

## CoMo-제올라이트/알루미나(또는 실리카-알루미나) 촉매상에서 진공가스유의 수소화 분해반응

최우석\* · 이경환\*\* · 하백현†

한양대학교 응용화학공학부

\*대우엔지니어링 플랜트사업본부

\*\*한국과학기술연구원 환경복원센터

(1998년 4월 23일 접수, 1998년 7월 18일 채택)

## Hydrocracking of Vacuum Gas Oil on CoMo-Zeolite/Alumina (or Silica-Alumina)

Woo-Suk Choi\*, Kyong-Hwan Lee\*\* and Baik-Hyon Ha†

School of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Sungdong-Ku, Seoul 133-791

\*Plant Division, Daewoo Engineering Company, P. O. Box 20, Bundang, Korea

\*\*Environment Remediation Research Center, KIST, Seoul 136-791

(Received 23 April 1998; accepted 18 July 1998)

### 요 약

기질인 알루미나(또는 실리카-알루미나)의 침전물에 제올라이트 Y(또는 모더나이트)를 혼합 건조하고 여기에 Co와 Mo를 담지한 촉매를 제조하였다. 이들 촉매와 상용 탈황촉매에 대하여 비표면적, 평균세공경 및 평균세공용적을 구하였고 회분식 반응기에서 진공가스유의 수소화 분해반응을 실시하였다. 제올라이트에 혼합된 기질이 실리카-알루미나의 경우가 알루미나의 경우보다 중세공경은 크나 비표면적은 적었다. 기질이 실리카-알루미나의 경우가 알루미나의 경우보다 분해 활성은 크나 오히려 코크의 생성은 적었다. 기질 중 제올라이트의 함량은 VGO의 전화율을 증가시키나 33%를 넘으면 오히려 감소하는데 그 이유는 VGO의 큰 분자가 기질에서 1차 분해하는 속도가 상대적으로 감소하기 때문으로 생각된다. VGO의 분해에서 벤젠, 톨루엔 그리고 자일렌(BTX)의 생성은 VGO의 분해에서 생성된 노르말-파라핀으로부터 생성되는 것으로 생각되는데 그 이유는 BTX의 생성이 Y 함량에 따라 증가하기 때문이다. 생성물의 비점분포를 보면 기질이 알루미나의 경우가 실리카-알루미나의 경우보다 작았다.

**Abstract**—Precipitated alumina(or silica-alumina) was mixed with zeolite Y(or mordenite), and then cobalt and molybdenum oxide were impregnated on these substrates. These prepared catalysts and commercial desulfurization catalysts were characterized by measuring specific surface area, pore volume and average pore diameter, and examined for the hydrocracking of vacuum gas oil in a batch reactor. The catalysts mixed with silica-alumina have larger mesopore size and smaller surface area than those mixed with alumina. The former showed higher activity and smaller coke amount than that of the latter. The conversion of VGO was increased with the Y content in substrate up to 33 wt%, and then decreased due to probable decrease of cracking rate on substrate. It was suggested that benzene, toluene and xylene(BTX) were formed from n-paraffin produced via VGO cracking on the substrate because they were increased with Y content. The boiling point distribution of the product on zeolite/alumina was smaller than that on zeolite/silica-alumina.

Key words : Hydrocracking, Vacuum Gas Oil, CoMo/Catalyst+Zeolite, Alumina/Silica-Alumina, Product Distribution

### 1. 서 론

중질유의 경질화와 탈황은 생활수준이 올라감에 따라 사회적인 요구이며 더구나 중질유로부터 부가가치가 높은 휘발유나 BTX를 생산한다는 것은 큰 매력인 것이다[1, 2]. 휘발유 성분이나 BTX의 생성

은 사용하는 촉매나 공정의 조작조건이 제어하나 무엇보다도 중요한 것은 촉매의 설계차원에서 목표로 하는 성분의 선택성이 최대가 되도록 촉매를 설계해야 하는 것이다.

중질유의 경질화 촉매는 일반적으로 알루미나, 점토 또는 실리카 알루미나[3] 같은 기질(substrate)에 제올라이트 Y[4]나 ZSM-5의 수소형 제올라이트를 혼합한 촉매가 사용되고 있다. 그 이유는 중세공(mesopore)을 갖는 알루미나나 실리카-알루미나에서 중질유가 일차

† E-mail : Baikha@email.hanyang.ac.kr

로 분해하고 일차 분해물이 다시 미세경(micropore)의 제올라이트 내에서 계속 분해가 일어나게 함으로서 보다 경질화된 제품을 얻을 수가 있기 때문이다. 따라서 얻고자 하는 제품의 성상에 따라 기질과 제올라이트의 세공과 산 성질의 적절한 설계가 필요하며 이 분야의 연구가 활발히 진행되어 왔다[5-11].

