놓이면서, 그 남은 자리가 공극이 된다. 이에 반해, 원통 모습의 기공 속에 골고루 침적하는 도식은 너무 단순할거라는 논의에서 비롯하였다.

이들 모델들은 모두 복잡한 공극과 침적의 모습을 단순한 기하학적 모양으로 나타내었다. 여기에서는 특정한 모양을 상정하지 않고, 공극과 침적의 확률로부터 그 변화를 헤아려 보고자 한다. 줄어드는 반응 면적과 유효 확산 계수를 늘어나는 침적으로부터 바로 알 수 있게끔 수식을 이끌어 내려 한다. 바탕그림이 없는 만큼 매개변수가 들어가지만, 그 값을 적절히 주므로써, 쓰기 쉽고 유연한 도식이 될 것이다. 이렇게 되면 촉매속의 각 위치에서 반응면적과 확산 계수를 셈할 수 있다. 나아가, 이와 같은 침적확률의 도식을 바탕으로 하여, 촉매의 활성을 침적과 함께 알아야 한다. 유분에 들어있는 금속 성분을 모두 촉매에 남아 내어야 하므로, 침적은 또한 탈금속 촉매의 주요한 성능이다. 침적 용량을 알들하게 쓰도록 촉매층을 만드는데 알아야 할 일이다.

## 2. 줄어드는 공극과 표면피독

### 2-1. 공극과 침적의 확률

아주 미세한 입자들이 불규칙적으로 쌓여 담체를 이루는 것으로 볼 수 있다. 서로 겹쳐 포개질 수 있다면, 공극이 남는 확률을 다음으로 쓸 수 있다. N개의 입자를 어떤 부피 V에 아무렇게나 넣을 때, 적어도 u만큼에는 입자가 쌓이지 않을 확률은  $[(V-u)/V]^N = (1 - nu/N)^N$ 이다. 단위 부피당 평균 입자수를 n이라하면, 공극이 u보다 클 확률은  $\lim_{N \rightarrow \infty} (1 - nu/N)^N = \exp(-nu)$ 이다[13]. 그리고 그 확률 분포는

$$f du = n \exp(-nu) du \quad (1)$$

어느 부피  $u_0$ 까지 침전물이 차면, 줄어드는 공극 또는 침적은

$$q = \frac{\int_0^{u_0} u f du + \int_{u_0}^{\infty} u_0 f du}{\int_0^{\infty} u f du} = 1 - \exp(-nu_0) \quad (2)$$

또한 탈금속 반응으로 생기는 금속황화물의 침적을 담체의 경우와 마찬가지로 생각할 수 있다. 침적이 일어나는, 즉 공극이 u보다 작아질 확률은

$$p = 1 - \exp(-mu) \quad (3)$$

침적이 일어나지 않는, 즉 공극이 u보다 작지 않게 될 확률은

$$1 - p = \exp(-mu) \quad (4)$$

한편 침적이 진행되면서 어느 크기  $u_0$ 보다 작은 기공은 막혀서 반응에 기여하지 못한다고 하자. 반응면적, 유효 확산 계수, 침적정도의 변화는 공극과 침적의 확률로 나타낼 수 있다. 어떤 크기의 공극에, 침적으로 말미암아 그 공극이 줄어들 확률을 곱하면 반응면적  $\omega$ 의 변화를 근사적으로 나타낸다고 볼 수 있다. 공극이 침적으로 작아지는 만큼 표면적이 줄지만, 침적의 일부는 새로운 표면적을 더 만든다고 볼 수 있다[12]. 따라서 침적 가운데 h  $u_0$ 만이 반응면적을 줄이는데 기여한다. 어느 크기  $u_0$ 보다 작은 공극에는 이미 반응물이 접근할 수 없고, 계수 h가 일정하다면, 표면적의 변화는 식 (1)-(3)으로부터 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \omega &= \frac{\int_{u_0}^{\infty} (u - h u_0) p f du}{\int_0^{\infty} u p f du} \\ &= \frac{1 - q - b^2(1 - q)^{1-h}}{1 - b^2} - \frac{1 - h}{1 - b^2} \ln(1 - q) \{1 - q - b(1 - q)^{1-h}\} \end{aligned} \quad (5)$$

$$\text{여기에서 } b = \frac{n}{n+m} \quad (6)$$

한편 유효 확산 계수의 변화는 공극의 크기와 공극이 줄지 않을 확률의 곱으로부터 얻을 수 있다. 식 (1), (2)와 (4)로부터

$$\begin{aligned} \delta &= \frac{\int_{u_0}^{\infty} (u - u_0)(1 - p) f du}{\int_0^{\infty} u(1 - p) f du} \\ &= (1 - q)^{1-h} \end{aligned} \quad (7)$$

두 가지 침적 계수 b와 h를 적절히 주므로써, 반응면적과 유효 확산 계수의 변화를 침적 q만으로부터 얻을 수 있다.

