

## $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지한 탄화 Mo계 촉매상에서 조촉매 Co와 Ni의 첨가에 따른 탈황활성에 관한 연구

김태원, 임중선, 방기옥, 김진홍, 김경림  
연세대학교 화학공학과

### A study of hydrodesulfurization over carbided CoMo, NiMo catalysts supported on $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tae Won Kim, Jong Son Lim, Ki Ok Bang, Jin Hong Kim and Kyung Lim Kim  
Department of Chemical Engineering, Yonsei University  
Shinchon-dong, Seodaemun-ku, 120-749, Seoul, Korea

#### 서론

화학공정에 사용되는 촉매의 개발현황은 귀금촉매의 활성과 보다 근접하고 또 열적안정성, 기계적강도 등의 뛰어난 물리적 특성을 가지며 경제적인 측면에서 귀금속 촉매보다 우수한 장점을 갖는 촉매의 개발이 시도되고 있는 실정이며 그러한 결과로 회토류 금속에 대한 연구나 첨가제에 대한 다각적인 연구들을 행하고 있다 그러나 그 중에서 가장 주목할 만한 성과는 전이금속 질화물이나 탄화물에 대한 연구결과이다[1,2,3,4,5,6].

전이금속탄화물은 산화수가 0인 모체금속의 상태로서는 매우 낮은 촉매활성을 보이지만 탄화 시킨 경우 탄소가 각각의 금속원자 사이에 결합됨으로써 금속-금속원자 사이의 거리가 늘어나게 된다. 이 결과 원래의 금속구조가 무너지고 다른 구조가 형성되어 d-밴드의 축소 및 전자량의 증가등 여러가지 변화가 발생한다 [7,8,9,10]. 이러한 구조 및 전자적 변형에 의해 야기되는 전자기적 성질에 따라 탄화물은 그 우수한 열적안정성, 기계적 강도, 전자기적 특성으로 인해 일찍부터 요업재료로나 절삭공구의 재료등으로 각광을 받아왔다. 또한 전이금속 탄화물은 그 비표면적이 매우 작다는 단점으로 인해 촉매로써 사용되기에 적합하지 않다고 보여왔으나 Oyama등은 TPR(temperature-programmed reaction)법을 이용하여 높은 비표면적을 갖는 전이금속 탄화물을 제조 했다[3,11].

탄화물 촉매를 이용한 연구 결과는 주로 CO hydrogenation, olefin hydrogenation, quinoline hydrodenitrogenation, NH<sub>3</sub> synthesis 등의 분야에 집중되어 있으며, Lee와 Boudart등은 molybdenum 탄화물 촉매상에서 thiophene 수첨탈황반응을 연구했다 [12]. 하지만 이러한 연구는 대부분 무담지의 경우이며 담지 molybdenum촉매의 경우에 관한 연구는 아직까지 체계적으로 수행되어 있지 않다. 본 연구에서는 alumina에 담지된 탄화 molybdenum계 촉매를 제조하여, 담지에 따른 탄화물촉매의 특성변화를 고찰하고 조촉매로 cobalt와 nickel이 첨가된 경우 황화물 촉매의 경우 나타나는 상승효과가 탄화물 촉매에서도 존재하는지를 dibenzothiophene의 탈황반응을 수행해 알아보려고 한다.

#### 촉매 제조 및 실험

본 연구에 사용된 촉매는 과잉용액침법(excess solution impregnation method)으

로 제조하였다. 담체로는  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_g=246 \text{ m}^2/\text{g}$ , Procatalyse Co.)를 이용하였다. 시약으로는 ammonium molybdate, nickel nitrate 그리고 cobalt nitrate를 사용하였다.

다단흡착법으로 산화물 상태의 촉매를 제조한 후, quartz tube를 성형한 반응기에서 탄화를 행하였다. 탄화기체로는 20%  $\text{CH}_4$  / 80%  $\text{H}_2$  (purity : 99.9 %)의 혼합가스를 사용하여 60 cc/min의 유속으로 673 K 까지 승온한 후, 다시 950 K까지는 0.5 K/min으로 승온한후, 2시간 유지하여 촉매를 제조하였다. 반응실험 및 표면특성분석시 제조과정에서 생성된 polymeric carbon이나 free carbon, 산소등을 제거하기 위하여  $\text{H}_2$ 로 전처리하였다. 명명은 C는 Co, M은 Mo, N은 Ni을 의미하며, 다음의 숫자는 atomic ratio이다.

반응실험은 n-heptane을 용매로 하여, DBT(purity : 98% 이상)를 0.5 mol%의 농도로 용해시킨 반응용액으로 실험하였고, 수침탈황반응을 위해  $\text{H}_2$  가스(purity : 99.9 %)를 사용하였다. 반응장치는 고정층 고압 연속흐름식의 CATATEST unit model C를 사용하여 반응변수로 온도 523~773 K, 압력 10~50 bar, 접촉시간 0.01~0.04g cat. hr/ml feed의 범위에서, 전화율이 안정화되는 10시간 이후 반응실험을 행하였다.

