

CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 VO-TPP의 수소 첨가 탈금속반응에 관한 연구

심현섭·박해경·고을석·김경림

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 3월 12일 접수, 1993년 7월 19일 채택)

A Study of Hydrodemetallation of VO-TPP over CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst

Hyeon-Seop Shim, Hea-Kyung Park, Eul-Suk Ko, and Kyung-Lim Kim

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Yonsei Univ., Seoul 120-749, Korea
(Received March 12, 1993, Accepted July 19, 1993)

요 약 : CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 300~400°C의 온도와 15~30×10⁵ Pa의 압력 그리고 접촉시간 0.008~0.020 gcat. hr. /ml feed 범위에서 VO-TPP(VO-tetraphenylporphyrin)의 수소 첨가 탈금속반응에 관하여 연구하였다. VO-TPP의 수소 첨가 탈금속반응에서 pyridine 농도 4mole%까지는 농도가 증가함에 따라 전화율의 감소가 나타났으므로 pyridine은 수소 첨가 탈금속반응을 억제한다. 350°C 이상의 온도에서는 VO-TPP의 외관상 반응차수가 1차였으며, Arrhenius plot에서 얻은 활성화 에너지는 약 23kcal/mole이었다. Fresh 촉매와 aged 촉매의 pore size distribution과 흡착, 탈착 isotherm으로부터 pore mouth-plugging 현상을 확인할 수 있었다.

Abstract: Hydrodemetallation(HDM) of VO-tetraphenylporphyrin(VO-TPP) was studied over CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst at temperatures between 300°C and 400°C, the total pressure between 15×10⁵ and 30×10⁵ Pa and the contact times between 0.008 and 0.020gcat. hr. /ml feed. HDM of VO-TPP was inhibited by pyridine because the increase of pyridine concentration(up to 4mole%) caused the decrease of HDM conversion. The reaction rate of VO-TPP was found to be apparently 1st order over 350°C and its activation energy was determined to be about 23kcal/mole by Arrhenius plot. Pore mouth-plugging phenomena were shown by ad/desorption isotherm and pore size distribution of fresh and aged catalysts.

1. 서 론

현재 전세계적으로 수송수단의 연료 및 석유화학원료로서 경질유의 소비는 증가되는 반면, 발전소에서 많이 쓰인 중질유는 환경오염 및 석유자원의 화학원료화라는 관점에서 원자력으로 대체되면서 그 수요가 점차 줄어들고 있는 실정이다[1-4]. 이에 경질유와 중질유의 극심한 수급구조상의 문제가 초래되므로 중질유나 잔유유분을 경질유로 전환시키는 분해공정

(cracking process)이 전세계적으로 많이 연구개발되고 있는 실정이다. 그런데 중질유나 잔유유분 속에는 유기금속화합물이 함유되어 있는바 이들 유기금속화합물들은 분해촉매(cracking catalyst)인 귀금속촉매를 피독시켜 쓸모없게 만들어버리며 또한 유기금속화합물을 함유한 연료가 연소되면 금속산화물이 형성되어 터빈과 같은 기계장치의 부식을 초래하게 된다[5-6]. 그리하여 오늘날 원유중에 포함된 유기금속화합물을 제거하는 공정인 수소 첨가 탈금속반응(HDM :

hydrodemetallation)에 관한 연구가 전세계적으로 활발히 연구되고 있는 실정이다.

HDM 과정 동안 생기는 촉매의 주요 비활성화(deactivation)의 원인은 금속에 의한 피독과 coke에 의한 fouling이다. 그런데 coke의 퇴적은 수소의 압력을 높임으로써 줄일 수 있고 또한 재생과정 동안 태워 날림으로써 쉽게 제거할 수 있기 때문에 금속의 퇴적이 촉매의 활성을 떨어뜨리는 주요 원인이 된다[7-9]. 그러므로 개질 및 분해공정(reforming and cracking process) 이전에 원유속의 유기금속화합물을 제거하는 HDM 공정이 반드시 필요하다. 이 공정으로 인하여 귀금속 촉매의 활성을 높게 유지할 수 있으며, 촉매의 사용시간도 늘릴 수 있고, 귀금속 촉매의 피독으로 인한 비용의 낭비도 방지할 수 있다[10-12].

일반적으로 탈금속 촉매로 사용되는 것은 탈황이나 탈질 그리고 탈산소를 하는데 이용이 되는 hydro-treating 촉매를 사용한다.

