

황화 Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 Quinoline의 수소첨가탈질반응에 관한 연구

A Study of Hydrodenitrogenation of Quinoline
Catalyzed by Sulfided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃

최 응 수*, 이 원 목*, 김 경 림*,
Eung-Soo Choi, Won-Mook Lee, Kyung-Lim Kim

ABSTRACT

The hydrodenitrogenation of quinoline dissolved in n-heptane was studied over sulfided Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ catalyst at the range of the temperature between 553 K and 673 K and the total pressure between 20×10^5 Pa and 60×10^5 Pa in a fixed bed flow reactor.

Quinoline conversion was very high at relatively low temperature and total pressure, and decreased with quinoline partial pressure.

The thermodynamic equilibrium between quinoline and Py-THQ existed in wide ranges of experimental conditions and shifted in favor of quinoline at higher temperature.

At the range of the temperature between 553 K and 673 K and at the total pressure 60×10^5 Pa, the quinoline reaction rate was 1st order with respect to the concentration of quinoline and its apparent activation energy was 7.15 Kcal/mole.

1. 서 론

최근 세계 원유매장량의 감소에 따라 석탄, oil shale, tar sand, 잔류유분등을 액체연료유로 전환 시키려는 연구가 행해지고 있다.

그러나 상기 물질로부터 추출된 합성연료는 다량의 질소화합물을 함유하고 있어 연소시 환경오염의 원인이 될뿐 아니라 여러 석유화학공정에 쓰

이는 귀금속 촉매와 산성촉매를 피독시키게 되므로 이러한 현상을 막기 위해 수첨처리공정이 필요하게 된다.^{8, 20)}

연료유 속에 포함된 질소화합물은 여러 형태로 존재하게 되는데 그중에서 공명구조와 히테로고리구조를 가지는 질소화합물이 가장 반응성이 나쁘다.^{4, 7, 9, 23)}

* 연세대학교 화학공학과(Department of Chemical Engineering, Yonsei Univ.)

일반적으로 헤테로고리 질소화합물의 수첨탈질 반응(hydrodenitrogenation)은 먼저 불포화고리의 포화가 일어나고 이어서 수첨분해반응에 의하여 C-N 결합이 파괴되어 탄화수소와 암모니아가 생성되는 반응을 거치게 된다. 이때 C-N 결합이 파괴되는 이유는 C-N 결합의 결합력이 C-C, C-H 결합력보다 약하기 때문이다.²⁰⁾

수첨탈질반응 공정은 대개 수첨탈황반응 공정과 같은 공정에서 이루어지고 있으며 밀접한 관계가 있다.

따라서 수첨탈황반응의 연구와 병행하여 수첨탈질반응의 연구가 필요하고 이에 따라 본 연구에서는 현재까지 비교적 적은 연구가 이루어진 quinoline을 반응물로 선정하여 실험을 행하였다.

촉매로는 VIII족의 Ni를 조촉매로, VI B족의 Mo를 주촉매로 하여 γ -Al₂O₃에 함침시킨 후에 황화처리하여 사용하였으며 본 실험에서의 변수는 온도, 압력, 접촉 시간으로 선정하여 각 반응조건에서의 반응특성, 반응경로, 반응차수 및 활성화에너지를 구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 반응경로 및 차수

quinoline의 수첨탈질반응에 대해 제안된 반응경로는 현재까지 연구된 결과에 의하면 그림 1과 같다.¹⁷⁾

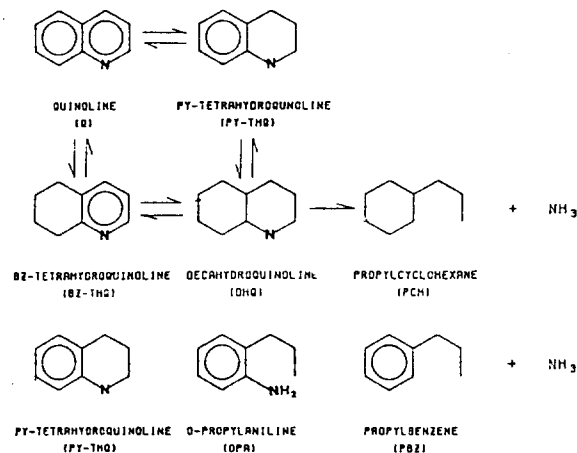


Fig. 1 Mechanism of hydrodenitrogenation of quinoline

C.N. Satterfield, et al.²²⁾은 황화 Ni-Mo/ γ -alumina 촉매상에서 quinoline과 그 반응중간체의 수소화반응(hydrogenation), 탈수소화반응(dehydrogenation), 수첨분해반응(hydrogenolysis)등, 각 반응단계에 대한 속도상수와 활성화에너지 값을 계산해 내었다. 또한 그는 quinoline과 Py-THQ은 넓은 반응조건 범위에 걸쳐 열역학적 평형을 이루고 있으며 온도가 증가하고 압력이 감소함에 따라 평형은 quinoline 쪽으로 옮겨가게 된다고 하였다.