이 연구는 이러한 기질과 제올라이트의 역할을 이해하기 위하여 실시하였다. 기질로는 알루미늄, 실리카-알루미늄을 사용하고 제올라이트로는 세공의 구조가 다른 제올라이트 Y와 모더나이트를 수증기 처리로 탈알루미늄하여 사용하였다. 또한 탈황의 기능을 부여하기 위하여 Co와 Mo를 담지한 것을 사용하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매

#### 2-1-1. 상업용 촉매

실험실에서 제조한 촉매의 성능을 이해하기 위하여 탈황촉매인 알루미늄에 Co와 Mo가 담지되어 있는 Shell사의 HDS344와 HDS444 그리고 NiMo이 포함된 Shell324와 Shell317을 사용하였다. 또한 중질유 분해용인 NiW이 포함된 Cat-X도 함께 사용하였다.

#### 2-1-2. 제조된 촉매

##### (1) 제올라이트의 탈알루미늄

제올라이트의 열에 대한 안정성과 세공의 확장[12-14] 즉 2차 세공의 형성을 위해서 제올라이트를 수증기로 처리하여 구조로부터 알루미늄을 유리시키고 유리된 알루미늄을 제거하기 위하여 저농도의 염산으로 처리하였다.

Na형 모더나이트(Zeolon-900, Norton)와 제올라이트Y(LZY-50, Union Carbide)를 1 N  $\text{NH}_4\text{Cl}$  수용액에 넣어 80 °C의 항온조 안에서 18시간 동안 처리하여 이온교환하고 수세하였다. 이온교환율을 보다 높이기 위하여 이 과정을 3회 반복하였다. 이들 시료를 400 °C에서 6시간 동안 질소 5 cc/min, 증류수 95 cc/min로 혼합된 증기로 처리하고 0.01 N HCl로 수세하였다.

##### (2) 제올라이트와 실리카-알루미늄의 합성

실리카-알루미늄은 산량이 가장 큰 값을 나타내는 실리카 대 알루미늄의 몰비가 80 대 20이 되도록 제조하였다. 제조 방법은 10배로 희석된 물유리에 1 N  $\text{AlCl}_3$  용액을 떨어뜨려 슬러리상의 수산화알루미늄의 침전물을 만들고 여기에 제올라이트를 가하여 최종 pH가 3.8이 되도록 하였다. 이 슬러리를 12시간 숙성시킨 후 0.01 N  $\text{NH}_4\text{OH}$ 로 중화하여 수세한 다음 105 °C에서 건조하고 550 °C에서 2시간 소성하였다. 이를 Co와 Mo가 5 wt%와 1 wt%가 함침되도록 수용액으로 하여 침투시키고 105 °C에서 수분을 완전히 제거한 후 500 °C에서 3시간 소성하여 담지 촉매를 제조하였다. 이렇게 만든 촉매를 CoMo/SA-Y 및 CoMo/SA-M으로 표시하였다.

##### (3) 제올라이트와 알루미늄의 합성

일본 Junsei 1급의 염화알루미늄 시약을 80 °C의 증류수에 용해한 후 암모니아수를 적하하여 슬러리상의 수산화알루미늄을 만들어 여기에 일정량의 제올라이트를 첨가 교반하고 pH를 9로 조정하여 12시간 숙성하였다. 이어서 물로 수세한 후 105 °C의 항온조에서 건조하였다. 이것을 550 °C에서 2시간 소성하고 Co와 Mo가 5 wt%와 1 wt%가 함침되도록 수용액으로 하여 침투시키고 105 °C에서 수분을 완전히 제거한 후 500 °C에서 3시간 소성하여 담지 촉매를 제조하였다. 이렇게 만든 촉매를 CoMo/A-Y로 표기하였다.

### 2-2. 반응물

반응에 사용된 원료유는 SK(주)의 진공가스유(VGO)로서 그의 특성분석치는 파라핀 10-15 vol%, 나프텐 40-50 vol%, 방향족 화합물

Table 1. Properties of vacuum gas oil as a feed oil(SK Co.)

Description	VGO
API	22.9
Condration carbon residue	Wt% 0.18
Viscosity	cSt(50 °C) 28
	H/C 1.873
	Carbon Wt% 84.39
Elemental analysis	Hydrogen Wt% 13.17
	Sulfur Wt% 2.38
	Nitrogen ppm 618
	Nickel ppm 0
Metals	Vanadium ppm 0
	Iron ppm 0.2

35-50 vol%이었다. 원소분석으로는 탄소 88.7 wt% 수소 13.01 wt%이고 그외의 특성치는 Table 1에 나타났다.

### 2-3. 실험장치 및 방법

실험에 사용한 반응기는 회분식으로 내경 60 mm, 용량이 480 ml 인 스테인레스 재질의 반응기이다. 반응기 내부에는 스테인레스 12 mm의 볼을 넣고 좌우로 흔들리도록 하였고 흔들림수는 36회/분으로 하였다.