본 연구에서는 여러 가지 유기금속 화합물 가운데 현재까지 실험 data가 거의 없는 VO-tetraphenylporphyrin(VO-TPP)를 모델화합물로 선정하고, CoMo/ γ -Al₂O₃를 촉매로 사용하여 반응온도, 반응압력, 접촉시간에 따른 HDM 반응에 관해서 알아보았다.

2. 실험 및 분석

2.1. 촉매의 제조

촉매는 excess solution impregnation method로 rotary vacuum evaporator를 사용하여 제조하였다. 담체로는 γ -Al₂O₃(1/16in. pellet type)를 사용하였으며, 시약으로는 cobalt nitrate [Co(NO₃)₂·6H₂O, Hayshipure Chem. Ind., 1급]와 Ammonium Molybdate [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O, Junsei Chem. Co., 1급]를 사용하였다. 촉매의 제조공정은 Fig. 1과 같으며 조촉매와 주촉매의 atomic ratio R=[Co/(Co+Mo)] 0.35로 하였다.

2.2. 촉매의 물성 측정

촉매의 표면적 측정은 표면적분석기(Surface area analyzer, Micromeritics)를 이용하였고 촉매의 세공부피는 porosimeter(Poresizer 9305, Micromeritics)를 사용하여 측정하였으며 또한 기공의 크기분포, 공극률, 밀도 등을 알 수 있었다. 이 결과는 Table 1에 실었다.

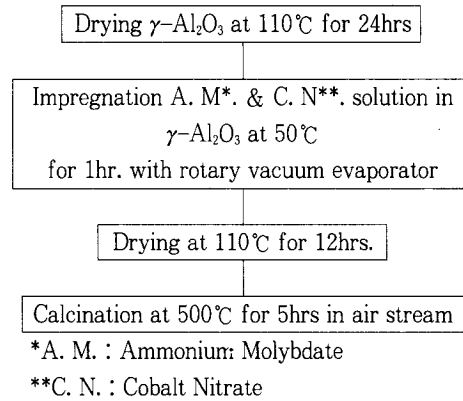


Fig. 1. Preparation procedure of catalyst.

Table 1. Physical Properties of Catalyst

	γ -Al ₂ O ₃	CoMo/ γ -Al ₂ O ₃
CoO(wt%)	—	5.7
MoO ₃ (wt%)	—	12.3
Surface Area (m ² /g)	229	189
Pore Volume (cm ³ /g)	1.251	1.080
Porosity	0.605	0.580
Bulk Density	0.70	0.75

2.3. 시 약

모델 유기금속화합물로는 Aldrich Chem Co.의 분말상 VO-tetraphenyl porphyrin을 사용하였고 그 구조를 Fig. 2에 나타내었으며, carrier oil로 사용한 n-heptane은 Yakuri Pure Chemical Co. 제품으로 순도가 99% 이상이었다. 그리고 pyridine은 Tedia Co. 제품으로 99%의 순도를 보여준다. 수소는 대한수소상사의 순도 99.9%인 제품을 사용하였다.

2.4. 실험장치

실험장치는 프랑스 석유연구소(I.F.P., Institute of French Petroleum)에서 특허를 보유하고 있는 연속 흐름식 고정층 반응기인 CATATEST UNIT Model C를 사용하였다.

2.5. 실험방법

본 연구에서는 수소 첨가 탈금속반응에 대한 실험과 일정한 반응조건에서 촉매를 반응에 사용한 후에 반응기에서 촉매를 회수해서 그 촉매에 반응이 미친

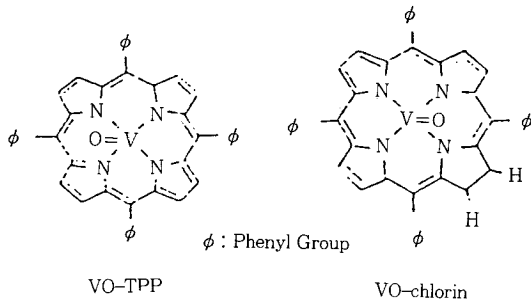


Fig. 2. Structure of VO-TPP and VO-chlorin.

