

메조포러스 분자체에 담지된 Pt/Pd 촉매상에서 납사분해 잔사유의 방향족 화합물 수소화 특성

최종화 · 정순용[†] · 오성근*

한국화학연구원 응용화학연구부

305-600 대전시 유성구 장동 100

*한양대학교 응용화학공학부

133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2005년 9월 14일 접수, 2005년 11월 11일 채택)

Hydrogenation Characteristics of Aromatics in Residue Oil of Naphtha Cracking on Pt/Pd Impregnated Mesoporous Molecular Sieve

Jong Hwa Choi, Soon Yong Jeong[†] and Sung-Geun Oh*

Applied Chemistry and Engineering Division, KRICT, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

**Department of Chem. Eng. Hanyang Univ., 17, Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea*

(Received 14 September 2005; accepted 11 November 2005)

요 약

불화실리콘산(H_2SiF_6)과 질산알루미늄의 혼합 수용액을 주형으로 사용되는 $\text{C}_{16}\text{TMABr}$ (cetyltrimethylaminonium bromide)용액에 첨가하여 불화실리콘산의 hydrolysis 반응에 의해서 메조포러스 분자체(Al-MMS)를 합성하였다. 합성된 분자체를 분석한 결과 비표면적이 $981 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고, 기공 크기가 39 \AA 부근에서 균일함을 보이는 메조포러스 분자체가 합성되었으며, NH_3 -TPD 결과 산의 세기가 크지 않음을 알 수 있었다. 합성된 담체가 납사분해 잔사유에 포함되어 있는 방향족 화합물의 수소화 반응에 대한 촉매 담체로써 적용 가능성을 조사하기 위해서 Pt 및 Pd의 금속 성분을 담지시킨 후, 납사 분해 잔사유에 많이 포함되어 있는 방향족 화합물인 나프탈렌을 모델화합물로 정하고 나프탈렌의 수소화 반응에 대한 온도별 전환율, 반응속도 상수, 활성화 에너지를 조사하였다. 또한, 다른 메조포러스 담체와 상용 담체를 이용하여 촉매를 제조한 후 같은 방법으로 비교하였다. 그 결과 PtPd/Al-MMS 촉매가 우수한 탈방향족 활성과 황저항성을 나타내었으며, 다른 메조포러스 담체 및 상용 담체와 비교한 결과 활성이 우수하게 나타났다. 실제 납사분해 잔사유의 일종인 PGO(pyrolized gas oil)를 원료로 실험해 본 결과 활성이 우수하게 나타났으며 Pd/Al-MMS 촉매는 납사분해 잔사유에 포함된 방향족 화합물의 수소화 촉매로써 응용 가능성을 보였다.

Abstracts – Al containing mesoporous molecular sieve (Al-MMS) was synthesized by hydrolysis of H_2SiF_6 and $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. The material obtained was characterized by XRD, N_2 -physisorption. The specific surface area was $981 \text{ m}^2/\text{g}$, and the average pore size was uniformity 39 \AA . It was confirmed that the acidity of Al-MMS was milder than that of zeolite Y based on the results of NH_3 -TPD. Active materials, Pt and Pd, were loaded on Al-MMS in order to examine the feasibility of using Al-MMS as a catalyst support in the hydrogenation of aromatic compounds included in the residue oil of a naphtha cracker. The hydrogenation activity of PtPd/Al-MMS has been studied by following the kinetics of the hydrogenation of naphthalene, and by comparing the kinetic parameters obtained with Pt and Pd catalysts supported on the other mesoporous material support and commercial conventional support materials. PtPd/Al-MMS catalyst shows the highest activity of hydrogenation and sulfur resistance. The high activity of PtPd/Al-MMS was confirmed again in the hydrogenation of PGO (pyrolized gas oil), which is residue oil obtained from a naphtha cracker. Therefore, PtPd/Al-MMS can be applied to the hydrogenation of aromatic compounds included in the residue oil of a commercial naphtha cracker commercially.

Key words: Mesoporous Molecular Sieves, Naphtha, Residue, Hydrogenation, Aromatics

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: syjeong@kriict.re.kr

1. 서 론

국내에 들어온 원유는 대부분 증류 시설을 거쳐 정제하여 사용하게 되는데 원유를 증류하여 생산되는 제품 중 납사는 LPG와 등유 유분 사이에서 유출된다. 납사는 대부분 석유화학 원료를 생산하기 위해 열분해 과정을 거치면서 원치 않는 많은 부산물이 배출된다. 다량의 부산물은 대부분 공장 내 연료로 사용되고 있고 일부는 용제와 부생연료유로 제조되어 판매되고 있다. 하지만, 이러한 부산물에는 다량(50~80 wt%)의 방향족 화합물이 포함되어 있어서 연소시 많은 미세먼지, NO_x, 불완전 연소한 탄화수소 등이 배출된다. 정유 회사와 석유화학 단지에서는 집진시설을 갖추고 있어 정부 규제를 만족시키고 있으나 갈수록 대기환경 규제가 강화되고 있어 가까운 시일 안에 공장 자체 연료로 사용시 집진시설로는 환경 규제를 맞추기 어려울 것으로 생각된다. 또한, 정부 환경 규제 강화에 따라 경유에 포함된 다고리 방향족 함량도 2006년도에는 5~10%까지 규제되고 2010년도에는 1~2%까지 규제가 강화되는 시행안이 발표되어, 각 회사에서는 이를 제거하기 위한 새로운 공정 및 촉매 개발 연구를 활발히 진행하고 있다[1, 2].

그러나 방향족 화합물의 제거는 쉽지 않다. 크래킹 반응을 동반하지 않으면서 방향족 화합물을 선택적으로 수소화 반응을 일으켜 이중결합이 제거되면서 cyclo-compound나 straight-chain hydrocarbon compound로 전환하는 것이 필요하기 때문이다. 방향족 화합물은 열역학적 문제로 가혹한 조건에서 반응시켜야 하며, 탈방향족 반응이 일어나면서 동시에 크래킹 반응이 일어나 액체가 기체로 전환되어 액체수율이 떨어진다. 또한, 납사분해 잔사유 자체의 황 화합물은 촉매의 활성과 수명에 영향을 주므로 탈방향족 공정에서 촉매의 역할은 굉장히 중요하다.

탈방향족 공정에 사용되고 있는 촉매는 dealuminated zeolite Y의 담체에 귀금속 및 전이금속을 담지한 촉매가 시제품으로 나오고 있다[3-8]. 시제품에서 사용된 촉매 담체의 특징은 강력한 산점으로 인하여 크래킹 반응이 일어나 액체의 수율이 낮아지고 황 성분에 의해서 활성이 저하되는 단점을 가지고 있다.

