

Molybdenum Nitride 촉매상에서 Dibenzothiophene의 수첨탈황반응에 관한 연구

이진구 · 박해경 · 김문찬* · 김경림†

연세대학교 공과대학 화학공학과
*청주대학교 이공대학 환경공학과
(1994년 2월 17일 접수, 1995년 1월 5일 채택)

Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene over Molybdenum Nitride Catalysts

Jihn Koo Lee, Hea Kyung Park, Moon Chan Kim* and Kyung Lim Kim†

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ.

*Dept. of Environ. Eng., Chongju Univ.

(Received 17 February 1994; accepted 5 January 1995)

요 약

본 연구에서는 topotactic reaction을 통하여 제조한 Mo_2N 및 $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 특성분석 실험을 행하였고, 이 촉매를 사용하여 고정층 연속흐름 반응기에서 n-decane에 0.5 mol% 함유된 dibenzothiophene의 수첨탈황 반응실험을 행하였다. 촉매제조시 승온속도를 느리게 하였을 때 결정성 및 비표면적이 증가하는 경향을 보였다. 또한 충전량이 적을수록 비표면적이 증가하였다. 질화물 촉매는 반응초기에 안정화된 후 일정한 탈황활성을 보였으며, 실험후에도 비표면적이 거의 변하지 않았다. 촉매의 산성도 및 탈황활성은 $\text{Mo}_2\text{N} < \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 순서로 증가하였다. Cyclohexylbenzene이 biphenyl의 수소화반응에 의하여 생성되지 않고 병렬반응에 의해 각각 생성되는 것으로 유추할 수 있다.

Abstract— Mo_2N and $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts were prepared by topotactic reaction method. The catalysts characterization and hydrodesulfurization of n-decane containing 0.5 mol% dibenzothiophene was studied in a fixed bed continuous flow reactor. The XRD and BET studies showed that the extent of the crystallinity and the surface area of the prepared Mo_2N catalysts increased when the temperature ramping rate was lowered and the packing weight was reduced. After stabilized in the incipient stage of the reaction the nitride catalysts showed constant hydrodesulfurization activity and the surface area showed very little change. The acidity and the hydrodesulfurization activity increased in the order of $\text{Mo}_2\text{N} < \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. It was found that cyclohexylbenzene was not generated from the hydrogenation of biphenyl, but both cyclohexylbenzene and biphenyl were produced through parallel reaction.

1. 서 론

수소첨가탈황촉매개발에 관하여 촉매의 상태를 산화물에서 황화물로 변화시키거나, 담체를 알루미늄이나 실리카에서 활성탄으로 바꾸거나, 첨가제로 불소나 인을

첨가하는 등의 연구가 진행되어 왔다. 특히 이 중에서도 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 계 촉매를 이용한 thiophene 및 DBT(dibenzothiophene)의 수소첨가탈황반응에 관한 연구가 많은 편이다[1-3].

최근에는 보다 온화한 조건에서 탈황활성이 뛰어난

촉매를 개발하기 위해 Mo, W계 촉매상태를 질화물과 탄화물로 변화시키는 시도가 미국, 프랑스 및 일본에서 진행되고 있다[4-6]. 전이금속 질화물 및 탄화물 촉매는 내마모성이나 고온을 필요로 하는 구조물이나 철삭공구에 쓰일 정도로 열적, 기계적 안정성이 뛰어난 내화물질이며, 전자전도체로서 뛰어난 전기적, 자기적 성질도 갖고 있다. 또한 이들 촉매는 8족의 전이금속(Ru, Rh, Pt 등)과 유사하게 높은 활성을 보이며[7, 8], 촉매의 활성에 치명적인 S, N 등의 피독에도 강하고, 980 K에서도 소결되지 않아 촉매 표면적의 감소가 적다고 알려져 있다[9, 10].