영향을 알아보는 실험을 행하였다. 제조된 촉매는 산화물 상태로 존재하기 때문에 촉매의 활성점에 coke가 형성되어 활성 저하 및 수명 단축을 야기시킨다 [10]. 따라서 본 실험에서는 이러한 문제를 해결하기 위하여 실험에 들어가기 전에 먼저 환원 처리를 해주었다. 즉 전압을 25×10^5 Pa, 온도는 350°C 의 조건으로 수소를 0.3 l/hr.로 9시간 동안 흘려줌으로써 행하였다. 수소와 액체 반응물은 back pressure regulator와 metering pump를 사용해서 일정한 유속으로 보내주고 촉매표면 반응이 일어나기 전에 예열기에서 기화시켜서 기상 불균일 촉매 반응이 되도록 하였다. 반응온도는 $300 \sim 400^\circ\text{C}$ 그리고 압력은 $15 \times 10^5 \sim 30 \times 10^5$ Pa 범위에서 실험하였다. 본 연구의 전 실험조건 및 표준 조작조건은 Table 2와 같다.

2.6. 분석

본 실험에서 반응물과 생성물의 분석은 sample 내의 바나듐양만을 측정하였는데 I. C. P. (Inductively coupled plasma, Labtest 3000)를 사용하였다. 반응물과 생성물 내의 바나듐 함량을 측정된 후에는 다음과 같은 방법으로 탈금속률을 계산하였다.

$$\text{탈금속률} = \frac{\text{반응물 속의 바나듐양} - \text{생성물내의 바나듐양}}{\text{반응물 중의 바나듐양}} \quad (1)$$

한편 촉매의 기공입구 막힘현상을 보기 위해서 pore size distribution은 porosimeter를 사용하여, 흡착과 탈착실험은 B. E. T. 장치를 이용하여 실험하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 물질전달 및 열전달효과

촉매기공 입구에서 촉매 내부 표면까지의 내부물질 전달 저항이 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여,

Table 2. Operating Condition

Variables	Range
Catalyst weight	1.0, 1.5g
Particle size	140/170, 170/200+200/mesh
Temperature	$300 \sim 400^\circ\text{C}$
Total pressure	$15 \times 10^5 \sim 30 \times 10^5$ Pa
Contact time	0.008–0.020gcat. hr. /ml feed
Pyridine in n-heptane	3–10mole%
At standard condition	
Temperature	350°C
Total pressure	25×10^5 Pa
Contact time	0.015gcat. hr. /ml feed
Pyridine concentration	5mole%

표준조건하에서 촉매입자의 크기를 140–170, 170–200, 200mesh 이상으로 변화시키면서 접촉시간에 따른 탈금속률을 측정해 본 결과 내부 물질전달저항은 무시할 수 있었고 또한 외부 물질전달저항이 반응에 미치는 영향은 Corrigan[13]에 의해서 제안된 바와 같이 촉매의 양을 변화시켜 가면서 접촉시간에 따른 탈금속률을 측정해 본 결과 역시 일정하므로 외부 물질전달 효과도 무시할 수 있다. 그리고 촉매의 외부 열전달저항과 촉매세공 내에서의 열전달저항은 정확한 반응속도 측정을 어렵게 만들고 반응열에 의한 촉매표면의 소결현상을 일으키게 된다. 따라서 이러한 영향이 무시될 수 있는 조건 하에서 실험을 행하여야 하는데, Anderson[14]과 Mears[15]에 의해 제안된 식으로 계산한 결과 열전달 효과를 무시할 수 있었다.

3.2. 촉매 활성의 안정화

Wei와 Agrawal[11]은 전체 촉매량에 비해서 유입되는 금속의 함량이 아주 소량이기 때문에 촉매가 초기에 활성이 높은 상태를 유지한 후 안정화된다고 밝혔으며, 전체 촉매량의 10% 정도의 양이 퇴적될 때까지는 안정한 실험결과를 얻을 수 있다고 보고하였다.

본 연구의 예비실험에서도 초기에는 높은 전화율을 나타내다가 25시간이 경과한 후에는 거의 안정한 전화율을 나타냄을 알 수 있었다. 이것이 Fig. 3에 나타나 있다. 안정화 실험에서 반응초기에 높은 전화율을 나타내었다가 반응시간이 경과함에 따라 전화율이 급속하게 떨어지고 20시간이 지난 후에는 미소한 변화만이 나타나는데, 이것은 반응초기에 coking 현상으

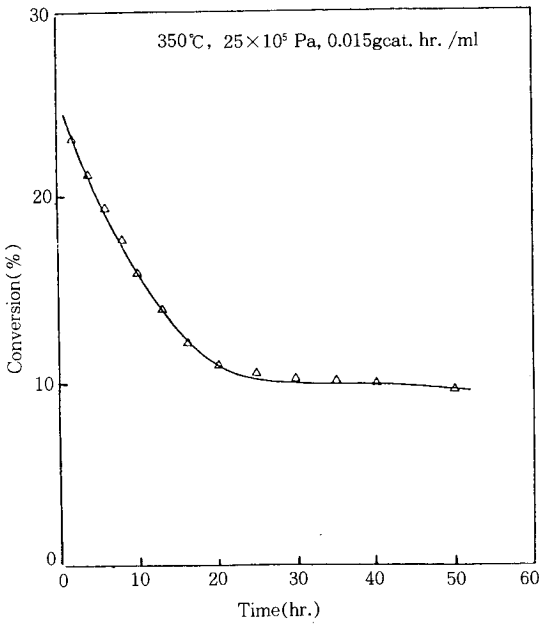


Fig. 3. Stabilization of catalyst.

