

황화 Co-Mo/ γ -Al₂O₃ 촉매에 의한 Dibenzothiophene의 수첨탈황반응에 관한 연구

신체호* · 김학수 · 김경림

연세대학교 화학공학과

*프랑스 파리VI대학교 표면과 구조의 반응성 연구실
(1989년 1월 31일 접수, 1989년 5월 26일 채택)

Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided Co-Mo/ γ -Al₂O₃ Catalysts

Chae-Ho Shin*, Hak-Soo Kim, and Kyung-Lim Kim

Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University

*Lab. of Reactivity of Surface and Structure, Paris VI University, France

(Received 31 January 1989; accepted 26 May 1989)

요 약

Cobalt의 함량을 변화시켜 가며 γ -alumina에 담지된 Co-Mo 촉매를 황처리하여 dibenzothiophene (DBT)의 수첨탈황반응을 고정층 흐름 반응기에서 행하였다. DBT는 n-heptane에 용해시켰다.

조작조건의 범위는 온도 533 K, 553 K, 573 K에서 압력을 20×10^5 Pa에서 60×10^5 Pa까지 변화시켰다. 이 범위안에서 생성물의 대부분은 biphenyl과 cyclohexylbenzene이고, bicyclohexyl과 tetrahydrodibenzothiophene은 미량 검출되었다.

553 K, 40×10^5 Pa, W/F=1,457g catalyst hr/gmol DBT하의 조작조건하에서 촉매 활성은 Co/(Co+Mo)=0.2-0.3에서 가장 좋았다.

반응차수는 DBT의 농도에 대해 1차였고 활성화에너지는 23.4 kcal/gmol이었으며 반응경로는 직렬반응(sequential reaction)이었다.

Abstract—A series of supported sulfided Co-Mo/ γ -Al₂O₃ catalysts of different cobalt contents were tested in a fixed bed flow reactor for the hydrodesulfurization of dibenzothiophene(DBT) dissolved in n-heptane.

Reaction temperatures were between 533 K and 573 K, and total reaction pressures were from 20 to 60×10^5 Pa. Most of the products observed were biphenyl and cyclohexylbenzene, and only negligible amount of bicyclohexyl and tetrahydrodibenzothiophene were detected.

The catalytic activities with different cobalt contents were shown to be maximum in the range of $R = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo}) = 0.2-0.3$ under standard condition. The reaction was first order with respect to DBT concentration, and the average activation energy was 23.4 kcal/gmole.

1. 서 론

원유재고의 계속적인 감소로 인하여 원유의 대체에너지로써 석탄, oil shale, tar sand 등의 수요가 증가하고 있다. 그러나, 중질 유분과 그 대체에너지로 쓰이는 물질들은 황과 질소화합물이 다량 들어 있어 연료로 직접 사용할 경우 기계의 부식, 대기오염문제 등이 뒤따르게 된다. 경질유분에는 mercaptan 등 저분자 화합물이 주를 이루고 있으나, 중질유, 석탄, oil shale, tar sand 등에는 방향족 고리화합물 등이 주를 이루고 있다. 그 방향족 황화합물 중에서 dibenzothiophene (DBT) 은 황제거 활성이 가장 나쁜 것으로 알려져 있다[1].

일반적으로 탈황촉매는 VI A 족의 Mo, W 이 주촉매가 되고 VIII족의 Co, Ni 이 조촉매로 사용되어 진다. 탈황촉매의 구조해석에 대해서는 Massoth[2]에 의해 검토되었지만 촉매상에서의 반응기구는 지금까지도 확실하게 규명되지 못하고 있다.

Dibenzothiophene 의 수첨탈황반응에 관한 연구는 Urimoto와 Sakikawa[3], Broderick과 Tanianlian[4], Rollmann[5], Houlla 등[6], Broderick과 Gates[7], Singhal 등[8], Frye와 Mosby[9] 등에 의하여 광범위하게 연구되어 왔지만 정확한 반응경로 및 반응운동론에 대해 명확하게 규명되고 있지 못한 상태이다. 이들에 의하면 중간 생성물을 o-phenylthiophenol, tetrahydrodibenzothiophene, hexahydrodibenzothiophene 으로 하여 biphenyl, cyclohexylbenzene, bicyclohexyl 등이 생성된다고 하였다.

