

Alumina 담지 Molybdenum계 촉매상에서 수소첨가 탈황특성 : 촉매상과 활성의 관계

박해경[†] · 이진구* · 김경림*

한서대학교 화학공학과

*연세대학교 화학공학과

(1996년 8월 2일 접수, 1996년 11월 20일 채택)

Hydrodesulfurization Characteristics over Alumina-Supported Molybdenum-Based Catalysts: Relation between Catalyst Phase and Activity

Hea-Kyung Park[†], Jihn-Koo Lee* and Kyung-Lim Kim*

Department of Chemical Engineering, Hanseo University

*Department of Chemical Engineering, Yonsei University

(Received 2 August 1996; accepted 20 November 1996)

요 약

촉매상에 따른 탈황활성의 변화를 살펴보기 위하여 산화, 환원, 황화, 질화, 탄화 Mo, CoMo, NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 dibenzothiophene 탈황활성을 비교분석하였다. 질소 분석결과와 제조방법에 따라 γ -Al₂O₃ 담체 자체의 기하학적인 특성이 변함을 알 수 있었다. 등온 고정층 연속흐름 반응기에서 dibenzothiophene 탈황실험을 하였다. 질화물 및 탄화물의 탈황활성은 비교적 안정되었으나, 산화물, 환원물, 황화물은 반응시간이 경과함에 따라 탈황활성이 저하되었다. 질화물의 경우 Mo/ γ -Al₂O₃에 Co와 Ni를 첨가할 경우 활성억제효과를 가져왔으며, 질화물을 전조물로하여 제조한 탄화물은 Co와 Ni를 첨가하였을 때 활성이 우수하였다. 환원물 촉매의 경우 CoMo, NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매와 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매는 반응변수(온도, 접촉시간)가 변화함에 따라 다른 활성의 변화특성을 보였다. 탈황활성이 우수한 황화 CoMo/ γ -Al₂O₃(CoO 3 wt%, MoO₃ 12 wt%)와 질화 Mo/ γ -Al₂O₃(MoO₃ 12 wt%)는 반응변수의 변화에 따라 비슷한 활성과 선택도를 보였다.

Abstract—A number of alumina-supported molybdenum-based catalysts (oxides, metals, sulfides, nitrides and carbides) were prepared and investigated for the relation between catalyst phase and hydrodesulfurization activity. From the N₂ adsorption analysis, it was established that the texture properties of γ -Al₂O₃ support were changed by the synthesis method. The hydrodesulfurization of dibenzothiophene over these catalysts was studied in an isothermal fixed-bed continuous-flow reactor. The activities of nitrides and carbides were not significantly changed but oxides, metals and sulfides lost their activities rapidly during the reaction. The addition of cobalt and nickel deteriorated the activities of nitrides but enhanced those of carbides. Among the metals the unpromoted molybdenum showed different reactivity against the promoted one with the variation of reaction parameters(temperature, contact time). Both sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃(CoO 12 wt%, MoO₃ 12 wt%) and nitrated Mo/ γ -Al₂O₃(MoO₃ 12 wt%) had shown similar activities and selectivities.

Key words: Activity, Catalyst Phase, Hydrodesulfurization, Promoter, Stability

1. 서 론

Petroleum-based feedstock의 수소첨가 탈황공정에는 전이금속 황화물이 촉매로 이용된다. 상업용 탈황촉매는 주촉매로 Mo, W 등이, 조촉매로 Co, Ni 등이 이용된다. 탈황활성을 결정짓는 데는 촉매 표면에서 금속과 황의 결합새기가 중요하며, Co-Mo-S상의 sulfur anion vacancy가 가장 우수한 탈황활성점이다[1]. 이때 조촉매로써 Co는 Mo의 분산도를 증가시키고, 수소의 움직임을 증가시키며, 또한 활성의 증진효과를 가져온다[2].

새로운 수첨처리 촉매의 하나인 질화물 촉매에 대한 연구로는

Colling과 Thompson[3]이 질화물 촉매의 격자질소량(N/Mo)이 증가하면 O₂ 흡착량(O/Mo)이 증가한다고 보고하였으며, Nagai 등은 NH₃, TPD 및 IR 분광법을 이용하여 질화물 촉매표면의 Lewis 산점 및 Brönsted 산점을 정량분석하였다[4].

수첨처리공정에서 수소는 C-S 결합이나 C-N 결합을 깨는데 소비될 뿐만 아니라 feed안에 있는 방향족 화합물을 포화시키는데에도 소비된다. 그러나 전이금속 질화물 및 탄화물 촉매는 방향족 화합물의 포화없이 직접적인 수소첨가와 황 및 질소원자 제거에 관한 연구에 이용되었다. 선택적 반응경로를 위한 이론적 수소소비량은 방향족 화합물의 포화를 포함한 반응경로보다 43% 정도(4 mol H₂/7 mol

H.) 낮다[5]. 또한 Nagai 등[6]은 dibenzothiophene(DBT) 수첨탈황에 관한 연구결과 500 °C에서 질화된 촉매가 280 °C에서 황화된 촉매보다 활성이 1.2배가 좋다고 하였고, 이 촉매상에서 biphenyl의 선택도 또한 아주 높다고 보고하였다. 한편 본 연구실의 선행연구[7]에서는 질화 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매에 비하여 질화 CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매 및 NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매의 탈황활성은 오히려 감소하여 Co와 Ni를 촉매에 첨가하여 증진효과를 기대할 수 없었다.