J.F. Cocchetto, et al.⁵⁾에 의하면 quinoline의 aromatic ring과 heterocyclic ring에 대한 수소화반응은 온도와 압력에 의존하는 가역반응이며 작은 평형상수값(lnk<0)을 가진다고 하였다.

질소화합물의 수첨탈질반응에 있어서 질소화합물의 반응차수는 여러 연구자들²⁵⁾에 의해 반응물 농도에 대하여 1차라고 알려진 바 있으며 질소함량이 증가함에 따라 반응속도는 감소한다고 하였다.

J.T.Miller, et al.¹⁷⁾은 quinoline의 수첨탈질반응에 있어서 quinoline과 그 반응중간체들의 흡착 평형상수값이 거의 비슷하며, 암모니아의 흡착 평형상수 값보다는 훨씬 크다는($K_N \gg K_{NH_3}$) 가정하에서 최종 속도식을 다음과 같이 놓았으며 낮은 반응온도와 높은 질소농도에서는 반응차수가 1차 미만이라고 하였다.

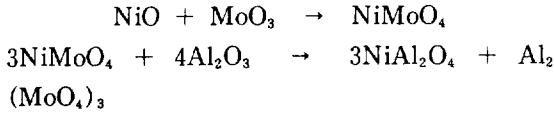
$$-\frac{dN}{dt} = \frac{k'[N]}{1+K_n[N]}$$

2.2 촉매

수첨탈질반응에 이용되는 촉매는 주촉매, 조촉매, 담체로 구성되는데 주촉매로는 VI B족의 Mo, W을 조촉매로는 VIII족의 Co, Ni을 쓰게 된다. 담체로는 Al₂O₃, SiO₂등을 쓰는데, 이들중 Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매는 탈질 및 수소화반응에 촉매성능이 우수하고 경제적으로 저렴한 수첨처리 촉매라고 알려져 있다.

촉매는 산화물 형태로 NiO-MoO₃/ γ -Al₂O₃ 형태를 취하며 우선 조촉매와 담체의 상호작용으로 NiO가 γ -Al₂O₃에 침투하여 Ni[Al₂O₄]의 spinel 구조를 이루며 Ni²⁺ 이온은 Octahedral site에 존

재하게 된다. 따라서 Ni^{2+} 과 Mo^{6+} 은 $\gamma-Al_2O_3$ 와 결합하여 다음과 같은 반응에 의해 $NiAl_2O_4$ 와 $Al_2(MoO_4)_3$ 를 조성하여 촉매구조를 형성한다.^{20, 27)}



주촉매 Mo은 담체 $\gamma-Al_2O_3$ 위에서 MoO_3 가 monolayer를 형성하면서 그림 2와 같이 Mo^{6+} 형태로 존재함으로써 활성점의 기초가 된다.

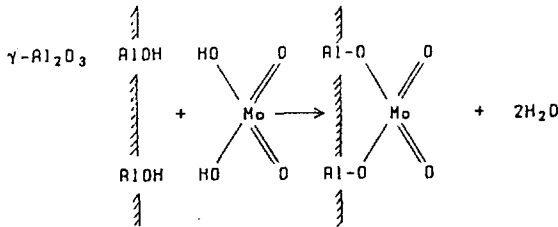


Fig. 2 Monolayer formation of MoO_3 on the surface of γ -alumina

탈질 촉매의 활성은 이와 같이 Mo^{6+} 에 의해서 생기는데 +6가의 Mo은 수소에 의해 Mo^{5+} 와 OH^- 를 형성하여 그림 3의 (A) 형태로 되며 (A)는 다시 탈수 과정을 거쳐 (B) 형태로 되면서 음이온 vacancy가 생겨 활성점이 생기게 된다.

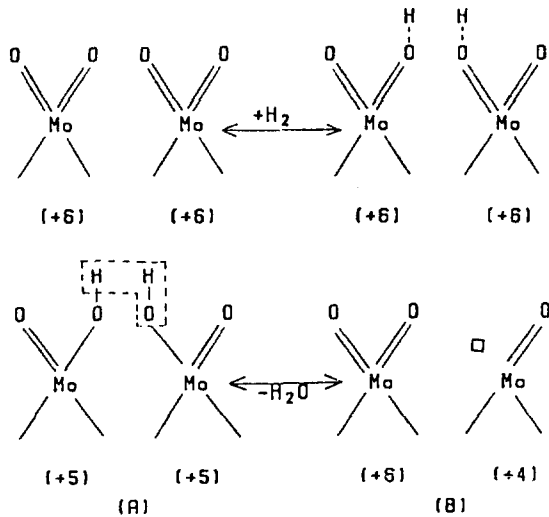


Fig. 3 Active site formation of molybdenum oxide

촉매는 사용하기 전에 촉매의 금속 산화물을 수소로 환원시키거나 황화물 상태로 바꾸어 쓰는데 산화물 상태의 촉매에서는 질소화합물이 강하게 흡착하여 급격한 coke 생성을 일으키지만 황화처리를 시켜주면 촉매에 황이 흡착됨으로써 coke의 생성을 억제하여 촉매의 활성저하와 수명의 감소를 막아주게 된다.^{12, 18)} 따라서 산화물 상태보다 황화물 상태의 촉매가 정상상태에서 활성이 더 좋은 것으로 나타난다.²⁰⁾ 이에 대한 반응기구는 그림 4와 같다.