본 연구에서는 dibenzothiophene 의 반응경로 및 서로 다른 cobalt 함량을 지닌 Co-Mo 촉매하에서 Co/(Co+Mo)의 활성최적비가 무엇인가를 알아보고자 한다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

촉매제조에 사용된 물질들은 상업용 γ -alumina, ammonium molybdate[(NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O, Junsei Chem. Co., Extra Pure], cobalt nitrate[Co(NO₃)₂ · 6H₂O, Hayashi Pure Chem. Extra Pure]이다.

담체에 원하는 농도의 수용액을 incipient wetness 법으로 함침시킨다[10, 11]. Fig. 1은 제조과정을 보여

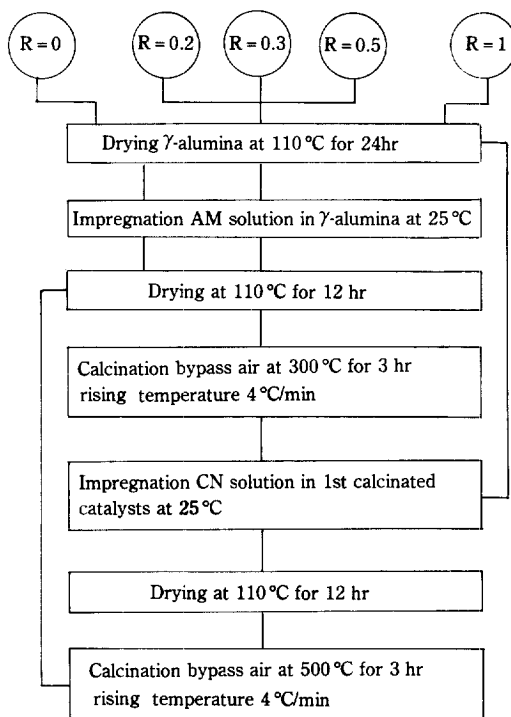


Fig. 1. Representation of preparation procedure of catalysts.

$$R = \frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}}, \text{ atomic ratio AM: ammonium molybdate, CN: cobalt nitrate}$$

준다. 촉매제조에서 cobalt 함량이 증가하면 촉매 색은 점점 어두워졌다.

2-2. 촉매분석

2-2-1. BET 표면적 측정

BET 표면적 측정은 표면적 분석기(Surface Area Analyzer, Micromeritics)로 -196°C 액체 질소를 사용하여 기체 질소를 촉매표면에 흡착시켜 측정하였다.

R=0.3의 촉매를 149-840 μm (20-80 mesh) 범위내에서 입자크기를 변화시켜 가며 측정하였으나 $\pm 1\text{m}^2/\text{g}$ 의 범위를 벗어나지 않았다. 이것은 촉매로 쓰이는 금속이, 비표면적이 큰 다공성 구조의 담체인 γ -alumina에 금속이 고루 분산되어 있기 때문이다.

이 결과, 다른 성분의 촉매들은 177-297 μm (50-80 mesh)로 하여 표면적을 측정하였다. Table 1에 나타나 있듯이 R=0.1에 있어서 R=0.2, 0.3, 0.5보다 비표면적이 큰데 이것은 R=0.1은 1단 함침 및 한번 소성 등으로 인해 2단 함침, 두번 소성을 거친 것보다

Table 1. Physical properties and compositions of catalysts

	γ -Al ₂ O ₃ R=0 R=0.2 R=0.3 R=0.5 R=1.0					
Surface area (m ² /g)	116.8	90.1	84.5	84.8	83.6	88.7
Co ₃ O ₄ (wt %)	—	—	3.7	5.6	9.5	20.0
MoO ₃ (wt %)	—	20.0	16.3	14.4	10.5	—
Color	white	ivory	greyish blue	greyish blue	greyish black	black
Apparent density (g/cc)	1.36	1.60	1.59	1.52	1.55	1.58
Bulk density (g/cc)	0.72	0.79	0.77	0.74	0.76	0.78
Pore volume (cc/g)	0.66	0.52	0.50	0.49	0.49	0.52
Porosity	0.47	0.42	0.39	0.39	0.40	0.42

sintering 현상 등으로 인한 세공의 감소를 덜 가져왔기 때문이다.

2-2-2. 세공 부피 측정

세공 부피 측정은 수은을 침투시켜 사용하는 Por-

osimeter (Pore Sizer 9300, Micromeritics)로 측정하였다. γ -alumina와 촉매의 물성치를 Table 1에 나타내었는데 금속이 함침됨에 따라 세공 부피, 공극율의 감소를 가져왔고 밀도에 있어서는 증가하였다.