Massoth와 Kibby는 산화, 환원, 황화 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 thiophene 탈황반응실험(573 K 또는 613 K, 상압)을 하였으며, 연구결과 산화 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 반응초기에는 탈황활성이 낮았으나 반응 중 쉽게 황화됨에 따라 활성이 급격히 증가하였다[8]. 또한 환원 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매의 경우 초기반응속도는 아주 높으나 반응시간이 경과함에 따라 활성은 급격히 감소하였다.

본 연구에서는 산화물 촉매(Mo, CoMo, NiMo/ γ -Al₂O₃) 및 이를 환원, 황화, 질화, 탄화시킨 촉매상에서 DBT 탈황활성을 비교분석하였다. Thiophene 탈황은 hydrogenolysis에 의해 지배받으나, 상대적 저압에서의 thiophene 탈황이나, 고압에서의 benzothiophene 탈황이나 DBT 탈황의 경우 수소화반응(hydrogenation)의 영향을 받게 된다[9]. 따라서 mechanism이 상대적으로 복잡하며, 황화합물 중 반응성이 가장 나쁜 DBT를 모델 반응물로 선정하였으며, 반응변수(온도, 압력, 접촉시간)를 변화시키면서 수첨탈황 반응실험을 실시하여 활성을 비교하였다. 또한 촉매표면에 77.35 K에서 질소를 흡탈착시켜 비표면적, 세공용적 및 평균세공지름을 측정하여 촉매의 기하학적 특성을 분석하였으며, SEM 및 XRD를 이용하여 morphology 및 결정구조를 분석하였다.

2. 실험방법

2-1. 촉매의 제조

촉매를 제조하기 위해서 담체로는 γ -Al₂O₃(1/16 in. pellet type, Rhône-Poulenc)를 이용하였고, 그 외의 시약으로 ammonium molybdate[(NH₄)₂MoO₇·4H₂O, Junsei, 1급], nickel nitrate[Ni(NO₃)₂·6H₂O, Shinyo, 1급] 그리고 cobalt nitrate[Co(NO₃)₂·6H₂O, Yakuri, 1급]를 사용하였다.

전조물인 산화물은 과잉용액 함침법(excess impregnation method)으로 제조하였으며, 이원소촉매 제조를 위하여 회전식 감압 증류기(rotary vacuum evaporator)를 이용하여 이단 함침법으로 함침하였다. MoO₃의 담지량은 12wt%, CoO와 NiO의 R비{atomic ratio, R=Co(Ni)/[Co(Ni)+Mo]}는 0.2로 고정하였다.

먼저 γ -Al₂O₃를 383 K에서 24시간 건조시킨 후 회전식 감압증류기를 이용하여 ammonium molybdate 수용액을 120 rpm, 10⁻¹ torr의 조건에서 6시간 동안 함침시켰다. 그리고 다시 12시간 동안 383 K에서 건조시키고, 공기 분위기에서 5시간 동안 773 K의 온도로 소성시켜 산화 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다. Nickel nitrate, cobalt nitrate 수용액을 위의 과정을 반복하여 이단함침시켜 산화 NiMo, CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매를 제조하였다.

환원물 촉매를 제조하기 위하여 TPR 장치에서 외경 6 mm quartz tube를 성형한 반응기에 유리솜을 넣고 전조물을 0.5 g 충전한 후 H₂-O₂의 영향을 최소화하기 위해 870 K에서 O₂로 전처리하였다. PID mode TPC(temperature programmed controller)를 관형전기기로 연결하여 반응온도를 조절하였다. 반응기체는 수분제거 trap(5A molecular sieve)과 산소를 제거하는 trap(MnO₂/SiO₂)을 연속적으로 거치며, mass flow controller에 의해 기체의 흐름이 조절된다. 15 % H₂/85 % N₂(순도 99.9 %)를 100 ml/min의 유속으로 흘려주면서 상온에서 723 K까지 4시간 동안 유지시켜 제조하였다.

황화물 촉매는 같은 장치에서 5 % H₂S/95 % H₂(순도 99.9 %)를 실

온에서 처음 30분 동안 773 K까지 승온하여 4시간 동안 유지시켜 제조하였다.

질화물 촉매는 NH₃(순도 99.97 %)를 100 ml/min 로 흘려주면서 실온에서 처음 30분 동안 673 K로 승온시킨 후 다시 0.5 K/min의 승온속도로 980 K까지 승온하여 4시간 동안 유지시켜 주었다. 제조된 촉매의 산화를 막기 위해 실온에서 1 % O₂/99 % He로 촉매를 passivation 시켰다.

탄화물 촉매는 먼저 제조된 질화물 촉매에 20 % CH₄/80 % H₂(순도 99.9 %)를 흘려주어 질화물 촉매의 제조방법과 같이 제조하였으나, 최종승온온도는 950 K로 하였다.

2-2. 촉매의 물성측정

Surface area analyzer(ASAP 2010, Micromeritics)를 이용하여 77.35 K에서 질소를 흡탈착시켜 촉매의 비표면적, 세공용적 및 평균세공지름을 측정하였다. 실험전 723 K에서 2시간 이상 N₂를 흘려주어 촉매를 전처리하였다. SEM(H-610, Hitachi)으로 촉매의 morphology를 분석하였으며, XRD(D/MAX-IIA, CuK α , Rigaku)로 bulk phase의 결정구조를 알아보았다.

