

## 경유의 심도탈황용 촉매의 수명 예측을 위한 고속 비활성화 방법

고재현, 이정준, 김희연, 문상흡  
서울대학교 공과대학 응용화학부

### An Accelerated Deactivation Method for the Estimation of Catalyst Life in the Deep Hydrodesulfurization of Diesel

Jae Hyun Koh, Jung Joon Lee, Heeyeon Kim, Sang Heup Moon  
School of Chemical Engineering, Seoul National University

#### 서론

최근 세계 각국에서는 경유의 연소에서 유발되는 대기오염을 감소시키기 위해, 경유내 황의 함량에 대한 규제를 강화하고 있다. 앞으로 2005년까지 황의 함량을 50 ppm 이하로 낮추기 위해서는 보다 우수한 성능을 가진 촉매의 개발이 요구된다[1]. 또한, 탈황공정은 고온, 고압의 가혹한 조건에서 이루어지기 때문에, 보다 수명이 긴 촉매의 개발이 향후 탈황촉매와 관련된 연구의 핵심이라고 할 수 있다.

촉매의 비활성화에 대한 연구는 주로 실제 공정 혹은 이와 유사한 조건에서 사용한 폐촉매에 대하여 이루어졌으며, 폐촉매의 표면분석을 통해 비활성화의 원인을 규명하는 기술이 현재 일반적으로 알려져 있다. 예를 들어, Elst 등[2]은  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 제조하고, 이 촉매에 대하여 thiophene의 탈황반응을 수행한 후, 반응을 거친 폐촉매를  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  혼합가스를 사용하여 재생하였다. 이 과정에서 각 단계별로 촉매의 특성을 CO-FTIR로 분석한 결과, 촉매 비활성화의 주된 원인은 coke가 active site에 선택적으로 침적되기 때문이라고 설명하였으며, 침적된 coke는  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 에 의해 촉매로부터 제거됨을 관찰하였다. Yokoyama 등[3]은 Co와 Mo의 담지량이 각각 다른 4가지의  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 제조하여 이를 1년 간 실제 탈황공정에 사용하였다. 수거한 촉매의 활성을 dibenzothiophene (DBT) 탈황반응으로 측정한 결과, 비활성화된 촉매의 활성은 Co나 Mo의 담지량과는 무관함을 관찰하였다. Isoda 등[4]은 일련의 CoMo 촉매 및 NiMo 촉매에 대하여 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT)의 탈황반응을 naphthalene을 첨가한 경우와 첨가하지 않은 경우에 대하여 각각 수행하였다. naphthalene을 첨가한 경우 촉매 활성이 감소하는 것을 관찰하였고, 이는 naphthalene의 수소화 반응이 4,6-DMDBT의 탈황반응을 방해하기 때문이라고 설명하였다.

일반적인 촉매 비활성화 실험은 시간이 많이 소요된다는 단점이 있다. 이에 최근에는 긴 비활성화 평가시간을 단축시켜 보다 짧은 시간 내에 촉매의 비활성화 특성을 평가하는 고속 비활성화 (accelerated deactivation) 기술에 대한 연구가 진행되고 있다. Tanaka 등 [5]은  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 사용하고 원유를 반응물로 하여 실제 공정 조건보다 가혹한 조건에서 accelerated deactivation test를 수행한 결과, 실제 공정에서보다 더 많은 양의 coke가 촉매 표면에 침적된 것을 관찰하였고, 이것은 실제 공정조건보다 높은 온도에서 탈황반응이 이루어졌기 때문이라고 설명하였다. 그러나 기존의 accelerated deactivation 기술은 주로 촉매 비활성화의 원인 규명과 관련하여 이루어졌고, 촉매 수명의 예측과 관련한 연구는 많지 않다. 본 연구에서는 경유 탈황공정에서 사용되는 탈황촉매의 비활성화 특성을 빠르게 탐색, 분석하는 기술을 개발하고, 이를 새로이 개발된 촉매의 수명을 합리적으로 예측하는데 적용하고자 한다.