2-2-3. X선 회절 분석

촉매의 정성분석을 위하여 X선 회절 분석장치 (XRD, Nigaku)를 사용하였으나 Co-Mo/ γ -Al₂O₃와 MoO₃는 X선 회절 분석장치로는 판별이 매우 어려웠다. Massoth[2]의 연구에 의하면 molybdena 촉매는 MoO₃/ γ -Al₂O₃ 형태를 띄고 있다고 하고 Ratnasamy[11]에 의하면 500°C에서 소성시킨 cobalt 산화물 촉매는 검정색으로 Co₃O₄의 형태를 가지고 있고, 1000°C 이상의 소성온도에서는 파란색으로 CoO의 형태를 나타낸다고 하였다. 본 촉매는 500°C 소성, 검정색으로 나타났으므로 Co₃O₄의 형태로 있음이 확인되었다. 소성온도를 1000°C, 소성시간을 24시간으로 하여 본 결과 검정색을 거쳐 파란색으로 변화하는 것을 볼 수 있었다. 이 결과 소성온도가 증가함에 따라 cobalt의 원자가는 모두 +2가로 전이되는 것을 알 수 있었다.

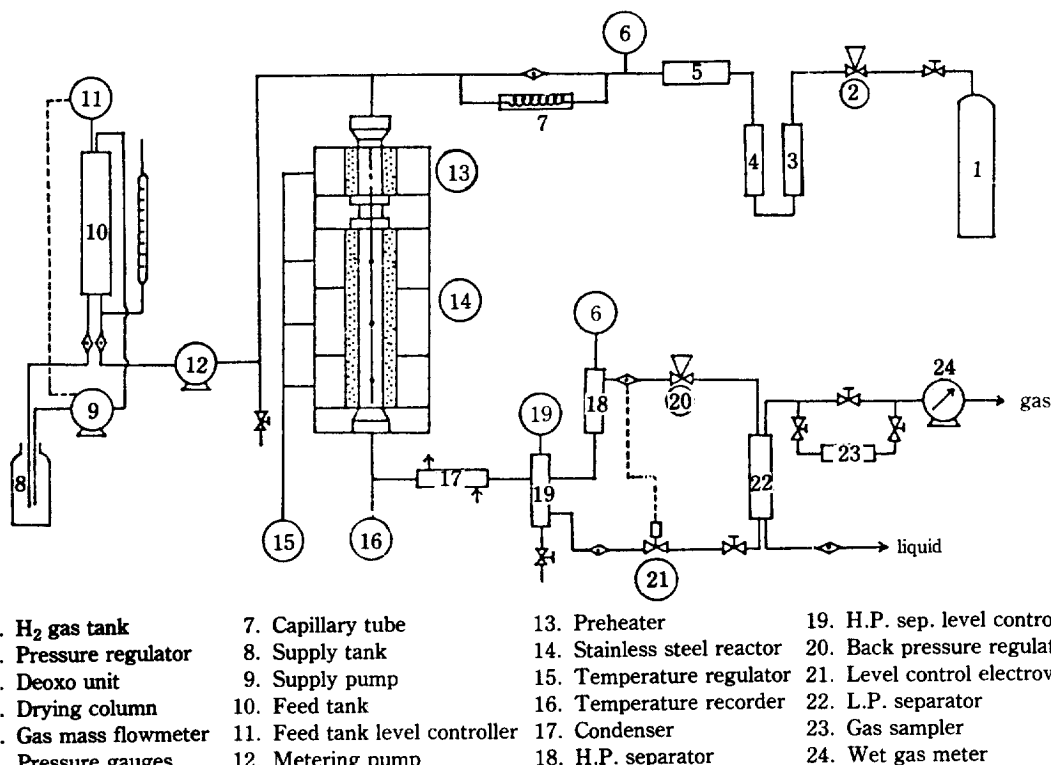


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 2. Ranges of operating conditions and standard conditions

Process variables	Ranges
Reactor loading (g)	1.5, 3
Particle size (μm)	177-297 (50-80 mesh)
Temperature (K)	533, 553, 573
Total pressure $\times 10^{-5}$ (Pa)	20, 30, 40, 50, 60
DBT in n-heptane (mol%)	0.5
W/F (g catalyst)/(gmol/hr)	400, 600, 800, 1000, 1457, 2000
H_2/DBT (gmol/hr)/(gmol/hr)	540
Standard Condition	
Temperature (K)	553
W/F (g catalyst)/(gmol/hr)	1457
Total pressure $\times 10^{-5}$ (Pa)	40
H_2/DBT (gmol/hr)/(gmol/hr)	540

2-3. 실험장치

LPD(Light Petroleum Distillate) Catatest unit (Model C, IFP licence, Geomecanique)을 사용하였다. 이 장치의 흐름도를 Fig.2에 도식하였다. 촉매층은 thermocouple이 위치한 중간지점으로 하였고 촉매층 양쪽에는 불활성 물질인 caborundum(SiC)로 채웠다. 촉매층은 물질전달저항을 극소화하기 위하여 촉매/불활성 물질의 중량비를 15로 하여 섞어 충전시켰다.