### 2-2. 침적 계수의 추정

확산 저항으로 말미암아, 촉매안의 위치에 따라 침적의 정도가 다르다. 특별히 고안된 실험이 아니면, 반응면적과 확산 계수를 침적에 따라 구하기는 매우 어렵다[14]. 우선 식 (5)의 계수 h는 침적 가운데 다시 표면을 이루지 못하는 부분이다. 아주 단순하게 보면, 처음 한점으로 쌓이는 침적은 담체 표면을 덮은 만큼 다시 표면을 이룰 것이다. 그러나 이미 있는 침적위에 덧쌓인 여러 겹의 경우에는, 맨 바깥겹 말고는 표면을 이루지 못한다. 다시 말하여 침적 위에 덧쌓이면 그저 공극을 줄일 뿐이므로, 계수 h는 그 분율이다. 앞절에서 담체와 침전물을 각각 n과 m개의 입자로 나타내었으므로 h를  $m/(n+m)$ 으로 보아도 좋겠다. 따라서 식 (6)과 함께  $1 - h \approx b$ 로 추정할 수 있다. 이에 식 (5)를 다시 쓰면,

$$\omega = \frac{(1 - q) \{1 - b \ln(1 - q)\} - b^2(1 - q)^{1-h} \{1 - \ln(1 - q)\}}{1 - b^2} \quad (8)$$

이와 같이 Fig. 1에서 반응면적이 줄어드는 바를 b값에 따라 그렸다.

더구나 확산의 경험식으로부터 계수 b를 추정할 수 있다. 이동물질의 크기가 공극 안에서 확산에 미치는 영향은, 확산물질과 기공 크기의 비율  $\lambda$ 와 더불어 알려져 있다[15, 9].

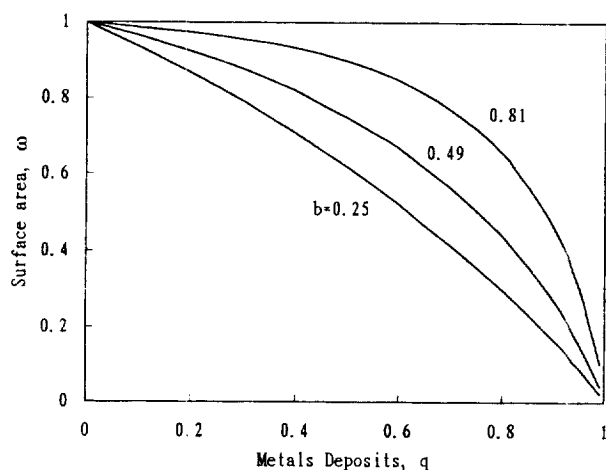


Fig. 1. Surface area versus metals deposits.

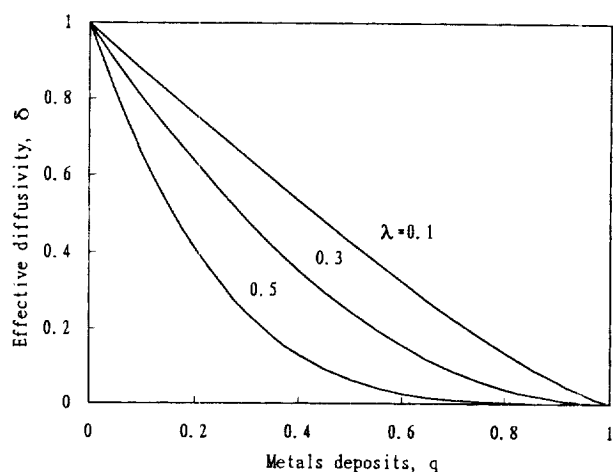


Fig. 2. Effective diffusivity versus deposits.

$$\frac{D_o}{\epsilon_o D_o / \tau_p} = (1 - \lambda)^4, \quad \lambda = d_m / d_o \quad (9)$$