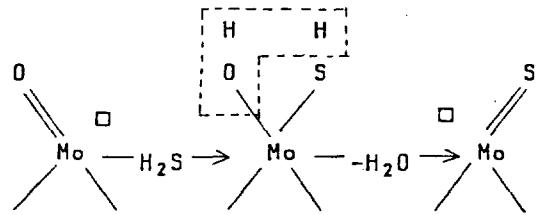


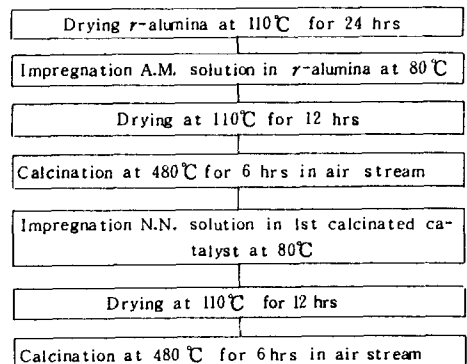
Fig. 4 Presulfurization of molybdenum oxide into molybdenum sulfide

한편 조촉매 Ni은 주촉매 Mo의 강한 산성점을 분산시켜 줌으로써 촉매의 초기 활성도는 저하시키지만 정상상태의 활성도는 증가시켜주는 역할을 하게 된다.^{13, 14, 19)}

3. 실험 및 분석

3.1 촉매제조 및 물성측정

촉매는 incipient wetness impregnation 법으로 고단 함침하여 제조 하였으며 제조공정을 그림 5에 나타내었다.



A.M.: ammonium molybdate

N.N.: nickel nitrate

Fig. 5 Preparation procedure of catalyst

이렇게 제조된 촉매의 물성은 표면적 분석기 (Surface Area Analyzer, Micromeritics)를 이용하여 표면적을, Porosimeter(Pore Sizer 9300, Micromeritics)를 이용하여 세공부피, 공극률, 밀도를 측정하였으며 그 결과는 표 1에 나타내었다. 또한 γ - Al_2O_3 와 촉매의 확인을 위해 X-ray 회절 분석기를 사용하였다.

Table 1. Physical properties of catalyst

	γ -alumina	Ni-Mo/ γ -alumina
NiO (wt%)	-	3.5
MoO ₃ (wt%)	-	16.5
Surface area(m ² /g)	211	158
Pore volume(ml/g)	0.8917	0.6570
Bulk density(g/ml)	0.71	0.79
Apparent density(g/ml)	1.49	1.54
Porosity	0.57	0.50

3.2 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 불란서 석유 연구소에서 특허를 가지고 있는 Catatest Unit LPD Model C로 최고온도 550°C, 최대압력 150×10^5 Pa까지 가능한 고온, 고압, 고정충 연속 흐름 반응장치이다. 그림 6에 실험장치를 나타내었다.

3.3 실험방법

본 실험의 반응물인 quinoline (Junsei Co. 1급)을 용제인 n-heptane(kokusham chem. works Ltd. 1급)에 희석하여 실험을 행하였으며 촉매는 온도의 변화가 작고 물질전달 및 열전달 저항이 최소화 되도록, 불활성 물질인 carborundum을 촉매와 중량비 5:1로 혼합하여 촉매층을 충전하였다. 제조된 산화물 상태의 촉매는 황화수소(H₂S)로 처리하여 황화합물 상태로 전환시켜주어 coke 생성과 촉매활성저하를 막았다.