1992년 Mobil사에서 합성한 MCM-41은 균일한 크기의 중기공성(mesoporous pore)의 hexagonal 기공구조로 되어 있으며, 높은 비표면적과 큰 pore size로 인하여 제올라이트의 작은 기공크기로 발생하는 적용범위의 한계를 극복할 수 있을 것으로 기대되어 많은 응용연구가 수행되고 있다[9, 10]. 최근에는 중기공성 담체인 KIT를 이용하여 여기에 MoO₃, 또는 NiO를 담지시켜 높은 thiophene 전환율을 보여주면서 탈황촉매의 담체로서의 사용 가능성을 보여 주었다[11]. 또한, 메조포러스 담체의 일종인 MCM-41을 이용하여 방향족 화합물의 수소화 반응에 사용하는 연구가 발표되었다. 이 연구에 의하면 MCM-41은 산도가 강하지 않아 크래킹 효과를 적게 나타나며 방향족 화합물을 분해하지 않고 cyclo-compound로 변환시켜 탈방향족 담체로서 강점을 나타낸바 있다[12]. 또한, Al-MCM-41을 담체로 이용한 촉매의 나프탈렌 수소화 반응과 황저항성에 대한 연구 결과도 발표되었다[13].

이와 같이 메조포러스 물질은 높은 비표면적을 가지고 있고 기공크기도 2 nm에서 10 nm까지 조절할 수 있어 반응물의 코킹에 의한 기공 입구의 막힘을 줄일 수 있으며, 반응물의 확산을 쉽게 하는 등 촉매 담체로서의 장점을 가지고 있다. 메조포러스 물질을 경제적으로 합성하려는 연구가 진행되고 있는데 이 중 불화규소화합물

을 이용하여 상압, 60 °C에서 단시간 동안의 합성 연구가 Jeong 등[14]에 의해서 발표한 바 있다. 이와 같은 담체를 응용하는 연구로는 티타늄이 치환된 메조포러스 물질을 합성하여 촉매로서 활성 등을 보고한 바 있으며, cyclohexane epoxidation과 2,6-di-tert-butyl phenol의 oxidation 반응에 적용시킨 결과 우수한 활성을 보여 준 바 있다[15].

본 연구에서는 메조포러스 분자체를 제조하여 담체로 사용하였으며, 담체별 활성 비교실험을 위해서 γ -alumina와 dealuminated zeolite Y의 상용 담체를 사용하였다. 위의 담체들에 백금 및 팔라듐을 담지시켜서 납사 분해 잔사유에 많이 포함되어 있는 방향족 화합물인 나프탈렌을 모델화합물로 정하고 제조된 촉매를 이용하여 나프탈렌의 수소화 반응에 대한 온도별 전환율, 반응속도 상수, 활성화 에너지를 조사하였다. 또한, 제조한 촉매의 상업적 적용 가능성을 측정하기 위해서 납사분해 잔사유인 PGO(pyrolyzed gas oil)를 사용해서 탈방향족 실험을 하였다.

2. 실 험

2-1. 메조포러스 담체의 제조

메조포러스 분자체는 Jeong 등[14]에 의해서 발표된 Al-MMS를 합성하였다. 24 vol% HF(MERCK, 48 vol%) 65 ml를 폴리에틸렌 병에 담은 후 10 g의 SiO₂(Rhodia Kofran, zeosil-155)를 넣어 30분 정도 mixing 하였다. 이때 발열되는 용해열을 냉각수를 이용하여 제거하였으며 불화규소 용액이 총 100 ml가 되게 물을 더 첨가하여 혼합하였다. 여기에 Al(NO₃)₃·9H₂O 1.2754 g을 넣고 60 °C에서 1시간 정도 200 rpm의 속도로 교반하였다. 이때 SiO₂/Al₂O₃ 몰비는 100이 되도록 하였다. 계면활성제 수용액은 탄소 수가 16개인 C₁₆TMABr(cetyltrimethylammonium bromide, BDH, 99%)를 4.8 wt%가 되게 증류수와 혼합한 후 균일상 용액을 얻기 위해 60 °C 항온조에서 1시간 정도 교반하며 동시에 수용액이 투명해질 때까지 유지시켰다. 이렇게 얻은 계면활성제 수용액 630 g을 미리 준비된 불화규소 수용액에 혼합하고 60 °C에서 1시간 동안 400 rpm으로 교반하였다. 이 혼합 용액에 150 ml NH₄OH(Jin Chemical, 28 vol%) 용액을 첨가하였다. NH₄OH 첨가 시 용액의 실리카 중합에 의한 겔화현상이 일어나며 60 °C에서 4시간 동안 교반한 후 60 °C 건조기에서 16시간 이상 숙성시켰다. 숙성 후 겔 혼합물의 용액의 pH는 10이었다. 이때 반응조성물의 몰 비는 SiO₂ : Al(NO₃)₃·9H₂O : HF : C₁₆TMABr : H₂O : NH₃=1: 0.02 : 4.62 : 0.50 : 264 : 11.4 이었다. 이를 여과하고, 증류수로 3회 세척한 후 110에서 건조하였다. 계면활성제는 600 °C에서 3시간 동안 질소를 그리고 3시간 동안 공기를 통과시켜 소성 제거하여 제조하였다.

2-2. 합성방법이 다른 메조포러스의 담체 제조 및 상용담체

메조포러스 물질인 Al-KIT는 Kim 등[16]의 방법에 의해서 합성하였다. 먼저 46.9 g의 1 M NaOH와 14.3 g Ludox HS-40(39.5 wt% SiO₂, 0.4 wt% Na₂O, 60.1 wt% H₂O, Du Pont)을 혼합한 후 80 °C에서 2 h 동안 교반하여 sodium silicate 용액을 제조하였다. 다음 20 g의 25 wt% CTABr(hexadecyltrimethylammonium bromide, Merck)과 0.29 g의 28 wt% 암모니아수 혼합한 후 교반하여 CTABr 용액을 제조하였다. 이 용액에 미리 제조한 sodium silicate 용액을 한 방울씩 첨가하면서 상온에서 1시간 이상 교반하였다. 이때의 물