2-3. 수첨탈황 반응실험

실험에 사용된 등은 고정층 연속흐름식 장치는 프랑스 Géomécannique사 제품으로써 IFP(프랑스 국립석유연구소)에서 특허를 소유하고 있는 CATATEST unit model C이다. 촉매층은 온도조절 편차가 가장 작은 반응기 중간 위치를 선정하였으며, 촉매의 내부 및 외부 물질전달 저항과 열전달 저항을 최대한 억제하기 위해 촉매 0.5 g을 50-80 mesh로 분쇄하여 80 mesh의 카보런덤(SiC)과 1:5의 무게비로 희석하여 충전하였다. 환원물, 황화물, 질화물, 탄화물 촉매는 수첨탈황 반응실험전에 673 K에서 H₂를 두 시간 동안 흘려주어 전처리하였다. 반응물은 DBT(98 %, Aldrich)를 용제인 n-heptane(Duksan, 1급)에 0.5 mol% 녹여 metering pump에 의해 반응기로 주입되며, H₂(순도 99.9 %)도 일정량이 반응기로 주입된다.

실험조건으로는 반응온도를 623-773 K, 반응압력을 1 × 10⁻⁵ ~ 5 × 10⁻¹ Pa 그리고 접촉시간을 0.01-0.04 g cat h/ml feed로 하였으며, H₂(mol)/DBT(mol)는 400-1000으로 변화시켰다. 표준반응조건은 온도 673 K, 압력 3 × 10⁻¹ Pa, 접촉시간 0.02 g cat h/ml feed이다.

반응물 및 생성물의 정성분석은 GC/MS(HP5970, Hewlett Packard)를 이용하였고, 정량분석은 GC/FID(HP5890A, Hewlett Packard)로 하였다. 사용된 column은 ultraperformance capillary column(50 m × 0.32 mm × 0.52 μ m, crosslinked methylsilicon gum, 19091A-115)을 사용하였다. 본 연구의 가장 가혹한 반응조건에서 생성된 기체시료를 분석한 결과 DBT, biphenyl(BP), cyclohexylbenzene(CHB) 등의 반응생성물이 거의 검출되지 않았으므로 생성물분석은 액체시료에 대해서만 하였고 분석방법은 내부표준화법(internal standard method)으로 하였다.

예비실험을 통하여 Corrigan[10]이 제안한 물질전달저항 무시영역과 Mears[11]가 제안한 bypassing 무시영역 및 외부 열전달 저항의 무시영역에 실험조건이 적합함을 확인하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 제조방법에 따른 촉매의 기하학적 특성

보다 온화한 조건(저온, 저압)에서 DBT 탈황성능이 우수한 촉매를 개발하기 위해서 반응성이 강한 Mo의 상태를 탈황반응에 적절한 상태로 변화시켜 보다 활성이 우수한 촉매를 개발하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다. 특히 Mo를 기존의 산화물, 환원물, 황화물

Table 1. Texture properties of catalysts

Property		BET surface area(m ² /g)				
Catalyst	Phase	Oxide	Reduced	Sulfide	Nitride	Carbide
Mo- γ -Al ₂ O ₃		228	219	214	200	161
CoMo- γ -Al ₂ O ₃		204	195	193	183	142
NiMo- γ -Al ₂ O ₃		205	190	195	182	148
Unsupported Mo		1	-	-	49	37

Property		Pore volume(cm ³ /g)				
Catalyst	Phase	Oxide	Reduced	Sulfide	Nitride	Carbide
Mo- γ -Al ₂ O ₃		0.47	0.48	0.42	0.56	0.38
CoMo- γ -Al ₂ O ₃		0.43	0.42	0.38	0.51	0.35
NiMo- γ -Al ₂ O ₃		0.40	0.39	0.41	0.50	0.33
Unsupported Mo		-	-	-	0.32	0.28

Property		Average pore diameter(Å)				
Catalyst	Phase	Oxides	Reduced	Sulfide	Nitride	Carbide
Mo- γ -Al ₂ O ₃		85	84	82	111	74
CoMo- γ -Al ₂ O ₃		82	86	85	112	75
NiMo- γ -Al ₂ O ₃		83	82	81	110	72
Unsupported Mo		-	-	-	27	24

Texture properties of γ -Al₂O₃ support: BET surface area=245 m²/g, pore volume=0.59 cm³/g, average pore diameter=96 Å.

에서 질화물 및 탄화물로의 효율적 전환에 개발에 많은 연구가 집중되고 있다[6, 7, 12-14].

제조된 촉매의 비표면적, 세공용적 및 평균세공지름에 대한 분석 결과를 Table 1에 나타냈다. MoO₃만을 담지시킨 촉매(MoO₃, 12 wt%)에 비하여 MoO₃의 담지량을 고정(12 wt%)하고 CoO와 NiO를 담지시킨 촉매의 비표면적이 약간씩 감소하였다.

담제로 쓰인 γ -Al₂O₃의 평균세공지름이 96 Å인데 비하여 담지 질화물 촉매의 경우에는 110-112 Å이었다. 이는 질화물 제조시 980 K라는 높은 최종승온온도로 말미암아 γ -Al₂O₃ 담체 자체의 물성이 변화했기 때문으로 생각된다. 질화물 촉매 제조시 승온과정이 끝난 후 NH₃를 흘려주면서 상온까지 냉각시키는 동안 NH₃와 NH₄가 촉매표면에 흡착한다는 연구도 보고되었다[4]. 그러나 실험전 촉매의 건조 및 과정 중 이들이 충분히 탈착되는 것으로 사료된다.