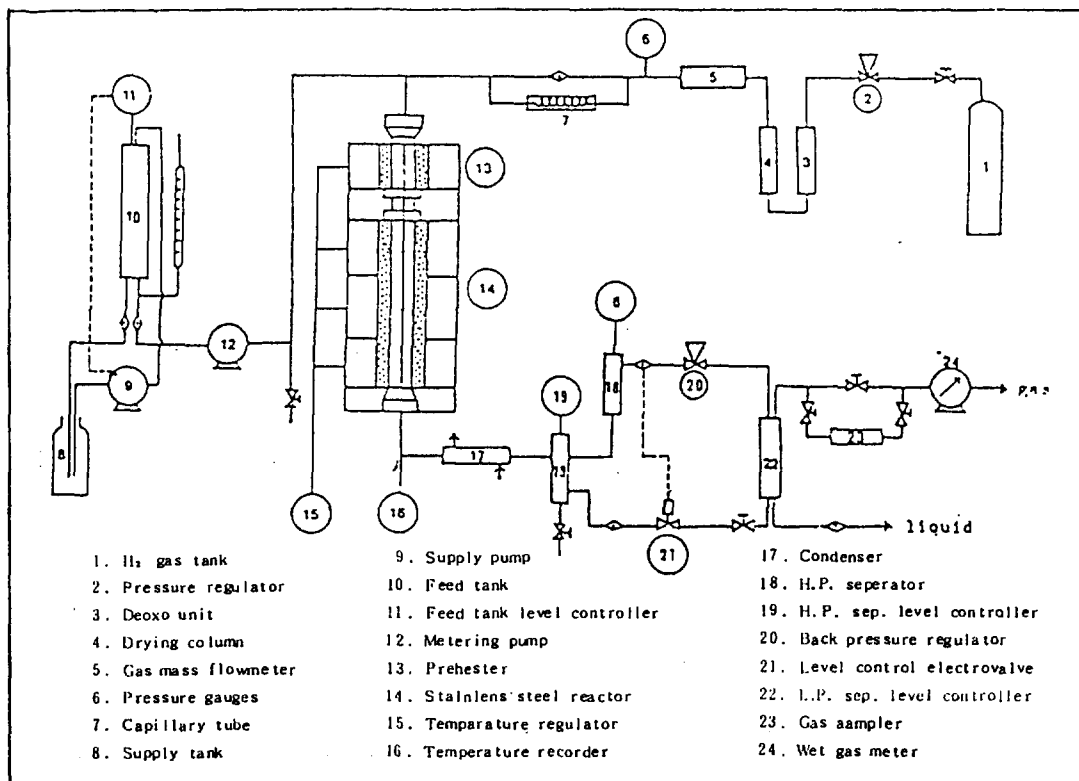


Fig. 6 Schematic diagram of experimental apparatus

Table 2. Ranges of operation conditions

Operating variable	Level
Catalyst weight(g)	0.5, 1.0
Particle size(mesh)	30/50, 50/80, 80/100
Temperature(K)	553-673
Total pressure x 10 ⁻⁵ (Pa)	20-60
1/LHSV x 10 ³ (g cat. hr/ml feed).	10-50
Quinoline partial pressure (kPa)	15, 30, 90

본 실험의 반응조건범위는 표 2에 나타내었다. 반응물 및 생성물의 분석은 Gas Chromatography(Shimadzu G.C.-7A)를 이용하여 Integrator(C-R1B)가 부착되어있는 FID(flame ionization detector)를 사용하였다.

Column의 충전물질로는 1% OV-101 Chromosorb W DMCS A1W를 사용하였다.

시료의 분석은 액체시료에 대해서만 행하였으며 각 반응생성물들의 response factor를 1로 보고 내부표준화방법에 의하여 분석하였다.¹⁰⁾

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 불활성 충전물의 영향

촉매와 혼합하여 사용하는 불활성 충전물인 carborundum(SiC)의 영향을 알아보기 위하여 반응기에 carborundum만을 채운채 본 실험에서 가장 높은 조건인 673K, 60×10⁵Pa에서 실험한 결과 반응물의 전화율은 3% 이내로 무시할 수 있는 정도였다.

4.2 반응의 정상상태

시료의 채취는 반응이 정상상태에 도달한 이후에 행하여야 하는데 본 실험에서는 조건변화 후 약 2시간이 경과한 후 정상상태에 도달하였으므로 시료채취는 반응조건을 변화시킨후 2시간 이후에 하였다.

4.3 촉매에 활성 안정화

같은 반응조건에서 촉매의 활성이 일정하게 유지되는 상태에서 반응실험을 행해야 한다.

촉매의 안정화 실험결과 그림 7에서와 같이 촉매의 활성은 반응초기에 가장 크고 반응이 진행됨에 따라 점차 감소하여 3시간 이후에는 안정화되어 거의 변하지 않았다.

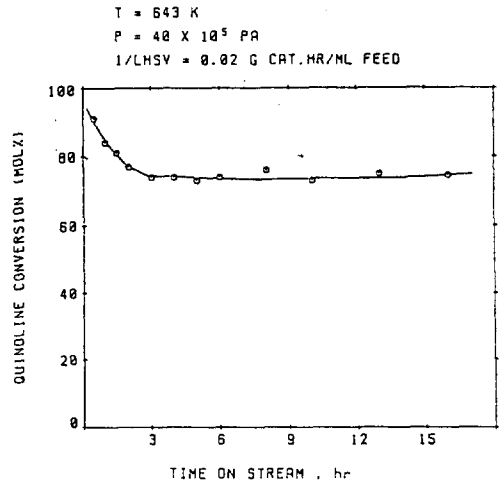


Fig. 7 Catalyst stabilization

4.4 물질전달 효과

외부물질전달 현상이 반응 속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 Corrigan⁶⁾에 의해 제안된 바와 같이 촉매의 양을 변화시켜 가면서 접촉시간에 대한 반응물의 전화율을 측정한 결과 그림 8에서와 같이 외부물질전달 효과는 무시할 수 있는 것으로 나타났다.

