

수첨탈황반응 촉매의 비활성화와 재생에 관한 연구

오은석(학), 박용철(정), 이인철(정)*, 이현구(정)

서울대학교 화학공학과

*한국에너지기술연구소

A Study on the Deactivation and Regeneration of Hydrodesulfurization Catalyst

Eun-Suok Oh, Yong-Chul Park, In-Chul Lee* and Hyun-Ku Rhee

Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University

*Korea Institute of Energy Research

서론

탈황 반응에서 촉매의 활성종에 관한 연구 및 반응 메카니즘과 속도론등에 대한 연구가 많이 진행된 반면에 촉매의 비활성화와 재생에 관한 연구는 상대적으로 미진한 형편이다. 그러나 최근들어 선진국의 여러 나라가 환경적인 규제를 더욱 강화함으로써 폐촉매의 처리가 새로운 문제로 대두되고 있으며 이러한 문제를 해결하기 위하여 촉매의 재생에 관한 연구가 조금씩 이루어 지고 있는 실정이다.

수첨탈황공정에 사용되는 촉매의 비활성화는 주로 코크 침적과 금속 침적에 의하여 일어나며 이밖에도 활성금속의 응집, 담체의 소결, ash 침적등 또한 비활성화의 원인이 된다. 한편 이와 같은 침적에 의하여 비활성화된 촉매의 재생은 산화연소에 의한 탈코크화와 침출을 통하여 침적된 금속을 제거하는 방법으로 이루어진다. 본 연구에서는 코크 침적에 의한 비활성화를 조사하였고, 코크 침적으로 인하여 비활성화된 촉매에 대하여 여러 온도에서 산화재생실험을 수행하여 재생온도에 따른 촉매의 재생 정도를 분석하였다. 또한 비활성화된 촉매와 재생된 촉매의 특성을 분석하기 위하여 BET 비표면적 측정 및 C·H·N·S analyzer 를 이용한 원소분석과 TPR, TPO, XRD, TGA 등의 여러가지 특성분석 기법을 수행하였다.

실험

(1) CoMo/Al₂O₃ 촉매의 제조

중류수에 정량한 nitrate 형태의 금속염을 용해시켜 그 용액을 소량씩 γ -Al₂O₃ 의 담체와 접촉시킨 다음 상온에서 하루 정도 방치하여 금속성분이 담체 내부에 충분히 함침되도록 하였다. 함침후 120°C 에서 12시간 정도 건조하여 수분을 완전히 제거한 다음, 550°C 의 공기분위기에서 5시간 동안 소성하였다. 이때 Mo 12.0 wt%, Co 3.0 wt% 로 유지하였다.

(2) 비활성화 및 재생 실험

Presulfidation 에 의하여 황처리된 촉매에 1,5-Hexadiene 을 사용하여 질소분위기에서 코크침적을 시켰으며 그후에 40 ml/min 의 유속으로 건조공기를 흘리면서 재생온도에서 10시간 동안 유지하였다.

(3) 반응실험 및 분석방법

비활성화된 촉매 및 재생된 촉매들을 thiophene 의 수첨탈황반응에 적용하여 촉매의 활성을 조사하였다. 상압하에서 미분형 고정층 흐름 반응기를 이용하여 반응실험을 수행하였으며 반응온도는 400°C 로 일정하게 두었다. 반응 생성물의 분석은 G.C.(HP 5890 II)를 이용하였으며 길이 25m 와 내경 0.32mm 의 HP-1(Crosslinked Methyl Silicons Gum) capillary column 을 사용하였다.

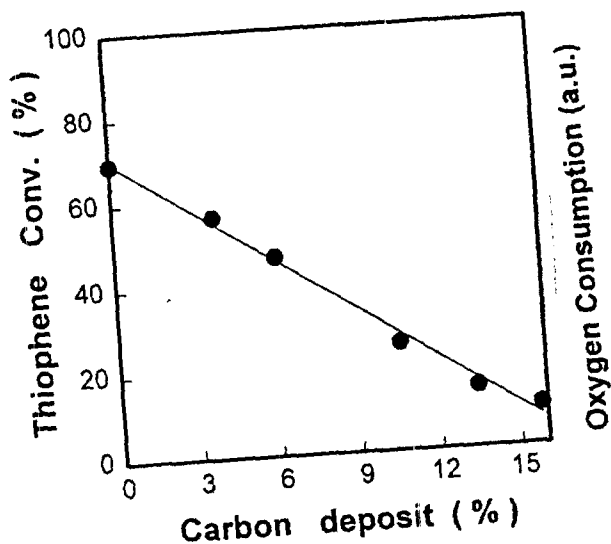


Fig. 1. Effect of the amount of carbon deposit on the HDS conversion of thiophene at 400°C over CoMo/Al₂O₃ catalyst.