조성비는 $\text{SiO}_2 : \text{CTABr} : \text{Na}_2\text{O} : (\text{NH}_4)_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 6 : 1 : 1.5 : 0.15 : 250$ 이었다. Sodium silicate 용액을 넣은 후 100°C 건조기에서 하루 동안 반응시켰다. 1일이 지난 후 혼합용액을 꺼내어 식히고, 아세트산(30 wt%)을 이용하여 pH를 10.2가 되도록 맞추고 상온에서 교반하면서 $\text{Na}_4\text{EDTA}/\text{CTABr}$ 의 몰비가 8이 되도록 30 wt% Na_4EDTA 용액을 첨가해 주었다. 100°C 건조기에서 반응시킨 후 pH 조절단계 2번 반복해 주었다. 모든 과정이 끝난 후 aspirator를 사용하여 증류수로 여과, 세척한 후 건조하였다. 건조 후 시료 10 g을 95% 200 ml EtOH과 5 ml HCl(35.5 wt%) 용액으로 세척한 후 건조하였다. 에탄올에(99.8%, 20 ml/g) AlCl_3 0.640 g을 녹인 후 10 g의 촉매담체를 넣어 1~2시간 정도 교반하였다. 마지막으로 여과, 세척(EtOH), 건조, 소성(600°C , 6 h)하여 Al-KIT를 제조하였다. 상용담체로는 dealuminated zeolite Y($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ Mole Ratio=60, PQ Corp.)와 γ -alumina(Johnson Matthey)를 사용하였다.

2-3. 촉매의 제조

위의 4가지 담체를 이용하여 방향족 화합물 수소화 촉매로서의 활성을 알아보기 위해 반응활성이 우수하다고 알려진 Pt, Pd를 담지시켜 촉매를 제조하였다. Tetraamineplatinum chloride(Alfa, 99.998%, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 tetraaminepalladium chloride(Alfa, 99.9%, $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)를 incipient wetness method를 이용하여 담지시키고, 담지 후에 Pt가 0.5 wt%와 Pd가 0.5 wt%가 되도록 하여 분말촉매를 제조하였다. 성형촉매는 결합제로써 pseudo-boehmite를 사용하고 이를 peptizing 시키기 위해서 아세트산을 첨가하고 적당량의 물을 첨가하여 extruder를 이용하여 촉매의 지름이 약 1.6 mm이고 길이가 10 mm인 실린더형 성형촉매를 제조하였으며, 상온 건조한 후 550°C , 공기 분위기하에서 4시간 동안 소성하여 유기물을 제거하여 제조하였다.

2-4. 물성 분석

시료들의 구조적 변화를 관찰하기 위해서 $\text{CuK}\alpha$, 35 kV, 15 mA 조건에서 X-ray powder diffractometer(Rigaku)를 이용하여 X-ray 회절 분석하였다. 데이터는 2θ 가 $1.5\sim 60^\circ$ 범위에서 0.02° 간격으로 얻어졌으며 주사속도는 $4^\circ/\text{min}$ 이었다. 또한, ASAP 2010 Micromeritics를 통해 77 K에서 질소 흡-탈착 등온선을 얻어 시료들의 흡착량과 세공크기, 비표면적, 기공분포 등을 구하였다. 모든 시료는 분석하기 전에 300°C 에서 4시간 이상 탈기시켰다. 화학적 성분을 측정하기 위해서 XRF 분석으로 Si 및 Al 함량을 측정하였다.

2-5. 활성 측정

활성 측정은 촉매를 수소 환원시킨 후 batch형 반응기를 이용하여 측정하였다. 제조된 촉매는 120°C 에서 2시간 동안 건조시킨 후 1 g을 정확히 정량하여 알루미늄 boat에 넣고 수소 환원장치에 넣는다. 수소 환원장치의 운전조건은 수소 흐름속도가 250 cc/min, 온도는 400°C , 2시간 동안 촉매를 환원시킨다. 수소 환원이 끝난 후 수소 흐름 하에서 상온까지 냉각시킨 후 촉매를 가능한 빨리 autoclave 속에 넣고 sealing 한 후 autoclave 안에 있는 공기를 뺀 후 수소를 1~2기압 정도 넣는다. 반응기 온도를 $150\sim 200^\circ\text{C}$ 까지 승온시키고, sample loader에 95 g의 n-hexadecane에 5 g의 나프탈렌을 혼합한 후 진공펌프를 이용하여 sample loader 안에 있는 공기를 제거한 뒤 시료를 280°C 까지 예열한 후 반응기 안에 밀어 넣는다.

반응기의 압력을 수소로 50 기압으로 맞춘 후 교반 속도 350 rpm으로 반응을 시작한다. 반응에 사용되는 촉매는 0.1 mm 이하 크기의 분말촉매를 사용하였다. 반응물을 위하여 FID detector와 capillary column(DB-1, J&W scientific inc.)을 갖춘 GC로 성분을 분석하였다. 황저항성을 측정하기 위해서 위의 반응물에 dibenzothiophene을 황 함량 기준으로 50 ppm을 혼합하여 같은 방법으로 활성을 측정하였다. 위의 촉매를 회수하여 아세톤으로 수세한 후 황 기준 50 ppm이 포함된 반응물에 넣고 활성실험을 하였다. 위와 같은 방법으로 3번 실시하여 활성저하를 실험하였다.

제조된 촉매가 실제 상용화 공정에서 사용 가능성을 조사하기 위하여 납사분해 잔사유의 일종인 PGO를 이용하여 탈방향족을 실험하였으며, PGO에는 황성분이 217 ppm이 포함되어 있기 때문에 더 이상의 황 성분을 추가하지 않았다. PGO의 성분 분석을 위해서 GC/MS(Hewlett-Packard 5890A Gas Chromatograph/Jeol JMS-DX303 Mass Spectrometer)를 사용하였고, PGO의 황 성분 분석을 위해서 Sulfur Analyzer(Donam DS6200 Gas Chromatograph/Pulsed Flame Photometric Detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

담체 종류에 따른 XRD Pattern은 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 Al-MMS 담체의 전형적인 메조포러스 담체 피크를 보여주고 있으며, 메조포러스 골격 안에 있는 실리콘의 일부가 알루미늄으로 치환되면서 hexagonal array가 약간 찌그러진 모습을 보여 주고 있으며, 이것은 Jeong 등[14]의 XRD 결과와 같은 결과를 보여 주고 있다. Fig. 1(b)는 Al-KIT의 XRD 피크를 보여주고 있는데 전형적인 메조포러스 분자체의 X선 회절도를 보여주고 있는 것으로 보여 활성이 잘 되었음을 보여 주고 있으며 또한 Kim 등[16]의 XRD 결과와 같은 결과를 보여 주고 있다. Fig. 1(c)는 상용담체로써 전형적인 zeolite Y 피크를 보여주고 있고, Fig. 1(d)는 상용담체로써 무정형의 γ -alumina의 XRD pattern을 보여주고 있다. Table 1에는 질소흡착장치를 이용한 담체의 비표면적, 기공부피, 평균 기공크기를 나타내었다. 메조포러스 물질은 $938 \text{ m}^2/\text{g}$ 이상의 높은 비표면적을 나타내었으며 dealuminated zeolite Y는 $782 \text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 가지고