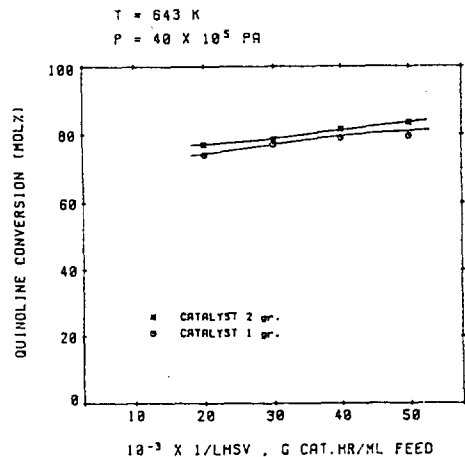


Fig. 8 External mass transfer effect

또한 촉매 세공내로의 물질전달이 반응속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 촉매 입자 크기를 각각 30~50, 50~80, 80~100mesh로 변화시켜 반응시킨 결과 전화율이 거의 변치않는 것을 그림 9의 결과로 알 수 있었다.

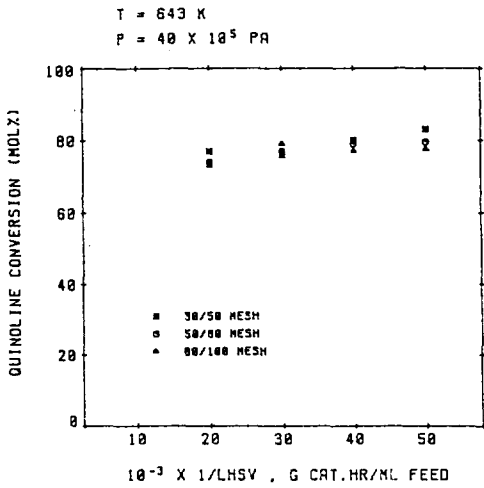


Fig. 9 Internal mass transfer effect

4.5 온도에 대한 영향

압력 40×10^5 Pa, 접촉시간 0.02g cat. hr/ml feed에서 온도를 변화시켜가며 실험하였다. 본 실험조건에서 반응물인 quinoline은 낮은 온도에서도 높은 Py-THQ로의 전화율을 나타냈으며 온도가 높아짐에 따라 quinoline의 양이 증가하는

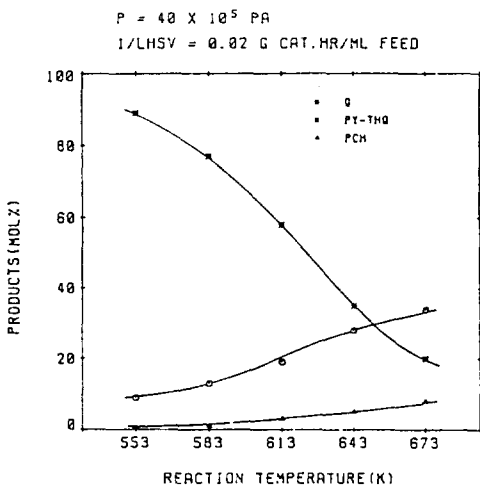


Fig. 10 Effect of reaction temperature

것으로 나타났다. 이는 quinoline과 Py-THQ사이의 열역학적 제한에 기인하는 것으로 수소화반응에 비해 탈수소화반응속도가 빨라지기 때문인 것으로 생각된다(그림 10).

4.6 압력에 대한 영향

반응압력이 증가함에 따라 quinoline의 양은 감소하였으며 Py-THQ양은 증가하였다. 또한 최종 생성물인 PCH도 압력이 증가함에 따라 증가하였다. 반응 압력에 대한 생성물 분포는 그림 11에 나타내었다.

