

수첨탈황촉매의 제 2 촉진제로서 Ni의 역할

오은석(학), 한평현(학), 박용철(정), 이현구(정)
서울대학교 화학공학과

The Role of Nickel as a Second Promoter of Hydrodesulfurization Catalyst

Eun-Suok Oh, Pyung-Hyun Han, Yong-Chul Park, and Hyun-Ku Rhee
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

서론

지금까지 전이금속(transition metal)을 기초로 한 이원금속 촉매(bimetallic catalyst)를 중심으로 수첨탈황촉매에 관한 연구가 활발하게 진행되어 왔으며, 실제 수첨탈황공정에서는 알루미늄에 Co(또는 Ni) 2-4 wt%, Mo(W) 7-14 wt%를 담지하여 황처리한 sulfided Co(Ni)Mo(W)/Al₂O₃ 촉매가 주로 사용되고 있다. 이때에 촉진제로서 사용되는 Co 또는 Ni의 촉진작용은 Mo 4d 전자들과 Co(Ni) 3d 전자들 사이의 상호 작용에 의한 금속성분들의 분산도 증가 및 수소제공에 의한 Mo의 산화상태 유지등에 기인하는 것으로 알려져 있다.

최근에 들어서는 기존의 CoMo/Al₂O₃ 이원금속 촉매에 제 2의 촉진제로서 Ni, P, F, Ru, Ti, Fe 등을 첨가하여 탈황반응의 활성을 도모하고자 하는 노력이 경주되고 있다. Trifiro 등[1]은 Ca²⁺, Fe²⁺, Zn²⁺ 등의 이온을 첨가함으로써 담체의 표면 특성을 변형하고자 연구를 수행하였다. 그들은 Fe²⁺와 Zn²⁺는 부분적으로 Co를 대체할 수 있으나 HDS 활성에는 거의 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 또한 Gil Llambias 등[2]은 Ni의 첨가는 Co²⁺를 Ni²⁺로 대체함으로써 gas-oil의 HDS 활성을 증가시키며, 약 0.7 에서 최적의 Co/(Co+Ni) atomic ratio가 존재한다고 발표한 반면에 Brito 등[3,4]은 0.3 에서 최고의 활성을 나타낸다고 보고한 바 있다.

본 연구에서는 제 2 촉진제로서 nickel을 도입하여 Ni-CoMo/Al₂O₃ 촉매를 제조하고 thiophene 및 dibenzothiophene의 수첨탈황반응에 적용함으로써 Ni 첨가가 각 탈황반응에 미치는 영향을 조사하였으며 TPR, TPD, FT-IR, NO 흡착 등의 다양한 분석기법을 이용하여 Ni 첨가로 인한 촉매의 특성변화를 면밀히 관찰하고 탈황반응 활성과의 연관성을 규명하였다.

실험

(1) Ni-CoMo/Al₂O₃ 촉매의 제조

증류수에 정량한 nitrate 형태의 금속염을 용해시켜 그 용액을 소량씩 γ -Al₂O₃의 담체와 접촉시킨 다음 상온에서 하루 정도 방치하여 금속성분이 담체 내부에 충분히 함침되도록 하였다. 함침후 120°C에서 12시간 정도 건조하여 수분을 완전히 제거한 다음, 550°C의 공기분위기에서 5시간 동안 소성하여 CoMo/Al₂O₃(CoO 3.0 wt%, MoO₃ 12.0 wt%) 촉매를 제조하였으며, 이 촉매를 nickel nitrate를 녹인 수용액과 다시 접촉시킨 후 건조하고 450°C의 공기분위기에서 5시간 동안 재소성하였다.