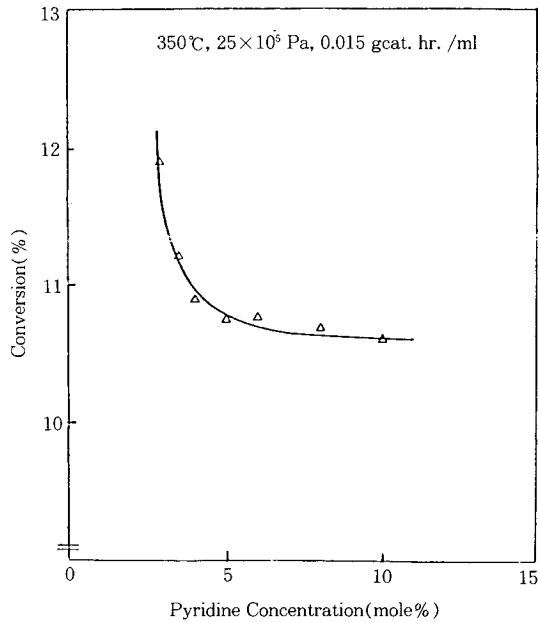


Fig. 4. Effect of pyridine concentration on HDM of VO-TPP.

로 인한 deactivation이 일어났기 때문이다.

본 실험은 30시간 동안 본 연구의 표준조건에서

aging시킨 촉매를 사용하여 행하였다.

3. 3. 반응에 미치는 pyridine의 영향

Fig. 4에는 표준조건에서 pyridine의 농도를 3~10mole%까지 변화시켰을 때의 전화율이 나타나 있다. Pyridine의 농도 3~4mole%까지는 농도 증가에 따라 전화율이 감소하였으나 4mole% 이상에서는 농도가 증가하여도 전화율에 거의 영향을 주지 않음을 알 수 있다. 낮은 pyridine 농도영역에서 농도 증가에 따라 전화율이 감소하는 것은 Ware와 Wei[4]가 Ni-T3MPP를 반응물로 사용한 실험과 일치하는 data로서 반응물인 VO-TPP에 수소가 첨가되어 VO-Chlorine이라는 중간체를 거쳐 촉매의 표면에 퇴적되는바, 염기성 화합물인 pyridine이 수소가 가역적으로 흡착되는 hydrogenation site에 흡착하여 촉매의 수소첨가 탈금속반응에 대한 활성을 저하시킨 결과라고 사료된다. 또한 Ni-TPP를 반응물로 사용한 실험[16]과도 일치하는 결과임을 알 수 있었다.

3. 4. 온도 · 압력 · 접촉시간에 따른 영향

먼저 반응에 미치는 온도의 영향에 대하여 살펴보면 온도가 증가함에 따라 전화율이 크게 증가함을 알 수 있다. 특히 분자구조가 비슷한 Ni-TPP의 HDM [16]과 비교해 볼 때, 온도가 미치는 영향은 VO-TPP의 경우가 큰 것으로 나타났다. 이것은 Hung과 Wei[2]가 반응물로 Ni-etio, VO-etio를 가지고 실험한 결과와 일치하는 것이다. 또한 Fig. 5에서 볼 때 온도가 325°C에서 350°C로 변화함에 따라 전화율의 급격한 증가가 일어남을 알 수 있는데, 이것은 Chen과 Massoth[17]가 Ni-T3MPP를 반응물로 하여 실험한 결과와 일치한다. 이들은 350°C 이상에서는 수소첨가된 중간체의 탈착이 거의 일어나지 않기 때문에 이 조건에서의 전화율이 350°C 이하에서의 전화율보다 매우 크다고 해석하였는데 본 연구에서도 VO-TPP의 경우 Ni-T3MPP와 같이 반응물의 형태가 매우 비슷하고 중간체로 chlorine을 거친다는 점에서 Chen과 Massoth가 발표한 결과와 일치하는 것으로 사료된다.