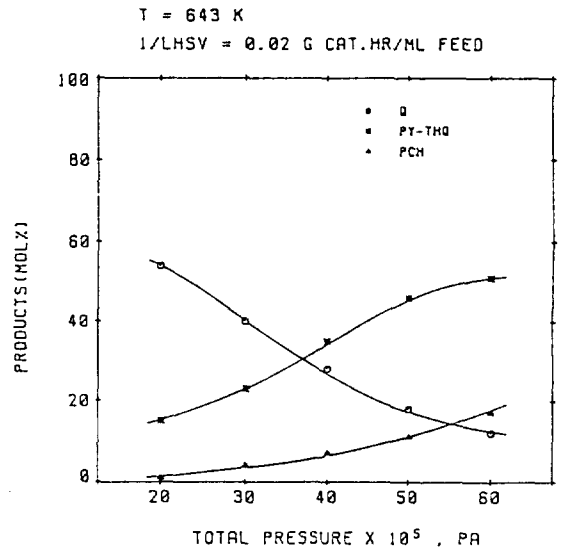


Fig. 11 Effect of reaction pressure

4.7 접촉시간에 대한 영향

반응온도와 압력을 일정하게 놓고 접촉시간을 변화시킨 경우 접촉시간이 증가함에 따라 quinoline의 전화율은 계속 증가하여 673K, 60×10^5 Pa, 접촉시간 $40 \sim 50 \times 10^{-3}$ g cat. hr/ml feed에서 95% 이상의 전화율을 나타내었다. 생성된 Py-THQ는 고압에서 접촉시간이 증가함에 따라 급격히 감소하였으며 PCH는 계속해서 증가하는 것으로 나타났다. 이는 고압에서 접촉시간이 증가함에 따라 Py-THQ의 수소화반응 및 탈질반응이 급격히 증가하기 때문인 것으로 생각된다. 이에 대한 실험결과를 그림 12와 그림 13에 나타내었다.

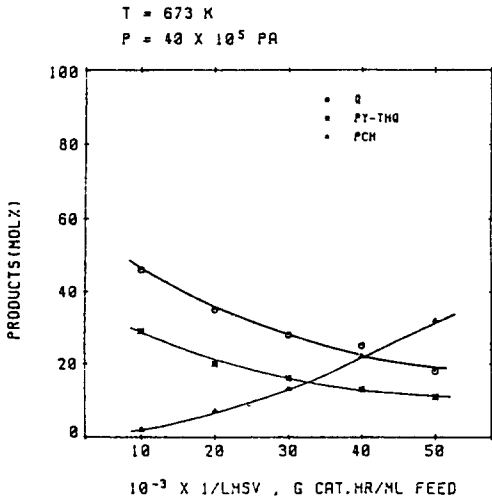


Fig. 12 Effect of contact time at 40×10⁵ Pa

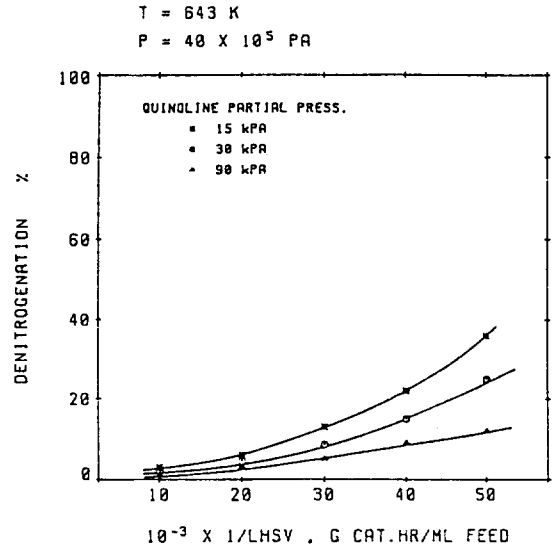


Fig. 14 Effect of quinoline partial pressure

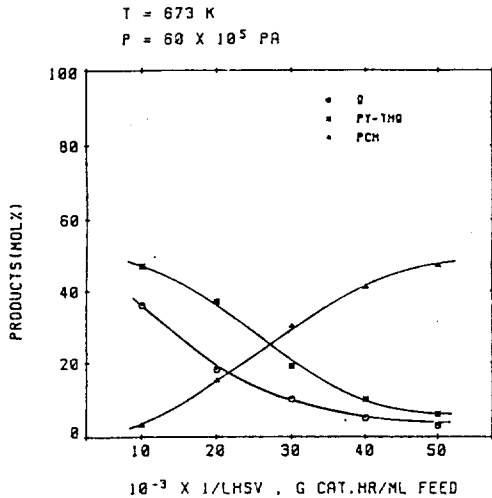


Fig. 13 Effect of contact time at 60×10⁵ Pa

4.8 반응물 초기농도에 대한 영향

일정한 온도 및 압력하에서 반응물의 농도를 변화시킨 결과 quinoline의 초기 분압이 증가함에 따라 탈질율은 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 사실은 촉매의 활성점에 흡착력이 강한 quinoline과 Py-THQ가 강하게 흡착되어 수소화 반응 및 탈질반응을 방해하기 때문인 것으로 생각된다. 이에 대한 결과는 그림 14에 나타내었다.

4.9 열역학적 제한

반응 온도가 높아짐에 따라 반응물이 증가한다는 사실은 quinoline과 Py-THQ사이의 열역학적 평형이 존재하며 온도가 높아질수록 평형은 quinoline 쪽으로 옮겨감을 나타내 주고 있다. 그림 15에 절대온도의 역수의 함수로써 quinoline과 Py-THQ사이의 평형상수 값을 나타내었다. 그 결과 평형상수식은 다음과 같이 나타났다.