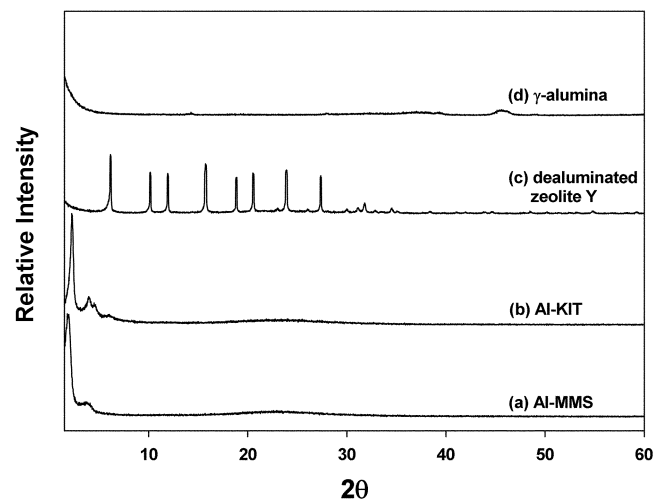
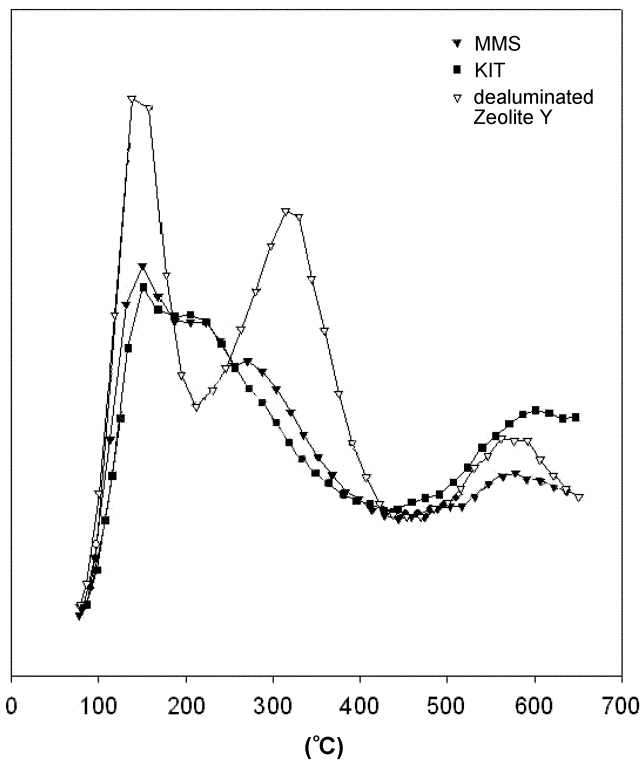


Fig. 1. XRD Patterns of catalyst supports.

Table 1. Physical and chemical properties of catalyst supports

| Sample | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio (gel mixture) | SiO ₂ /Al ₂ O ₃ mole ratio by XRF (calcined product) | Surface Area (m ² /g) | Pore Volume (cc/g) | Average Pore Diameter (BJH)(Å) |
|--|--|--|-------------------------------------|-----------------------|-----------------------------------|
| Al-MMS | 100 | 164 | 981 | 1.14 | 39 |
| Al-KIT | 40 | 43 | 938 | 1.32 | 33 |
| Dealuminated Zeolite Y (CBV-760, PQ Corp.) | - | 60 | 782 | 0.27 | 26 |
| γ-Al ₂ O ₃ (Aldrich) | - | - | 75 | 0.48 | 126 |

Fig. 2. NH₃ Temperature programmed desorption (TPD) of Al-MMS, Al-KIT, Dealuminated-Zeolite Y.

있고, γ-alumina의 경우 75 m²/g의 작은 비표면적을 가지고 있다. 기공 크기 면에서 메조포러스 물질은 33~39 Å의 균일한 크기가 있고 γ-alumina는 상당히 큰 기공 크기를 가지고 있다. Al-MMS의 경우 SiO₂/Al₂O₃의 비가 100인 성분을 넣고 반응시켰으나 소성된 시료의 SiO₂/Al₂O₃의 비가 164인 것으로 보아 일부 알루미늄이 골격 안으로 들어가지 않고 유출되었음을 보여주고 있으며, Al-KIT의 경우 SiO₂/Al₂O₃의 비가 오차범위 내에서 거의 같은 것으로 보아 알루미늄 손실 없이 골격 안으로 들어갔음을 보여 주고 있다.

Fig. 2는 NH₃-TPD 곡선을 보여주고 있다. Al-MMS의 TPD 곡선은 150 °C에서 큰 피크가 있으며, 낮은 온도에서 탈착되는 것으로 보아 산의 세기는 약한 반면, dealuminated zeolite Y는 150 °C와 350 °C 부근에서 탈착 피크를 보여주고 있다. 이것으로 볼 때 산의 세기는 약한 것과 강한 것을 동시에 가지고 있으며, 특히 산의 세기가 강한 site는 크래킹 반응을 동반하는 것으로 알려졌다[18]. 그러므로 Al-MMS는 산의 세기가 비교적 약하므로 크래킹 반응을 동반하지 않음을 추측할 수 있다.

납사분해 잔사유에 많이 함유되어 있는 방향족 화합물인 나프탈

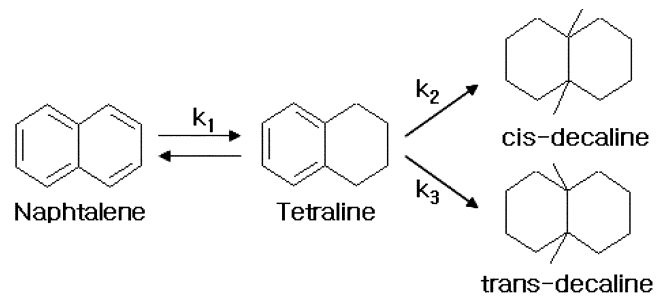


Fig. 3. General reaction scheme for the hydrogenation of naphthalene.