(2) 반응실험 및 분석방법

황처리한 Ni-CoMo/Al₂O₃ 촉매를 thiophene 및 dibenzothiophene의 수첨탈황반응에 적용하여 Ni 함량에 따른 촉매의 활성 변화를 조사하였다. 상압하에서 미분형 고정층 흐름 반응기를 이용하여 400°C의 온도에서 thiophene 탈황반응 실험

을 수행하였다. Dibenzothiophene HDS 경우, 반응실험은 300°C 및 500 psig의 조건하에서 수행하였으며, sulfur 1 wt%(dibenzothiophene 5.76 wt%)의 반응물을 일정하게 주입하였다. 여기서 용매로는 m-xylene을 이용하였다. 각 반응 생성물의 분석은 G.C.(HP 5890 II)를 이용하였으며, 길이 25m와 내경 0.32mm의 HP-1 (Crosslinked Methyl Silicons Gum) capillary column을 사용하였다.

(3) 촉매의 특성분석

Ni 첨가에 따른 촉매의 환원도 및 산점의 변화를 관찰하기 위하여 TPR 및 TPD 실험을 수행하였다. 내경 10mm의 석영반응기에 100 mg의 촉매를 채우고 질소 분위기에서 400°C까지 승온하여 촉매에 흡착된 불순물을 미리 제거한 후, 상온까지 냉각한 다음, 15 vol% H₂/N₂ 가스흐름하에서 20°C/min의 승온 속도로 900°C까지 상승시켰다. TPD 실험의 경우, 상온에서 NH₃를 흡착시킨 후, He의 유량을 30 cc/min으로 유지하면서 촉매층의 온도를 15°C/min으로 승온하여 탈착되는 NH₃를 온라인으로 연결된 G.C.에서 분석하였다. 이 외에도 금속의 활성점의 변화를 조사하기 위하여 FT-IR, NO 화학 흡착등을 수행하였다.

결과 및 검토

Thiophene과 dibenzothiophene의 탈황반응에 대한 Ni-CoMo/Al₂O₃ 촉매의 활성을 각각 Fig. 1 및 Fig. 2에 나타내었다.

Thiophene 탈황반응의 경우 Ni/Co 원자비가 0.1 일때 기존의 CoMo/Al₂O₃ 촉매에 비하여 미미하지만 활성이 약간 향상되었으나 그 이상의 원자비에서는 촉매의 활성이 오히려 감소하였다. 특히 0.8 에서는 급격한 촉매의 활성 감소가 관찰되었다. 그러나 DBT의 탈황반응은 Ni의 함량이 증가함에 따라 촉매의 활성이 향상되는 결과를 보여 thiophene의 반응실험 결과와는 상반된 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 대조적인 결과를 보이는 이유는 Ni 첨가로 인하여 기존의 금속 및 담체 사이에 상호작용의 변화가 일어나며 이러한 변화가 각각의 탈황반응 mechanism에 미치는 영향이 서로 다르기 때문인 것으로 사료된다. 즉 직접적인 C-S 결합의 분해를 통하여 대부분의 탈황반응이 수행되는 thiophene과는 달리, 직접적인 분해반응과 동시에 수소화 반응을 수반하는 dibenzothiophene의 탈황반응은 Ni 첨가로 인하여 직접적인 분해 반응이 촉진되며 이로 인하여 biphenyl 생성량이 cyclohexylbenzene에 비하여 상대적으로 많아지는 것으로 이해된다.

Ni 첨가에 따른 촉매의 환원도(reducibility)를 조사하고자 TPR을 수행하여 Fig. 3에 도시하였다. 그림에 나타난 바와 같이 Mo/Al₂O₃ (0/0) 촉매는 540°C, 705°C, 837°C의 세개의 peak를 보였다. 가장 낮은 온도의 첫번째 peak는 알루미늄 나 표면에 연결된 polymolybdate species의 부분적인 환원에 의한 peak로 간주되며, 두번째 peak(705°C)는 bulk MoO₃와 유사한 species의 peak로 여겨지는데 이처럼 bulk MoO₃에 비하여 polymolybdate가 먼저 환원되는 것은 Seyedmonir 등 [5]의 FT-IR 결과로 확인된 바 있다. 마지막으로 가장 고온에서 나타나는 peak는 담체와 강하게 결합되어 있는 polymolybdate species와 MoO₃ phases의 환원에 의하여 형성된 tetrahedrally coordinated molybdates로 추정된다.