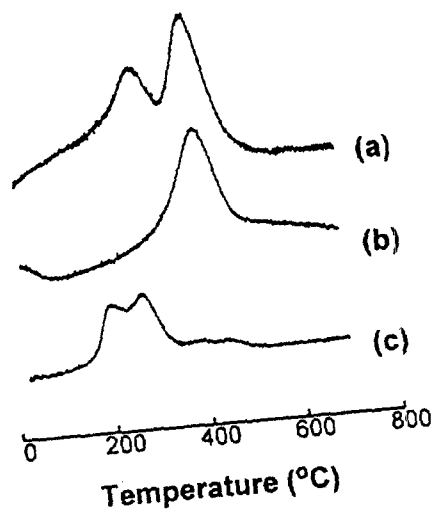


Fig. 2. TPO profiles of the Ni-CoMo/Al₂O₃ catalyst (a) presulfided and then coked, (b) directly coked, and (c) presulfided, respectively

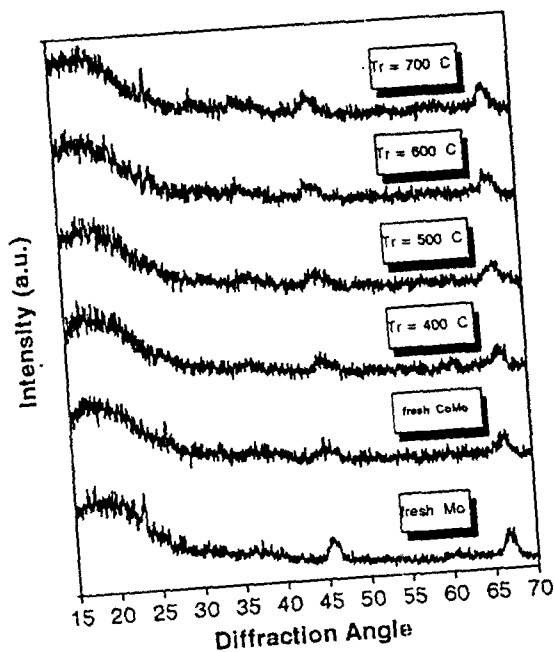


Fig. 3. XRD patterns of the fresh CoMo/Al₂O₃ catalyst and the regenerated CoMo/Al₂O₃ catalysts.

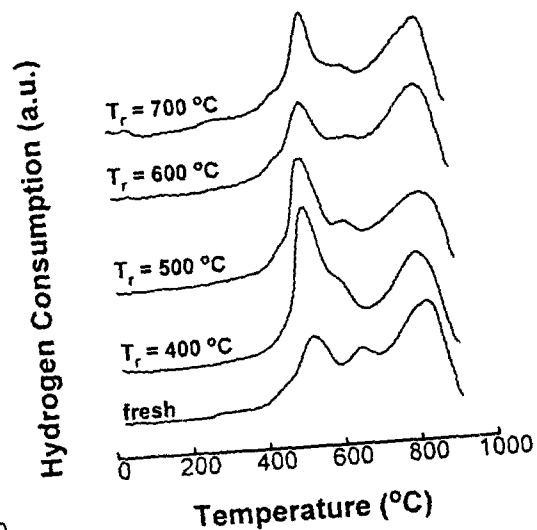


Fig. 4. TPR profiles of the regenerated CoMo/Al₂O₃ catalysts.

그 결과를 Fig. 3 에 도시하였다. Fresh Mo/Al₂O₃ 촉매의 경우에 $2\theta = 23.3$ 에서 결정화된 MoO₃ phase 의 특성 peak 가 나타나는데 비하여 CoMo/Al₂O₃ 촉매에서는 그 특성 peak 가 관찰되지 않는다. 이는 Co-Mo 상호작용으로 인하여 Mo 의 분산도가 증가하였기 때문이다. 한편 재생온도가 증가할수록 $2\theta = 26.3$ 에서 결정의 성장을 볼 수 있으며 특히 700°C 의 고온에서 재생된 촉매의 경우에는 두드러진 peak 가 관찰되는데 이러한 peak 는 PMoO₄·nH₂O (P = Co) 에 해당되는 것으로 알려져 있다[1,2].

Table 2. Carbon and sulfur contents of the coked catalyst and the regenerated catalysts

Catalyst Content	Coked cat.	Regenerated cat.				
		300°C	400°C	500°C	600°C	700°C
Carbon (wt%)	8.79	4.18	-	-	-	-
Sulfur (wt%)	7.19	2.16	0.53	0.27	-	-

Fig. 4 는 여러 온도에서 재생된 촉매의 TPR 결과이다. 400°C 에서 재생된 촉매의 경우에 540°C 부근의 첫번째 환원 피크는 fresh CoMo/Al₂O₃ 촉매보다 낮은 온도에서 나타나며 재생온도가 증가함에 따라 첫번째 peak 의 위치는 점점 고온으로 이동하는데, 이는 XRD 의 $2\theta = 26.3$ 의 결정성의 증가, 즉 분산도의 감소와 일치하는 결과이다. 따라서 TPR 의 첫번째 peak 와 분산도 사이에 밀접한 관계가 존재하는 것으로 사료된다. 또한 Fig. 4 에서 재생온도가 증가할수록 수소의 소비량이 감소하는 것을 관찰할 수 있다. 이와 같은 TPR 및 XRD peak 의 변화로 미루어 재생하는 동안 금속입자의 재분산과 상변환이 일어나는 것을 알 수 있다.