반응시료를 50 g 평량하여 촉매 5 g과 함께 반응기에 넣어 봉한 후 수소로 80 kg/cm<sup>2</sup>의 압력을 가하여 퍼징을 2회 실시함으로써 초기에 있던 공기를 제거하였고 같은 압력에서 반응을 실시하였다. 반응온도는 400 °C, 반응압력은 150-170 kg/cm<sup>2</sup>, 반응물량은 50 g, 반응온도까지 승온율은 3.33 °C/min 그리고 반응시간은 5시간으로 하였다.

반응이 끝나면 상온까지 완전히 냉각시킨 다음 반응기내의 기체 성분과 액상 성분 그리고 침강되는 고형물로 분리하였다. 액상생성물은 약 일주일간 방치하여 코크 성분과 촉매층을 분리하고 상등유는 350 °C까지의 유출물을 증류로 분리하였다. 고상성분은 노르말-헵탄에 분산시켜 가용분을 용해하고 여과하여 코크분을 분리하였다. 생성물의 전화율은 원료유에 대한 생성된 코크분+가스분+350 °C 증류분의 비로 하였다. 350 °C의 증류분에 대하여서는 GC(Shimadzu GC-14A)로 분석하였다.

증류되어 나온 유분은 일반적으로 노르말-탄소기준 탄소수 20이내이며 전체적으로 노르말-파라핀, 이소-파라핀, 올레핀, 나프텐 그리고 방향족으로 이루어져 있으며 각 피크의 성분은 GC/MS(Shimadzu GC/MS-QP2000A)로 확인하였다. 앞의 방법으로 노르말-탄소의 피크를 확인한 후 ASTM D2887을 사용하여 비점분포곡선을 얻었다. 노르말-탄소의 피크를 확인한 후 ASTM D2887에서 탄소 원자수와 GC 체류시간과의 연관성을 통하여 비점분포곡선을 구할 수 있는데 노르말-탄소피크를 확인하여 각 노르말-탄소의 누적치와 각 피크의 비등점 값으로 비점분포곡선을 구하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 촉매의 세공과 비표면적

세공경과 비표면적은 사용한 촉매에 대하여 질소흡착을 통하여 액체질소 온도에서 질소의 흡착곡선을 얻고 이로부터 구하여 Table 2에 나타내었다.

Table 2에서 보면 탈황촉매인 HDS344, HDS444, Shell324 그리고 Shell317의 경우 200 m<sup>2</sup>/g 정도의 비표면적과 10 nm 정도의 큰 세공경을 가지고 있다. 그러나 NiW/SA(Cat.-X)의 경우는 세공경이 적어

Table 2. Chemical composition and physical characteristics of various catalysts

Catalyst	Co	Mo	Ni (wt%)	W	P	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Micro-surface area (m <sup>2</sup> /g)	Total pore volume (cc/g)	Micro-pore volume (cc/g)	Mean pore diameter (nm)
HDS344	2.52	9.85				202.3		0.52		10.4
HDS444	2.52	9.85				234.		0.57		9.7
Shell324		13	2.7			170.6		0.44		10.3
Shell317		11.6	2.7			226.		0.62		11.6
Cat.-X			5.1			306.6		0.41		5.4
CoMo/SA	5	1		5.0		337.5		0.41		4.9
HY						458.1	379.4	0.32	0.17	2.2
CoNo/SA-Y	5									
Matrix: HY=3:1	5	1				153.2	76.0	0.50	0.03	13.0
2:1	5	1				193.4	100.2	0.52	0.04	10.0
1:1	5	1				200.	134.5	0.38	0.06	6.3
CoMo/A-Y										
Matrix: HY=3:1	5	1				313.	131.8	0.43	0.06	4.1
2:1						258.1	103.4	0.36	0.06	4.0
1:1						286.4	143.5	0.4	0.07	3.7
HM						498.2		0.26		1.7
CoMo/SA-M										
Matrix: HM=2:1	5	1				149.2	89.1	0.41	0.04	8.9
1:1	5	1				176.5	117.2	0.42	0.05	7.8

적서 5.4 nm로 되어 비표면적은 300 m<sup>2</sup>/g를 넘고 있다. 제조한 시료 중 CoMo/SA의 경우는 337 m<sup>2</sup>/g의 비표면적과 4.9 nm 정도로 표면 특성에서는 Cat.-X와 유사하다. CoMo/SA-Y의 경우는 상용촉매와 유사한 세공구조와 표면적을 나타내고 있다. HY의 함량이 증가함에 따라 미세공의 표면분율이 증가하고 평균 세공경도 줄어들고 있다. 그러나 기질이 알루미늄으로 되어 있는 CoMo/A-Y의 경우는 비표면적이 300 m<sup>2</sup>/g로 실리카-알루미늄으로 되어 있는 경우의 비표면적 200 m<sup>2</sup>/g 보다 훨씬 크지만 평균 세공경도는 CoMo/SA-Y의 약 10 nm보다 적은 4 nm 정도로 현저히 적었다. 이는 실리카-알루미늄보다는 알루미늄이 세공경이 적은 것을 얻을 수가 있다는 것을 의미해 주고 있다. 촉매에 혼합된 제올라이트에 대해서는 모더나이트가 혼합된 CoMo/SA-M의 경우가 비표면적이 150 m<sup>2</sup>/g정도이고 평균 세공경도는 8 nm 정도로 제올라이트 Y가 혼합된 CoMo/SA-Y보다 비표면적과 평균 세공경이 약간 적었다.

