

중질유를 위한 수첨탈황촉매 개발의 새로운 접근 방법

New approach on the development of hydrodesulfurization catalyst for heavy residual oil

임 선기⁰, 임 창도, 문 영환

한국과학기술원 화학공학과

1. 서론

수소처리공정이란 석유나 석탄 액화유등에 들어있는 황, 질소 및 금속 성분을 촉매상에서 수소와 반응시켜 제거하는 공정을 말하며, 개별적으로 황 성분을 유화수소의 형태로 제거하는 반응을 수첨탈황(Hydrodesulfurization, HDS)반응이라고 지칭하고 있다. 과거에는 수소처리 공정을 수행하는 주 목적이 불순물로 인해 휘발유등 경질유분의 정제공정에서 일어나는 부작용을 방지하기 위해서 였으나, 점차로 까다로워지는 정부의 규제 등으로 인한 대기오염방지가 더 중요한 목적으로 되어가고 있다. 그리고 석유성분중 오염물질이 비교적 적은 경질유분 대신에, 오염물질이 많아서 처리가 힘든 중질유분의 공급이 점차 증가하고 있는데, 오염물질의 대부분을 황성분이 차지하고 있기 때문에 수소처리공정중 중질유분의 수첨탈황공정이 가장 중요한 부분으로 인식되고 있다. 이러한 수첨탈황공정은 현재 경질유에 대해서는 thiol, sulfide 등 분해되기 쉬운 황화합물이 주종을 이루고 있어, 90 % 이상의 탈황 능력을 보이며 거의 성공적으로 운용되고 있다. 그러나 중질유분에 대해서는 반응성이 낮은 thiophene계 화합물이 주종을 이루고 있고, 그 상대적인 함량이 매우 높아 경질유에 비해 보다 높은 온도와 압력으로 반응시켜도 탈황능력이 뒤떨어지며 촉매수명도 1년 미만으로 나타나고 있어, 보다 완화된 반응 조건속에서 효율적인 탈황능력을 가지는 새로운 촉매의 개발이 요청되고 있다. 현재 HDS 공정에 널리 쓰이는 촉매로는 다공질의 알루미나 담체에 Mo, W, Co, Ni 등의 금속을 담지 시킨것들을 들 수 있다. 주촉매로서

Mo(또는 W)이, 조촉매로서 Co(또는 Ni)가 사용되고 있다. 최근에는 새로운 촉매로서 알루미나 담체 대신 활성탄 담체를 이용한 Co-Mo 촉매계가 주목을 받고 있는데, 활성탄은 다른 무기 담체에 비해 넓은 표면적을 가지며 담체와 담지된 금속성분들 사이의 상호작용이 가장 약한것으로 알려져 있어 촉매특성의 분석에 매우 유용하다고 알려져 있다.

본 연구의 목적은 활성탄 담지 Co-Mo 촉매계를 사용하여 HDS 반응을 수행하고, 반응특성 및 촉매특성을 연구하여 알루미나 담지 촉매계와 비교함으로서 보다 효과적인 수첨탈황촉매로서의 가능성을 모색하는데 있다.

2. 실험

활성탄에 담지된 일련의 Co, Mo 촉매를 incipient wetness 법으로 제조하였다. 반응전에 촉매는 유화수소와 수소의 혼합기체에 의해 황화처리되었다. 중질유분 가운데 황을 함유하는 대표적 반응물로서 thiophene을 선정하여 상압으로 수행된 수첨탈황반응 활성을 조사하고, 그 촉매특성을 일산화질소 화학흡착 및 몇가지 분광학적 방법을 사용하여 기존 알루미나 담지 촉매계와의 비교하에 연구하였다.

3. 결과

활성탄에 담지된 Co-Mo 촉매계가 알루미나에 담지된 촉매계보다 더 나은 반응 활성을 보여 주었다. 이것은 활성탄 위에서 활성점당 비활성이 높고, 활성탄과 담지된 금속간의 상호작용이 적어서 조촉매인 Co의 반응에 참여하는 정도가 알루미나 담지 촉매계보다 더 크기 때문인것으로 해석되었다.

참고문헌

1. Prins, R., De Beer, H. J. and Somorjai, G. A., Catal. Rev. Sci. Eng., 31, 1(1989).
2. Topsøe, H. and Clausen, B. S., Appl. Catal., 25, 273(1986).
3. Moon, S. J. and Ihm, S. K., Appl. Catal., 42, 307(1988).