압력에 따른 전화율의 변화를 살펴보면 압력의 증가에 따라 전화율이 크게 증가하는 것을 볼 수 있다. 이것은 HDM 반응이 압력에 대해서 민감하게 영향을 받는다는 결과로써, 본 실험조건 중 최고온도와 압력인 400°C, 30×10⁵ Pa에서도 20% 미만의 전화율을

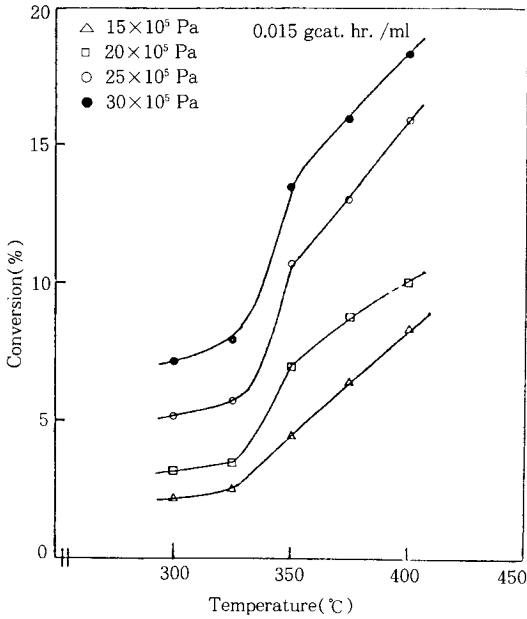


Fig. 5. Effect of temperature and total pressure on HDM of VO-TPP.

보였으므로 저압반응으로의 적용은 알맞지 않다고 볼 수 있다.

Fig. 6에는 접촉시간에 따른 전환율이 나타나 있는데, 본 실험조건에서는 접촉시간이 증가함에 따라 전환율이 증가함을 알 수 있다.

3.5. VO-TPP의 수소 첨가 탈금속반응의 속도론적 고찰

VO-TPP의 수소 첨가 탈금속반응에 대한 반응차수를 얻기 위하여 pseudo first order kinetics를 행하였다.

표면반응이 율속적이고 접촉시간에 따른 VO-TPP의 반응차수를 1차라고 가정하면, 등온 등용인 기상반응의 경우 다음 식이 성립한다.

$$R_{vt} = -\frac{dP_{VT}}{dt} = -\frac{dP_{VT}}{d(W/F)} = k'[P_H][P_{Pv}][P_{VT}] \quad (2)$$

[P_H] 항은 수소를 과량으로 흘려주었으므로 변화가 거의 없다고 볼 수 있다. [P_{Pv}]항 역시 반응물 VO-TPP의 양에 비해서 pyridine의 양이 훨씬 많으므로 변화가 없다고 볼 수 있다. 따라서 [P_H]와 [P_{Pv}]가 접촉시간에 관계없이 일정하다고 가정하면

$$-\frac{dP_{VT}}{d(W/F)} = k[P_{VT}], k = k'[P_H][P_{Pv}] \quad (3)$$

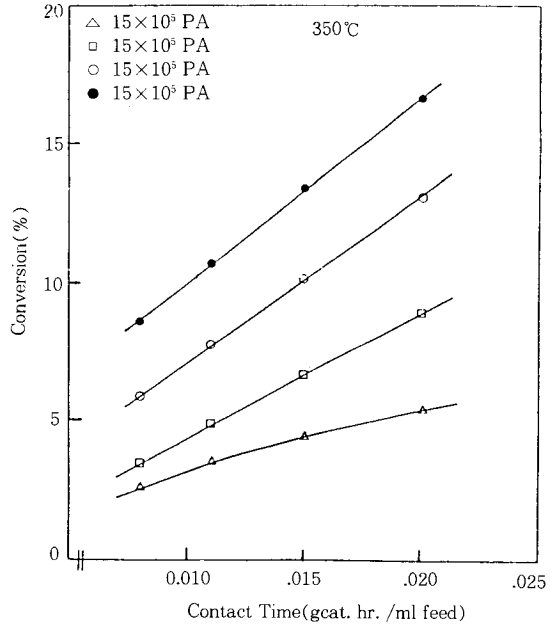


Fig. 6 Effect of contact time on HDM of VO-TPP.

$$P_{VT} = P_{VTO}(1 - X_m) \text{ 이므로 양변을 미분하면 } dP_{VT} = -P_{VTO} dX_m$$

$$\int_0^{X_m} \frac{dX_m}{(1 - X_m)} = k \int_0^{W/F} d((W/F)) \quad (4)$$

적분하여 정리하면

$$-\ln(1 - X_m) = k(W/F)$$

VO-TPP의 HDM에 관한 반응차수가 1차라면 (W/F)에 대하여 $-\ln(1 - X_m)$ 을 도시한 것이 직선이어야 한다.