### 3-2. 촉매의 활성

이 연구는 중질유 분해에서 기질과 제올라이트의 역할을 이해하기 위하여 수행한 것이다. 그런 의미에서 볼 때 제올라이트가 포함되지 않은 상업용 촉매와 제조된 것으로 제올라이트인 제올라이트 Y와 모더나이트가 포함된 촉매, 그리고 기질로서 실리카-알루미늄과 알루미늄의 4종류와 상업용 탈황 촉매로 나눌 수가 있다. Mo과 Co는 일정한 비율로 촉매에 대하여 일정량 담지시켰다. Co와 Mo은 단순히 탈황 기능만 부여하기 위하여 담지하였으며 그의 활성에 대한 영향은 연구하지 않았다. 상업용 촉매는 기질로 실리카-알루미늄을 가지고 있는 Cat.-X를 제외하고는 표면적과 세공용적 그리고 세공경이 거의 유사하다.

여러 촉매의 활성과 생성물의 분포를 알아보기 위해 생성된 코크, 가스성분, 350 °C 증류분 그리고 그 중 포함된 n-C<sub>5-9</sub> 성분 양을 전하율과 함께 Table 3에 나타내었다.

탈황용 상용촉매의 경우는 전하율이 40 %선을 나타내고 있는데 기질이 실리카-알루미늄으로 이루어진 NiW/SA(Cat.-X) 만이 59 %이며 제조된 CoMo/SA에서도 64 %를 나타내고 있다. 이는 실리카-알루미늄이 Lewis산점뿐만 아니라 Brönsted 산점을 가지고 있고 대부

Table 3. Product distribution and conversion obtained from hydro-cracking of vacuum gas oil on various catalysts

Catalyst	Coke	Gas	Distilled fraction (<350 °C)	nC <sub>5-9</sub>	Conversion
Thermal	2.3	5.1	40.	30.7	47.4
CoMo/A(HDS344)	0.31	3.8	31.3	6.2	35.4
CoMo/A(HDS444)	0.25	4.3	40.6	30.	45.1
NiMo/A(Shell324)	4.1	1.8	36.0	34.5	42.0
NiMo/A(Shell317)	3.7	5.9	49.0	40.0	59.0
NiW/SA(Cat.-X)	2.2	3.9	30.0	24.6	36.0
CoMo/SA	1.2	6.6	56.0	50.8	64.0
CoMo/SA-M*	5.0	2.9	33.0	34.3	41.0
CoMo/A-Y*	2.1	10.5	72.0	72.6	84.5
CoMo/SA-Y*	0.5	16.0	76.5	70.3	93.0

Superscript\*: The content of zeolite Y or mordenite in alumina or silica-alumina is 33.3 wt%(3:1)

분 Lewis 산점을 가지고 있는 알루미늄보다 산점이 많기 때문이다 [3]. 또한 실리카-알루미늄이 알루미늄보다 평균 세공경이 커서 큰 반응분자가 세공 내부로의 확산이 용이한 것이 활성을 크게 한 것으로 판단된다. 제올라이트 Y가 포함된 경우는 전하율이 84-93 %정도를 보이고 350 °C 증류분이 72-76 %선을 나타내고 있다. 특히 기질이 실리카-알루미늄으로 이루어진 촉매가 알루미늄으로 이루어진 경우보다 전하율과 350 °C 증류분이 높았다. 따라서 CoMo/SA-Y의 전하율이 가장 큰 이유는 대부분 증세공경을 가지고 있는 SA에서 일차적으로 분해하는 것이 중요하고 분해 생성물이 많을수록 중질의 탄화수소가 제올라이트 Y로 많이 들어가 재차 분해함을 알 수가 있다. 그러나 모더나이트를 포함한 경우는 전하율이 40 %선밖에 되지 않는다. 제올라이트가 포함되지 않은 실리카-알루미늄만의 전하율 60 %와 비교하면 낮은 전하율로 모더나이트는 거의 활성에 참여하지 못하고 있다. 모더나이트는 산점이 제올라이트 Y보다 적으나 산의 강도가 크기 때문에 일반적으로는 활성이 커야 하나 Table 3에서 보는 바와 같이 코크의 생성량이 CoMo/SA-M는 5 %정도로 CoMo/A-