이는 확산물질이 기공보다 아주 작은 경우( $\lambda=0$ )의 유효 확산 계수를  $\epsilon_o D_o / \tau_p$ 로 나타낼 때,  $D_o$ 는 확산물질의 크기로 말미암아 더 커지는 저항을 포함시킨 것이다. 한편 식 (7)로부터, 아직 침적이 없을 때 ( $u_o=0$ )의 공극과 거기에 침적되지 않을 확률로부터,

$$\frac{\int_0^\infty u(1-p) f du}{\int_0^\infty u f du} = h^2 \quad (10)$$

위의 식 (9)와 (10)은 같은 것을 나타내므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$h = (1 - \lambda)^2 \quad (11)$$

따라서 금속성분을 포함한 반응물과 공극의 크기의 비율  $\lambda$ 를 미리 알면, 촉매입자 속의 각 위치에서 반응면적과 확산 계수의 변화를 침적량만으로부터 계산할 수 있다. 그리고 Fig. 2에는 식 (7)과 같이 유효 확산 계수가 작아지는 바를 비율  $\lambda$ 에 따라 그려 보였다.

### 2-3. 표면 활성

깨끗한 표면에서 탄소 침적은 빠르게 일어나나, 얼마 후에는 균형을 이룬다. 이와 더불어 금속 침적으로 활성점은 피독이 되지만, 침

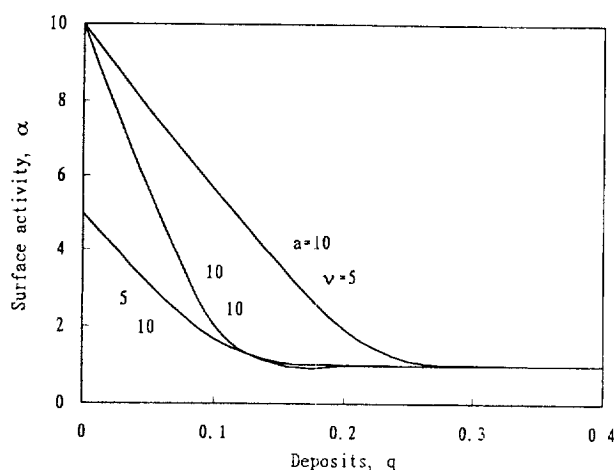


Fig. 3. Surface activity versus deposits.

적물 자체가 촉매성능을 가져서, 표면활성이 부분적으로 유지된다. 두 가지 모두 반응 초기에 활성을 급격히 떨어뜨리지만, 금속 침적을 더욱 주된 원인으로 보기도 한다. 이는 중질유 속의 잔류 탄소량 보다 오히려 금속성분의 많고 적음에 따라 초기 활성이 더욱 빨리 또는 천천히 저하된다는 것이다[3].

표면  $S_o$  가운데 어느쪽  $S_o$ 만큼은 아직 깨끗하고, 다른 쪽  $S_o$   $S_o$ 에는 침적  $w$ 가 쌓였다 하자. 깨끗한 표면에는 침적 속도상수  $k_o$ 로 처음 한걸 쌓이고, 이미 쌓인데는  $k_i$ 로 덧쌓인다 하자. 이럴 때 표면활성  $A$ 는 침적된데와 아닌데가 서로 다르다. 그리고 한걸의 침적량을  $\zeta$ 라 하면 시간  $t$ 에 따라,

$$\frac{dS_i}{dt} = -k_i S_i \quad t=0, S_i = S_o \quad (12)$$

$$\frac{dw}{dt} = \zeta k_i S_i + \zeta k_o (S_o - S_i) - R \quad t=0, w=0 \text{ 및 } t=\infty, w=\epsilon_o \rho_m / \rho \quad (13)$$

$$AS_o = A_o S_i + A_i (S_o - S_i) \quad (14)$$

위에서  $R$ 은 수소화 반응으로 없어지는 탄소침적이며,  $\epsilon_o \rho_m / \rho$ 는 공극이 가득 찬 경우이다. 진공 증류분의 분해와 같이 탄소침적만의 경우에는, 촉매 표면의 성상에 따라 침적의 모양이 다르다[16]. 그러나 금속침적이 많을 때에는, 환원량  $R$ 은 비교적 적다고 보아 단순히 다음으로 써도 좋을 것이다.