2-4. 실험방법

수소 흐름 분위기 속에서 환원시키고 난 후 황처리를 하였다. 환원은 상압, 350°C에서 수소를 8l/hr로 흘러 보내 7시간 동안 하였고 그 후 환원시킨 촉매를 황화수소와 수소의 혼합물(용적비 1/9, 동양 아르곤사)을 300°C, 상압에서 10l/hr로 3시간 동안 황처리를 하였다. 새로운 촉매를 충전시킬 때마다 이 방법을 반복 사용하였다. 사용 후의 촉매 색깔은 모두 검정색이었다.

운반유로써는 n-heptane(Tedia Co., Lot No.111 434, above 99.9%; Junsei Chem. Co., Lot No.6 A1121, above 99.9%)을 사용하여 DBT(Tokyo Kasei Kogyo Co., above 98%)를 0.5 mol%로 용해시켜 원료를 제조하였다. 본 실험에서의 조작조건 범위 및 표준조건을 Table 2에 나타내었다.

3. 분 석

생성물의 정량분석을 위하여 biphenyl, cyclohexyl-

benzene, dibenzothiophene, bicyclohexyl을 사용하였다. Tetrahydrodibenzothiophene는 GC chromatogram을 통하여 확인하였다.

GC(Shimadzu GC-7A)는 electronic integrator (C-RIB)가 부착되어 있는 FID를 사용하였고 충전물 질로는 1% OV-101 chromosorb W DMCS A/W를, column은 내경 3mm stainless steel tube로써 길이는 3.5m였다. H_2S 와 같은 Gas product는 잡히지 않았다.

4. 결과 및 고찰

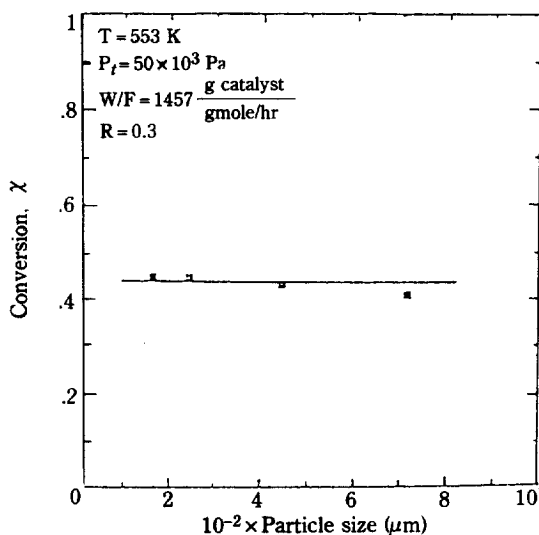
4-1. 물질전달 효과

Fig.3과 4에서 나타나 있는 것처럼 촉매입자 크기와 촉매 충전량의 변화가 conversion에 거의 영향을 미치지 않기 때문에[12, 13] 내부 물질전달 저항과 외부 물질전달 저항은 무시할 수 있었다.

따라서 물질전달 저항을 무시할 수 있는 범위 즉, 입자크기를 177-297 μm , 액체의 유속을 40 ml/hr 이상으로 하였다.

4-2. 촉매의 안정화

$R=0.3$ 인 촉매에 대하여 전압 40×10^5 Pa, 온도 553 K, $W/F=1,457 \text{ g cat} \cdot \text{hr/gmol}$ 인 조작조건하에서 촉매의 활성저하에 따르는 효과를 살펴보았다. 촉매의 활성은 황처리를 한 직후에는 최고 88%의 전화율을 보