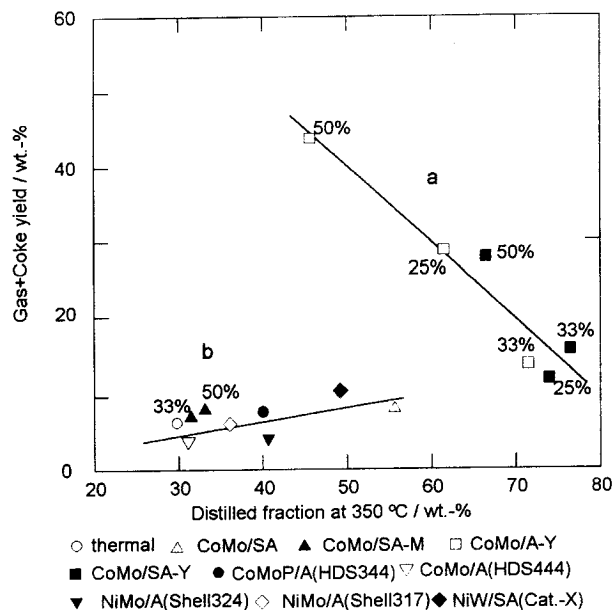


Fig. 1. Gas and coke yields obtained from cracking of vacuum gas oil on various catalysts.

25 %, 33 % and 50 % indicate zeolite content(wt%) in substrates. a: zeolite Y+alumina(or silica-alumina), b: HDS catalysts and mordenite-silica-alumina.

Y의 2%와 CoMo/SA-Y의 0.2%보다 큰 것으로 보아 모더나이트의 표면에서 코크가 생성되어 세공입구를 막게 되기 때문으로 생각할 수가 있다.

상용 촉매인 HDS344가 HDS444보다 전화율이 크다. HDS444에는 인이 산화인의 상태로 포함되어 있어서 산성으로 인한 분해가 촉진된 것으로 생각된다. 특히 생성물 중  $n\text{-C}_{10}$  값이 큰 것으로 보아도 알 수가 있다. Mickelson[15]은 인이 첨가될 경우 금속의 분산성이 좋아진다고 하고 있고 Kang 등[16]은 상압잔사유 상에서 수소화 반응시 HDS, HDM의 능력이 증가되고 잔사탄소유분(condensation carbon residue)이 적어진다는 보고도 있다. 또한 Stanislaus 등[17]은 인의 첨가로 강산점의 수는 감소하는 반면 산 강도는 급격히 증가되고 고온에서도 소결 현상이 줄어드는 연구결과를 발표하고 있다.

따라서 위의 결과를 종합해 보면 제올라이트가 포함되지 않은 탈황촉매의 경우는 분해활성이 적고 생성된 가스량도 적다. 그러나 제올라이트 Y가 혼합된 실리카-알루미나의 경우는 분해활성이 큰 것은 분해의 중요한 역할을 제올라이트가 하고 있음을 알 수가 있다. 그러나 모더나이트가 포함된 경우 즉 MoCo/SA가 60.4%의 전화율을 보이는 것으로 보아 MoCo/SA-M에서는 모더나이트가 활성화에 거의 관여하고 있지 못하고 있음을 알 수가 있다.

### 3.3. 가스, 코크 및 경질유분의 선택성

#### 3.3-1. 가스 및 코크의 선택성

Fig. 1은 생성물 중 코크와 가스량의 합을 중량 %로 나타내었다. 그림 중 나타낸 %는 기질 중 포함된 제올라이트의 중량 %이다. 제올라이트 Y가 포함된 촉매(a)상에서 얻은 코크+가스량이 다른 촉매(b)상에서 얻은 경우보다 많이 생성되었다. 즉 같은 전화율(350°C 유분)에서 보면 상용탈황용으로 설계된 촉매보다 제올라이트 Y가 포함된 것이 코크+가스량의 생성에서 매우 큰 것을 알 수가 있다. 그러나 제올라이트 Y가 포함된 촉매 중 제올라이트의 함량이 25-33%가 포함된 경우는 전화율은 높아도 상대적으로 코크+가스량이 적게 생성되고 있다. 제올라이트 Y가 포함된 촉매에서 보면 기질로서 실

