

Mo₂N 촉매 상에서의 수소첨가 탈금속반응

김장원, 김영채
한양대학교 공과대학 화학공학과

Hydrodemetallation on Mo₂N catalyst

Jang Won Kim, Young Chai Kim
Department of Chemical Engineering, Hanyang University

서론

최근 환경오염으로 인해 중질유에 대한 수요는 줄어드는 반면 경질유에 대한 수요는 급격히 증가하고 있다. 따라서 중질유의 경질화 공정은 에너지원의 안정적인 공급과 석유 자원의 효율적인 이용을 위해 매우 중요하다. 그러나 중질유에는 황, 질소, 산소 화합물뿐만 아니라 니켈과 바나듐을 포함하는 금속 화합물이 존재한다. 이 금속 화합물들은 중질유의 경질화 공정에 사용되는 촉매를 피독시키며 각종 기계 장치를 부식시킨다. 따라서 중질유의 경질화 공정에서는 이들 금속 화합물을 효율적으로 제거할 수 있는 공정이 중요하다. 중질유로부터 금속 화합물을 제거하는 공정은 Hydrodemetallation(HDM)으로 고온에서 고압의 수소 하에서 진행된다. 기존의 상업용 촉매들이 담체위에 10~15%의 활성 물질을 담지 시킨 반면 Mo₂N은 그 자체가 활성 물질로 되어 있어 HDM반응에 유용할 것으로 보인다. 즉 Mo₂N은 비표면적이 매우 커서 담체가 필요 없고 980K의 온도에서도 sintering에 대한 저항이 강해 가혹한 반응 조건을 요구하는 HDM반응에 적합하다. Mo₂N은 지금까지 암모니아 합성, 질소 화합물의 수소첨가 탈질반응(HDN), CO hydrogenation, 에탄의 hydrogenolysis 등에서 좋은 촉매적 성질을 보여 왔다. 본 논문에서는 Mo₂N을 사용하여 HDM반응을 수행하고자 한다. 본 연구에서는 니켈을 함유하는 금속 화합물로 중질유 모델 화합물을 만들어 Mo₂N의 탈금속성능을 조사하였다. 제조 온도를 바꾸어 만든 여러 종류의 Mo₂N을 사용하여 각각의 탈금속 성능을 알아보고 이 중 탈금속 성능이 뛰어난 촉매를 선택하여 HDM 반응 조건을 변화시키면서 탈금속율을 조사하고자 한다. 또, Mo₂N의 활성도를 기존의 상업용 촉매인 CoMo/Al₂O₃ 와 비교할 것이다.

실험

Mo₂N은 MoO₃를 암모니아 흐름 하에서 temperature programmed reaction (TPR)에 의하여 제조한다. MoO₃ 분말(Johnson Matthey, 99.99%) 0.5g을 석영 흐름 반응기에 넣고 가스공급라인에 연결시킨 후 반응기를 로속에 집어넣는다. 열전대를 로의 벽과 반응기 내의 촉매층에 설치하여 로의 온도 조절과 함께 촉매층의 온도를 측정할 수 있도록 하였다. 암모니아(Solkatronic, 99.999%)를 비롯한 가스의 유속은 유량계를 사용하여 측정하였다. 암모니아를 흘려 가며 설정된 온도승온 프로그램을 시작하여 실온

에서 최종 반응온도인 980K까지 승온시킨 후에도 2시간 동안 최종 온도로 유지시켰다. 반응이 끝난 후 로를 분리시키고 촉매를 실온으로 내렸다. 이때 공기가 반응기로 들어가는 것을 막기 위하여 암모니아를 계속해서 흘려주었다. 촉매가 실온에 도달하면 암모니아의 공급을 중단하고 헬륨을 10분간 흘려주어 촉매층에 있는 암모니아를 제거해 주었다. 또, Mo₂N의 HDM 활성도를 비교하기 위하여 상업용 촉매인 CoMo/ γ -Al₂O₃ (Shell 444) 촉매를 사용하였다. HDM 반응실험 및 분석단계에서는 금속 화합물로 Nickel-tetraphenylporphyrin(Ni-TPP)을 선정하여 이를 mineral oil에 용해시켜 증질유 모델화합물을 제조하였다. Ni-TPP 0.2g을 1l의 mineral oil에 용해시켜 초기 니켈농도 17.5ppm의 반응물을 만들고 이를 300ml 정량한 후 반응온도까지 예열시켜 반응기에 도입하였다. 반응기는 batch 형태이고 온고압반응기를 사용하였다. 고온고압반응기에 반응물과 0.2g의 촉매와 수소를 넣고 탈금속 반응을 진행하였으며 2시간마다 일정량의 용액을 채취하여 니켈의 농도를 조사하였다. 샘플링한 액체는 Methylisobutylketone으로 2배희석한후 Atomic absorption spectrophotometry를 사용하여 니켈의 농도를 측정하였다.