**Fig. 3. Effect of particle size.**

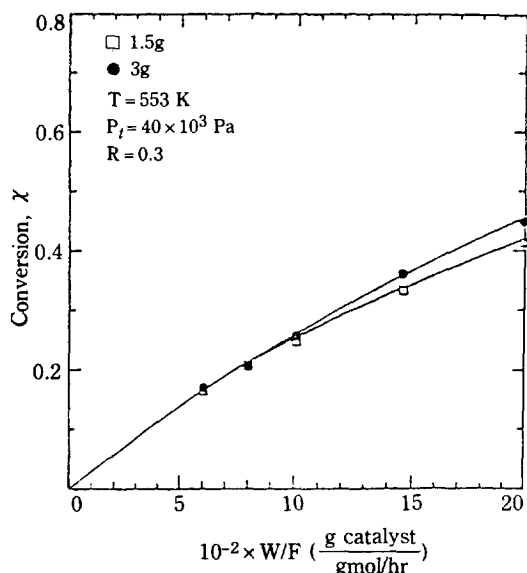


Fig. 4. Effect of film diffusion.

이다가 급격히 강하여 48시간 후에는 정상상태에 도달하였다.

$R=1$ 인 촉매의 경우에 있어서는 36시간 정도, $R=0.2$ 인 촉매에 있어서는 72시간 정도의 정상상태 도달시간이 걸렸다. 본 실험에 있어서는 실험장치는 정상상태에 도달하고 난 이후의 것이며 촉매의 활성변화를 검토하기 위하여 24시간마다 표준조작조건의 상태로 하여 활성변화를 점검하였고, 정상상태에 도달한 다음 다른 조건으로 변화시켜 주었다. Fig. 5에 $R=0.3$ 인 촉매에 있어서 시간에 따른 촉매 활성변화를 전화율로 나타내어 도식하였다.

4-3. H_2/DBT 비에 대한 효과

충분한 반응이 일어날 수 있도록 하기 위하여 과량의 수소를 공급하였다. H_2/DBT 비가 400이 될 때까지는 전화율이 일정하게 유지되었다. 과량의 수소를 넣어 반응에 소모되는 수소의 양에 비해 변화가 없도록 하기 위해 H_2/DBT 의 비는 540으로 고정시켰다. Fig. 6에 H_2/DBT 비에 따른 전화율의 관계를 도식하였다.

4-4. 촉매 성분비에 대한 효과

HDS 반응에서 cobalt의 증진효과는 많은 면에서 제안되어 왔다[2]. 이 실험에서는 $R=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$, atomic ratio를 0.1, 0.2, 0.3, 0.5와 1로 변화시켰다. 본 실험에 따르면 $R=0.2-0.3$ 에서 활성이 가장 좋게 나타났다. 이 결과를 Fig. 7에 도식하였다.

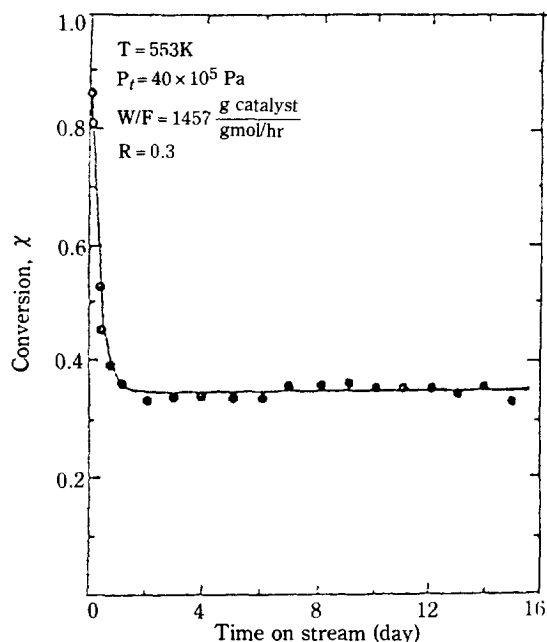


Fig. 5. Catalyst stabilization.

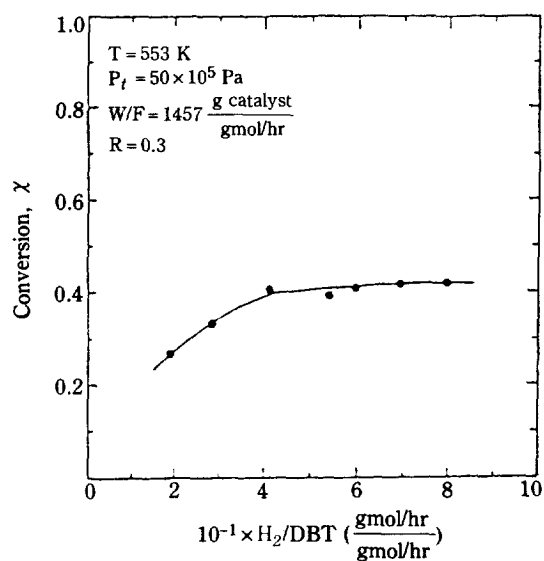


Fig. 6. Effect of H_2/DBT ratio.