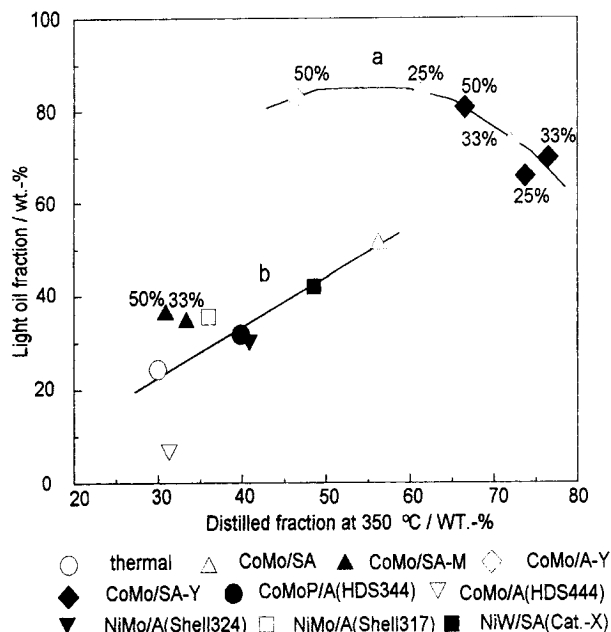


Fig. 2. Light oil yield( $C_5\text{-}C_9$ ) obtained from cracking of vacuum gas oil on various catalysts.

a: zeolite Y+alumina(or silica-alumina), b: HDS catalysts and mordenite-silica-alumina.

리카-알루미나가 포함된 것이 Lewis산점이 많은 알루미늄을 포함하는 것보다 전화율에서 현저히 큰 값을 나타내고 있고 가스+코크량도 적었다. 이는 Lewis산점뿐만 아니라 Brønsted산점을 가진 실리카-알루미나의 산성질과 중세공경에 기인된 것이라고 할 수가 있다. Table 2에서 기질이 실리카-알루미나가 알루미늄보다 평균 세공경이 현저히 큰 것을 보면 반응물이 실리카-알루미나에서 용이하게 확산되어 일차적으로 그의 활성점에서 분해하고 분해된 중간 생성물이 제올라이트에 들어가 반응한다는 것을 다시 확인할 수가 있다. 이는 제올라이트 Y가 50% 혼합된 경우는 오히려 전화율을 감소시킬 뿐만 아니라 가스와 코크를 많이 생성하는 것만 보아도 알 수가 있다. 실리카-알루미나에서 일차적으로 온화하게 분해하는 경우가 전화율을 증가시켜 준다는 것을 확인할 수가 있다.

#### 3.3-2. $C_5\text{-}C_9$ 분의 수율

반응물의 350°C 증류분 중  $C_5\text{-}C_9$  성분인 경질유의 수율을 구하여 Fig. 2에 나타내었다.  $C_5\text{-}C_9$  성분의 수율을 보면 기질에 제올라이트 Y가 포함된 경우(a)와 포함되지 않는 경우(b)가 확연히 구분되어 있다. 제올라이트 Y가 포함된 경우는 350°C의 유분 중  $C_5\text{-}C_9$  성분이 70% 이상을 나타내고 있다. 모더나이트가 포함된 경우는 제올라이트 Y가 포함된 경우에 비하여 현저히 수율이 떨어져 34% 정도를 나타내고 있다. Table 3에서 보는 바와 같이 모더나이트가 포함된 경우는 코크의 생성이 CoMo/SA-Y에 비하여 10배 정도로 매우 크다. 이는 모더나이트에서 코크가 생성되고 있음을 의미한다. 따라서 모더나이트가 포함된 경우는 급격한 활성저하가 경질유분의 생성량을 줄이고 있음을 알 수가 있다. 제올라이트 Y가 포함된 경우 (a)에서 보면 제올라이트의 함량이 큰 50%인 경우는 제올라이트의 분해 활성이 커  $C_5\text{-}C_9$  성분의 분율이 높지만 350°C의 증류분은 낮다. 이는 기질에서 1차로 분해가 일어나고 분해된 탄화수소가 제올라이트내로 들어가 반응할 수가 있으므로 제올라이트 함량이 너무 커지는 것은 상대적으로 기질의 양을 감소시키기 때문이다. 즉 1차 분해를 감소시키게 됨으로 결국 활성이 최대가 되는데는 가장 적절한 제올라이트의 함량이 있고 그 값이 33%정도가 됨을 알 수가 있다.

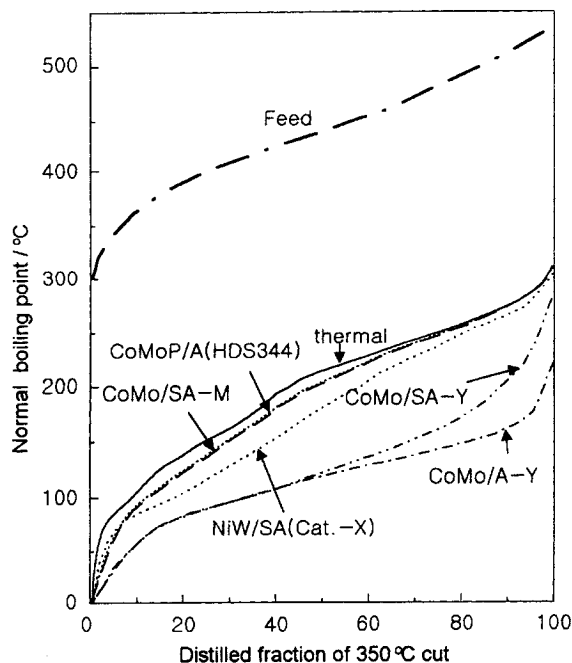


Fig. 3. Distillation curves of the product(<350 °C) obtained from cracking of vacuum gas oil on commercial and prepared catalysts.