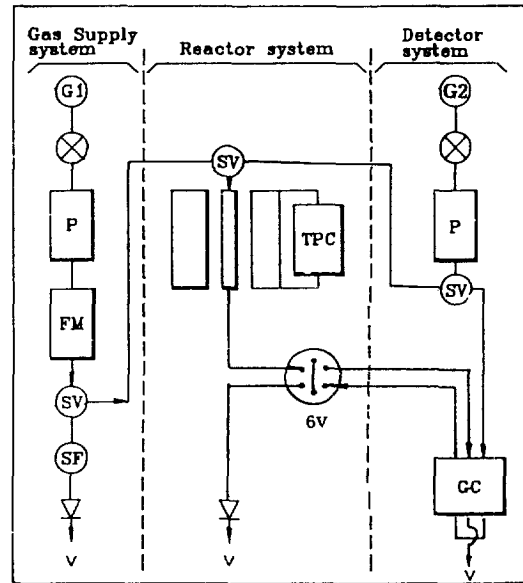
Molybdenum nitride(Mo_2N) 촉매는 지금까지 CO 수소화반응, olefin 수소화반응[5], quinoline 수소첨가탈질반응[10], NH_3 합성[9] 등의 연구에 이용되었고, 수소첨가탈황반응에 관한 연구결과는 거의 없는 실정이다[4, 6, 11].

본 연구에서는 담지 및 비담지 Mo_2N 을 촉매로 선정하여 수소첨가탈황반응에 관한 연구를 하였으며, 촉매 상태에 따른 활성비교를 위하여 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 비교분석하였다. Mo_2N 촉매제조시 제조변수(승온속도, 충전량)를 변화시키면서 촉매를 제조하였고, GC를 연결하여 제조과정 중의 촉매변환과정을 고찰하였으며, 여러 가지 분석기기(SEM, TEM, XRD, TPD, FT-IR, Surface Area Analyzer 등)를 사용하여 fresh 및 aged 촉매의 특성분석을 하였다. 특성분석 실험에서는 촉매의 형태, 결정구조, 성분조성, 비표면적, 산점의 종류 및 세기, thiophene과 H_2S 의 흡착열, 탈황활성 그리고 활성저하 등을 알아보았다. 반응실험을 행하기 위하여 n-decane을 용매로 이용하였고, 탈황반응활성이 제일 낮은 DBT를 용해시켜 반응물질로 하였다. 반응변수(온도, 압력, 접촉시간)에 따른 탈황활성의 변화와 생성물의 변화를 알아보기 위하여 수소첨가탈황반응실험을 행하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

내경 4 mm 석영관을 성형한 반응기에 스테인레스강 체로 전조물을 지지시켰다. 관형 전기로에 PID 방식 TPC(temperature programmed controller)를 연결하였다. NH_3 (99.9%, MG)를 정제(zeolite 5A trap, HP 5060-9077)하여 반응가스로 사용하였고 그 유량은 flowmeter(RK 1600R, Koflac, Kojima)로 측정하였다. 촉매제조과정 중에 H_2O , NH_3 , H_2 및 N_2 의 변화를 감지하여 변환과정을 이해하기 위하여 GC(M680A, 영인과학)를 연결하였다. Column으로는 porapak Q(80/100,



G1: NH_3 gas cylinder
G2: He gas cylinder
FM: Flowmeter
P: Purification(zeolite 5A)
SF: Soap film flowmeter
SV: Switching valve
TPC: TP controller
6V: 6-port valve
V: Vent

Fig. 1. Schematic diagram of catalyst preparation apparatus.

6'×1/8" OD, HP19001A-Q00)를 사용하였고 TCD를 검출기로 이용하였다. He(99.9%, 삼흥가스)을 운반기 체로 사용하였고 6-port valve로 5분마다 분석하였다. Fig. 1에 촉매제조장치를 도시하였다.

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (pellet, Rhône-Poulenc Recherches)에 Ammonium molybdate[(NH_4) $_6\text{M}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Yakuri Pure Chemical]를 초기습식함침법(incipient wetness impregnation method)으로 Mo 7 wt% 함침시켜서 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 제조하였다.