#### 실험

본 연구는 실제 탈황공정에서 쓰이는 상용  $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매를 대상으로 수행하였다. 촉매는 탈황반응을 하지 않은 fresh 촉매 ( $\text{CoMo(I)}$ )와 4년간 사용한 (4 year-used) 폐촉매

(CoMo(II)) 2가지이며, 모두 dimethyl disulfide (DMDS)를 사용하여 황화하였다. 촉매의 성분분석을 위해 elemental analyzer (EA)와 inductively coupled plasma (ICP)를 사용하였다.

accelerated deactivation test에서는 촉매를 비활성화 시키기 위한 전구체로 naphthalene을 사용하였다. accelerated deactivation test는 naphthalene이 존재하는 조건 하에서의 DBT 탈황반응을 사용하였다. 반응에는 CoMo(I) 0.3 g, DBT 0.18 g, naphthalene 0.5 g, pentadecane 30 ml를 사용하였고, 반응온도와 수소압력은 673 K, 3.0 MPa로 유지하였다. 반응기는 100 ml stirred batch reactor (autoclave) 반응기를 사용하였고, 반응은 2시간 동안 진행하였다. accelerated deactivation test 후 생성물은 GC로 분석하였다. 비활성화된 촉매는 hexane으로 세척하여 회수하였다.

촉매의 활성 측정을 위한 모델 반응으로서 DBT 탈황반응을 수행하였다. 반응에는 촉매 0.1 g, DBT 0.06 g, pentadecane 30 ml를 사용하였다. 이 때 반응온도와 수소의 압력은 593 K, 4.0 MPa로 유지하였다. 반응기는 autoclave 반응기를 사용하였다. CoMo(I), CoMo(II), 그리고 accelerated deactivation test 후 수거한 촉매 (CoMo(III))의 활성을 측정하는데 이 반응을 사용하였다. CoMo(I)과 CoMo(II)는 반응시간을 1시간, 2시간으로 나누어 각각의 활성을 측정하였고, CoMo(III)는 반응시간을 2시간으로 하여 활성을 측정하였다. 생성물은 GC로 분석하였다.

### 결과 및 토론

표 1에 상용 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 EA, ICP 분석결과와 S/Mo 비율을 제시하였다. CoMo(II)에 대한 data는 이후 CoMo(III)의 성분분석 결과와도 비교될 것이다. CoMo(II)가 CoMo(I)에 비하여 탄소함량이 비약적으로 증가하였음을 알 수 있으며, 이로부터 촉매 표면에 coke가 침적되어 촉매가 비활성화되었다고 생각할 수 있다. 탈황촉매 비활성화의 원인은 일반적으로 4가지로 나누어 볼 수 있다. Coke의 침적 (deposition), Ni, V 등 금속의 침적, 질소 불순물 (nitrogen impurities)에 의한 피독, 그리고 활성 금속 (active metal)의 소결 (sintering)이 그것으로, 이 중 coke의 침적이 가장 주된 원인으로 알려져 있다[6]. CoMo(I) 내에 5.5 wt%의 탄소가 존재하는 것은 DMDS에 의한 촉매의 황화과정이 연속공정 내에서 이루어질 때 생성된 잔유물과 미반응한 DMDS의 영향으로 판단된다.

표 1. 상용 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 성분분석 결과

Catalyst	Amounts of Elements(wt%)			Ratio of S/Mo
	Mo	C	S	
CoMo(I)	10.1	5.5	8.25	2.45
CoMo(II)	11.6	25.4	7.5	1.93

표 2. 상용 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 대한 DBT 탈황반응 결과

Catalyst	Extent of Sulfur Removal	Amounts of Products, 10 <sup>-5</sup> mol	
		BP	CHB
CoMo(I) <sup>a</sup>	0.511	15.26(1.00) <sup>c</sup>	1.36(1.00)
CoMo(II) <sup>a</sup>	0.328	9.87(0.65)	0.82(0.60)
CoMo(I) <sup>b</sup>	0.676	20.04(1.00)	1.98(1.00)
CoMo(II) <sup>b</sup>	0.503	15.07(0.75)	1.33(0.67)

a: 1시간 반응 b: 2시간 반응

c: 괄호 안의 수는 상대적인 양을 나타냄.