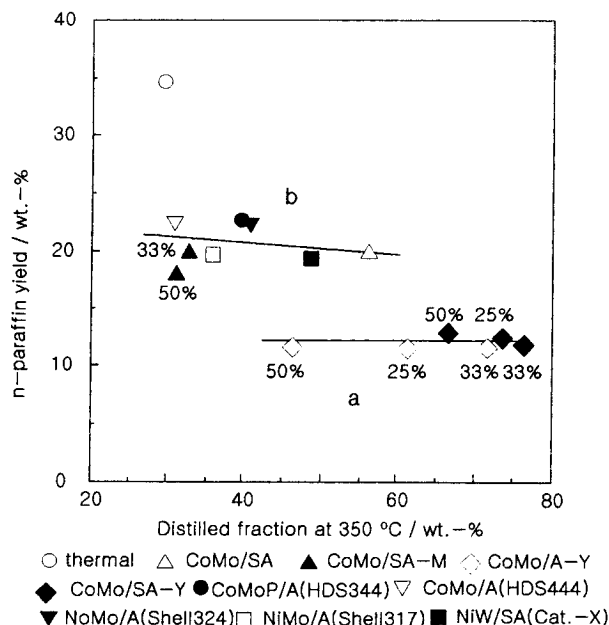


Fig. 4. n-Paraffin yield obtained from cracking of vacuum gas oil on various catalysts.  
a: zeolite Y+alumina(or silica-alumina), b: HDS catalysts and mordenite+silica-alumina.

### 3-3-3. 분해 생성유의 증류곡선

사용한 전 촉매에 대하여 생성물 중 액상성분(350 °C 유분)에 대하여 적분증류곡선을 구하여 원료유의 것과 비교하여 Fig. 3에 나타내었다. 사용된 원유는 비점분포가 350-600 °C에서 나타나고 있다. 생성물의 비점 분포에서 상용촉매인 HDS344와 Cat-X에 대하여는 단순 열분해의 것과 큰 차이가 나타나지 않고 있으며 모더나이트를 혼합한 경우인 CoMo/SA-M도 유사한 특성을 보이고 있다. 그러나 CoMo/SA-Y와 CoMo/A-Y의 경우는 Table 3에서 보는 바와 같이 전환율도

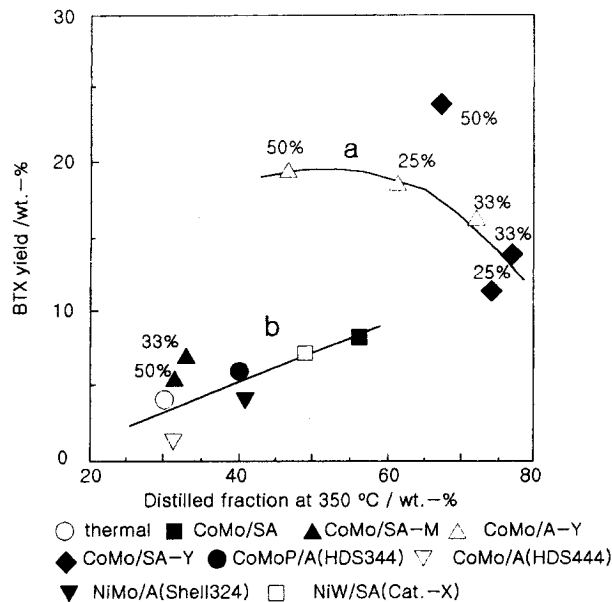


Fig. 5. BTX yields obtained from cracking of vacuum gas oil on various catalysts.

a: zeolite Y+alumina(or silica-alumina), b: HDS catalysts and mordenite+silica-alumina.

크고 단순한 열분해보다 비점 분포가 낮은 생성물 즉 경질화가 잘 일어나고 있음을 나타내고 있다. 여기에서 고비점 성분은 CoMo/A-Y의 경우가 CoMo/SA-Y 보다 적게 나타나고 있는 것은 Brönsted산점과 Lewis산점을 가진 실리카-알루미나(SA)의 산성질에 기인된다고 생각할 수가 있다.

### 3-3-4. 노르말-파라핀과 방향족 화합물의 선택성

촉매에 제올라이트 Y의 첨가가 노르말-파라핀과 방향족 화합물 중 BTX의 선택성에 어떤 영향을 주는가를 보기 위하여 350 °C 증류분 중에 포함된 그들의 함량을 Fig. 4와 5에 나타내었다.