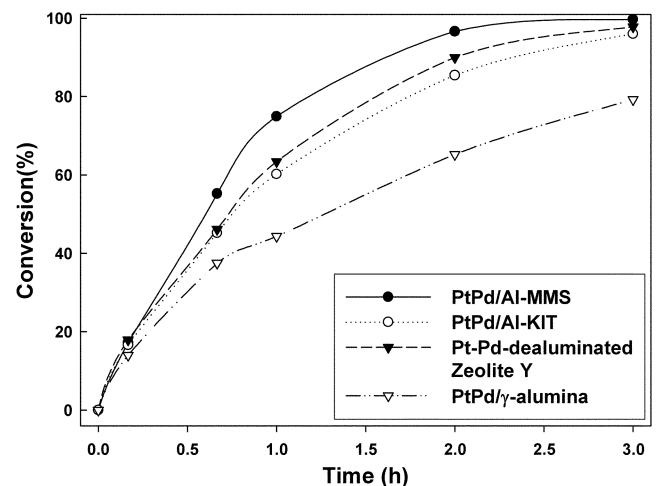


Fig. 4. Kinetics of naphthalene hydrogenation on PtPd/MMS, PtPd/KIT, PtPd/dealuminated zeolite Y and PtPd/alumina catalysts at 200 °C.

렌을 모델화합물로 하여 hexadecane을 용매로 사용하였으며 가급적 납사분해 잔사유와 비슷하게 제조하여 활성 실험을 하였다. 나프탈렌의 반응경로는 Fig. 3에서 나타내는 바와 같이 수첨 반응이 일어나면서 나프탈렌은 테트라린으로 전환된 후 테트라린은 다시 cis-decaline과 trans-decaline으로 전환된다. 또한, 촉매에 따라서 크래킹 현상이 심해지면 decaline은 다시 분해되어 탄화수소 가스로 바뀌게 되면서 액체의 수율이 작게 된다.

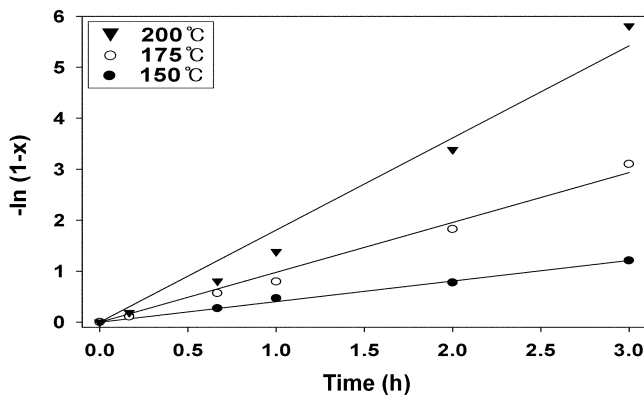
Fig. 4는 200 °C에서 다양한 담체를 사용하여 제조한 촉매의 나프탈렌에 대한 전환율을 나타내고 있다. 각 담체별 전환율 그래프를 살펴보면 PtPd/Al-MMS의 촉매 활성이 우수한 것으로 나타났으며 주로 메조포러스 담체가 γ-alumina 보다 전환율이 증가함을 보여 주고 있다. 이는 메조포러스 담체가 기공크기도 크며 비표면적이 크기 때문에 촉매의 활성성분과 반응물이 접촉할 확률이 높아

나프탈렌의 전환율이 증가함을 보여 주고 있다. γ -alumina는 비표면적이 너무 작아 활성이 떨어짐을 볼 수 있다. 메조포러스 담체의 특성으로 보면 기공의 크기가 크기 때문에 분자가 이동할 때 확산을 원활하게 해 줄 뿐만 아니라, coking 현상이 일어나도 기공의 입구가 잘 막히지 않으며 비표면적 및 기공부피도 제올라이트 등의 다른 담체에 비해 매우 커서 전환율이 증가하였음을 보여 주고 있다.

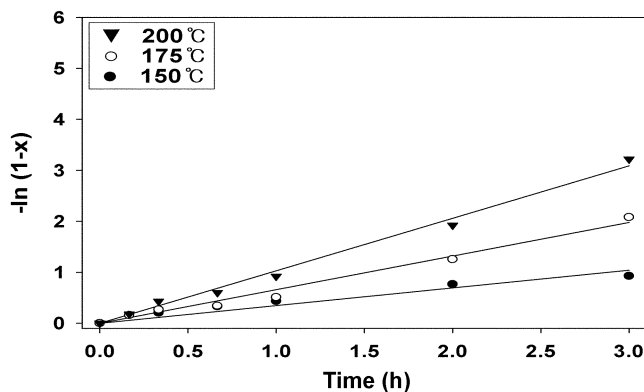
PtPd/Al-KIT가 PtPd/Al-MMS보다 활성이 약간 작은 것은 기공크기 및 비표면적이 약간 작은 것으로부터 기인한 것으로 보이며 PtPd/Al-KIT와 PtPd/dealuminated zeolite Y는 거의 비슷한 활성을 보였다. 이와 같이 비슷한 활성을 보이는 이유는 dealuminated zeolite Y가 기공크기 및 비표면적은 비교적 작지만 acidity가 강하기 때문에 이러한 acidity가 나프탈렌의 수소화 반응에 기여했기 때문이라 생각된다.

Fig. 3의 반응 경로에 따르면 나프탈렌이 테트라린까지 가는 수소화 반응은 가역 반응인 반면에 테트라린의 탈 수소화 반응은 무시할 수 있으므로 테트라린의 수소화 반응은 비가역반응이다. Girgis와 Gates[19]에 의하면 150~200 °C 온도 영역에서의 평형농도는 무시할 만하므로 테트라린 형성반응은 비가역 반응이라 할 수 있다. 이와 같은 가정을 토대로 나프탈렌을 수소화 반응을 1차 비가역반응으로 가정하고 반응 속도상수를 다음과 같이 구하였다.

$$-\ln(1-x)/t = k_1$$



(a) PtPd/Al-MMS



(b) PtPd/Al-KIT

Fig. 5. Pseudo-first-order kinetic plots for naphthalene hydrogenation on (a) PtPd/Al-MMS (b) PtPd/Al-KIT at 150 °C, 175 °C and 200 °C reaction temperature.

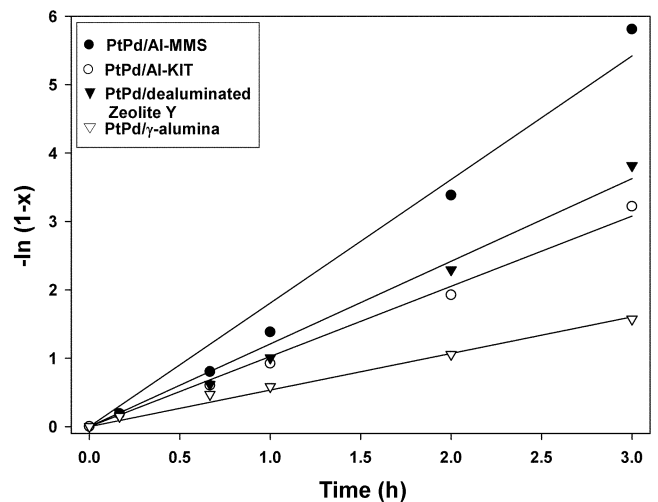


Fig. 6. Pseudo-first-order kinetic plots for naphthalene hydrogenation on various catalysts at 200 °C.