Fig. 7에 (W/F)대 $-\ln(1 - X_m)$ 을 도시하였다. 그 결과 350°C 이상에서는 직선으로 나타나므로 이 온도범위에서는 외관상 1차반응이라고 할 수 있다. 이것은 반응물로서 Ni-TPP를 사용한 실험결과[16]와 일치한다. 그러나 300°C와 325°C에서는 직선이 되지 않는데 1차 이하의 차수일 것으로 생각된다.

1차반응이 일어나는 온도인 350°C 이상에서 Fig. 7의 기울기로부터 속도상수를 구하고 이것을 Arrhenius plot한 것이 Fig. 8이다. Fig. 8의 기울기로부터 활성화 에너지를 얻었는데 그 값은 약 23kcal/mol이다.

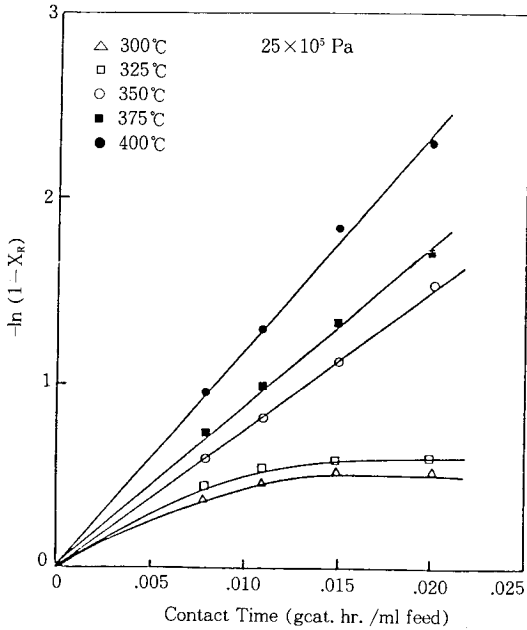


Fig. 7. Test of pseudo first order kinetics of VO-TPP.

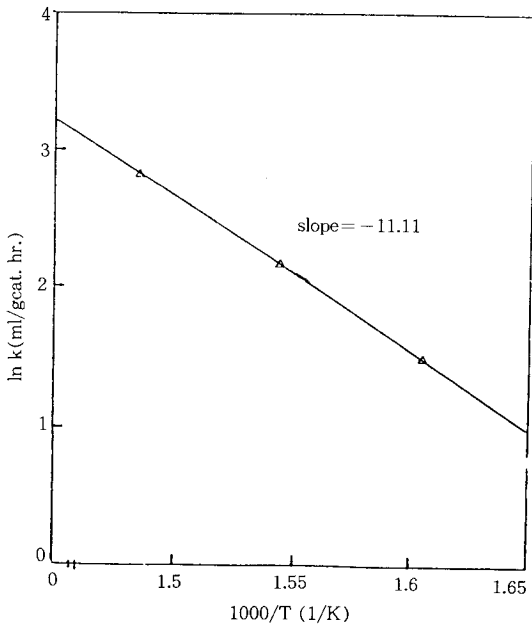


Fig. 8. Arrhenius plot.

3.6. VO-TPP의 HDM 반응이 촉매에 미치는 영향

반응시간이 경과함에 따라 촉매의 pore volume, surface area가 어떻게 변화하는지를 Fig. 9에 나타

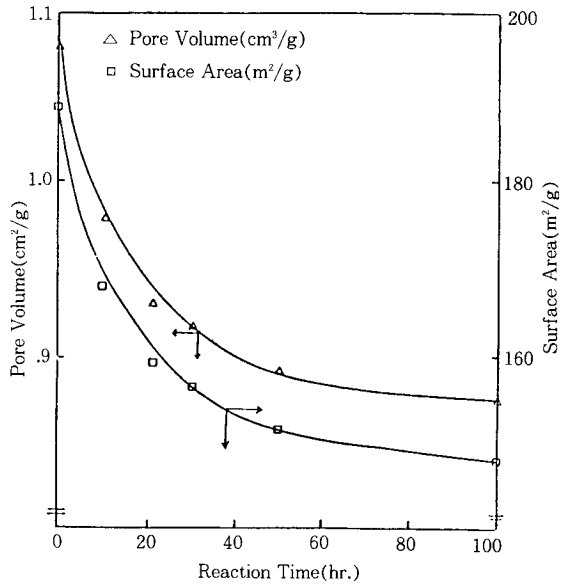


Fig. 9. Effect of reaction time on catalyst pore volume and surface area.