Fig. 4에서 보면 열분해 반응의 경우 전환율이 30% 정도에서 노르말-파라핀의 선택성이 35%의 수준을 보이고 있으나 촉매 반응의 경우는 22%정도이고 특히 제올라이트가 포함된 것은 현저히 감소하여 12%정도가 되는 것을 알 수가 있다. 한편 Fig. 5를 보면 제올라이트 Y가 포함된 것이 타 촉매에 비해 BTX의 생성량이 훨씬 크다. 따라서 BTX의 생성은 제올라이트에서 이루어짐을 알 수가 있다. 그러나 BTX가 노르말-파라핀에서 생성된 것인지 또는 VGO 중 포함된 고비점의 방향족 화합물에서 분해에 의하여 생성된 것인지는 확실하지가 않다. 하지만 고비점의 반응물이 제올라이트 Y의 세공 내부로 확산되기는 힘들기 때문에 결국 노르말-파라핀이 제올라이트가 많을 경우 그의 세공내로 확산하여 BTX가 생성된다고 볼 수가 있다. 이는 Fig. 4와 5를 비교해 보아도 확실하다. 노르말-파라핀의 생성이 커지면 BTX의 양이 감소하는 역관계에서도 알 수 있다. 즉 큰 분자인 반응물이 1차 분해되지 않고서는 제올라이트 세공 내부로 들어가 분해하기 힘들기 때문에 분해 생성물인 파라핀이 방향족으로 전환되는 것으로 판단된다. 350 °C 증류분을 놓고 볼 때 제올라이트 함량이 큰 쪽에서 BTX생성량이 커지고 있다.

## 4. 결 론

이상의 결과로부터 VGO의 수소화 분해용 촉매의 연구에서 Mo와 Co의 영향이 고려될 수가 있겠으나 VGO의 분해반응에 중점을 두고 볼 때 제올라이트, 실리카-알루미나, 알루미나의 역할을 검토

하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

알루미나 및 실리카-알루미나에 제올라이트 Y를 혼합할 경우는 상용 탈황 촉매보다는 전화율을 크게 증가시키고 코크의 생성을 억제하였고 여기에서 기질이 알루미나보다는 Brönsted산이 많고 중세 공경이 큰 실리카-알루미나가 활성이 더 컸다. 모더나이트가 포함된 경우는 코크의 생성이 심하여 모더나이트는 거의 활성에 관여하지 못했다. 기질 중 Y의 함량이 증가할수록 전화율이 증가하나 33%에서 최대가 되며 이보다 많아지면 VGO의 전화율이 오히려 감소하였다. 분해 생성물 중 BTX의 생성은 VGO의 분해로 생성된 노르말-파라핀으로부터 제올라이트내에서 생성되는 것을 알았다. 생성물의 비점분포를 보면 기질이 알루미나인 경우가 실리카-알루미나의 경우보다 저비점 생성물이 많았다.

## 감 사

이 연구는 한양대학교 산업과학연구소의 재정지원에 의하여 수행된 것이며 이에 감사합니다.

## 참고문헌

1. Hughes, R.: *IEC Res.*, **26**, 1945(1987).

2. Ware, R. A. and Wei, J.: *J. Catal.*, **93**, 100(1985).
3. Satterfield, C. N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice", McGraw-Hill Co.(1980).
4. Otterstedt, J. E., Zhu, Y. M. and Sterte, J.: *Appl. Catal.*, **38**, 143 (1988).
5. Guerzoni, F. N. and Imanaka, T.: *J. Catal.*, **139**, 289(1993).
6. Corma, A. and Orchilles, A. V.: *J. Catal.*, **115**, 551(1989).
7. Guerzoni, F. N. and Abbot, J.: *Appl. Catal.*, **103**, 243(1993).
8. Thshio, I. and Yukihiro, T.: *Appl. Catal.*, **51**, 213(1989).
9. Corma, A. and Mochli, F. A.: *Appl. Catal.*, **84**, 31(1992).
10. Otterstedt, J. E., Zhu, Y. M. and Sterte, J.: *Appl. Catal.*, **70**, 43 (1991).
11. Corma, A., Grande, M. and Formes, V.: *J. Catal.*, **66**, 45(1990).
12. Ha, B. H., Guidot, J. and Barthomeuf, D.: *JCS Faraday Trans 1*, **75**, 1245(1979).
13. McDaniel, C. V. and Maher, P. K.: "Molecular Sieve", Soc. of Chem. Ind., London, 186(1968).
14. Kerr, G. T.: *J. Phys. Chem.*, **71**, 4156(1967).
15. Mickelson, G. A.: U.S. Pat., 3,755,148 and 3,749,644(1973).
16. Kang, B. C. and Wu, S. T.: *Appl. Catal.*, **45**, 221(1988).
17. Stanislaus, A. and Absi-Halabi, M.: *Appl. Catal.*, **39**, 239(1988).