결 과

* 촉 매

제조된 Mo₂N 촉매의 제조조건과 특성치들을 Table 1에 나타내었다. Table 1에서 보는 것처럼 제조된 Mo₂N은 MoO₃ ($< 1\text{m}^2/\text{g}$)와 비교해 볼 때 커다란 비표면적의 증가를 보이고 있다. 또, 담체를 사용하지 않았다는 점을 생각할 때 매우 큰 비표면적임을 알 수 있다. Mo₂N의 제조에 있어서는 승온속도, 물질전달, 암모니아의 유속, passivation 과정 등이 커다란 영향을 미친다. 본 실험에서는 석영 흐름반응기에 0.5g의 MoO₃를 넣고 100ml/min의 유속으로 암모니아를 흘려보내 물질전달과 암모니아 유속의 영향을 배제하였으며 24시간 동안 passivation시켰다. Table 1로 부터 승온속도가 증가함에 따라 비표면적이 감소함을 알 수 있다. 반면에 평균 세공경은 승온속도의 증가에 따라 커지며 세공부피는 감소하는 경향을 보이고 있다. Figure 1은 각 촉매의 세공분포를 도시한 것이다. 4촉매 모두 40 Å 이상의 세공은 매우 적으며 30~40 Å 사이의 세공이 가장 큰 부피를 차지하고 있다. 또 승온속도가 감소함에 따라 30 Å 이하의 미세공이 잘 발달되어 감을 볼 수 있다. 이 중에서 sample 3 촉매의 경우 충분한 비표면적과 함께 30~40 Å 대의 세공부피가 커서 탈금속반응에 가장 유리할 것으로 생각된다.

* 수소첨가 탈금속반응

593K의 온도와 7MPa의 수소압력하에서 각각의 촉매에 대하여 수소첨가 탈금속반응을 수행하였다. 그 결과 시간이 경과함에 따라 니켈 농도는 감소하며 촉매의 비표면적이 증가함에 따라 니켈 농도의 감소속도가 증가한다는 것을 알 수 있다. Sample 2, sample 3, sample 4 촉매의 탈금속 속도는 비슷한 경향을 보이고 있으나 sample 3 촉매의 탈금속 성능이 가장 우수한 것으로 나타나고 있다. 이러한 결과는 탈금속 성능이 비표면적에만 의존하는 것이 아니라 세공의 크기와 부피가 큰 영향을 미치고 있음을 보여주는 것이다. Figure 1의 세공분포에서 보았듯이 sample 3 촉매가 30~40 Å 대의 세공지름 영역에서 가장 큰 세공부피를 보이고 있다. 즉 30

A 이하의 미세공들은 반응이 진행됨에 따라 금속의 퇴적으로 인해 완전히 막혀 버리므로 이보다 큰 세공이 얼마나 충분히 확보되어 있느냐 하는 것이 탈금속 속도를 좌우한다고 할 수 있다. 따라서 탈금속속도에 있어서는 넓은 비표면적 뿐만 아니라 적절한 크기의 세공도 충분히 분포되어 있어야 함을 알 수 있다. HDM반응에 대한 니켈 농도의 영향을 알아보기 위하여 C , $C^{1/2}$, $\ln C$, $1/C$ 대 t 의 곡선을 도시해 본 결과 선형의 관계를 나타낸 것은 $\ln C$ 대 t 였으며 그 결과 각각의 촉매에 대해 HDM반응에 대한 니켈 농도의 영향은 겉보기로 1차의 관계를 보임을 알 수 있다. 직선의 기울기로부터 1차 속도상수를 구하였으며 이 1차속도상수를 촉매의 비표면적으로 나누어 촉매 단위면적당 활성도를 계산하여 이를 Table 2에 나타내었다. Table 2로 부터 촉매의 비표면적이 증가함에 따라 속도상수는 증가하며 활성도는 감소함을 볼 수 있다. 그러나 sample 3 촉매의 경우는 속도상수나 활성도에 있어서 가장 큰 값을 나타내고 있는 데 이것은 HDM 반응에 적절한 비표면적과 세공크기를 가지고 있기 때문이라고 생각된다. 또, Mo_2N 촉매는 기존의 상업용 촉매인 $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ (Shell 444)와 비교해 볼 때 상당히 큰 활성도를 나타내고 있다. 이는 Shell 444의 경우 담체 위에 소량의 활성물질이 담지되어 있어 큰 비표면적에 비해 촉매 단위면적당 활성도가 낮은 반면 Mo_2N 은 비록 비표면적은 작지만 담체를 사용하지 않아 촉매단위면적당 활성점이 많이 존재하기 때문이라고 생각된다. HDM반응에 대한 수소압력의 영향을 알아보기 위하여 sample 3 촉매를 사용하여 593K에서 실험을 수행하였다. 그 결과를 Figure 2에 도시하였으며 수소압력이 증가함에 따라 반응속도가 증가함을 볼 수 있다. 그러나 7MPa 이하의 압력에서는 탈금속속도가 급격히 떨어진다. Figure 2로 부터 1차속도상수를 구하여 이를 수소압력에 대해 도시해 보았다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 거의 직선의 관계를 얻을 수 있었으며 직선의 기울기로부터 구한 수소압력에 대한 의존성은 2차 였다. Sample 3 촉매와 7MPa의 수소압력에서 온도변화에 따른 HDM반응을 조사하였다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 온도증가에 따라 탈금속속도는 급격히 증가하였다. 623K에서의 반응에서는 6시간이 경과한 후 거의 반응이 완결되어 니켈 농도의 변화가 매우 적었다. 1차반응이라 가정하고 시간에 따른 농도변화를 도시한 결과 593K 까지는 선형의 관계를 보였으나 623K에서의 반응은 1차에서 많이 벗어남을 볼 수 있었다. 이로부터 구한 1차속도상수로 부터 Arrhenius plot를 도시하였으며 Figure 5에 나타내었다. 직선의 기울기로부터 구한 HDM반응에 대한 활성화 에너지는 15Kcal/mol 이었다.

