

Alkali Ferrite 觸媒에 의한 輕油의 脫黃에 관한 研究

全 英 淵*

Catalytic Desulfurization from Hydrocarbons in the Vapor Phase by Alkali-Ferrite

*Yung Yun Chun

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Kon Kuk Univ.

Abstract

A simplified procedure is proposed for the desulfurization by means of the catalytic reaction of alkali-ferrite. The vapor of gas oil shall be passed over the catalyst containing alkali-ferrite supported on an inert carrier such as aluminium oxide. The alkali in the ferrite is potassium oxide or sodium oxide. The reaction temperature of catalyst shall be modified between 300°C and 450°C, and the pressure atmospheric, and the feed rate of gas oil is 50 ml/hr. The sulfur content of the feed gas oil is 1.09 %.

As the result, the efficiency of desulfurization has been about 60%, and the best conditions for catalytic desulfurization were as follow:

- 1) Alkali in the catalyst.....potassium oxide.
- 2) Ratio of alkali oxide to ferric oxide.....1/1 (molar).
- 3) Ratio of alkali-ferrite to alumina1/1(weight).
- 4) Temperature of catalyst in the reactor400-450°C

at atmospheric pressure.

1. 緒 論

石油系 炭化水素油에서의 黃分 除去 問題는 매우 緊要하다. 內燃機關이나 一般 燃料로 使用되는 燃料油에 黃이나 mercaptan 類가 들어 있으면 惡臭가나고 腐蝕性이 생기고 또한 고무狀 物質의 形成 原因이 된다. 또한 黃分은 燃燒後에는 全部 二酸化黃이 된다. 이것은 刺戟性 惡臭와 腐蝕性을 가진 酸性酸化物로 空氣汚染의 가장 큰 原因物質이 되고 있다.

一般的으로 石油系 炭化水素油에 섞여있는 黃化合物은 hydrogen sulfide, mercaptan 類, alkylsulfide,

disulfide 類, thiophene을 代表的인 化合物로 하는 黃의 複素環式 化合物 群 들이 주된 化合物들이고 遊離黃도 若干 들어있다. mercaptan 類는 gasoline, naphtha, kerosene 등 低沸點 留分에 많이 들어있고 高沸點 留分인 重質油에는 比較的 分子量이 큰 thiophene의 誘導體가 주된 含黃 化合物이다. 低沸點 留分에 많이 들어가는 mercaptan 類는 酸性物質로서 比較的 쉽게 除去할수 있는 여러가지 方法이 充分히 研究되어 效率的으로 除去되고 있다^{1,2)} 그러나 高沸點 留分에서는 黃分을 가지고 있는 分子가 比較的 크고 數가 많아 黃分の 含量과 平均分子量을 比較하여 볼때 거의 全分子가 黃分을 가지고 있는 꼴이 되어 低沸點 留分에 適用하고 있는 여러가지 效率的인 方法도 適用할 수 없다. 그리고

*建國大 工大 化學工學科

thiophene環은 매우安定하여化學的인方法에依하여이環을切斷하여黃分을除去하기가매우어렵다. 지금까지高沸點留分에對한脫黃方法이各國에서 많이研究되어왔으나安價로効率的으로脫黃할수있는決定的인方法은아직없다.

지금까지의重質油에關한脫黃法을大別하여보면다음3種으로區分하여볼수있을것이다.

(A) 氣體水素에依한還元脫黃法^{1,2,3,4,5)}

(B) 金屬化合物觸媒에依한脫黃法^{6,7,8,9,10,11,12,13,14,15,16)}

(C) sulfur bacteria에依한脫黃法^{18,19)}

이들脫黃法은모두가各各長短點을가지고있어優劣을가리키는어렵다. 그러나(A)方法이가장많이工業化가되었다. 그러므로지금도여러가지새로운脫黃法이研究되고있다. (A)의方法은比較的 좋은脫黃成績은나타내고있으나水素가比較的高價이고裝置가巨大化하여低廉重質油에適用되기매우어려운것이다. (B)의方法역시高溫高壓을必要로하고觸媒의消耗가큰데比하여脫黃率이比較的 낮은缺點이있다. (C)의方法은Texaco Dev.社나Esso R. & E.社의特許內容에는 좋은結果를提示하고있으나bacteria의增殖,接觸條件,脫黃速度및脫黃率等에여러가지問題點을가지고있다고본다.