$$R = k_o w \quad (15)$$

식 (15)와 함께 (12)에서 (14)까지를 무차원으로 쓰면

$$\frac{d\gamma}{d\tau} = -\gamma \quad \tau=0, \gamma=1 \quad (16)$$

$$v \left( \frac{dq}{d\tau} + \kappa_2 q \right) = \kappa_1 + (1 - \kappa_1) \gamma \quad \tau=0, q=0 \text{ 및 } \tau=\infty, q=1 \quad (17)$$

$$\alpha = 1 + (a-1) \gamma \quad (18)$$

함께 쓰인 무차원량으로서

$$\gamma = S_i / S_o \quad q = w \rho / \epsilon_o \rho_m$$

$$\alpha = A / A_o \quad \tau = k_i t$$

$$\kappa_1 = k_i / k_o \quad \kappa_2 = k_i / k_o$$

$$a = A_o / A_i \quad v = \epsilon_o \rho_m / \rho \zeta S_o$$

또한 두 가지 표면에서 침적속도 상수와 활성이 비례한다면 즉  $\kappa_1 = 1/a$ 로 된다. 식 (17)의 경계조건으로  $v = \kappa_1 / \kappa_2$ 이다. 이와 함께 식 (16)

에서 (18)까지를 풀면, 활성과 침적의 관계를 이끌어 내게 된다.

$$\frac{\alpha-1}{av-1} + \frac{av-a}{av-1} \left( \frac{\alpha-1}{a-1} \right)^{1/av} = 1-q \quad (19)$$

피독되기 전후 활성의 비율  $a$ 와 표면 피독의 계수  $v$ 를 매개로 하여, 침적의 정도에 따라 활성을 알 수 있다.

만일 식 (17)에서 탄소 침적이 없어지는 속도가 아주 느리면( $\kappa_2=0$ ),  $1/av=0$ 에 가까운 식 (19)는 다음으로 쓸 수 있다.

$$\alpha = a - avq, \quad \alpha \geq 1 \quad (20)$$

여기서는 탄소 침적도 무시하지 않도록 식 (19)를 써서 침적에 따른 활성을 찾았다. 또한 Fig. 3은  $a$ 와  $v$ 의 값을 달리할 때 식 (19)의 모습을 보여준다.

### 3. 촉매입자의 활성과 침적

#### 3-1. 확산과 반응

탈금속은 중질유에 포함된 금속성분에 관하여 대체로 1차 반응으로 생각할 수 있다. 반지름이  $r_0$ 이고 밀도가  $\rho$ 인 공 모양의 촉매 안에서, 유기금속 반응물의 농도를  $C$ 라 하자. 그 물질수지를 확산과 반응의 속도로부터 쓸 수 있다. 이때 금속 침적이 느리게 일어나므로, 정상상태처럼 여겨서 다음과 같다.

$$\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \delta D_{\omega} \frac{dC}{dr} \right) - \rho \alpha \omega k C = 0 \quad (21)$$

$$C = C_0, \quad r = r_0$$

$$\frac{dC}{dr} = 0, \quad r = 0$$

여기에서  $\delta D_{\omega}$ 와  $\alpha \omega k$ 는 각각 침적으로 줄어든 유효 확산 계수와 반응속도 상수를 나타낸다. 새 촉매에서는 각각  $D_0$ 와  $ak$ 이다. 원래의 표면은 모두 피독되어 활성이 없어졌지만, 침적된 금속 성분에 의한 반응속도를 원래의 표면적을 기준으로 나타낸 것이 속도상수  $k$ 이다. 촉매 바깥쪽에서의 농도는  $C_0$ 로써 중질유에서와 같다. 한편, 유기금속복합물 한 분자로부터 분자량  $M$ 인 금속 황화물이  $\beta$ 개씩 만들어 진다면, 시간  $t$ 와 함께 늘어나는 침적량  $w$ 는

$$\frac{dw}{dt} = \beta M \alpha \omega k C \quad w=0, \quad t=0 \quad (22)$$

이들을 무차원 식으로 다시 쓰면,

$$\frac{1}{x^2} \frac{d}{dx} \left( x^2 \delta \frac{d\psi}{dx} \right) - \phi^2 \alpha \omega \psi = 0 \quad (23)$$

$$\psi = 1, \quad x = 1$$

$$\frac{d\psi}{dx} = 0, \quad x = 0$$

$$\frac{dq}{d\theta} = \alpha \omega \psi \quad q=0, \quad \theta=0 \quad (24)$$

함께 쓰인 무차원량들은,

$$\psi = C/C_0, \quad x = r/r_0, \quad (25)$$

$$q = \rho w / \epsilon_0 \rho_m, \quad \theta = t/t_0$$

$$\phi^2 = \rho r_0^2 k / D_0, \quad t_0 = \epsilon_0 \rho_m / \beta M \rho k C_0$$

여기서 침적  $q$ 는 공극을 얼마나 채웠는가이며,  $\phi$ 는 Thiele modulus이다. 또 시간상수  $t_0$ 는 반응속도 상수  $\alpha \omega k$ 를 일정하게  $k$ 로 유지할 때, 촉매 바깥부분의 공극을 다 메우는 데 걸리는 시간이다. 이

는 온도를 올려가며 탈금속 성능을 계속 유지할 때, 촉매의 수명과 비슷하다. 수치해석으로 위의 두 식 (23)과 (24)를 교대로 풀어 나가면, 입자안의 위치와 시간에 따라 침적된 정도를 찾을 수 있다. 이로써  $\delta$ ,  $\omega$ ,  $\alpha$ 에 관한 식 (7), (8), (11) 및 (19)와 함께 식 (23), (24)로써 촉매 입자에서 침적과 활성을 계산할 수 있게 되었다.