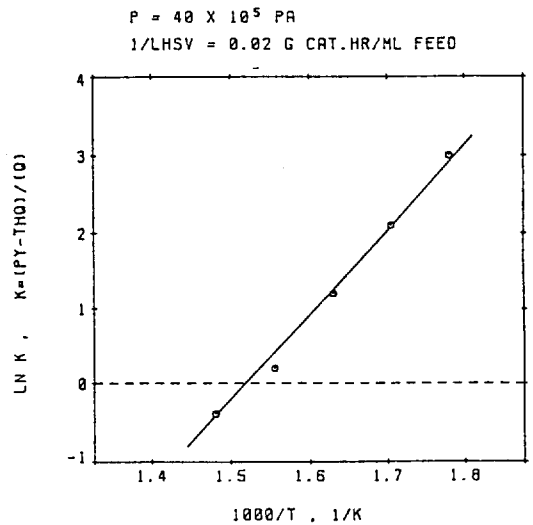


Fig. 15 Equilibrium constant of Q to Py-THQ

$$K=1.59 \times 10^{-6} \exp(1.75 \times 10^5/RT)$$

평형상수 값은 온도가 증가함에 따라 감소하는데 이는 quinoline이 Py-THQ로 되는 고리포화반응이 저온($K>1$, $\ln K>0$)에선 유리하지만 대략 650K 이상($K<1$, $\ln K<0$)에서는 바람직하지 못하다는 것을 보여준다.

4.10 반응차수 및 활성화 에너지 값의 결정

반응차수는 많은 연구자들에 의해 quinoline 농도에 대해 1차라고 밝혀졌으며 본 연구에서는 실험을 통해 이를 확인하였다.

표면반응이 율속이고 접촉시간에 따른 quinoline의 반응속도를 1차라고 가정하면, 등온, 등용인 기상반응의 경우 다음 식이 성립한다.

$$-\frac{dP_Q}{dt} = -\frac{dP_Q}{d(W/F)} = k[P_{H_2}]^n[P_Q]$$

여기서 수소의 몰수는 과량으로 거의 변화가 없어 상수로 놓을 수 있으므로

$$-\frac{dP_Q}{d(W/F)} = k'[P_Q]$$

적분하여 정리하면

$$\ln\left(\frac{1}{1-X}\right) = k'(W/F)$$

여기서

P_Q : Partial Pressure of Quinoline

P_{H_2} : Partial Pressure of Hydrgen

W : Weight of Catalyst

F : Feed Flow Rate

X : Conversion

k : Pseudo 1st order Rate Constant

따라서 이 결과를 실험결과에 따라 정리하면 그림 16에서와 같이 상관관계가 0.9 이상이 되어 직선관계가 성립하는 것으로 나타났다. 따라서 quinoline의 탈질반응은 외관상 1차임을 확인하였다. 또 앞에서 구한 속도상수 값은 온도에 대하여 Arrhenius plot한 결과를 그림 17에 나타내었다. 직선의 기울기로부터 활성화 에너지 값을 구하였으며 그 값은 7.15kcal/gmol이었다.

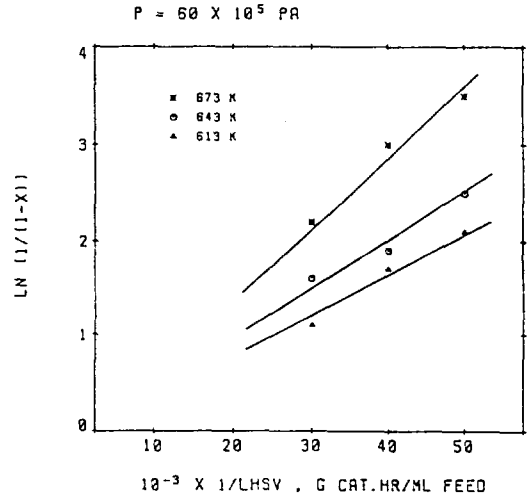


Fig. 16 Tests of pseudo 1st order kinetics

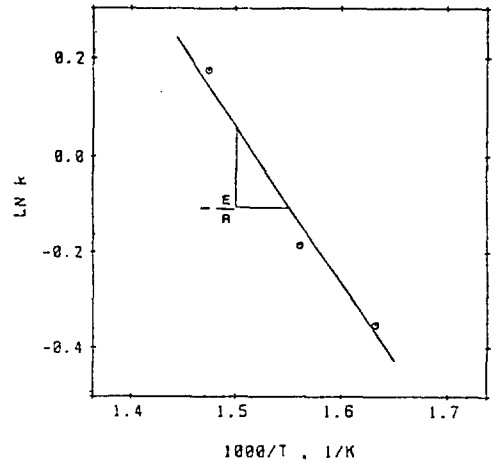


Fig. 17 Arrhenius plot

5. 결론

황화 Ni-Mo/ γ - Al_2O_3 촉매에 의한 quinoline의 수침탈질반응을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) quinoline은 비교적 낮은 온도(553K)에서도 높은 전환율(약 90mol%)을 나타내었으며 온도와 전압이 증가함에 따라 탈질율은 증가하였다.

2) 반응물인 quinoline의 초기 분압이 증가함에 따라 quinoline의 탈질율은 감소하였다.