반응물 및 생성물의 분석은 GC(5890A, Hewlett Packard Co)를 이용하여, F.I.D. (flame ionization detector)로 분석하였다. 사용된 column은 ultraperformance capillary column(50m  $\times$  0.2mm ID, 0.33  $\mu\text{m}$  thickness, crosslinked methylsilicon gum 19091Z-105)을 사용하였다.

## 결과 및 고찰

### · 흡착실험

촉매의 비표면적과 기공분포 측정을 위해 Sorptomatic 1990(Fisons Co.)을 사용하였다. 본 실험 결과에서도 기존의 연구결과들과 같이 촉매의 비표면적과 촉매활성이 비례하지 않음을 확인할 수 있었으며, pore size distribution에도 별 영향을 받지 않는 것으로 확인되었다.

$\text{O}_2$  화학흡착 분석을 ASAP 2000(Micromeritics Co.)을 이용하여 촉매표면에 노출된 금속 site의 양을 구하였고, 이를 근거로 하여 STY(site time yield)를 구하였다. 흡착은 196 K에서 실시하였으며 그 결과를 다음에 나타내었다.

Catalysts	Number of active sites ( $\times 10^{19}/\text{g cat}$ )	STY( $\times 10^{-3}$ )	Catalysts	Number of active sites ( $\times 10^{19}/\text{g cat}$ )	STY( $\times 10^{-3}$ )
C	1.02	5.00	N	0.77	6.53
CM2	1.57	3.97	NM2	2.13	2.77
CM3	1.66	4.55	NM3	2.61	3.82
CM4	2.48	4.90	NM4	2.27	3.33
CM5	2.15	4.00	NM5	2.13	2.84
M	4.79	1.11			

### · 상승효과(synergistic effect)의 영향

담지 Mo촉매에 첨가된 조촉매 Co와 Ni의 atomic ratio(R;Co/Co+Mo, Ni/Ni+Mo:

R=0~1)의 영향에 대한 DBT의 전화율 및 BP의 선택도를 Fig. 1, 2에 나타내었다. 조촉매의 존재시에 DBT의 전화율은 더 향상되었으며, 특히 Co계열 촉매의 경우에 atomic ratio가 0.4, Ni계열 촉매의 경우 0.3 이었을때 가장 좋은 활성을 보였다. BP선택도는 Co계열촉매의 경우 Co의 atomic ratio 증가함에 따라 완만히 변화하였으나 Ni계열촉매의 경우는 Ni의 atomic ration가 증가함에 따라 큰 선택도의 감소를 가져왔다.

Thompson 등은 nitrided Mo촉매에서 Mo의 분산도가 높은 경우 O<sub>2</sub>의 흡착량이 증가한다고 발표하였고, 본 실험에서는 O<sub>2</sub> 흡착실험 결과 carbided Mo의 흡착점의 수가 최대활성을 보인 NM3과 CM4 촉매보다 월등히 많음을 볼 수 있었다. 이러한 결과로부터 O<sub>2</sub> 흡착점이 탈황반응활성점이라고 볼 수 없다. 따라서 본 실험결과 Ni이나 Co를 조촉매로 첨가하고 탄화시킬 경우, O<sub>2</sub>의 흡착량이 감소하는대신 탈황활성이 증가하는 것으로 보아 탄화된 Mo단일상보다는 Co-Mo-C, Ni-Mo-C 유형의 화학종의 탈황성능이 우수하다고 보이며, 이것이 탈황의 상승효과(synergistic effect)의 원인으로 보여진다.

이상의 상승효과의 영향은 반응변수들을 온도, 압력, 접촉시간으로 나누어 실험한 결과에서도 같은 경향을 보였다. 온도, 압력, 접촉시간을 각각 증가시킬수록 DBT전환율은 증가하였으며, Co계열촉매의 경우, CMC4 > CMC3 > CMC5 > CMC2 > MC > CC 의 전환성능을, Ni계열촉매의 경우는 NMC3 > NMC4 > NMC2,5 > MC > NC 순의 활성을 보였다. Ni계열 촉매의 경우 Co계열 촉매보다 대체적으로 좋은 반응활성을 보였다. 온도가 증가할수록 BP의 선택도가, 압력이 증가할수록 CHB의 선택도가 점진적으로 증가하였다.