담지 탄화물 촉매의 경우 다른 촉매에 비하여 심한 물성의 변화를 볼 수 있다. 무담지 탄화물 촉매의 경우도 전조물인 무담지 질화물 촉매에 비하여 물성이 약간 떨어짐을 볼 수 있다. 이는 촉매제조과정 중 표면이 고분자 탄소(polymeric carbon)로 덮혀 있어 N₂로 전처리한 후에도 이들이 계속 남아있기 때문이다. Leclercq 등은 이러한 고분자 탄소를 높은 온도에서 제거한 탄화물 탄소(carbidic carbon)까지 소실되어 촉매활성에 악영향을 미치는 것으로 보고하였다[15]. 또한 적당한 온도에서 H₂를 흘려주어 표면 탄화물의 소실없이 고분자 탄소를 제거하는 방법을 제시하였다. Volpe 등은 CH₄를 흘려주어 α -MoC₂ 촉매를 제조한 경우 비표면적은 150 m²/g이 되고, 이 촉매에 870 K에서 H₂를 흘려준 경우 비표면적은 185 m²/g로 증가한다고 보고하였다[16]. 본 실험에서는 탄화물 촉매의 제조시 CH₄/H₂ 혼합기체를 흘려주었음에도 불구하고 고분자 탄소가 기하학적 물성에 영향을 많이 끼치는 것으로 사료된다.

Topotactic reaction으로 높은 비표면적(~220 m²/g)의 Mo₃N을 제조함으로써 촉매의 효율가치를 증가시키는 연구가 진행되어 왔으나 세공지름을 증가시키는데에는 한계가 있는 것으로 판단된다. 승온 온도 및 공간속도를 조절하면서 무담지 molybdenum nitride 촉매를

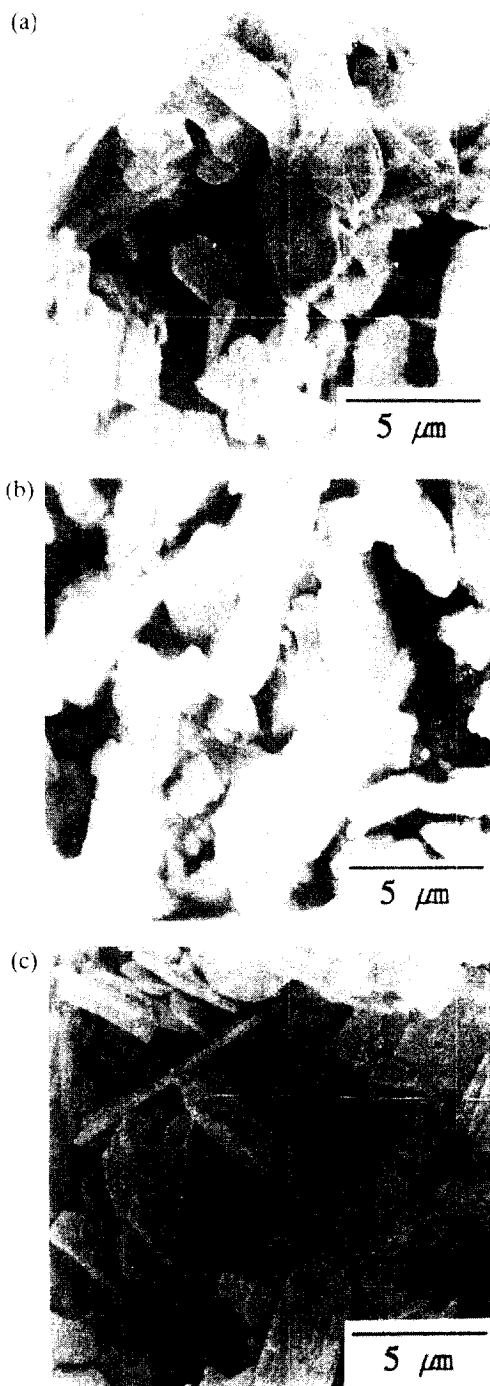


Fig. 1. Scanning electron microscope photographs of (a) MoO₃, (b) Mo₃N and (c) Mo₃C.

제조할 때 생성되는 H₂MoO₄[17], MoO₃N₂, MoO₃[18] 등에 따라 최종 생성물의 물성이 달라진다는 연구도 보고되었으며, bulk 및 표면에서 질화물의 결정구조 및 성분분석에 관한 연구도 보고되었다[19].

Fig. 1에는 MoO₃, Mo₃N, Mo₃C의 전하현미경 사진을 실었다. 전조물인 MoO₃로부터 Mo₃N, Mo₃C로 변하는 과정에서 morphology는 그대로 유지되는 것은 단지 산소와 질소, 질소와 탄소가 치환되는 topotactic reaction에 기인한다. XRD 분석결과 면심입방구조의 Mo₃N, Mo₃C를 확인하였으나 topotactic reaction의 특성상(hkl)의 peak intensity는 각각 JCPDS file 25-1366, 15-457과 상당한 차이를 보였다.