담지 및 비담지 Mo_2N [FCC(face centered cubic)] 촉매를 제조하기 위하여 반응기에 MoO_3 (orthorhombic, powder, 99.5%, Yakuri Pure Chemical) 및 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 1 g 충전시켰다. 다음 상온, 상압에서 NH_3 를 흘려주면서(100 ml/min) 30분동안 673 K까지 승온시킨 후, 673-950 K의 범위에서 승온속도 0.5 K/min로 승온시켜 주었고, 최고승온온도인 950 K에서 5시간동안 유지시켜 주었다. 이후 NH_3 를 계속 흘려주면서 상온까지 냉각시켰고, 촉매의 산화를 막기 위하여 12시간동안 극소량의 공기를 흘려 passivation시켰다. 촉매제조시 제조변수에 따른 영향을 알아보기 위하여 비담지 Mo_2N

제조시 승온속도(0.5 K/min, 2 K/min, 4 K/min) 및 충전량(1 g, 1.5 g, 2 g)을 변화시켜 제조하여 이들 촉매의 특성분석실험을 하였다.

2-2. 특성분석

촉매의 겉보기 구조, 결정성 및 전자 회절상을 살펴 보기 위하여 SEM(H-6010A, Hitachi)과 TEM(H-600, Hitachi)을 사용하였다.

촉매의 결정구조 및 성분을 분석하기 위하여 XRD (D/MAX-IIA, Rigaku)를 이용하였다. 분석조건은 target : CuK α , filter : Ni, scanning speed : 4°/min, 2 θ : 20° - 100°, cps : -1400 등이었다.

촉매에 thiophene과 H₂S를 흡탈착시켜 수첨탈황활성과 비교하기 위하여 승온탈착법을 이용하였다. 먼저 TPD 장치에 촉매를 충전시킨 다음 질소분위기(40 ml/min)하에서 20 K/min으로 773 K까지 승온시킨 후, 이 온도에서 2시간동안 유지하여 촉매에 흡착되어 있는 불순물을 배기한 다음 냉각시켰다. 그리고 thiophene (Fluka Chemie AG)은 363 K/min에서, H₂S(10 vol% H₂S + 90 vol% H₂, 동양가스)는 333 K에서 포화흡착시킨 다음 TPD에서 승온속도(15 K/min, 20 K/min, 25 K/min, 30 K/min)를 달리하여 773 K까지 승온시키면서 탈착시켰다.

최대탈착온도를 측정한 후 $\ln(\beta/T_m)$ 와 T_m 사이의 관계를 그래프로 나타내어 그 기울기로부터 thiophene과 H₂S의 흡착열을 구하였다.

또한 반응실험하는 촉매의 산점의 양 및 세기는 승온탈착법을 이용하여 알아보았다. 촉매를 앞에서와 같이 배기한 다음 표면덮힘정도(surface coverage)를 달리하여 pyridine(Junsei Chemical)을 393 K에서 흡착시켰다. 질소분위기(50 ml/min)하에서 25 K/min으로 873 K까지 승온시켜 연결된 TCD로 분석하였다.

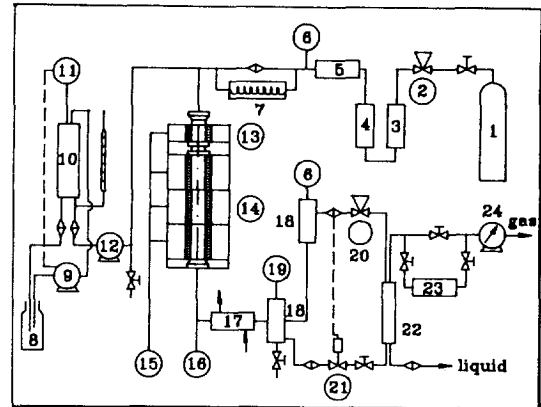
촉매의 Brönsted 산점 및 Lewis 산점을 알아보기 위하여 FT-IR(IFS88, Bruker)을 사용하였다. 앞에서와 같이 촉매에 pyridine을 흡착시킨 후 KBr과 함께 압축성형하여 FT-IR로 측정하였다.

촉매의 비표면적을 측정하기 위하여 Surface Area Analyzer(ASAP2200, Micromeritics)를 사용하였다.

2-3. 반응실험

2-3-1. 시약 및 실험장치

n-Decane(Junsei Chemical)을 용매로 사용하여 0.5 mol% DBT의 농도로 DBT(Aldrich Chemical)를 용해시켜 반응용액으로 하였다. H₂ 가스(99.9%, 삼흥가스)를 반응실험시 사용하였다. 수소분압의 영향이 없도록 수소를 과량(H₂/DBT 몰비=700)으로 흘려 주었다.



- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1: H ₂ gas cylinder | 15: Temperature regulator |
| 2: Pressure regulator | 16: Temperature recorder |
| 3: Deoxo unit | 17: Condenser |
| 4: Drying column | 18: H.P. separator |
| 5: Gas mass flowmeter | 19: H.P. sep. level controller |
| 6: Pressure gauge | 20: Back pressure regulator |
| 7: Capillary tube | 21: Level control electrovalve |
| 8: Supply tank | 22: L.P. separator |
| 9: Supply pump | 23: Gas sampler |
| 10: Feed tank | 24: Wet gas meter |
| 11: Feed tank level controller | |
| 12: Metering pump | |
| 13: Preheater | |
| 14: Reactor | |

Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

본 실험에 사용된 실험장치는 프랑스 국립석유연구소(IFP)에서 특허를 보유하고 있는 실험용 micropilot 장치인 Catatest unit model C로써 고정충고압 연속 흐름 반응기이다.

또한 반응기의 재질은 스테인레스강이며 반응기 내부(3곳)에 열전쌍이 내장되어 있다. 이 반응장치는 최고 온도 823 K, 최고압력 150 bar, 그리고 액체유속을 10-750 ml/h로 조절이 가능하다. 액체반응물은 왕복식 micrometering pump에 의하여 정량적으로 반응기에 주입되며 반응기를 통과한 기체의 유량은 역압조절기(back pressure regulator)에 의하여 조절되고, 반응생성물은 응축기를 거쳐 고압분리기와 저압분리기에 의하여 액체와 기체로 분리된다.

반응기의 온도는 4개 층으로 나누어 제어기에 의해 등온으로 제어되며 제어범위는 1 K 이내이다. 반응기 상층부는 예열기이며 액체반응물은 예열기에서 기화되어 촉매층에 주입된다. 반응장치를 Fig. 2에 나타내었다.

반응실험에 사용한 촉매는 Mo₂N(β_1), Mo₂N/ γ -Al₂O₃

(7 wt%), $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (7 wt%)를 48-100 mesh (147-295 μm)로 분쇄하여 사용하였으며 물질전달 저항을 극소화하고 bypassing 효과를 줄이기 위해 불활성 충전물인 carborundum(SiC)을 촉매와의 중량비 5:1로 혼합하여 사용하였다.

2-3-2. 실험조건 및 분석

실험조건으로는 온도 523-773 K, 압력 10-50 bar, 집촉시간 2.71-16.24 g cat h/mol feed의 범위에서 행하였다.

반응물 및 생성물의 분석은 GC(M680A, 영인과학)로 행하였으며, FID를 채택하였다. Column(60/80, 13'×1/8"OD)에 충전물질로는 1.5% Silicone GE SE-30/Chromosorb W(AW-DMCS)를 사용하였다. 기체생성물 분석결과 DBT, BP(biphenyl), CHB(cyclohexylbenzene)이 검출되지 않아 시료분석은 액체생성물만 행하였으며, 시료에 대한 각 성분의 정확한 정량분석을 위하여 검량곡선을 작성하여 분석시 보정하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매제조

표면반응성이 너무 강한 Mo에 질소와 같은 비금속 원소를 결합시키면, 질소가 전자를 공여하여 지나친 반응성을 제어하면서 활성이 좋은 촉매가 된다. 전자적인 관점에서 보면 모체금속의 전자밀도를 늘려서 6족 질화물의 성질을 8족과 같게 하는 것이다[12]. 질소와 Mo간의 전자이동은 tight-band theory로 설명할 수 있다[13]. d-Band의 폭은 금속원자간의 거리의 5승에 반비례한다. 질화물이 형성되면 금속원자간의 거리는 늘어나게 되므로 d-band는 좁아진다. 따라서 금속은 약간의 전자를 잃으면서도 d-band filling의 정도는 증가할 수 있다. 이렇게 증가된 d-band filling에 의하여 금속이 주기율표상에서 오른쪽으로 이동한 듯한 화학적 성질을 나타낸다.

