

대기-P6 청정연료 생산을 위한 경유의 수첨탈황반응에서 precoking을 통한 촉매비활성화 예측 방법

송선기^{*}, 송찬주¹, 이경순¹, 임선기

한국과학기술원 생명화학공학과, ¹S-OIL(주)기술연구소

1. 서론

탈황촉매의 비활성화는 촉매자체의 특성 뿐만 아니라 반응조건에 따라 달라지며 특히 수명이 긴 촉매에 대한 비활성화 연구는 짧은 시간에 이루어 질 수 없는 어려움이 있다. 그러나 활성이 우수한 촉매에 대한 수명 향상에 대한 연구는 매우 중요하므로, 최근에는 가속비활성화에 의한 실험방안이 제시되어 실제의 공정에서 발생하는 촉매의 비활성화 현상과 비교하려는 연구가 보고되고 있다. Tanaka(Tanaka et al., 1998)등은 일반적인 탈황반응온도인 300~350℃보다 약 100℃이상에서의 반응조건에서 탈황반응 실험을 수행하여 그 결과 1500시간 동안의 aging을 통해 실제 탈황공정에서 보이는 촉매의 비활성화 정도와 유사한 결과를 보이고 있다고 보고하였으며, Hatanaka(Hatanaka et al., 1998)등은 1-methylnaphthalene(13%)과 cyclohexane(26%)을 argon에 혼합한 물질을 이용하여 350℃, 0.5MPa의 반응조건에서 30분간 precoking 함으로써 촉매에 탄소성분 침적이 가능하다고 보고하였다. 본 연구에서는 precoking 반응을 통한 활성저하의 측정을 위해 thiophene 탈황반응을 모델 반응으로 하여 여러 다른 조건에서 precoking 시킨 촉매의 탈황반응 활성을 측정하여 비활성화 정도를 비교하고, 비활성화에 영향을 미치는 precoking의 실험변수에 대해 고찰함으로써 탈황촉매의 수명을 예측하는 하나의 방법을 제시하고자 하였다.

2. 실험

모든 precoking의 실험은 상업용 CoMo/γ-Al₂O₃ 탈황촉매를 이용하였다. 촉매의 precoking은 고온 고압의 회분식 반응기에서 수행하였으며 precoking 실험조건은 다음과 같다.

- 압력 : 10atm · 온도 : 400, 500, 600, 700℃
- 처리시간 : 1~5hr · 촉매주입량 : 5g
- precursor : naphthalene, cyclohexene, anthracene(10wt% in hexadecane)

precoking된 촉매의 티오피엔 탈황반응은 고정층 반응기를 이용하여, 400℃, 20기압의 운전조건으로 수행하였다. 이와 같은 탈황반응조건은 본 실험에 제조되어진 모든 촉매에 동일하게 적용하였다. precoking 한 촉매는 EA, ¹³C-NMR, N₂ Adsorption 등을 이용하여 촉매에 침적된 탄소성분의 질량 및 탄소성분 중 방향족의 성분비를 분석하였고, precoking 전·후의 표면적 및 기공부피의 변화를 관찰하였다.

3. 결과 및 토론

같은 precoking 온도에 대해서 precursor 변화에 따른 비활성화 정도의 비교를 그림 1에 나타내었다. anthracene의 경우, 같은 precoking 조건에서 가장 큰 탈황활성의 감소를 보이고 있다. 같은 질량의 precursor를 사용하는 경우 방향족 고리를 많이 포함하는 화합물을 이용할 때 보다 큰 활성의 감소를 얻을 수 있다. 이는 700℃에서 precoking을 한 촉매의 경우에도 유사한 결과를 보이고 있다.

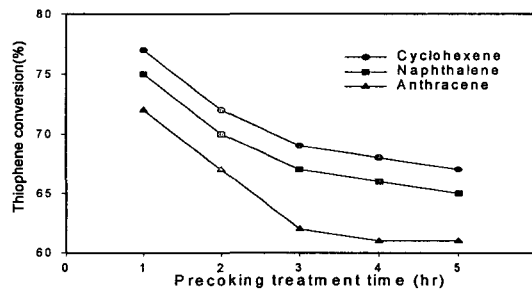


그림 3. precursor 변화에 따른 상용탈황촉매의 thiophene conversion (precoking temp:400℃, 400℃, 20atm W/F=0.57gr · min/cc, H₂/thiophene=15)

표 1은 본 연구에서 precoking 처리를 한 촉매의 특성분석결과를 나타내고 있다. precoking 처리 후 비표면적, 기공부피의 감소가 관찰되었으나, 실제 공정에서 수명이 다한 촉매의 감소정도 보다는 작은 결과를 보이고 있다. 또한 방향족의 성분비도 실제 공정에서 수명이 다한 촉매의 방향족 성분비보다 낮은 값을 보이고 있다. 이는 본 실험에서 처리한 precoking의 방법으로는 실제 공정에서 비활성화된 촉매의 특성을 유사하게 나타내지 못하고 있음을 의미하며 이를 보완하기 위해서는 본 연구에서 precoking의 조건과는 다른 조건에서의 precoking 실험이 계속 수행되어야 할 필요가 있다

표 1. 수명이 다한 탈황촉매 및 precoking된 촉매의 비표면적, 기공크기 및 기공부피

	spent	PC400C5	PC700C5	PC400N5	PC700N5	PC400A5	PC700A5
비표면적(m ² /g)	107	152	143	151	130	150	120
평균기공크기(Å)	72	76	75	74	73	72	73
기공부피(ml/g)	0.30	0.40	0.35	0.36	0.32	0.36	0.32
방향족 성분비(%)	35	15	20	22	25	24	28

감사의 글

본 연구는 산자부(에너지관리공단) 청정에너지 사업, 두뇌한국21 사업 및 국가지정연구실사업에 의해 지원되었기에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- Tanaka, Y., Shimada, H., Matsubasyshi, N., Nishijima, A., and Nomura, M., 1998, "Accelerated deactivation of hydrotreating catalysts: comparison to long-term deactivation in a commercial plant" *Catalysis Today* 45 (1-4) 319
- Hatanaka, S., Yamada, M., and Sadakane, O., 1998, "Hydrodesulfurization of catalytic cracked gasoline. 3. Selective catalytic cracked gasoline hydrodesulfurization on the Co-Mo/gamma-Al₂O₃ catalyst modified by coking pretreatment" *Ing. Eng. Chem. Res.* 37 (5) 1745