Table 2. Pseudo-first-order kinetic rate constants and activation energies for the hydrogenation of naphthalene (k_1) obtained on the different supported catalysts

| Catalyst | k_1 (h ⁻¹) | | | E_{act} (kJ/mol) |
|--|--------------------------|--------|--------|--------------------|
| | 150 °C | 175 °C | 200 °C | |
| PtPd/Al-MMS | 0.38 | 1.03 | 1.94 | 51 |
| PtPd/Al-KIT | 0.30 | 0.67 | 1.04 | 34 |
| PtPd/Dealuminated Zeolite Y | 0.39 | 0.72 | 1.27 | 39 |
| PtPd/ γ -Al ₂ O ₃ | 0.20 | 0.30 | 0.50 | 31 |

Fig. 5, 6은 위에서 가정한 속도식이 잘 맞고 있음을 증명하고 있고 이 결과는 나프탈렌의 수소화 반응을 1차 비가역반응이라 가정한 이전의 연구결과와 일치한다[20~23]. Fig. 5, 6의 기울기로부터 촉매의 종류에 따라, 온도에 따라 k_1 값을 linear regression에 의해서 구할 수 있다. 이들의 값을 Table 2에 나타내었다. 메조포러스 담체(Al-MMS)로 만든 촉매가 다른 상용담체의 촉매보다 활성이 높음을 보여 주고 있으며, 활성도가 좋은 순서대로 나열하면 PtPd/Al-MMS>PtPd/dealuminated zeolite Y>PtPd/Al-KIT>PtPd/ γ -alumina와 같다. 이 이유는 메조포러스 담체가 비표면적이 크고, 기공크기가 크기 때문에 활성성분의 분산도를 좋게 하고 coking 등에 의한 기공 막힘 현상이 거의 없어 활성저하가 일어나지 않아 활성이 좋은 것으로 예상된다. 이에 반하여 γ -alumina는 나프탈렌의 수소화 반응에 대한 속도상수 k_1 값이 가장 작는데 이는 γ -alumina의 비표면적이 너무 작기 때문에 귀금속 활성 성분의 분산도가 떨어져서 활성이 떨어짐을 추측할 수 있다. 여러 다른 온도에서 활성을 측정함으로써 Arrhenius plot에 의해서 활성화 에너지를 구할 수 있다. Arrhenius plot은 Fig. 7에 나타내었고, 활성화 에너지는 Table 2에 나타내었다. 촉매에 따라 31~51 kJ/mol을 나타낸다. Al-MMS 담체를 제외하고는 담체에 따라 활성화 에너지 값이 크게 변하지 않았으며, 비교적 낮은 활성화 에너지 값을 가지고 있다. 이것은 담체에 존재하고 있는 brönsted acidity sites에 방향족 화합물이 강력하게 흡착되었기 때문이라 생각된다. 이와 같은 결과로써 Corma 등[12]은 나프탈렌의 수소화 반응에서 제올라이트 Y를 담체로 하여 제조

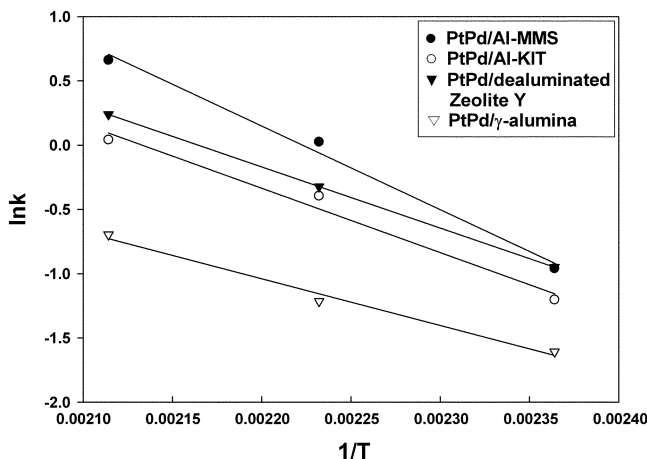


Fig. 7. Arrhenius plots for hydrogenation of naphthalene using various catalysts.

한 촉매의 활성화 에너지가 작은 이유를 brönsted acid sites에 나프탈렌이 강하게 흡착했기 때문이라고 보고하였다.

황저항성은 귀금속 촉매에 있어서는 매우 중요한 요소이다. 왜냐하면, 일반적으로 귀금속 촉매는 황에 의해 피독되기 때문이다. 본 실험에서 제조된 촉매의 황저항성을 측정하기 위해서 나프탈렌 용액에 황 기준 50 ppm의 dibenzothiophene을 첨가하였다. 200 °C에서 활성 실험을 한 다음, 위의 촉매를 다시 회수하여 아세톤으로 수차례 세척한 후 황 기준 50 ppm이 포함된 새로운 반응물에 다시 넣고 같은 방법으로 활성 실험을 3번 반복하여 반응속도상수를 구하였다. 이에 따른 결과를 Fig. 8에 나타내었다. PtPd/Al-MMS와 PtPd/dealuminated zeolite Y는 200 °C에서 비슷한 활성저하를 보였으며, 50 ppm 황이 있는 반응물을 1번 반응시켰을 때 반응속도 상수의 비가 0.8까지 감소하고 반응물을 2번 연속해서 반응시켰을 때 0.6까지 감소하였으며, 3번 연속반응 시 0.4까지 감소한 것으로 보아 황 성분 때문에 활성이 저하됨을 보여 주고 있다. PtPd/γ-alumina는

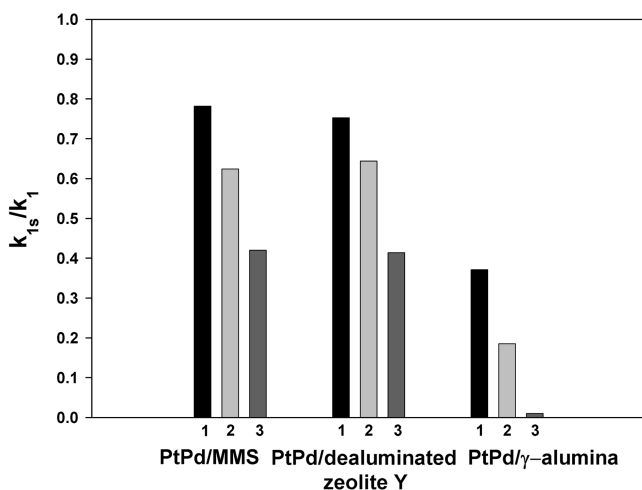


Fig. 8. Relative hydrogenation activity at 200 °C of Pt and Pd-supported catalysts after addition of 50 ppm sulfur to the naphthalene feed. (k_1 : kinetic constant of sulfur-free feed, k_{1s} : kinetic constant of sulfur-added feed).