DBT를 모델반응물로 이용한 activity test (반응조건은 앞의 실험 부분에서 제시함)는 두 가지의 목적으로 accelerated deactivation test 이전에 수행하였다. 첫 번째 목적은 CoMo(I)과 CoMo(II)의 활성을 측정하는 것이고, 두 번째 목적은 CoMo(III)의 활성을 CoMo(I), CoMo(II)와 비교할 수 있는 적절한 반응 조건을 결정하는 것이다. 반응결과를 표 2로 제시하였다. 1시간 동안 반응한 경우 탈황율의 차이는 18.3%, 2시간 동안 반응한 경우는 17.3%로 나타났다. 두 경우 CoMo(I), CoMo(II) 사이에 충분한 탈황율 차이를 보이고 있다. 1시간 동안 반응을 수행한 경우보다는 2시간 동안 반응을 수행한 경우에 CoMo(I), CoMo(II)의 탈황율이 모두 높게 나타났다. 본 연구에서 반응시간은 촉매의 수명 예측과 관련하여 매우 중요한 요소이며, accelerated deactivation test를 수행할 경우에 CoMo(III)의 활성은 반응시간이 증가함에 따라 계속 감소할 것으로 예상된다. 따라서 모델반응 조건하에서 CoMo(I)과 CoMo(II)의 활성은 CoMo(III)의 활성과 비교할 수 있도록 충분히 큰 값을 가져야 할 것이다. 본 연구에서는 위의 근거를 토대로 2시간을 모델반응의 조건으로 결정하여 사용할 것이다.

DBT의 탈황반응은 직접탈황을 통해 biphenyl (BP)이 생성되는 경로와 DBT의 한쪽 aromatic ring이 수소화된 후 탈황이 이루어져 cyclohexylbenzene (CHB)이 생성되는 두 가지 경로를 통해 이루어지며, BP가 주된 생성물이 된다[7]. 1시간 동안 반응을 실시한 경우와 2시간 동안 반응을 실시한 경우 모두 BP보다는 CHB가 상대적으로 더 많이 감소하는 것으로 나타났는데, 이는 직접탈황경로보다는 수소화경로가 coke에 의해 더 많이 피독되었기 때문일 것으로 생각된다.

표 3에는 accelerated deactivation test의 조건을 나타내었다. 2시간 동안 CoMo(I)에 대하여 accelerated deactivation test를 수행한 결과, DBT는 100% 탈황되었다. 즉, activity test에 비하여 낮은 수소압력에서 반응이 일어났지만, DBT 탈황반응의 전환율은 activity test의 전환율보다 더 큰 값을 나타냈다. 비활성화 실험에서 사용한 촉매와 DBT의 양은 activity test에서의 양을 3배로 늘린 값이기 때문에 이로 인한 변화는 거의 없을 것으로 보인다. 수소압력이 감소했음에도 전환율이 증가한 것은 DBT 탈황반응의 전환율이 수소압력보다는 온도에 더 많이 의존하기 때문일 것으로 생각된다.

반응용액 내에 DBT와 naphthalene이 함께 있을 경우, DBT의 탈황반응과 naphthalene의 수소화반응은 촉매표면 위에서 서로 경쟁적으로 이루어진다[8]. 반응시간 내에 DBT가 모두 BP나 CHB로 전환되면, DBT가 모두 전환하는데 소요되는 시간을 제외한 나머지 반응시간 동안에는 CoMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매표면에서 naphthalene의 수소화반응만이 이루어질 것이다. 이를 방지하기 위해서는 충분한 양의 DBT를 반응물로 사용하여 반응을 진행해야 할 것으로 판단된다.