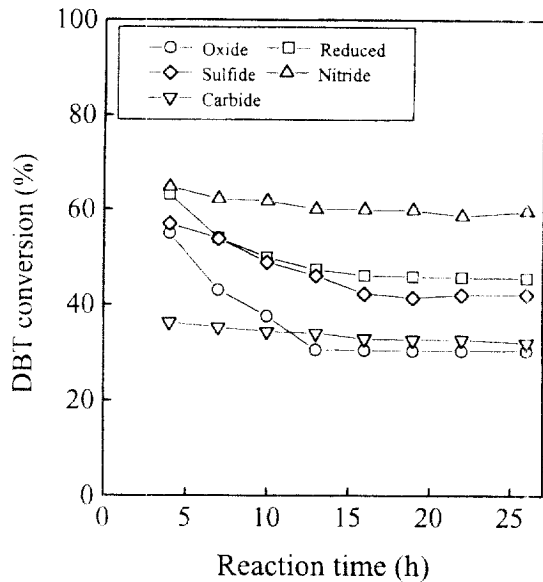


Fig. 2. The relation between conversion and reaction time for the DBT hydrosulfurization over Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts. (T=673 K, P=3 × 10⁶ Pa, 1/LHSV=0.02 g cat/h/ml feed)

무남지 질화물 및 탄화물 촉매의 물성은 각각 비표면적이 49 m²/g, 37 m²/g, 평균세공지름은 27 Å, 24 Å으로 담지한 경우의 15 수준이었다. 질화 및 탄화시 반응변수를 변화시켜 비표면적을 증가시킬 때(최고 220 m²/g) 평균입자크기는 30 Å까지 작아지고, 이에 따라 세공지름도 작아지기 때문이다. Topotactic reaction의 특성상 많은 미세세공(micropore)을 가지고 있는 중간세공(mesopore) 구조를 형성하게 된다. Choi 등은 무남지 탄화물 촉매의 경우 평균세공지름이 27-52 Å 정도이며, 관상구조를 띠는 MoO₃의 aggregation에 의한 슬릿형태의 중간세공을 형성한다고 보고하였다[14]. 반응물인 DBT의 분자크기가 12 Å인 것으로부터, 세공지름에 대한 DBT 분자크기의 비가 5 이하이기 때문에 Knudsen diffusion 영역에 들어가므로 물질 전달저항의 영향이 미미한 경우 실험을 할 수 있었다. 따라서 중질유 수첨탈황반응을 위하여 크기가 큰 분자들의 전환에는 세공지름이 큰 것이 필수적이라 하겠다. Walendziewski와 Trawczyński는 황성탄과 carbon black을 사용하여 세공지름이 큰 bimodal 일루미나를 만들고자 하였다[20]. 무남지 질화물 및 탄화물 촉매의 물성이 전반적으로 떨어질 수 있는 이유 중의 하나는 질화물 촉매제조 후 1% O₂/99% He으로 passivation시킬 때 O₂가 격자결손을 치환하여 표면에서 산화물이 형성되어 세공입구를 막기 때문인 것으로 판단된다. 이는 H₂를 흘려주어 환원시켜 다시 세공을 발전시킬 수 있었다.

3-2. Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매의 활성

Fig. 2에는 γ -Al₂O₃ 담지 Mo의 상변화에 따른 DBT 탈황활성을 나타내었다. DBT 전환율은 ± 2%의 오차를 가진다.

본 실험에서는 4시간 이후부터 반응활성을 분석하였으므로, Massoth의 실험에서 탈황실험[8]과 같이 초기에 활성의 급격한 변화에 대한 원인은 예측할 수 없었다. Mo/ γ -Al₂O₃의 경우 반응시간이 4시간 경과한 후 탈황활성은 질화물>환원물>황화물>산화물>탄화물의 순이었다. 반응시간이 27시간 경과하면서 탈황활성은 질화물>환원물>황화물>탄화물>산화물의 순이었다.

질화물의 경우 황화물에 비하여 상대적으로 약산점이 많아 활성이 크게 저하되지 않았고, 자체의 탈황활성 또한 우수하였다. Nagai 등[4]은 IR 분석결과 질화물 촉매의 제조시 최종승온온도를 높

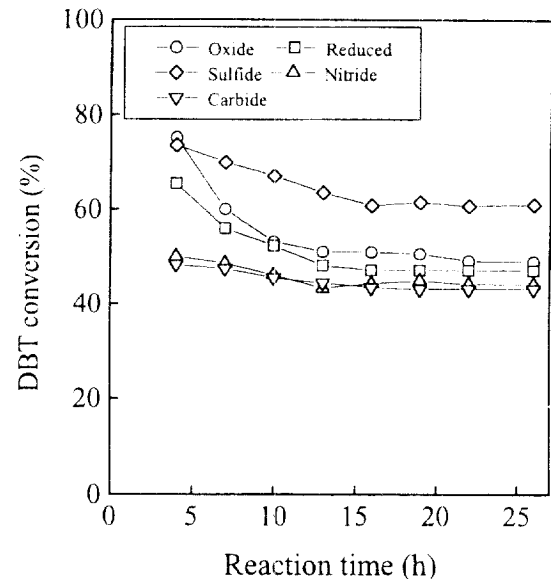


Fig. 3. The relation between conversion and reaction time for the DBT hydrosulfurization over CoMo/ γ -Al₂O₃ catalysts. (T=673 K, P=3 × 10⁶ Pa, 1/LHSV=0.02 g cat/h/ml feed)

임에 따라 Brönsted 산점 및 Lewis 산점의 양도 증가한다. 높은 온도에서는 Lewis 산점의 양이 상대적으로 많은 것으로 보고하였다. Nagai와 Omi[21]는 또한 황화조건에 대한 Mo₂N의 안정성을 분석한 결과 10% H₂S를 4시간 동안 각각 400 °C, 450 °C, 500 °C, 550 °C에서 흘려준 경우 400 °C에서는 MoO₃나 MoS₂의 XRD peak가 발견되지 않았으나, 500 °C와 550 °C에서는 MoS₂의 peak가 검출되었다고 보고하였다.