#### 3-2. 침적과 활성

촉매입자 안쪽으로 들어갈수록 침적은 적게 쌓인다. 입자안의 위치에 따라 침적정도가 다르므로, 입자 전체의 평균 침적  $Q$ 는 다음과 같다.

$$Q = \frac{\int_0^{r_0} \rho \omega r^2 dr}{\rho_m \epsilon_0 r_0^3 / 3} \quad (26)$$

탈금속 촉매는 스스로 일으킨 반응물, 즉 금속성분을 스스로 안에 담아두어야 한다. 따라서 공극률이 클수록 많이 담을 수 있다. 침적  $Q$ 는 모든 공극에 가득 담길 때와 비교한 비율이다. 이는 또한 촉매를 얼마나 알뜰히 쓰는가를 보여준다. 한편 탈금속 성능은 촉매입자의 맨 바깥쪽을 기준으로 하여 입자 전체로 평균적인 반응속도로 보면 편리하다. 그 비율인 effectiveness factor,  $\eta$ 는

$$\eta = \frac{\int_0^{r_0} \rho \alpha \omega k C r^2 dr}{\rho k C_0 r_0^3 / 3} \quad (27)$$

각각 무차원으로 다시 쓰면

$$Q = 3 \int_0^1 q x^2 dx \quad (28)$$

$$\eta = 3 \int_0^1 \alpha \omega \psi x^2 dx \quad (29)$$

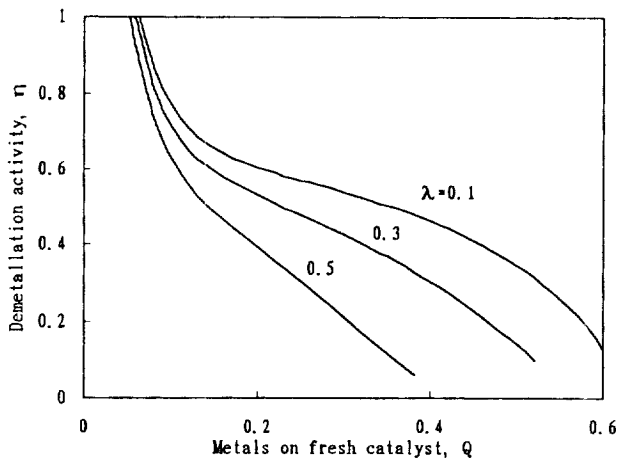
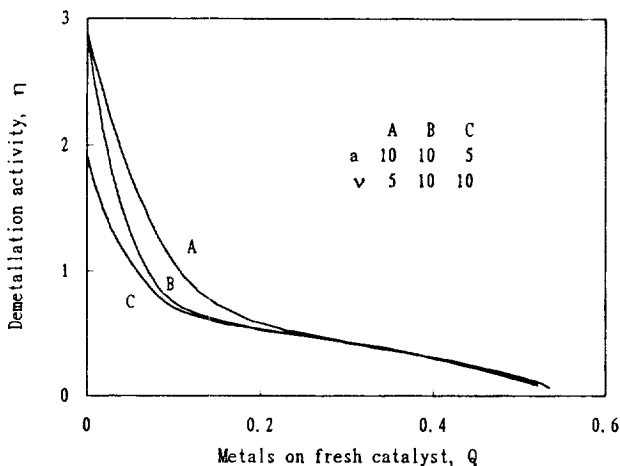
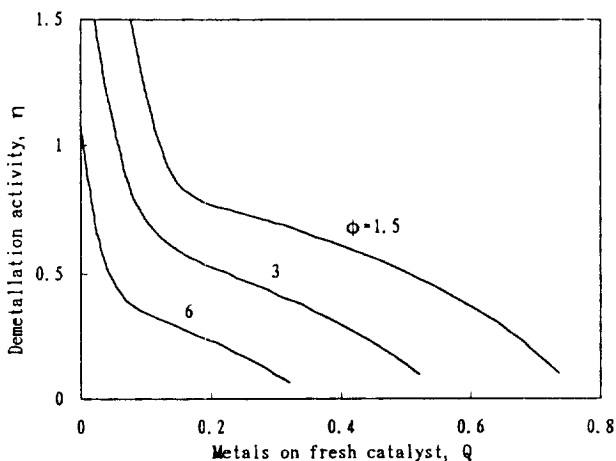
유기금속물의 크기와 기공의 평균 지름과의 비율  $\lambda$ 로부터, 반응면적과 유효 확산 계수가 얼마나 줄어드는지 식 (7), (8), (11)을 써서 찾을 수 있다. 따라서 촉매입자에서 침적과 활성은 세 가지 계수를 매개로 하여 나타낼 수 있게 되었다. 이들 계수는, 금속 침적물과 비교한 새 촉매 표면의 활성  $a$ , 표면 피독의 계수  $v$ , 그리고 확산과 반응의 계수  $\phi$ 이다.