내었는데, 반응이 계속되는 동안 pore volume, surface area가 감소하는 것을 알 수 있다.

또한 HDM 반응 동안 촉매의 pore mouth-plugging 현상이 일어났는지를 알아보기 위해 porosimeter를 사용해서 fresh 촉매와 aged 촉매의 pore size distribution을 구해보았다. 이것을 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 볼 때 micropore 영역인 왼쪽에서는 거의 변화가 없었으나, macropore 영역인 오른쪽에서는 큰 변화가 있음을 알 수 있다. 수치적으로 볼 때 기공의 직경이 1.6~6.3 μ m인 macropore 영역에서 fresh 촉매의 pore volume은 0.47cm³/g이었고 aged 촉매의 pore volume은 0.30cm³/g이었다. 그리고 흡착, 탈착곡선을 Fig. 11과 Fig. 12에 나타내었다. 그 결과 촉매의 hysteresis 현상이 fresh 촉매보다 aged 된 촉매에서 더 심하게 나타나는 것을 확인할 수 있었으며 이것으로부터 반응을 진행시키면 촉매기공입구에 금속의 퇴적이 생겨 ink-bottle형의 기공이 형성되고 hysteresis를 강하게 일으키는 원인이 된다는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 HDM 반응 동안 촉매의 기공입구에 금속이 퇴적되는 pore mouth-plugging 현상을 확인할 수 있었다. 또한 유기금속화합물이 HDM 반응을 통해 촉매의 deactivation에 매우 큰 영향을 준다는 것도 더불어 확

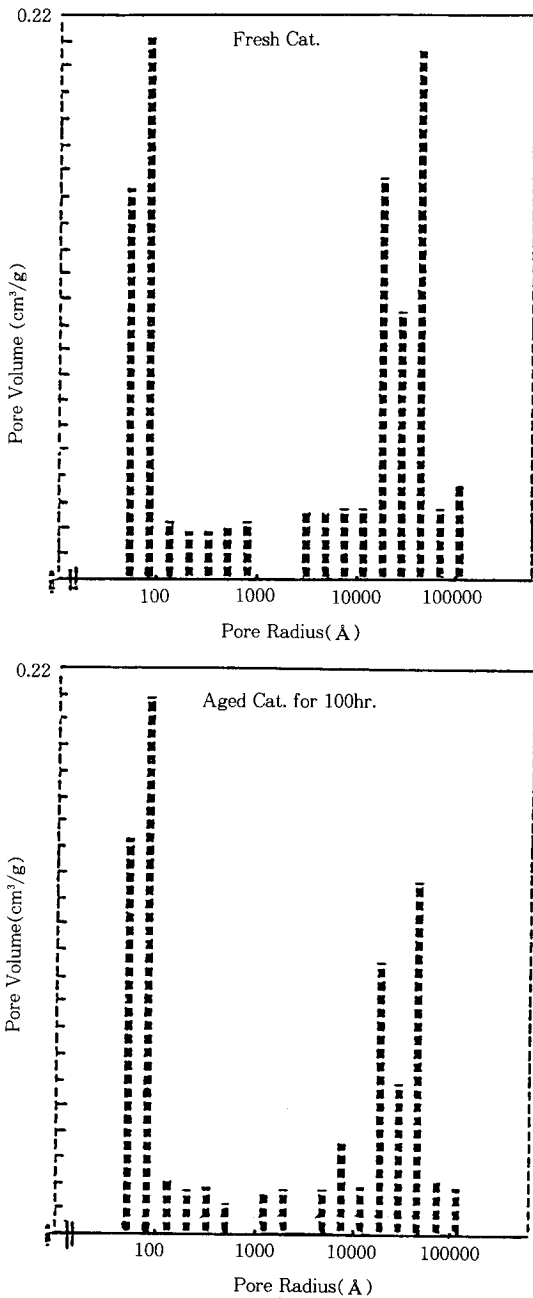


Fig. 10. Pore size distribution of catalysts.

인할 수 있었다.