참고문헌

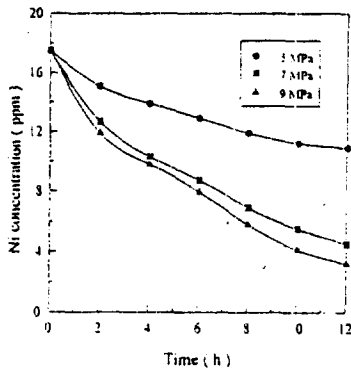
1. R. A. Ware and J. Wei, *J. Catal.*, 93(1985), 100.
2. C. Hung and J. Wei, *I & EC Proc. Des. Dev.*, 19(1980), 250.
3. S. M. Oleck and H. S. Sherry, *I & EC Proc. Des. Dev.*, 16(4)(1977), 525.
4. R. Hughes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26(1987), 1945.
5. R. Agrawal and J. Wei, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23(1984), 505.
6. R. A. Ware and J. Wei, *J. Catal.*, 93(1985), 122.
7. L. A. Rankel and L. D. Rollmann, *Fuel.*, 62(1983) 44.
8. B. J. Smith and J. Wei, *J. Catal.*, 132(1991) 1.

Catalyst	Heating rate (K/min)	Surface area (m ² /g)	Average pore diameter (Å) × 10 ³	Pore volume (cc/g)
Sample1	0.6	116.2	30.5	9.6
Sample2	1	90.3	32.5	7.4
Sample3	2	84.6	34.8	7.3
Sample4	5	69.9	40.2	7.0

Table 1 Properties of Mo₂N catalysts

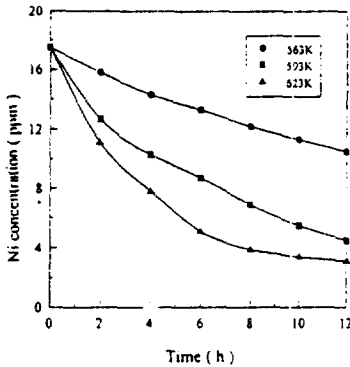
Catalyst	Surface area, S _p (m ² /g)	Rate constant, k (cm ³ oil · gcat ⁻¹ · h ⁻¹)	Activity, k / S _p (cm ³ oil · m ⁻² · h ⁻¹)
Sample1	116.2	150	1.29
Sample2	90.3	135	1.50
Sample3	84.6	164	1.94
Sample4	69.9	45	0.64
Shell 444	190.0	132	0.69

Table 2 First order rate constants and activities



(Catalyst : Sample 3, Temperature : 593K, rpm : 900)

Figure 2 Effect of H₂ pressure on nickel removal rate



(Catalyst : Sample 3, H₂ pressure : 7MPa, rpm : 900)

Figure 4 Effect of temperature on nickel removal rate

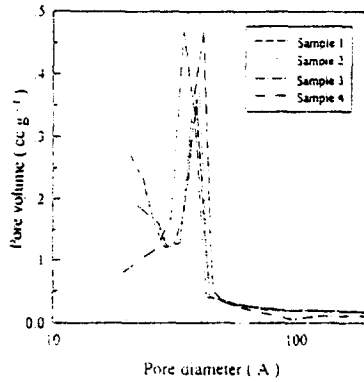


Figure 1 Pore size distribution of Mo₂N catalysts

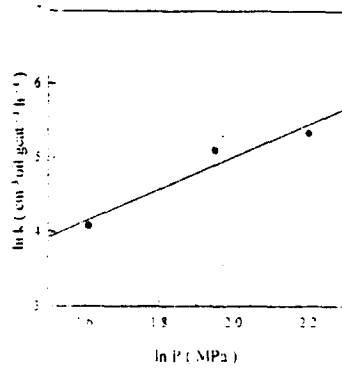


Figure 3 Effect of H₂ pressure on first order rate constants

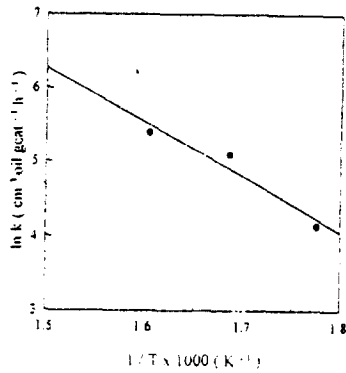


Figure 5 Effect of temperature on first order rate constants