이들 세 가지 계수가 주어지면, 침적  $q$ 가 없는 상태에서 식 (23)으로부터 농도  $\psi$ 를 차분 방정식(finite difference method)으로 구한다. 식 (29)를 써서 입자의 평균 활성을 알 수 있다. 곧 식 (24)로부터 침적의 증가량  $\Delta q$ 를 셈하여 보태줌으로써 각 위치에서 침적  $q$ 를 알 수 있다. 식 (28)로부터 입자의 평균 침적  $Q$ 를 계산한다. 이어서 식 (7), (8), (19)로부터  $\delta$ ,  $\omega$ ,  $\alpha$ 를 계산하고 식 (23)의 순서로 돌아간다. 침적과 함께 기공이 반응물의 크기로 줄어들면 더이상 촉매로써 기능을 할 수 없게 막혀 버린다. 기공의 크기를 공극의 부피와 표면적의 비율로 나타내면, 촉매 입자의 겉 부분에서  $(1-q)/\omega$ 가 반응물의 크기  $\lambda$ 로 될 때까지이다.

이와 같이 계산하여, 침적에 따라 활성이 떨어지는 모습을 Fig. 4에서 6까지에 그렸다. 크기의 비율  $\lambda$ 에 따라 촉매 활성이 어떻게 없어지는가를 Fig. 4에서 볼 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, 새 표면의 활성  $a$ 와 표면 피독의 계수  $v$ 는 반응 초기의 활성에만 영향을 준다. 따라서 촉매의 활성이 안정된 다음에는 둘의 값과 상관없이 활성이 천천히 줄어든다. 한편 Fig. 6에는  $\phi$ 값에 따라 활성이 달라지는 바를 나타내었다.

#### 3-3. 침적물 담지 용량

탈금속 반응으로 중질유로부터 제거된 금속 성분의 양만큼 촉매 입자에 침적되어, 나중에 촉매와 함께 처리되어야 한다. 침적물 담

Fig. 4. Activity versus metals loading( $\phi=3$ ,  $a=5$ ,  $v=10$ ).Fig. 5. Activity versus metals loading( $\lambda=0.3$ ,  $\phi=3$ ).Fig. 6. Activity versus metals loading( $\lambda=0.3$ ,  $a=5$ ,  $v=10$ ).

지 용량 또는 최대 침적  $Q_{max}$ 는 촉매의 수명과 같고, 따라서 활성 및 그 안정성과 함께 촉매의 중요한 성능이다. 또한  $W_{max} = Q_{max} \epsilon_p \rho_p / \rho$ 에서와 같이  $Q_{max}$ 는 금속 성분의 제거에 활용된 공극의 분율을 나타낸다. 이와 같이 침적물 담지 용량은 탈금속 촉매의 성능 특성으로 볼 수 있다. 그러나 이 또한 공극 구조의 특성이라기 보다, 원료 중질유 및 반응 조건과 결부된 특성이다. 따라서 탈금속 촉매의 적절한 성

능은 조업 조건과 함께 고려되어야 한다[17].

원료 중질유 및 반응 조건이 달라지면, 최대 침적  $Q_{max}$ 는 거기에 따라 계산하여야 한다. 앞에서 이끌어낸 수식 모델에서, 세 가지 계수  $a$ ,  $v$ ,  $\phi$ 는 반응 조건에 따라 달라질 수 있다. 예를 들어 온도의 변화가 이들에 미치는 영향을 알면, 촉매 입자의 활성과 침적의 이력과 함께 최대 침적도 계산된다. 만일 어떤 촉매에서 두 계수  $a$ 와  $v$ 의 변화를 무시할 수 있다면,  $Q_{max}$ 는  $\phi$ 를 매개로 달라진다(Fig. 6). 이러한 경우, 주어진 반응 조건에서  $Q_{max}$ 를 촉매 입자의 특성으로  $\phi$ 를 대신하여 쓸 수도 있다.