4-5. DBT의 Reaction Network

Fig. 8은 주생성물이 biphenyl(BP)와 cyclohexylbenzene(CHB)인 것을 보여준다. Tetrahydrodibenzothiophene(THDBT)와 bicyclohexyl(BCH)는 미량 관찰되었다. CHB는 BP의 생성이 증가함에 따라 계속 증가하였으나 그 변화는 미미하였

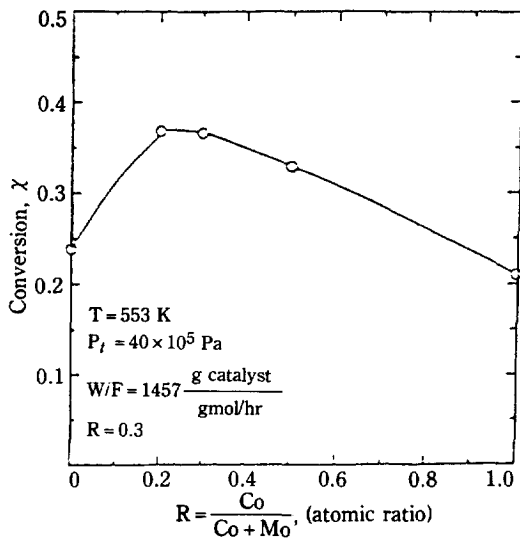
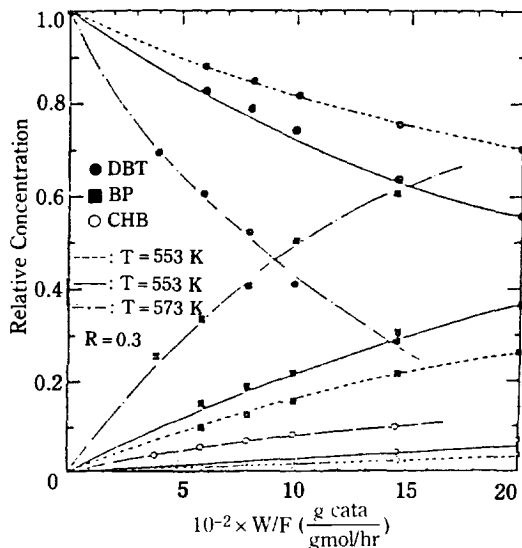


Fig. 7. Effect of catalyst composition.

Fig. 8. Product distribution in the reaction of DBT with H_2 at $P_t = 40 \times 10^5$ Pa.

다. Houlla 등[7]은 Fig. 9와 같이 DBT의 반응경로를 제시하였다. BP와 CHB의 가역반응을 포함한 몇몇 반응들은 다음과 같은 두 model이 비교적 잘 맞음을 제시해 주었다.

4-5-1. Model 1

Conversion data는 유기화합물들 각각에 대하여 pseudo first order임을 일반적으로 나타내 주었다. Fig. 10은 DBT의 conversion이 pseudo first order

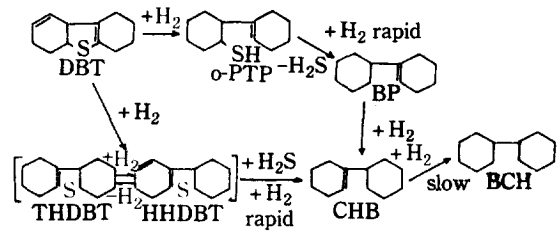
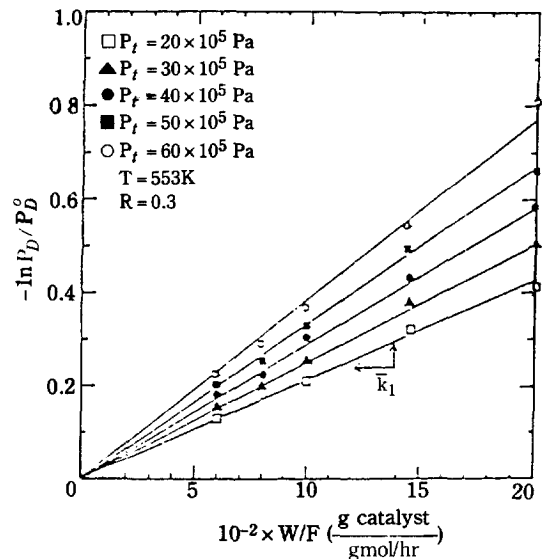
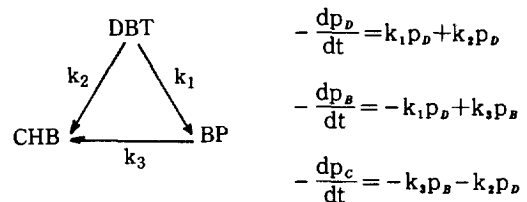