이와 같은 Mo/Al₂O₃ 촉매에 Co가 첨가되면 첫번째 peak인 polymolybdate 환원도에는 영향을 미치지 않지만, 두번째 peak의 환원도를 향상시키는 반면에 CoMo/Al₂O₃ 촉매에 Ni을 첨가하면 Co와는 반대로 polymolybdate species (540°C peak)의 환원도가 향상된다. 따라서 Ni 첨가에 의한 polymolybdate species의 환원도 향상은 수소화 반응을 수반하는 DBT 탈황반응에 긍정적인 영향을 미치지만 수소화 반응이 거의 일어나지 않는 thiophene 탈황반응에 대한 촉매의 활성 향상에는 기여하지 못하는 것을 알 수 있다.

한편, TPD를 수행하여 그 결과를 Fig. 4에 도시하였다. CoMo/Al₂O₃ 촉매에서

는 크게 세부분의 영역에서 peak를 관찰할 수 있다. 약 150°C 부근에서 매우 크고 넓은 약산점 peak가 관찰되며, 약산점에 비하여 매우 미약하지만 400°C 부근의 중간 산점과 550°C 근처의 강산점에 해당되는 peak가 존재한다. 이와 같은 촉매에 Ni를 담지하면 CoMo/Al₂O₃ 촉매에서 관찰되었던 중간 산점의 peak가 사라지며, 700°C 근처에서 매우 강한 산점의 peak가 존재하는 것을 파악할 수 있다. 또한 Ni/Co 원자비가 0.4 이상에서는 기존의 CoMo 및 소량의 Ni가 첨가된 Ni-CoMo 촉매와 확연히 다른 profile의 형태를 보이고 있다. 즉 150°C 부근의 약산점 peak가 현저하게 감소한다.

Ni 함량이 증가할수록 이와 같은 약산점의 감소 및 강산점의 형성으로 인하여 약산점에 대한 강산점의 상대적인 비율이 증가한다. 따라서 약산점의 양이 많은 촉매가 thiophene의 탈황반응에 유리한 반면에 약산점에 비하여 강산점이 상대적으로 많은 촉매가 dibenzothiophene의 탈황반응에 보다 나은 활성을 보이는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국 에너지기술연구소의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

참고 문헌

1. F. Trifiro, P. L. Villa, I. Pasquon, A. Iannibello and V. Verti, *Chim. Ind. (Milan)*, **57**, 173(1975).
2. F. J. Gil Llambias, J. L. G. Fierro, J. M. D. Tascon and A. Lopez Agudo, p. 361, 1982
3. J. Brito, R. Golding, F. Severino and J. Laine, *Amer. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.*, **27**, 762(1982).
4. C. Caceres, J. L. G. Fierro, A. Lopez Agudo, F. Severino and J. Laine, *J. Catal.*, **97**, 219(1986).
5. S. R. Seyedmonir, S. Abdo and R. F. Howe, *J. Phys. Chem.*, **85**, 1233(1982).

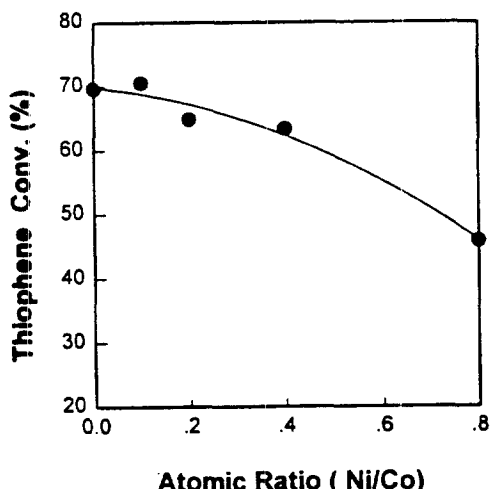


Fig. 1. Activity of Ni-CoMo/Al₂O₃ catalyst as a function of the Ni/Co atomic ratio for the HDS of thiophene at 400°C.