환원물, 황화물 및 산화물의 경우 반응시간이 경과함에 따라 탈황활성이 점차 감소하였다. 탈황활성이 변하는 원인은 본 실험에서는 크게 활성점에 coke 형성으로 인한 원인과 표면에서 다른 상으로의 부분적인 전이에 의한 원인이 있다고 생각된다.

Hall은 황화시키면 촉매의 Brönsted 산도를 증가시킨다고 보고하였다[22]. 또한 Topsøe 등은 활성점에 흡착하는 NO의 흡착량이 산화물보다 황화물에서 많다고 보고하였다[23]. 그러나 4시간이 경과한 후 활성은 Fig. 2에서처럼 비슷한 것으로부터 산화물은 반응 중 발생하는 H₂S에 의하여 황화되어 활성이 높아지게 된다. 그러나 다시 산화물의 활성이 급격히 감소하는 이유는 황화상태가 불안정하거나, 산성도가 급격히 증가하여 쉽게 coke 형성을 유발하게 되어 활성이 크게 감소하는 것으로 예측할 수 있다. 따라서 반응 전에 예비황화시키는 것이 활성저하를 어느 정도 감소시키는 방법이 된다.

Lee와 Boudart[12]는 무남지 및 γ -Al₂O₃ 담지 Mo 탄화물 촉매상에서 thiophene 탈황반응을 행한 결과 α -MoC₁의 표면적은 반응 중 침착된 황에 의하여 황화되었으나 bulk 황화는 일어나지 않았다고 보고하였다. 이는 황화물이 탄화물보다 열역학적으로 선택적이기 때문에 Mo₂C 표면에서 MoS₂가 생성될 수 있다고 한 Levy의 보고[24]와 일치한다. 그러나 활성의 변화가 거의 없는 것으로부터 탄화물 촉매표면의 황화도는 크지 않음을 알 수 있다.

Table 1에서와 같이 반응전의 비표면적은 Mo/ γ -Al₂O₃ 산화물에 비해 탄화물이 67 m²/g이나 감소하였다. 촉매의 상이 탈황활성을 결정짓는 중요한 원인이 되지만 촉매의 제조조건에 따른 기하학적 특성 변화로부터 목적하는 상이 형성되도록 전처리를 최적화해야 할 것이다. 또한 반응이 경과함에 따라 coke 형성에 의한 활성점의 피독 현상뿐만 아니라, bulk 고분자 탄소의 형성에 의한 기공막힘 현상도

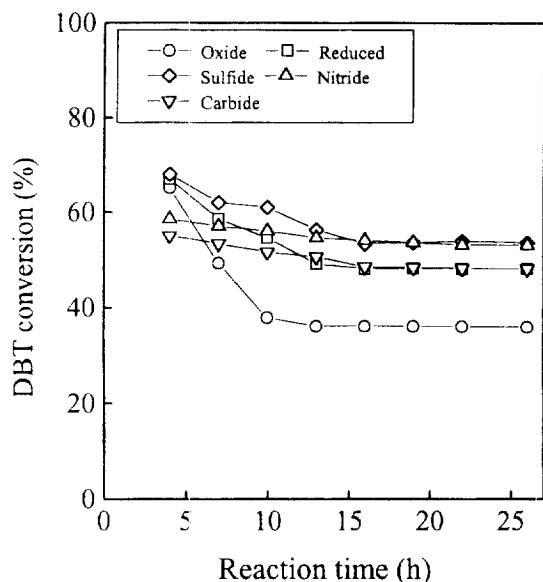


Fig. 4. The relation between conversion and reaction time for the DBT hydrodesulfurization over NiMo/γ-Al₂O₃ catalysts. (T=673 K, P=3 × 10⁶ Pa, 1/LHSV=0.02 g cat h/ml feed)

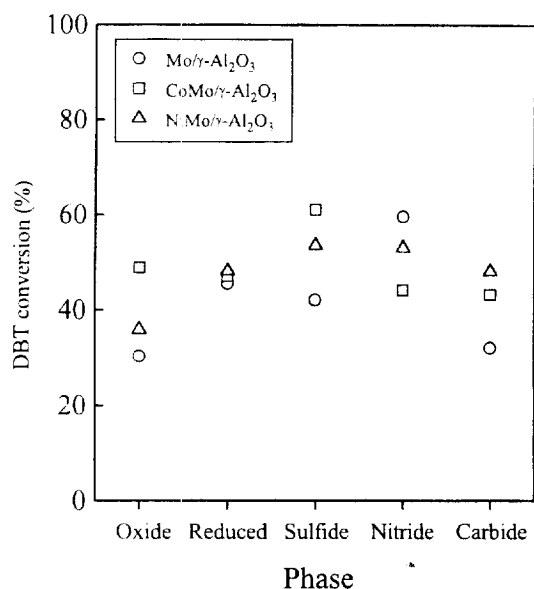


Fig. 5. Variation of DBT hydrodesulfurization activity from the phase transformation of catalysts. (T=673 K, P=3 × 10⁶ Pa, 1/LHSV=0.02 g cat h/ml feed)

고려하여야 한다.

3-2. CoMo, NiMo/γ-Al₂O₃ 촉매의 활성

Fig. 3, 4에는 각각 γ-Al₂O₃ 담지 CoMo, NiMo의 상태변화에 따른 DBT 탈황활성을 나타내었다.