### 참고문헌

1. Lee, J.S., Volpe, L., Ribiero, F.H. and Boudart, M., *J. Catal.*, 112, 44(1988).
2. Markel, E.J., Van Zee J.W., *J. Catal.*, 126, 643(1990).
3. Slatter, J.C., Oyama, S.T., Metcalf, J.E. and Lambert, J.M., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 27, 1648(1988).
4. Volpe, L. and Boudart, M., *J. Phys. Chem.*, 90, 4878(1986).
5. Boudart, M., Oyama, S.T., and Leclerg, L., Proceedings 7th International Congress on Catalysis, Tokyo, 1980(T. Seiyama and K. Tanabe, Eds.), Elsevier, Amsterdam, 587(1981).
6. Ranhotra, G.S., Bell, A.T. and Reimer, J.A., *J. Catal.*, 108(1987).
7. Levy, R. and Boudart, M., *Science*, 181, 547(1973).
8. Muller, J.M. and Gault, F.G., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 2, 416(1970).
9. Kojima, I., Miyazaki, E., Inoue, Y. and Yasumori, I., *J. Catal.*, 73, 128(1982).
10. Leclercq, L., Imura, K., Yoshida, S., Barbee, T. and Boudart, M., Preparation of Catalysts II (B. Delmon, P. Grange, P. A. Jacobs and G. Poncelet, Eds.), Elsevier, 627(1978).
11. Volpe, L. and Boudart, M., *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 27(4), 516(1985).
12. Lee, J.S. and Boudart, M., *Appl. Catal.*, 19, 207(1985).
13. Colling, C.W. and Thompson, L.T., *Appl. Catal.*, 146, 193(1994).

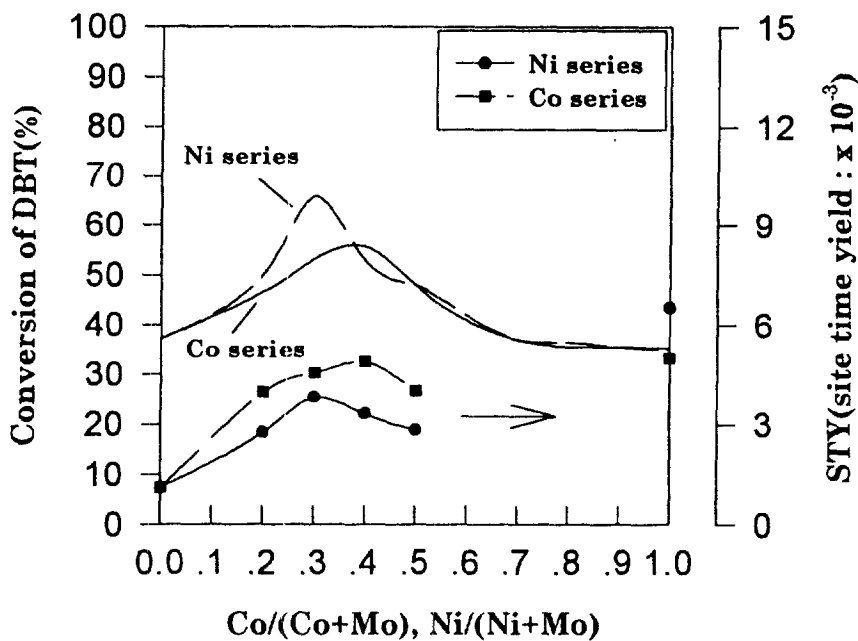


Fig. 1. Synergistic effect of DBT conversion over catalysts.

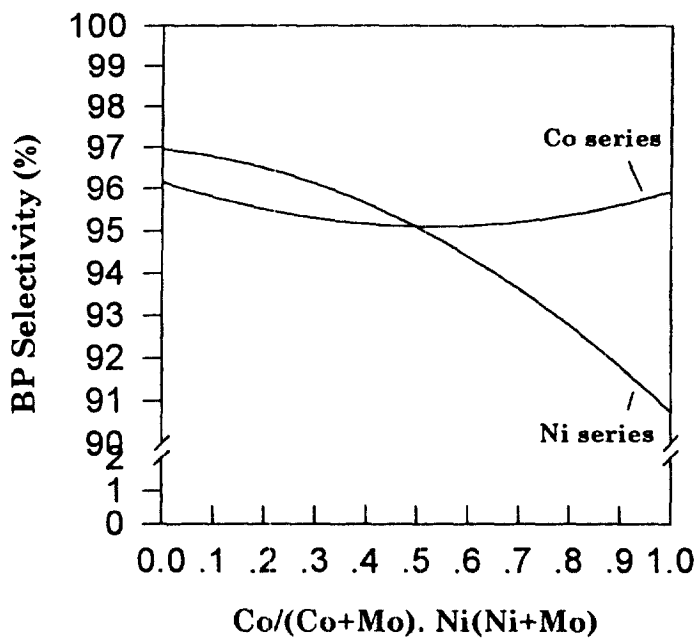


Fig. 2. Synergistic effect of BP selectivity over catalysts.