Fig. 9. Reaction pathways in the reaction network for HDS of DBT.

Fig. 10. Pseudo 1st order kinetics of the disappearance of DBT with H_2 .

에 따르고 있음을 설명해준다. THDBT의 hydrogenation과 o-phenylthiophenol의 황 제거는 매우 빨랐고 BCH의 생성은 매우 느렸다. 따라서 관찰된 경로는 아래와 같이 배열되었다.



속도상수들은 Table 3에 열거되었다.

4-5-2. Model 2

만일 DBT로부터 THDBT의 생성이 BP의 생성보다 상당히 작다면 다음과 같은 연속반응이 된다.

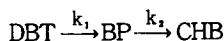
Table 3. Rate constants in model 1

Total press. Temp. $\times 10^{-5}$ (Pa) (K)	$k_1 \times 10^4$ ($\frac{\text{g mol}}{\text{g catalyst} \cdot \text{hr}}$)	$k_2 \times 10^5$ ($\frac{\text{g mol}}{\text{g catalyst} \cdot \text{hr}}$)	$k_3 \times 10^4$ ($\frac{\text{g mol}}{\text{g catalyst} \cdot \text{hr}}$)
20 533	1.0945	0.8276	0.1800
553	2.1363	0.4911	0.9985
573	5.3768	4.3595	1.2667
30 533	1.4480	0.4933	0.8749
553	2.4624	1.2150	1.0840
573	6.8004	2.6501	1.9196
40 533	1.8394	0.7200	0.9727
553	2.8880	0.6661	1.7258
573	7.2867	11.3328	0.1058
50 533	2.1980	1.2482	0.8185
553	2.9878	3.0148	1.0298
573	9.2554	12.9300	0.5834
60 533	2.4584	0.5015	1.3262
553	3.0771	6.7252	0.3490
573	11.0656	18.6987	-0.1782

Table 4. Rate constants and activation energies in model 2

Total press. Temp. $\times 10^{-5}$ (Pa) (K)	$k_1 \times 10^4$ ($\frac{\text{g mol}}{\text{g cata} \cdot \text{hr}}$)	E_{a1} ($\frac{\text{kcal}}{\text{gmol}}$)	$k_2 \times 10^4$ ($\frac{\text{g mol}}{\text{g cata} \cdot \text{hr}}$)
20 533	1.1726	24.1	1.0252
553	2.1827		1.2651
573	5.7850		2.5196
30 533	1.4949	23.4	1.2688
553	2.1827		1.6591
573	7.0485		2.5355
40 533	1.9076	22.2	1.4281
553	2.9507		2.0047
573	8.3316		2.3108
50 533	2.3155	22.7	1.4684
553	3.2695		2.1902
573	10.440		2.5784
60 533	2.5058	24.4	1.5667
553	3.6994		2.7278
573	12.748		2.0729

Avg. 23.4



$$-\frac{dp_D}{dt} = k_1 p_D$$

$$-\frac{dp_B}{dt} = -k_1 p_D + k_2 p_B$$

$$-\frac{dp_C}{dt} = -k_2 p_B$$

속도상수는 Table 4에 열거되었다.

두 모델들의 속도상수들은 Himmelblau 등[14]에 의해 제안된 방법에 의해 계산할 수 있다. Table 3과 4에 있는 속도상수값을 비교해 보아 반응경로를 추정할 수 있었다.

Model 1의 속도상수들은 직렬반응이 병렬반응보다 우세함을 보여주고 DBT에서 THDBT로의 전환이 DBT에서 BP로의 전환에 비해 무시할 수 있어서 직렬반응이 타당함을 보여주었다.

Fig. 10은 model 2에서 DBT의 반응의 pseudo first order의 결과를 보여주었다. Fig. 11은 model 2에서의 Arrhenius plot의 결과를 보여준다. DBT에서 BP로의 전환의 activation 에너지는 평균 23.4 kcal/gmol이었다.