CoMo/γ-Al₂O₃의 경우 반응시간이 4시간 경과한 후 탈황활성은 산화물 > 황화물 > 환원물 > 질화물 > 탄화물의 순이었으나, 반응시간이 27시간 경과하면서 탈황활성은 황화물 > 산화물 > 환원물 > 질화물 > 탄화물의 순이었다. NiMo/γ-Al₂O₃의 경우 반응시간이 4시간 경과한 후 탈황활성은 황화물 > 환원물 > 산화물 > 질화물 > 탄화물의 순이었으나, 반응시간이 27시간 경과하면서 탈황활성은 황화물 > 질화물 > 환원물 > 탄화물 > 산화물의 순이었다.

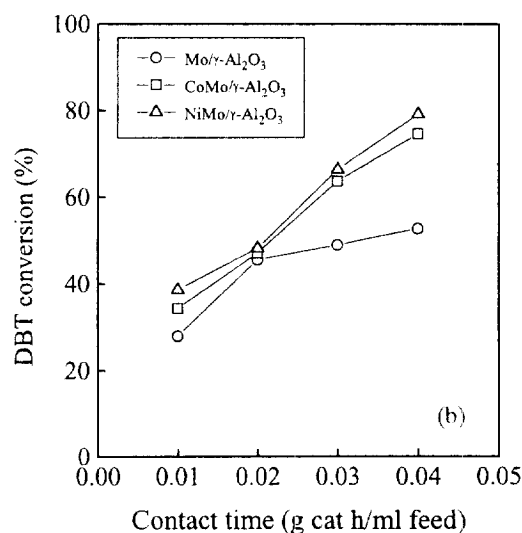
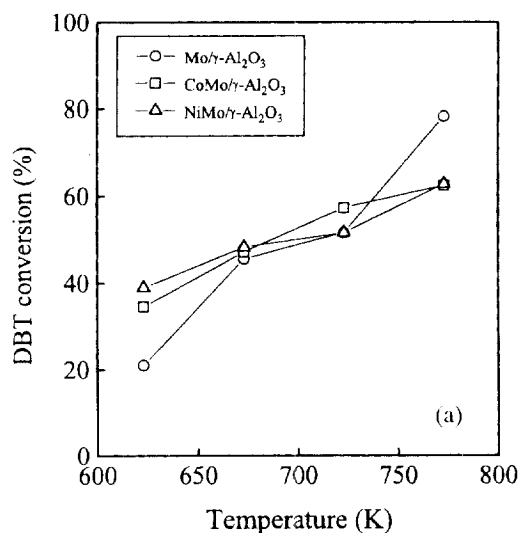


Fig. 6. Effect of (a) temperature and (b) contact time on DBT hydrodesulfurization activity over reduced catalysts. (Standard condition T=673 K, P=3 × 10⁶ Pa, 1/LHSV=0.02 g cat h/ml feed)

탈황활성은 황화물의 경우가 제일 우수하였다. Mo/γ-Al₂O₃에 Co와 Ni를 첨가하였을 때 황화물에서는 Co-Mo-S 또는 Ni-Mo-S 형태로 활성의 증진효과를 가져오며 산화물의 형태에 영향을 받는다[22, 23]. 산화물의 경우도 초기에는 활성이 우수하였으나 활성저하가 심하였다.

Mo/γ-Al₂O₃에 Co와 Ni를 첨가하였을 때 Fig. 5에서처럼 질화물에서의 탈황활성은 현저히 떨어졌다. 즉 질화물에서는 Co와 Ni의 첨가가 Mo/γ-Al₂O₃의 활성억제 효과를 가져왔다. Lee 등[26]은 Co₃O₄와 MoO₃의 1:1 혼합물을 질화시킨 경우 Co는 질화되지 않고 환원되지만 Mo의 질화에 영향을 미쳐 Mo₃N과 MoN을 형성한다고 보고하였다. 또한 XPS 분석결과 Al₂O₃ 담지 Co 산화물(12 wt%)의 질화과정 후에도 Co가 질화되지 않고 환원된다고 보고하였다. Co의 첨가로 Mo의 산화상태와 질화도에 영향을 미치는 것으로 판단된다. 그러나 질화물을 전조물로서 제조한 탄화물은 Co와 Ni를 첨가하였을 때 활성이 좋았다. 다음과 같이 세 가지의 원인이 있을 수 있다. (1) Co가 독립 활성종으로 존재하여 활성증가, (2) Co가 H₂ 흡착점으로 Mo 탄화물에 부차적 증진효과, (3) Co-Mo-C 형태로 새로운

활성종의 형성. Co의 첨가시 활성에 미치는 원인은 앞으로 연구되어야 할 부분이다.

3-3. 반응변수에 따른 탈황활성

본 연구의 모든 촉매상에서 반응변수(온도, 압력, 접촉시간)가 증가함에 따라 DBT 전화율도 증가하였다. 각 상에서 반응변수의 변화에 따른 BP 및 CHB의 선택도는 차이가 있었으나, CHB보다는 BP가 많이 생성되었다.

환원물의 경우 Fig. 6(a)와 같이 Mo/ γ -Al₂O₃의 활성은 온도가 증가함에 따라 급격히 증가하여, 활성이 완만히 증가하는 CoMo/ γ -Al₂O₃와 NiMo/ γ -Al₂O₃보다 773 K에서는 활성이 우수하였다. 압력의 증가에 따라서는 Mo/ γ -Al₂O₃의 활성은 상대적으로 완만히 증가하여 5 × 10⁶ Pa에서는 세 촉매의 활성이 거의 비슷하였다. Fig. 6(h)와 같이 접촉시간이 증가함에 따라 Mo/ γ -Al₂O₃는 비교적 빠르게 일정한 활성을 보였다. 결론적으로 Co와 Ni가 첨가됨에 따라 탈황활성은 Mo/ γ -Al₂O₃와 다른 반응 mechanism을 보이는 것으로 추측된다. 그러나 저온, 고압, 높은 접촉시간에서 세 촉매 모두 높은 CHB 선택도를 보였다.