重質油의製造는分留過程에서輕油를分離脫黃한後殘油에適當量을混合하여目的한重質燃料油로한다.本研究는輕油를常壓氣相에서alkali-ferrite觸媒를使用하여脫黃하려는것이다. 大體로金屬化合物觸媒에依한燃料油의脫黃은液相에서實施하고있다. 그러므로液相을維持하기爲하여一般적으로加壓下(20 kg/cm²以上)에서脫黃操作을하므로接觸裝置, 連續作業等에難點을가지고있다. 그러므로本實驗에서는400°C內外에서大氣壓下에서連續作業을容易하게하고操業的安全性向上을圖謀하기爲하여氣相에서接觸脫黃하였다. 脫黃率도比較的 좋은結果를얻었다고생각한다.

2. 材料 및 實驗

(1) 試料油

大韓石油公社製品인市販輕油를使用하였다. 黃分の全含量은1.09%(wt.)이다.

(2) Alkali-ferrite(觸媒)의製造

酸化第二鐵(Fe₂O₃, 日本石津製藥製品 二級品), 無水炭酸소오다(Na₂CO₃, 日本關東化學製品, 一級品),

無水炭酸칼륨(K₂CO₃, 日本關東化學製品, 一級品) 및擔體인 alumina (Al₂O₃, 日本石津製藥製品 二級品)를여러가지比率로ball mill에서 잘混合한後石墨도가니에넣어電氣爐內에서의8°C/min의速度로溫度를上昇시켜1,000°C에서2時間熔融燒成시켰다. 이때炭酸鹽은分解하여CO₂를放出하고熔融되어alkali-ferrite가된다.

Alkali-ferrite의組成은molar ratio로酸化알칼리가酸化鐵보다 많으면燒成된後遊離된酸化알칼리가생겨서安定된 좋은alkali ferrite가생기지못한다. 또한alumina의量이全量의半未達이면 좋은alkali-ferrite가形成되지못하였다. 그러므로alumina는重量比로全觸媒量의半이되도록加하였다.

다음Table.1과같이여러組成의觸媒4種을燒成生産하였다.

Table. 1. Composition of catalysts (Molar ratio)

Catalyst	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Al ₂ O ₃
1	1.0	—	1.0	2.2
2	1.0	1.0	—	2.5
3	1.0	0.5	0.5	2.3
4	2.0	1.0	—	4.1

燒成된alkali-ferrite은比重2.30~2.45인海綿狀灰黑色固體이다. 이것을粉碎하여φ2~4mm의크기의粒子로하여使用하였다.

(3) 脫黃裝置 및 操作

脫黃裝置의略圖는Fig.1과같다. 이裝置는大略4部分으로區分할수있다.

(a) 처음부분은反應器에들어가는試料油의feed rate를測定할수있도록한200 ml의burette이다.

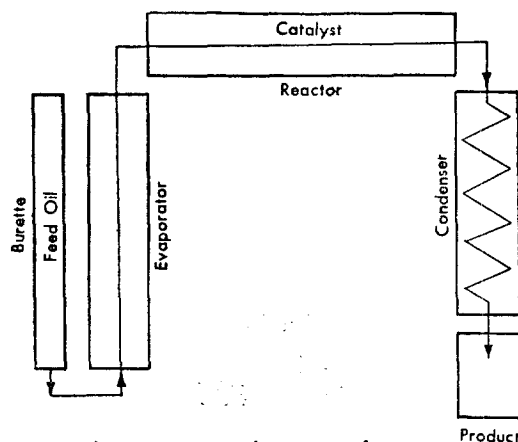


Fig. 1. Schematic Diagram of Apparatus for Desulfurization of Hydrocarbons.

(b) 다음 부분은 試料油의 氣化裝置다 內徑 20 mm, 長 120mm 인 pyrex glass cylinder 로 下部에서 50 mm 內곳에 試料油의 入口가 있고 cylinder 의 下半은 glass wool 을 넣었다. 上部 半은 空間으로 하여 試料油의 氣化部 이다. 外部는 nichrome wire 를 감아 保溫하고 恒常 管內가 350°C 되도록 電壓을 調節하여 流入 試料油를 蒸發 시킨다.