4. 결 론

VO-TPP를 pyridine에 녹이고 n-heptane으로 희

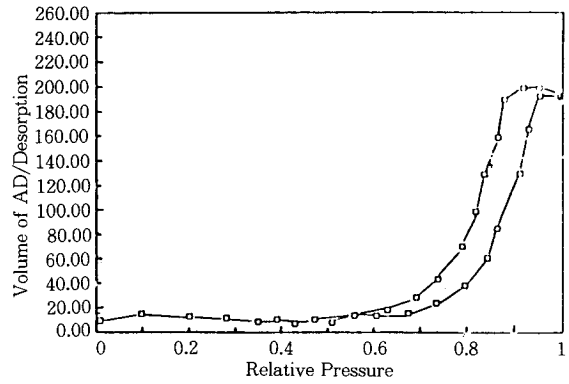


Fig. 11. Ad/desorption isotherm of fresh catalyst.

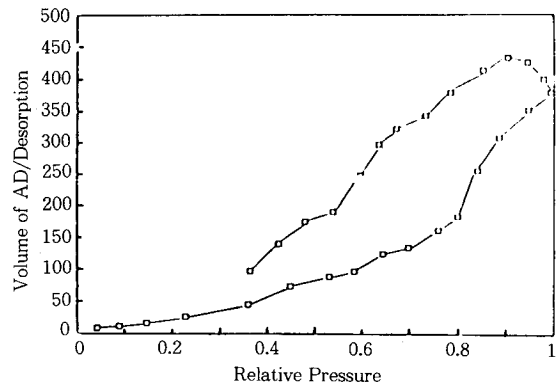


Fig. 12. Ad/desorption isotherm of aged catalyst.

석한 후, CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 수소 첨가 탈금속반응을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 본 연구의 실험조건에서 pyridine의 농도 4mole %까지는 농도가 증가함에 따라 전환율의 감소가 나타났으므로 pyridine이 VO-TPP의 수소 첨가 탈금속반응을 억제한다고 할 수 있다.

2. 350℃ 이상의 온도범위에서는 VO-TPP의 탈금속 반응차수가 1차임을 알 수 있었다. 350℃ 이상의 온도에 대한 Arrhenius plot에서 얻은 활성화에너지는 약 23kcal/mole이었다.

3. Fresh 촉매와 aged 촉매의 pore size distribution과 흡착, 탈착 등온선의 hysteresis loop으로부터 촉매의 pore mouth-plugging 현상을 확인할 수 있었다.

기호설명

Ni-T3MPP Ni-tetra(3-methylphenyl)porphyrin

Ni-TPP Ni-tetraphenylporphyrin

P_{H_2} partial pressure of hydrogen, Pa

P_{pyr} partial pressure of pyridine, Pa

P_{VT} partial pressure of VO-TPP, Pa

P_{VT0} initial partial pressure of VO-TPP, Pa

VO-TPP VO-tetraphenylporphyrin

W/F contact time, gcat. hr. /ml feed

참고 문헌

1. S. M. O leck and H. S. Sherry, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, **16**, 525 (1977).
2. C. Hung and J. Wei, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, **19**, 250 (1980).
3. R. A. Ware and J. Wei, *J. catal.*, **93**, 100 (1985).
4. R. A. Ware and J. Wei, *J. catal.*, **93**, 122 (1985).
5. W. L. Nelson, *Oil & Gas J.*, **72**, Nov 15 (1976).
6. W. L. Nelson, *Oil & Gas J.*, **247**, Mar 2 (1977).
7. K. L. Kim and K. S. Choi, *Int. Chem. Eng.*, **27**, 340 (1980).
8. T. F. Yen, "The Role of Trace Metals in Petroleum", Ann Arbor Science (1975).
9. B. D. Prash, G. A. Gabriel, and Y. H. Ma, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, **17**, 266 (1978).
10. Le Page, J. F. et al., "Applied Heterogeneous Catalysis", Technop (1987).
11. R. Agrawal and J. Wei, *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, **23**, 515 (1984).
12. H. Toulhoat, J. C. Plumail, and G. Martino, Symposium on development in Hydrodemetallation, Miami Beach Meeting, April 28-May 3 (1985).
13. T. E. Corrigan, *Chem. Eng.*, April, 161 (1955).
14. J. B. Anderson, *Chem. Eng.*, April, 199(1955).
15. B. C. Mears, et al., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Dev.*, **10**, 541 (1971).
16. 강상윤, "CoMO/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 Ni-TPP의 수소 첨가 탈금속반응에 관한 연구", 연세대학교 대학원 석사학위 논문, 서울 (1989).
17. H. Chen and F. E. Massoth, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1629 (1988).