## 4. 결 론

중질 잔사유를 수침 처리할 때, 금속 성분의 침적으로 공극 안의 표면이 피독됨과 더불어 공극이 점차 막힘에 따라 촉매 입자의 활성이 없어지는 바를 수식으로 정리하였다. 주어진 촉매 입자의 활성을 계산하는데는 세 가지 계수가 매개 변수로 나타났다. 이들은 Thiele modulus  $\phi$ , 새 표면의 활성  $a$ , 그리고 표면 피독의 계수  $v$ 이다. 표면 피독의 계수는, 표면을 피독시킬 만한 침적량을 기준으로 하여 공극을 가득 채우는 침적의 비율이다. 계수  $a$ 와  $v$ 가 클수록 초기의 활성 저하가 빠르며, 계수  $\phi$ 가 클수록 적은 침적에서도 활성이 없어진다.

또한 입자 속의 어느 한 부분에서 일어나는, 즉 다공성 매질에서 침적과 공극의 변화를 이론적으로 정리하고, 공극과 침적의 확률로부터 유효 확산 계수와 반응 면적의 변화를 침적의 함수로 얻었다. 이때, 기공과 유기 금속 복합물의 크기의 비율  $\lambda$ 가 매개 변수로 포함되었다. 이 비율이 클수록 유효 확산 계수와 표면적은 천천히 줄어든다. 이와 함께 부분적으로 피독된 표면의 활성을 계수  $a$ 와  $v$ 를 매개 변수로 하여 역시 침적의 함수로 얻었다. 표면적과 표면 활성 각각의 변화를 서로 곱하여 반응속도 상수의 변화를 계산함으로써, 입자 속의 각 위치에서 유효 확산 계수의 변화와 함께 반응속도 상수의 변화도 침적에 따라 찾을 수 있었다.

달라지는 공극과 침적의 모습을 나타내기 위하여, 원주와 같이 잘 규정된 기하학적 모양을 바탕으로 여러 가지 모델들이 제안되어 왔다. 그러나 여기에서는 기하학적 형태에 의존하지 않고, 공극과 침적의 확률로부터 정리한, 고유한 수학적 모델을 제시하였다. 한편, 반응 초기에 표면 피독으로 인하여, 새 촉매에서 급격히 일어나는 활성 저하도 침적의 함수로 정리하였다. 두 가지 활성 저하 기구를 다 함께 포함시키므로써, 촉매 입자의 활성을 새 촉매가 폐 촉매로 될 때까지 계산할 수 있게 하였다. 또한 이러한 변화들을 모두 침적만의 함수로 나타내어 쉽게 쓸 수 있게 하였다.

## 사용기호

- A : activity averaged over fresh and poisoned surfaces
- $A_0$  : activity of fresh surface
- $A_p$  : activity of poisoned surface
- $a$  : ratio of demetallation rate constant of the fresh catalyst to that of the fouled one with the initial surface area
- $b$  : probabilistic deposition parameter, defined by Eq. (6)
- C : concentration of organo-metallic compounds in the liquid in the pores [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
- $C_0$  : concentration at particle surface [ $\text{mol}/\text{m}^3$ ]
- $D_0$  : effective diffusivity of the organo-metallic compounds at zero time [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $D_\infty$  : molecular diffusivity [ $\text{m}^2/\text{s}$ ]
- $d_0$  : pore size of the fresh catalyst [m]

$d_m$  : size of the metal containing species [m]  
 $f$  : probability density function of pore volume, given in Eq. (1)  
 $h$  : fraction of deposit which does not make surface  
 $k$  : rate constant for demetallation of the fouled catalyst, but with its surface area corrected to the initial value at zero time [ $m^3/kg \cdot s$ ]  
 $k_f$  : rate constant for deposition on the fresh surface [1/s]  
 $k_d$  : rate constant for deposition on the already deposited surface [1/s]  
 $k_r$  : rate constant for regeneration of coke deposits [1/s]  
 $M$  : molecular weight of metal deposit  
 $m, n$  : number of particle centers per unit volume, representing deposits and porous structure respectively  
 $N$  : number of particle centers used in derivation of  $f$   
 $p$  : probability of making pore smaller than  $u$  by deposition  
 $Q$  : metals loading averaged over catalyst pellet  
 $q$  : local metals loading inside the pellet  
 $R$  : rate of coke regeneration [1/s]  
 $r$  : radial position in catalyst pellet [m]  
 $r_p$  : radius of catalyst pellet [m]  
 $S_t$  : total surface area [ $m^2/kg$ ]  
 $S_f$  : area of fresh surface [ $m^2/kg$ ]  
 $t_f$  : time constant for deposit to fill entire pore volume  
 $u$  : volume used in derivation of  $f$  and  $p$   
 $u_d$  : deposit volume inside  $u$   
 $V$  : total volume of porous medium used in derivation of  $f$   
 $w$  : amount of deposit [ $kg/kg$ ]  
 $x$  : dimensionless radial position,  $r/r_p$