표 3. Accelerated deactivation test 조건

Accelerated Deactivation Test	
Catalyst	0.3 g
DBT	0.18 g
Naphthalene	0.5 g
Pentadecane	30 ml
Temperature	673 K
H <sub>2</sub> Pressure	3.0 MPa
Reaction Time	2 hr

표 4. CoMo(III)와 CoMo(I)에 대한 모델반응에서의 DBT 전환율

	CoMo(III)	CoMo(I)
DBT conversion	72.0 %	67.6 %

CoMo(III)에 대하여 모델반응을 수행한 결과, 표 4에 보인바와 같이 DBT 전환율이 72%로 CoMo(I)의 경우인 67.6%보다 더 높은 값을 얻었다. 이 결과는 CoMo(III)가 accelerated deactivation test에도 불구하고 전혀 비활성화되지 않았다는 것을 보여준다고 할 수 있다. 결국, 표 3에서 설정한 accelerated deactivation test 조건은 CoMo(I)을 짧은 시간 동안 비활성화 시키기에는 부적절함을 알 수 있다.

이후의 실험은 표 3에서 제시한 조건을 기준으로 하여, 촉매의 비활성화를 유발하는 주요한 공정 변수인 수소압력[9]과 naphthalene의 양[4]을 변화시켜 가며 수행하였다. 먼저 기준 조건으로부터 수소압력을 감소시켜가며 accelerated deactivation test를 수행한 결과, DBT를 이용한 activity test에서 CoMo(III)의 활성이 감소하는 것을 관찰하였고, 이것이 수소압력이 낮아짐에 따라 촉매 표면에 침적된 coke의 양이 증가한데서 기인한 것임을 EA를 통하여 확인하였다. 그러나, 이 경우 표 2에서 제시한 CoMo(II)의 활성까지 감소하지는 않았는데 이는 CoMo(III)의 coke의 양이 CoMo(II)의 것보다 더 적게 생성되었기 때문이다. 따라서, coke의 양을 CoMo(II)의 수준으로 증가시키기 위하여 낮은 수소 압력에서 naphthalene의 양을 기준조건보다 증가시켜가며 실험을 수행한 결과, CoMo(III)의 활성 및 coke의 양이 CoMo(II)의 수준까지 도달한 최적의 accelerated deactivation 조건을 도출할 수 있었다. 또한 TGA와 TPO의 방법을 이용하여 CoMo(II)와 CoMo(III)에 형성된 coke를 정성, 정량적으로 분석함으로써 촉매표면에 형성된 coke의 특성을 비교하였다.

이와 같이 본 연구에서 얻어진 accelerated deactivation 방법은 짧은 시간의 반응을 통해 기존 탈황용 촉매의 수명 예측 및 개발된 신촉매의 내구성 평가를 위한 자료로서 유용하게 활용될 수 있을 것으로 기대된다.

## 감사

본 연구는 과학기술부의 국가지정연구실 (NRL) 사업과 산업자원부의 에너지·자원기술 학술진흥사업과제로서 수행되었다.

## 참고문헌

1. Knudsen, K. G., Cooper, B. H., Topsøe, H. : Appl. Catal. A, 189, 205(1999).
2. Elst, L. P. A. F., Eijsbouts, S., Langeveld, A. D., Moulijn, J. A. : J. Catal., 196, 103(2000).
3. Yokoyama, Y., Ishikawa, N., Nakanishi, K., Satoh, K., Nishijima, A., Shimada, H., Matsubayashi, N., Nomura, M. : Catal. Today, 29, 262(1996).
4. Isoda, T., Nagao, S., Ma, X., Korai, Y., Mochida, I. : Appl. Catal. A, 150, 1(1997).
5. Tanaka, Y., Shimada, H., Matsubayashi, N., Nishijima, A., Nomura, M. : Catal. Today, 45, 321(1998).
6. Topsøe, H., Clausen, B. S., Massoth, F. E., "Hydrotreating catalysis: science and technology", in Anderson, J. R. and Boudart, M. (Eds.), "Catalysis - Science and Technology", vol.11, Springer, Berlin, 1996, p. 24.
7. Kwak, C., Lee, J. J., Bae, J. S., Choi, K., Moon, S. H. : Appl. Catal. A, 200, 239(2000).
8. Isoda, T., Nagao, S., Ma, X., Korai, Y., Mochida, I. : Appl. Catal. A, 150, 5(1997).
9. Knudsen, K. G., Cooper, B. H., Topsøe, H. : Appl. Catal. A, 189, 211(1999).