3) 본 실험조건에서 quinoline과 Py-THQ 사이에 열역학적 평형이 존재하였으며 온도가 높아지고 전압이 낮아질수록 평형은 quinoline 쪽으로 이동하였다.

4) 온도 613~673K, 압력 60×10^5 kPa 범위에서 quinoline의 반응속도는 quinoline의 농도에 관하여 외관상 1차로 나타났으며 이때 외관상 활성화 에너지 값은 7.15kcal/mol이었다.

(원고접수 '89.3.13)

참 고 문 헌

1. Aboul-Gheit A.K., (1975), The kinetics of quinoline hydrodenitrogenation through reaction intermediate products Can. J. Chem., 53, 2575~2579.
2. Ahuja S.P., (1970), Activity and selectivity hydrotreating catalysts, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 9(3), 272~281.
3. Anderson J.B., (1962), A criterion for isothermal behaviour of a catalyst pellet, Chem. Eng. Sci, 18, 147~148.
4. Carberry, J., : "Chemical and Catalytic Reaction Engineering", McGraw-Hill, (1976).
5. Corrigan, J.F., Satterfield C.N., (1976), Thermodynamic equilibria of selected heterocyclic nitrogen compounds with their hydrogenated derivatives, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 15(2), 272~277.
6. Corrigan, T.E., (1955), Interpretation of kinetic data-I, Chem. Eng. Apr., 199.
7. Cox K.E., Berg D.L., (1962), Destructive catalytic hydrogenation of heterocyclic nitrogen compound, Chem. Eng. Prog., 58(12), 54.
8. Gates B.C., Katzer J.R., (1979), Chemistry of Catalytic Process, Chap.5, McGraw-Hill, N.Y.
9. Goudriaan F., (1974), HDN of Pyridine, PH.D. Thesis, Twent. Tech. Inst., The Netherlands.
10. Grob R.L., : "Modern Practice of Gas Chromatography", John Wiley & Sons (1977).
11. Kim K.L., (1984), Hydrogenation du cyclohexene sur des catalyseurs de desulfuration au Co-Mo et au Ru supportes, etude de la desactivation et separation du Ru d'autres metaux, these Doct. Etat, Universite de Paris VI, Paris.
12. Kung T. Ng David M. Hercules, (1976), Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by X-ray photoelectron spectroscopy, J. Phys. Chem., 80, 2094~2102.
13. Laine J., Pratt K.C., Trimm D.L., (1979) The effect of composition and pretreatment on the activity of Nickel-Molybdenum based hydrodesulfurization catalysts Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev. 18(4) 329~332.
14. Laine J., Brito J. Yunes S., (1983), The role of nickel in hydrodesulfurization catalysts J. Chem. Tech. Biotechnol., 33A, 227~231.
15. Massoth F.E., (1973), Studies of Molybdena-Alumina catalyst: II. Kinetics and Stoichiometry of Reduction J. Catal., 30 204~217.
16. Mears D.E. (1971), Diagnostics criteria for heat transport limitation in fixed bed reactors J. Catal., 20, 127~131.
17. Miller J.T., Hineman M.F., (1984), Non-first-order hydrodesulfurization kinetics of quinoline, J. Catal., 85, 117~126.
18. Nag N.K. Fraenkel D., et al., (1980), Characterization of hydroprocessing catalysts by resolved Temperature-Programmed Desorption, Reduction, and Sulfiding., J. Catal., 162~170.

19. Pratt K.C., Sanders J.V. (1980), The role of nickel in the activity of unsupported Ni-Mo hydrodesulfurization catalysts J. Catal., 66, 82~92.
20. Prins R.Schuit G.C.A., (1980), Chemistry and Chemical Engineering of Catalytic Process.
21. Satterfield C.N. (1980), Heterogeneous Catalysis in Practice, McGraw-Hill, N. Y., 265~267.
22. Satterfield C.N. et al., (1978), Intermediate reactions in the catalytic hydrodenitrogenation of quinoline, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 17, 141.
23. Satterfield C.N. et al. (1980), Simultaneous catalytic hydrodenitrogenation of pyridine and hydrodesulfurization of thiophene, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev., 19, 154(1980).
24. Satterfield C.N. et al. (1981), Reaction network and kinetics of vaporphase catalytic hydrodenitrogenation quinoline, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev. 20, 53.
25. Sonnemanns J. et al., (1973), The mechanism of pyridine hydrogenolysis on Molybdenum-Containing catalysts ; I. The monolayer MoO₃-Al₂O₃ catalysts preparation and catalytic properties J. Catal., 31, 209-219.
26. Vrinat M, L., De Murgues L., (1983), Appl. Catal., 543.
27. Wilson W. A. et al., (1957), Hydrodesulfurization catalyst studies, Ind. Eng. Chem., 49(4), 657.
28. Yang S. H. Satterfield C. N., (1984), Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor, Comparison with vapor phase reaction, Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev., 23, 11-19.