(c) 세째 부분은 tubular reactor 이다. 卽 脫黃反應이 일어나는 곳이다. 이 부분은 內徑 30 mm, 長 1,000 mm 인 Pyrex glass cylinder 로 되어있고 內部에 alkali-ferrite 觸媒 粒子를 充填하고 外部로 부터 nichrome wire 로 加熱하도록 하였다. 加熱 電壓을 調節하여 reactor 內部の 溫度를 300~450°C 로 할 수 있도록 하였다. reactor 內에 들어 가는 試料 輕油의 流入速度는 (a)의 burette 에 달린 cock를 調節하여 항상 50 ml/hr 가 되도록 調節하였다.

(d) 다음 부분은 反應油의 冷却 回收部 이다. condenser는 長 1m 의 水冷 liebig condenser 를 사용하였다.

(4) 黃分の 分析法

(a) 試 藥

(i) 3% 過酸化水素水 : 30% 過酸化水素水(日本 木下化學 製品 一級品)를 蒸留水로 稀釋하여 使用 하였다.

(ii) 3% 鹽化바륨 水溶液 : 鹽化바륨 結晶($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 日本 和光純藥 製品 一級品) 35g 을 蒸留水에 녹여 1l로 하여 使用하였다.

(iii) 濃鹽酸 : 35 % 鹽酸(日本 林純藥製品 一級品)을 使用하였다.

(b) 分析法

黃分の 分析法은 全黃分析法을 適用하였다. 分析裝置는 ASTM^{20,21} 및 JIS^{22,23}의 規格으로 되어 있는 lamp method 에 依하여 分析 하였다. 製作 使用한 裝置의 lamp unit 의 概要는 Fig. 2²⁰와 같다.

分析方法의 概要는 다음과 같다. 먼저 mg 位까지 秤量한 5~8g 의 試料油를 lamp 部에서 吸引 空氣로 完全 燃焼시키고 이때 생기는 氣體를 lamp 에 連結된 SO_2 吸收管에 誘導하여 그 中の 150 ml 의 3% 過酸化水素水에 吸收시켜 SO_2 를 H_2SO_4 로하여 回收한다. 이때 吸引 使用되는 空氣는 10% NaOH 水溶液과 3% 過酸化水素水로 차례로 洗滌하여 汚染된 SO_2 를 事前에 完全히 除去하여 使用한다.

試料油의 燃焼가 完了된 後 SO_2 를 吸收한 吸收管 中の 過酸化水素水를 回收하여 鹽酸 酸性 下에서 3% BaCl_2 水溶液 10~15 ml 加하여 SO_4^{2-} ion을 全部 BaSO_4 로 沈澱시킨다. 이 沈澱을 回收하여 磁製 도가니에 넣어 電氣爐에서 750~800°C 로 2時間 加熱 後 秤量하여 黃分을 定量한다.

3. 結果 및 考察

實驗은 (1) 觸媒別 脫黃率의 比較, (2) 脫黃率이 가장 좋은 potassium ferrite 觸媒로서 接觸溫度의 變化에 따른 脫黃率의 變化를 調査하여 各各 Table. 2, 및 Table. 3의 結果를 얻었다.

Table. 2 에 나타난 結果를 보면 2번 觸媒 卽 potassium ferrite 가 sodium ferrite 보다 좋은 脫黃率을 보이고 있다. 이것은 卽 alkali metal 에서 原子量이 큰 것일 수록 脫黃 成績이 좋은 것이라는 것을 보이고 있다. 또한 酸化알칼리에 對하여 酸化第 二鐵의 量이 많아 질 수록 脫黃率은 떨어진다. 그런데 alkali ferrite 形成에서 alkali oxide 의 量이 많을 수록 脫黃率은 좋아지나 alkali oxide가 molar ratio로 半 以上이 되면 完全한 alkali ferrite가 形成되지 못하고 遊離 alkali oxide가 表面에 생겨 潮解性이 나타나므로