#### 그리스 문자

$\alpha$  : ratio of activity of partially poisoned surface to that of deposited surface  
 $\beta$  : number of deposited metal molecules per organo-metallic molecule  
 $\delta$  : ratio of effective diffusivity reduced by deposit to that of fresh pore  
 $\epsilon_p$  : porosity of fresh catalyst pellet  
 $\zeta$  : weight of deposit monolayer [ $kg/m^2$ ]  
 $\phi$  : Thiele modulus for demetallation, defined by Eq. (25)  
 $\gamma$  : fraction of deposited surface,  $S_f/S_t$   
 $\eta$  : effectiveness factor for demetallation, defined by Eq. (27)  
 $\kappa_1, \kappa_2$  : ratio of rate constant for deposition,  $k_f/k_d$  and  $k_r/k_f$  respectively

tively  
 $\lambda$  : ratio of size of metal containing species to the pore,  $d_m/d_p$   
 $\nu$  : surface poisoning parameter,  $\epsilon_p \rho_m / \rho \zeta S_t$   
 $\theta$  : dimensionless time,  $t/t_f$   
 $\rho$  : apparent density of catalyst pellet [ $kg/m^3$ ]  
 $\rho_m$  : density of deposits [ $kg/m^3$ ]  
 $\tau$  : dimensionless time,  $k_f t$   
 $\tau_p$  : tortuosity of catalyst pellet  
 $\psi$  : dimensionless concentration of organo-metallic compounds,  $C/C_0$   
 $\omega$  : ratio of surface area reduced by deposit to that of fresh pore

#### 참고문헌

1. Sughrue, E. L., Adarme, R., Johnson, M. M., Lord, C. J. and Phillips, M. D.: "Catalyst Deactivation 1991", Bartholomew, C. H. and Butt, J. B., Eds., Elsevier, Amsterdam, 281(1991).
2. Oelderik, J. M., Sie, S. T. and Bode, D.: *Appl. Catal.*, **47**, 1(1989).
3. Tamm, P. W., Harnsberger, H. F. and Bridge, A. G.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **20**(2), 262(1981).
4. Newson, E.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **14**(1), 27(1975).
5. Dautzenberg, F. M., Van Klinken, J., Pronk, K. M. A., Sie, S. T. and Wijffels, J. B.: *ACS Symp. Ser.*, **65**, 254(1978).
6. Oyekunle, L. O. and Hughes, R.: *Ind. Eng. Chem., Res.*, **26**(10), 1945(1987).
7. Hughes, C. C. and Mann, R.: *ACS Symp. Ser.*, **65**, 201(1978).
8. Khang, S. J. and Mosby, J. F.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **25**(2), 437(1986).
9. Rajagoplan, K. and Luss, D.: *Ind. Eng. Chem., Process Des. Dev.*, **18**(3), 459(1979).
10. Spry, J. C. and Sawyer, W. H.: Preprint 30C, 68th Annual AIChE Meeting, Los Angeles (Nov. 16-20, 1975).
11. Ahn, B. J. and Smith, J. M.: *AIChE J.*, **30**(5), 739(1984).
12. Smith, B. J. and Wei, J.: *J. Catal.*, **132**, 41(1991).
13. Weissberg, H. L.: *J. Appl. Phys.*, **34**, 2636(1963).
14. Lee, H. H.: *AIChE J.*, **40**(12), 2022(1994).
15. Tsai, M. C., Chen, Y. W. and Li, C.: *Ind. Eng. Chem., Res.*, **32**(8), 1603(1993).
16. De Jong, K. P., Kuipers, H. P. C. E. and Van Veen, J. A. R.: "Catalyst Deactivation 1991", Bartholomew, C. H. and Butt, J. B., Eds., Elsevier, Amsterdam, 289(1991).
17. Sie, S. T.: *Chem. Eng. J.*, **50**, 1(1993).