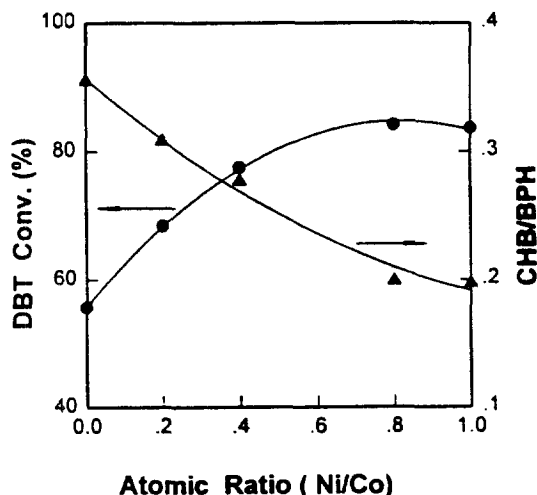


Fig. 2. Activity of Ni-CoMo/Al₂O₃ catalyst as a function of the Ni/Co atomic ratio for the HDS of dibenzothiophene at 300°C.

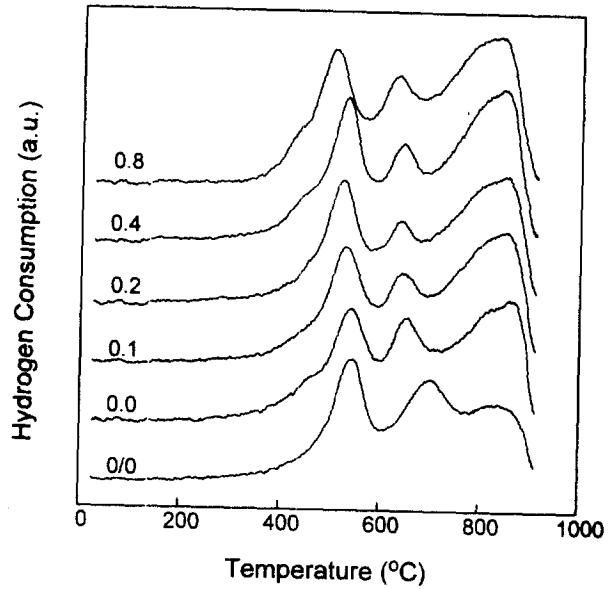


Fig. 3. TPR profiles of the Ni-CoMo/Al₂O₃ catalysts. The numerical value on each spectrum indicates the atomic ratio(Ni/Co) of the Ni-CoMo/Al₂O₃ catalyst with the exception of 0/0 denoting Mo/Al₂O₃.

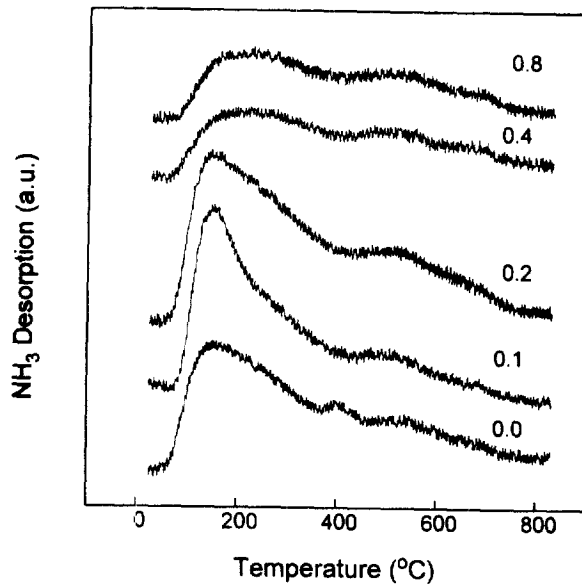


Fig. 4. TPD profiles of the Ni-CoMo/Al₂O₃ catalysts. The numerical value on each spectrum indicates the atomic ratio(Ni/Co) of the Ni-CoMo/Al₂O₃ catalyst.