$\text{M}_2\text{O} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1 : 1$ (Molar ratio, M는 alkali metal)

의 比를 가진 alkali-ferrite가 가장 適當하다고 생각된다. 다음은 觸媒의 接觸溫度를 300°C, 350°C, 400°C,

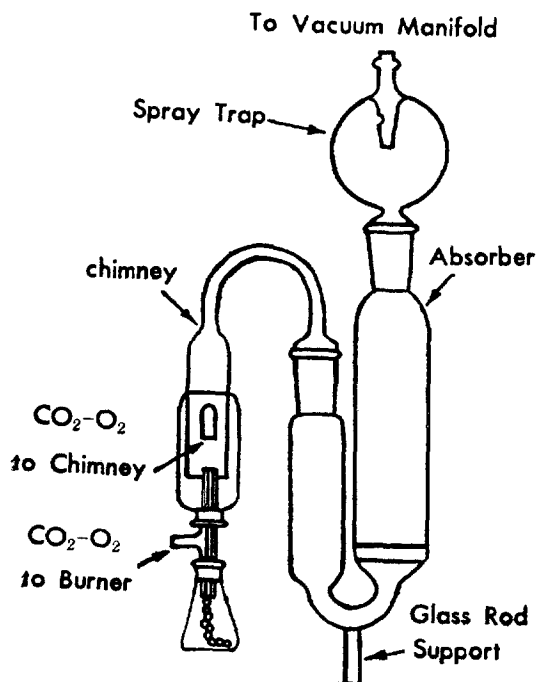


Fig. 2. Illustrative Sketch of the Assembled Lamp Unit.

Table 2. Efficiency of Desulfurization (%)*

Catalyst	1	2	3	Average
1	36.2	35.0	37.6	36.3
2	41.2	41.9	42.4	41.8
3	38.8	39.0	38.5	38.8
4	20.6	23.6	22.4	22.2

*Sulfur content of feed gas oil: 1.09%.

Temperature of catalyst: 400~450°C.

Feed rate of gas oil: 50 ml/hr.

Table 3. Efficiency of Desulfurization (%)*

Temp. of catalyst (°C)	1	2	3	Average
300	12.5	13.6	12.1	12.7
350	33.8	34.2	32.5	33.5
400	41.2	41.9	42.4	41.8
450	42.5	41.5	41.6	41.8

*Sulfur content of feed gas oil: 1.09%.

Number of catalyst: 2(Potassium ferrite).

Feed rate of gas oil: 50 ml/hr.

Table 4. Comparison of commercial desulfurization processes

Company	Catalyst	Feed stock	Temperature (°C)	Pressure (kg/cm ²)	Percent Desulfurization	Reference
UOP	Co-Mo	Residues	—	—	73	5
Gulf R. & D.	Co-Mo	Gas oil	400	50	89	5
Shell Devel.	CoS-MoS ₂	Residues	400	20	70	6
Shell Devel.	CoS-MoS ₂	Residues	400	70	74	7
Shell Devel.	K ₂ O-Fe ₂ O ₃	Residues	420	74	63	8
Shell Devel.	Na ₂ O-Fe ₂ O ₃	Residues	420	27	36	8
Esso R. & E.	Mn(OH) ₃	Crudes	320	14	45	12
Esso R. & E.	KOH	Gas oil	320	—	50	14
T. Nicklin	U ₃ O ₈	Naphtha	400	20	58	17
Esso R. & E.	Sulfur bacteria	Kerosene	28—35	Atmospheric	60	19

450°C의 4段으로變化시켰을때의 脫黃率의變化를調査한것이 Table 3이다. 이 표로 미루어 볼때 正常的인反應은 350°C以上에서 일우어지고 400~450°C에서 가장 좋은 脫黃率이 얻어진다.