한편 이와 같이 여러 온도에서 재생된 촉매의 활성을 비교한 결과 300°C 의 낮은 재생온도에서는 탄소의 불완전한 제거에 의하여 활성이 떨어지며 재생온도가 증가함에 따라 촉매의 활성이 향상되었다. 그러나 600°C 이상의 재생온도에서는 도리어 활성이 감소하였는데 이는 재생과정에서 활성금속의 응집과 같은 구조적인 변화가 일어나며 또한 촉매의 표면에 존재하는 금속의 농도가 감소하기 때문이다.

참고문헌

1. J. Laine, J. L. Brito and F. Severino, *J. Catal.*, **131**, 385(1991).
2. J. L. Brito and J. Laine, *J. Catal.*, **139**, 540(1993).
3. A. Arteaga, J. L. G. Fierro, P. Grange and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **34**, 89(1987).
4. V. L. S. Teixeira da Silva, R. Frety and M. Schmal, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 1692(1994).
5. A. Arteaga, J. L. G. Fierro, F. Delannay and B. Delmon, *Appl. Catal.*, **26**, 227(1987).
6. R. A. Madeley and S. E. Wanke, *Appl. Catal.*, **39**, 295(1988).

500) 담체에 고상반응법에 의해 질산염 형태의 성분 금속염을 담지하여 제조하였으며, 650°C의 온도에서 각각 4시간씩 소성하였다[2]. 반응전 촉매의 전처리는 수소로 700°C에서 1시간 환원한 후 반응에 사용하였다. 반응의 활성은 유량 조절장치와 GC (Chrompack 9001) 컬럼 사이에 장치된 고정층 촉매 반응기에서 반응물인 이산화탄소와 메탄을 펄스로 통과시켜 측정되었다. 이때 촉매는 0.1 g이 사용되었고, 1회 펄스당 30.2 μ mol의 반응물이 주입되었다. 니켈 담지촉매에 이산화탄소가 흡착되거나 반응하였을 때의 특성을 조사하기 위해 CO₂ 흡착량, CO₂-TPD, FT-IR (Perkin Elmer 2000) 분석이 수행되었다.

III. 결과 및 토론

펄스반응으로 환원된 니켈 담지촉매상에서 이산화탄소를 통과시킬 때 이산화탄소의 해리에 의해 일산화탄소가 생성됨을 관찰할 수 있다. 30.2 μ mol의 이산화탄소 펄스를 주입했을 때 온도에 따라 이산화탄소 해리량이 증가하였으며, 상온에서도 미량이나마 일산화탄소 생성물 (0.1 x 10⁻² μ mol)이 관찰되었다. Fig. 1은 각각 환원된 Ni/ZSI와 알칼리 및 알카리 토금속이 첨가된 KNiCa/ZSI 촉매상에서 이산화탄소 펄스반응을 반복했을 때의 실험결과를 나타내었다. 600°C에서 이산화탄소 해리반응의 결과는 두 촉매에서 모두 초기에 비해 펄스 횟수가 증가할수록 활성이 크게 감소하다가 6회 펄스 이후에는 거의 정상상태에 도달했다. 또한 초기 활성의 비교는 KNiCa/ZSI가 Ni/ZSI에 비해 35% 이상 활성이 증가된 형태로 나타났다. 펄스횟수가 증가함에 따라 이산화탄소 해리활성은 초기의 1/2정도로 크게 감소하였다. 또한 두 촉매의 해리활성의 차이는 감소하였지만 여전히 KNiCa/ZSI가 높게 나타났다. 10회의 펄스 후에 이산화탄소로 부터 해리된 산소가 흡착된 KNiCa/ZSI 촉매상에 동일한 조건에서 메탄의 펄스를 주입할 때 펄스 반복에 따라 급격히 감소하기는 하지만 물과 함께 다량의 CO (초기에 2.2 μ mol)가 생성되었다. 그리고 다시 여기에 이산화탄소 펄스를 주입했을 때 단지 환원된 상태의 촉매에 비해 5배 이상 높은 다량의 CO (9.2 μ mol)가 생성되었다. 반면에 Ni/ZSI에서는 이산화탄소와 메탄의 펄스 테스트 후에 다시 이산화탄소 펄스를 주입했을 때는 KNiCa/ZSI에 비해 훨씬 낮은 농도의 CO가 관찰되었다.

처음에 이산화탄소 펄스 횟수 증가에 따라 활성이 감소하는 것은 해리된 산소 종이 환원된 니켈 표면에 흡착되어 니켈을 산화시키기 때문으로 생각되었다(식 3). 니켈 표면에 코크 침적과 같은 표면탄소의 생성은 메탄의 분해(식 4) 및 Boudouard 반응(식 5)에 의해 가능한데 본 반응조건에서는 메탄의 분해가 더 큰 기여를 한다고 보여진다. 이산화탄소의 펄스 후 메탄의 첨가에 의해 물과 CO가 생