5. 결 론

1. 촉매조성의 원자비 즉, Co/(Co+Mo)가 0.2-0.3

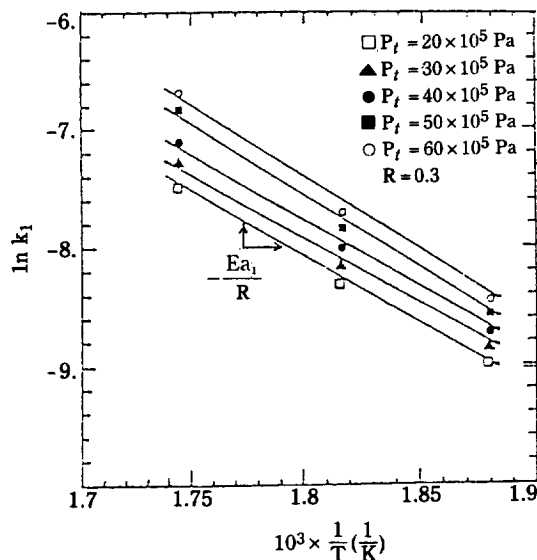


Fig. 11. Arrhenius plot in model 2.

일 때 촉매의 활성이 가장 좋았다.








2. DBT의 반응경로는 DBT에서 BP, THDBT로 가는 병렬반응과 DBT에서 BP, CHB로 가는 직렬반응이 동시에 일어나 DBT에서 THDBT로 가는 반응은 DBT에서 BP로 가는 반응에 비해 무시할 수 있는 양이므로 다음과 같은 직렬반응만으로 쓸 수

있다.



DBT 에서 BP 로의 전환의 활성화에너지는 평균 23.4 kcal/gmol 이었다.

NOMENCLATURE

BCH	: bicyclohexyl ()
BP	: biphenyl ()
CHB	: cyclohexylbenzene ()
DBT	: dibenzothiophene ()
HHDBT	: 1, 2, 3, 4, 10, 11-hexahydrodibenzothiophene ()
o-PTP	: ortho-phenylthiophenol ()
THDBT	: 1, 2, 3, 4-tetrahydrodibenzothiophene ()
Ea	: energy of activation [kcal/gmol]
F	: molar flow rate of DBT at reaction inlet [gmol/hr]
k _i	: rate constants of ith species [gmol/g cat·hr]
p _i	: partial pressure of ith species [Pa]
p _i ^o	: initial partial pressure of ith species [Pa]
P _t	: total pressure [Pa]
R	: atomic ratio [Co/(Co + Mo)]
r	: reaction rate [gmol of DBT/g of cat·hr]
T	: temperature [K]
X	: conversion, mole fraction of DBT converted
W	: weights of catalyst in reactor [g]

REFERENCES

1. Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., and Gates, B.C.: *J. Catal.*, **57**, 509 (1979).
2. Massoth, F.E.: *Advances in Catalysis*, **27**, 265 (1978).
3. Urimoto, H. and Sakikawa, N.: *Sekiyu Gakkashi* (in Japanese), **15**, 926 (1972).
4. Bartsch, R. and Tanielian, C.: *J. Catal.*, **35**, 353 (1974).
5. Rollmann, L.D.: *J. Catal.*, **46**, 243 (1977).
6. Houlla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., and Gates, B.C.: *AIChE J.*, **24**, 1015 (1978).
7. Broderick, D.H. and Gates, B.C.: *AIChE J.*, **27**, 663 (1981).
8. Singhal, G.H., Espino, R.L., and Sobel, J.E.: *J. Catal.*, **67**, 446 (1981).
9. Frye, C.C. and Mosby J.F.: *Chem. Eng. Prog.*, **63**, 66 (1967).
10. Le Beer, V.A.J. and Schuit, G.C.A.: "Preparation of Catalysts", p. 345, Elsevier, Amst., 1976, Ann. N.Y. Acad. Sci., **272**, 61 (1976).
11. Ratnasmy, P. et al.: *J. Catal.*, **38**, 19 (1975).
12. Corrigan and Thomas, E.: *Chem. Eng.*, Apr., 199 (1955).
13. Koros, H.M. and Nowark, E.J.: *Chem. Eng. Sci.*, **27**, 470 (1967).
14. Himmelblau, D.M., Jones, C.R., and Bischoff, K.B.: *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, **6**, 539 (1967).