이 脫黃關係에서의 最適條件을 간추려보면 (1) 觸媒는 K₂O~FeO₃~Al₂O₃系로 물 比로 1:1:2.5인 것이 가장 좋고, (2) 接觸溫度는 400~450°C가 最適條件이라고 볼 수 있다. 이 實驗에서 얻은 脫黃率은 Table 4에 表示한 여러가지 process에서 發表된 脫黃率과 比較하면 그리 좋은 便은 아니다 그러나 이 脫黃操作은 같은 輕油로 數回 連續하여 觸媒上을 같은 條件으로 通過시키면 그 脫黃成績은 Fig. 3과 같은 結果를 얻었다. 이 結果로 보아 脫黃反應은 初회에 거의 完成하고 回數를 거듭하여도 脫黃率은 約 10%의 增加를 보였을

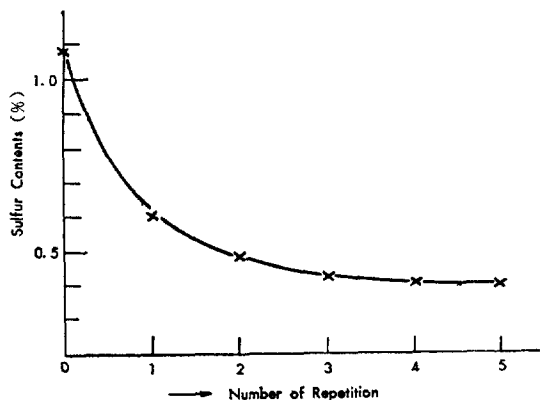


Fig. 3. Curve for the Variation of Sulfur Contents at the Desulfurization with the Catalyst Alkali-Ferrite in the Repeting treatment of the same Material.

뿐 三回 以上에서는 增加를 보지 못하였다. 그러므로 反應器內에서의 接觸時間의 調節 등으로 約 60%의 脫黃率은 얻을수 있다고 볼 수 있다.

4. 要 約

本實驗에서 使用한 alkali-ferrite은 물과 接觸하면 서서히 反應하여 苛性알칼리가 되므로 觸媒의 機能 喪失의 原因이 된다. 그러므로 濕氣에 對한 注意한다면 比較的 製造方法이 쉽고 安定하므로 脫黃觸媒로서는 매우 좋은것이라 생각된다. alkali-ferrite를 使用한 지금까지의 方法은 高壓下에서 操作하므로 裝置나 操作에 어려운 點이 많다. 그러나 本研究에서는 常壓 또는 減壓 下에서 操作할 수 있으므로 連續作業, 脫黃速度, 觸媒의 交換 등 여러 操作이 매우 有利할것이고 精溜塔과 直結 또는 混成 設計가 可能할 수 있으리라 생각된다.

本研究의 結果를 要約하여 보던 다음과 같다.

- ① Alkali-ferrite 中에서 potassium oxide ferrite가 가장 좋다.
- ② 成分比는 $K_2O : Fe_2O_3 : Al_2O_3 = 1 : 1 : 2.5$ (molar ratio)가 가장 適當하다.
- ③ 接觸溫度는 $400 \sim 450^\circ C$ 가 가장 適當하다.
- ④ 以上 條件 下에서 黃分이 1.09%인 輕油로 約 60%의 脫黃 成績을 얻을 수 있다.

參 考 文 獻

1. 牧 親彦, et al, 石油精製技術便覽 pp. 23~24, 産業圖書株式會社, 東京, 1960.

2. 全英淵, 化學과 工業의 進步, 10 (1), 2, (1970).
3. 村田 繼男, 化學工業(日本), 18(2), 19, (1967).
4. 中野 徹雄, 科學技術廳 資源調查報告書(日本), 36, 56, (1966).
5. 山口 隆, et al, 別冊工業化學(日本), 12(16), 34, (1968).
6. U. S. 3116234 (1960).
7. U. S. 3112257 (1960).
8. U. S. 3136714 (1960).
9. U. S. 3164545 (1960).
10. U. S. 3284345 (1964).
11. U. S. 3320156 (1964).
12. U. S. 3320157 (1964).
13. U. S. 3354081 (1964).
14. U. S. 3383304 (1968).
15. U. S. 3475328 (1969).
16. U. S. 3565792 (1971).
17. Brit. 1221051 (1971).
18. U. S. 2641564 (1953).
19. U. S. 2975103 (1959).
20. ATSM, D 1266 (17)
21. ATSM, D 1551 (17)
22. JIS, K 2262—1959
23. JIS, K 2273—1962