Table 3. Properties of the PGO feed

| Properties | |
|--------------------------------------|---------|
| Sulfur content(ppm) | 217 ppm |
| Density at 27 °C(gcm ⁻³) | 0.9942 |
| Compounds | (wt%) |
| Naphthalene | 24.8 |
| 1-methyl 1-H indene | 11.4 |
| 2-methylindene | 10.2 |
| 1-methyl Naphthalene | 8.3 |
| Indene | 7.6 |
| 2-methyl Naphthalene | 5.6 |
| 1,1-Biphenyl | 2.3 |
| 1-methyl 2-propenyl Benzene | 2.3 |
| ethyl methyl Benzene | 2.1 |
| Others | 25.4 |

반응속도 상수의 비가 3번 연속처리 시 0.05 이하로 감소하여 황에 쉽게 피독 되었음을 보여 주었다. 메조포러스 담체와 제올라이트 Y가 황저항성이 비교적 강한 것은 brönsted acid sites의 존재 때문인 것으로 알려졌다. 이 brönsted acid는 황이 Pt와의 결합력을 약화시켜 수소와 결합함으로써 촉매의 황저항성이 강해지는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과로써 Corma 등[12]은 Brönsted acid site와 Pt 입자의 상호작용에 의해서 전자 결핍 상태인 Pt⁺ 입자가 만들어지고 이들의 전자 결핍된 Pt 입자가 황과의 결합력을 약하게 한다고 보고하였다. 그러나 황성분이 50 ppm 존재하는 반응물로 3번 반응시켰을 때 반응속도 상수의 비가 0.4로 감소하는 것으로 보아 황저항성이 강한 새로운 촉매의 개발이 필요하거나 원료에 포함되어 있는 황 성분을 먼저 제거한 다음 탈방향족 반응을 시키면 좀 더 경제적으로 반응을 진행시킬 수 있을 것으로 생각한다.

PGO는 납사분해 잔사유의 일종으로 방향족 화합물이 많은 물질로 되어 있다. Table 3은 PGO의 황 성분 함량, 방향족 화합물의 종류 및 함량을 나타내었다. 또한, naphthalene, 1-methyl naphthalene, 2-methyl naphthalene 등이 많이 존재하고 황 함량은 217 ppm으로 비교적 많이 존재하고 있다. 본 실험에서는 나프탈렌의 탈방향족 실험에서 가장 활성이 좋은 촉매인 PtPd/Al-MMS를 이용하여 PGO 속에 포함되어 있는 방향족 화합물을 수소화 반응시켰다. PGO에는 나프탈렌이 가장 많이 함유되어 있기 때문에 나프탈렌의 분해 속도로 PGO의 탈방향족 성능을 측정하였다. 반응조건 및 결과는 Fig. 9에 나타내었다. 나프탈렌이 초기 농도인 24.8 wt%에서 30분이 지나서 14.8 wt% 까지 감소하였으며, 2시간이 지나면 거의 감소하였음을 나타내고 있다. 이것으로 볼 때 PGO에 포함된 나프탈렌은 2시간이 지나면 거의 없어짐을 나타내고 있다. 그러므로 PtPd/Al-MMS는 납사분해 잔사유에 황성분이 217 ppm이나 있는데도 불구하고 높은 초기 활성을 보여주며 탈방향족 촉매로서 가능성을 보여 주었다.

3. 결 론

알루미늄이 치환된 메조포러스 물질(Al-MMS)은 불화실리콘산과 질산알루미늄 수용액으로부터 C₁₆TMABr 용액에서 불화실리콘산의 hydrolysis 반응에 의해서 합성되었다. 합성한 메조포러스 분자

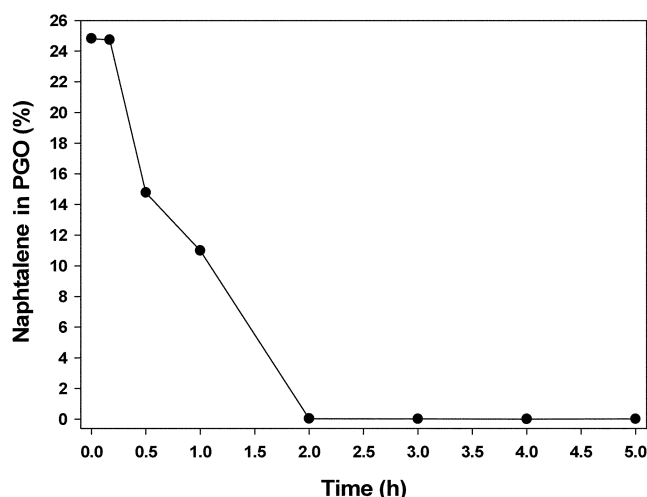


Fig. 9. Hydrogenation of naphthalene in PGO on PtPd/MMS catalyst. (reaction conditions temp: 300 °C, 5.0 MPa H₂, 5 g catalyst, 100g PGO).

체는 XRD, 질소흡착, XRF와 NH₃-TPD로 분석한 결과, 결정도가 우수한 메조포러스 분자체가 합성되었음을 알 수 있었고, 비표면적이 981 m²/g으로 큰 비표면적을 가지며, 기공크기는 39 Å 부근에서 균일함을 보여 주었다. 이것을 담체로 하여 제조한 PtPd/Al-MMS 촉매의 나프탈렌 탈방향족 활성에 대해서 실험하였고, 위의 담체를 비교 평가하기 위해서 합성방법이 다른 메조포러스 물질을 합성하고 또한 상용담체를 이용하여 제조한 촉매의 활성을 비교하였고 이 결과는 다음과 같다.

(1) 나프탈렌의 탈방향족 반응에 대한 활성은 PtPd/Al-MMS > PtPd/dealuminate zeolite Y > PtPd/Al-KIT > PtPd/γ-alumina 순으로 나타났다.

(2) 황저항성은 dealuminate zeolite Y와 메조포러스 담체가 비슷하게 나타났으며 γ-alumina의 경우 황에 의한 피독이 심해서 활성 저하가 쉽게 일어남을 알 수 있었다.