탈황활성이 우수한 황화 CoMo/ γ -Al₂O₃(CoO 3 wt%, MoO₃ 12 wt%)와 질화 Mo/ γ -Al₂O₃(MoO₃ 12 wt%)는 반응변수의 변화에 따라 서로 비슷한 활성을 보였으며, BP 및 CHB의 선택도도 비슷하였다.

4. 결 론

촉매상에 따른 탈황활성의 변화를 살펴보기 위하여 산화, 환원, 황화, 질화, 탄화 Mo, CoMo, NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 DBT 수첨탈황활성을 비교분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 질화물 촉매 제조시 980 K라는 높은 최종승온온도로 말미암아 γ -Al₂O₃ 담체 자체의 물성이 변화하였으며, 탄화물 촉매의 제조시 고분자 탄소가 침착되어 촉매에 잔류함을 알 수 있었다.

(2) 질화물 및 탄화물의 탈황활성은 비교적 안정되었으나, 산화물, 환원물, 황화물은 반응시간이 경과함에 따라 탈황활성이 저하되었다. 질화물의 경우 Mo/ γ -Al₂O₃에 Co와 Ni를 첨가할 경우 활성억제 효과를 가져왔으며, 질화물을 전조물로 하여 제조한 탄화물은 Co와 Ni를 첨가하였을 때 활성이 좋았다.

(3) 환원물 촉매의 경우 CoMo, NiMo/ γ -Al₂O₃ 촉매와 Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매는 반응변수(온도, 접촉시간)가 변화함에 따라 다른 활성의 변화특성을 보였다.

(4) 탈황활성이 우수한 황화 CoMo/ γ -Al₂O₃(CoO 3 wt%, MoO₃ 12 wt%)와 질화 Mo/ γ -Al₂O₃(MoO₃ 12 wt%)는 반응변수의 변화에 따라 비슷한 활성과 선택도를 보였다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 촉매기술연구센터의 지원아래 수행되었

기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Startserv, A. N.: *Cat. Rev. Sci. Eng.*, **37**(3), 353(1995).
- Chung, K. S. and Massoth, F. E.: *J. Catal.*, **64**, 320(1980).
- Colling, C. W. and Thompson, L. T.: *J. Catal.*, **146**, 193(1994).
- Nagai, M., Kusagaya, T., Miyata, A. and Omi, S.: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 311(1995).
- Schlatter, J. C., Oyama, S. T., Metcalfe, J. E., III and Lambert, J. M., Jr.: *I & EC Res.*, **27**, 1648(1988).
- Nagai, M., Miyao, T. and Tsuboi, T.: *Catal. Lett.*, **18**, 9(1993).
- Park, H. K., Lee, J. K., Yoo, J. K., Ko, E. S., Kim, D. S. and Kim, K. L.: *Appl. Catal.* (To be published).
- Massoth, F. E. and Kibby, C. L.: *J. Catal.*, **47**, 300(1977).
- Delmon, B.: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **104**, 173(1995).
- Corrigan, T. E.: *Chem. Eng.*, **April**, 199(1955).
- Mears, D. E.: *I & EC Proc. Des. Devel.*, **10**(4), 541(1971).
- Lee, J. S. and Boudart, M.: *Appl. Catal.*, **19**, 207(1985).
- Abe, H., Cheung, T. K. and Bell, A. T.: *Catal. Lett.*, **21**, 11(1993).
- Choi, J. G., Brenner, J. R. and Thompson, L. T.: *J. Catal.*, **154**, 33(1995).
- Leclercq, G., Kamal, M., Larnonier, J. F., Feigenbaum, L., Malfroy, P. and Leclercq, L.: *Appl. Catal.*, **121**, 169(1995).
- Volpe, L. and Boudart, M.: *J. Solid State Chem.*, **59**, 348(1985).
- Slade, R. C. T., Halstead, T. K., Dickens, P. G. and Jarman, R. H.: *Solid State Comm.*, **45**(5), 459(1983).
- Jaggers, C. H., Micheals, J. N. and Stacy, A. M.: *Chem. of Mater.*, **2**, 150(1990).
- Demczyk, B. G., Choi, J. G. and Thompson, L. T.: *Appl. Surf. Sci.*, **78**, 63(1994).
- Walendziewski, J. and Trawczyński, J.: *Appl. Catal.*, **96**, 163(1993).
- Nagai, M. and Omi, S.: *J. Japan Petro. Inst.*, **38**(6), 363(1995).
- Hall, W. K.: *J. Catal.*, **85**, 277(1984).
- Topsøe, N. Y. and Topsøe, H.: *J. Catal.*, **139**, 631(1993).
- Levy, R. B.: "Properties of Carbides, Nitrides, and Borides: Implications for Catalysis", in *Advanced Materials in Catalysis*, Academic, New York(1977).
- Smit, T. S. and Johnson, K. H.: *Catal. Lett.*, **28**, 361(1994).
- 이진구, 고희림, 김진홍, 박해경, 김경림: 공업화학, 투고.