Al-MMS의 물질 및 촉매 특성을 볼 때 기공의 크기가 크기 때문에 분자가 이동할 때 확산을 원활하게 하여 줄 뿐 아니라, coking 현상이 일어나 기공의 입구가 잘 막히지 않으며, 적당한 크기의 산도가 있어 방향족 화합물의 수첨 반응 시 크래킹 반응은 잘 일어나지 않으므로, 이러한 성질을 이용해서 경유에 포함되어 있는 방향족 함량을 선택적으로 줄일 수 있는 반응에 적용 가능성이 있음을 알 수 있었다. Al-MMS 담체에 Pt와 Pd를 담지시킨 촉매는 납사분해 잔사유에 포함된 나프탈렌이 쉽게 수소화 반응이 진행되었음을 알 수 있었고, 우수한 수소화 반응 활성, 황저항성, 촉매 수명, 액체 수율을 보여줌으로써 납사분해 잔사유에 포함된 방향족 화합물을 제거하는 효과적인 촉매로써 상용화 가능성을 보여 주었다.

참고문헌

- Huang, T. C. and Kang, B. C., "The Thioresistance of Platinum/Aluminum Borate Catalysis in Aromatic Hydrogenation," *Journal of molecular Catalysis A: Chemical*, **103**, 163-174(1995).

- Santikunaporn, M., Herrera, J. E. and Resasco, D. E., "Ring Opening of Decaline and Tetralin on HY and Pt/HY Zeolite Catalysts," *Journal of Catalysis*, **228**, 100-113(2004).
- Fujikawa, T., Idei, K. and Ebihara, T., "Aromatic Hydrogenation of Distillates over SiO₂-Al₂O₃-Supported Noble Metal Catalysts," *Applied Catalysis A: General*, **192**, 253-261(2000).
- Kimbara, N. and Charland, J., "First Resolution of a Free Secondary Phosphine Chiral at Phosphorus and Stereospecific Formation and Structural Characterization of a Homochiral Secondary Phosphine-Borane Complex," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 3874-3877 (1996).
- Schmitz, A. D. and Song, C. S., "Shape-Selective Isopropylation of Naphthalene. Reactivity of 2,6-diisopropylnaphthalene on Dealuminated Mordenites," *Catalysis Today*, **31**, 19-25(1996).
- Winqvist, B. H., "Hydrogenation Catalyst and Process," U.S. Patent No. 5,391,291(1995).
- John, W. W., "Catalyst Containing Zeolite Beta," U.S. Patent No. 5,536,687(1996).
- William, R. D., "Method for Removing Magnesium from Aluminum-Magnesium Alloys with Engineered Scavenger Compound," U.S. Patent No. 5,500,100(1996).
- Beck, J. S., Vartuli, J. C., Roth, W. J., Leonowicz, M. E., Kresge, C. T., Schmitt, K. D., Chu, C. T., Olson, D. H., Sheppard, E. W., McCullen, S. B., Higgins, J. B. and Schlenker, J. L., "A New Family of Mesoporous Molecular Sieves Prepared with Liquid Crystal Templates," *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834-10843(1992).
- Kresge, C. T., Leonowicz, M. E., Roth, W. J., Vartuli, J. C. and Beck, J. S., "Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-crystal Template Mechanism," *Nature*, **359**, 710-712(1992).
- Yue, Y., Sun, Y. and Gao, Z., "Disordered Mesoporous KIT-1 as a Support for Hydrodesulfurization Catalysts," *Catalysis letters*, **47**, 167-171(1997).
- Corma, A., Martinez, A. and Martinez-Soria, V., "Hydrogenation of Aromatics in Diesel Fuels on Pt/MCM-41 Catalysts," *Journal of Catalysis*, **169**, 480-489(1997).
- Park, K. C., Yim, D. J. and Ihm, S. K., "Characteristics of Al-MCM-41 Supported Pt Catalysts: Effect of Al Distribution in Al-MCM-41 on its Catalytic Activity in Naphthalene Hydrogenation," *Catalysis Today*, **74**, 281-290(2002).
- Jeong, S. Y., Suh, J. W., Lee, J. M. and Kwon, O. Y., "Preparation of Silica-Based Mesoporous Materials for Fluorosilicon Compounds: Gelation of H₂SiF₆ in Ammonia Surfactant Solution," *Journal of Colloid and Interface Science*, **192**, 156-161 (1997).
- Ahn, W. S., Kim, N. K. and Jeong, S. Y., "Synthesis Characterization, and Catalytic Properties of Ti-containing Mesoporous Molecular Sieves Prepared using a Fluorosilicon Compound," *Catalysis Today*, **68**, 83-88(2001).
- Kim, J. M., Jun, S. and Ryoo, R., "Improvement of Hydrothermal Stability of Mesoporous Silica Using Salts: Reinvestigation for Time-Dependent Effects," *J. Phys. Chem. B*, **103**, 6200-6205 (1999).
- Jeong, S. Y., Suh, J. W., Lee, J. M. and Kwon, O. Y., "Preparation of Silica-Based Mesoporous Materials for Fluorosilicon Compounds: Gelation of H₂SiF₆ in Ammonia Surfactant Solution," *Journal of Colloid and Interface Science*, **192**, 156-161

- (1997).
18. Costa, C., Lopes, J. M., Lemos, F., Ramôa Ribeiro, F., "Activity-Acidity Relationship in Zeolite Y: Part 2. Determination of the Acid Strength Distribution by Temperature Programmed Desorption of Ammonia," *J. Mol. Cat. A : Chemical*, **144**, 221-231(1999).
19. Girgis, M. J. and Gates, B. C., "Reactivities Reaction Networks and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2021-2058(1991).
20. Koussathana, M., Vamvouk, D., Economon, H. and Verykios, X., "Slurry-Phase Hydrogenation of Aromatic Compounds over Supported Noble Metal Catalysts," *Appl. Catal.*, **77**, 283-301(1991).
21. Lin, S. D. and Song, C., "Noble Metal Catalysis for Low-Temperature Naphthalene Hydrogenation in the Presence of Benzothiophene," *Catal. Today*, **31**, 93-104(1996).
22. Bouchy, M., Peureux-Denys, S., Dufresne, P. and Kasztelan, S., "Hydrogenation and Hydrocracking of a Model Light Cycle Oil Feed. 2. Properties of a Sulfided Nickel-Molybdenum Hydrocracking Catalyst," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 1592-1602(1992).
23. Zhan, X. D. and Guin, J. A., "High-Pressure Hydrogenation of Naphthalene Using a Reduced Iron Catalyst," *Energy & Fuel*, **8**, 1384-1393(1994).