낮은 비표면적($\sim 1 \text{ m}^2/\text{g}$)의 MoO_3 를 NH_3 분위기하에서 topotactic reaction을 통하여 높은 비표면적($\sim 220 \text{ m}^2/\text{g}$)의 Mo_2N 을 제조한다[14]. 전조물의 구조적, 형태적 특징을 고수하면서 생성물을 만들기 위하여 움직임을 억제하고 변형 중에 구조적인 재배열을 없애야 한다. Topotaxy를 통하여 금속원자의 움직임을 억제하고 최소한도의 원자의 재배열로써 전조물의 결정구조와 연관된 방향성 핵형성(oriented nucleation)을 하게 된다[15]. 금속원자의 움직임을 억제하기 위해서는 느린 승온속도와 적절한 최고승온온도가 필수적이다. Topotactic reaction은 비부피(specific volume)를 감소시켜 높은 비표면적의 공극성 물질을 만들 수 있고 pseudo-

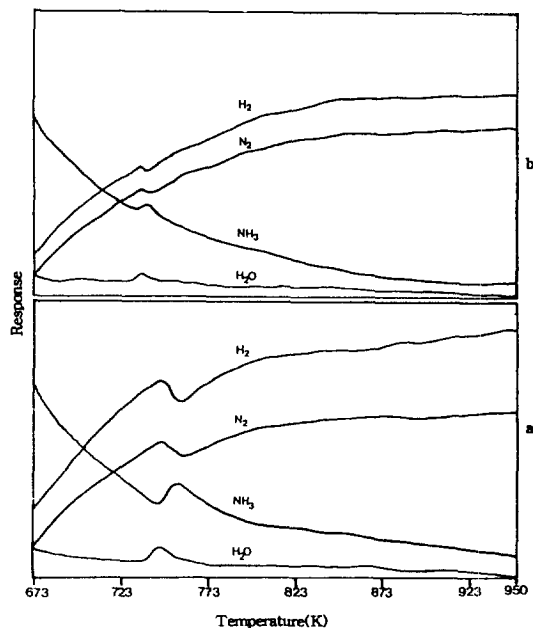


Fig. 3. Changes of each gas phase during the preparation of catalysts: (a) Mo_2N and (b) $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

morphism으로 인해 입자의 모양은 변하지 않고 밀도가 커져 고체는 필히 공극을 발전시키게 된다. 이로써 MoO_3 , Mo_2N 모두 판상의 외형구조를 갖지만 $\text{Mo}_2\text{N}(\text{FCC})$ 는 $\sim 3 \text{ nm}$ 의 작은 입자와 공극을 형성하게 된다.

제조과정 중에, NH_3 의 공간속도가 충분히 크면 분해된 질소의 확산속도가 커서 산소가 효과적으로 제거되고 질소로 치환되어, 금속격자에 산소가 재치환되지 않는다. 촉매제조 후의 passivation으로 촉매표면을 불활성 기체로 덮어주어 촉매가 산화되는 것을 방지하여 비표면적 및 활성의 감소를 막을 수 있다.

MoO_3 가 환원될 때 [010]방향에 평행한 평판영역에서 산소 빈자리의 규칙격자가 약해진다. 이로 인하여 {120}면의 전단면은 MoO_3 를 선택적으로 환원시킨다[16]. 즉 {120}면에서 산소 빈자리가 공격을 받아 결정결합을 가지게 되고 bulk MoO_3 의 Mo에 결합된 팔면체 대신에 사면체의 산소원자와 결합된 Mo 평면을 형성한다[14]. 이 평면은 단일한 구조적, 화학적 특성을 가진다. 환원이 이 영역에서 이루어졌을 때 MoO_3 결정이 쪼개져 공극을 만든다[16].

MoO_3 는 600 K 이상에서 MoO_2 이외에 더 많은 양의 oxynitride로 변화한다[17]. 이 oxynitride는 승온과정을 거치는 동안 구조적인 진화를 거쳐서 (010) $_{\text{MoO}_3}$ 면에 평행한 채로 intraparticle space가 감소하여 모든 회절 영역들은 5-7 nm 정도가 된다. Oxynitride가 모두 전

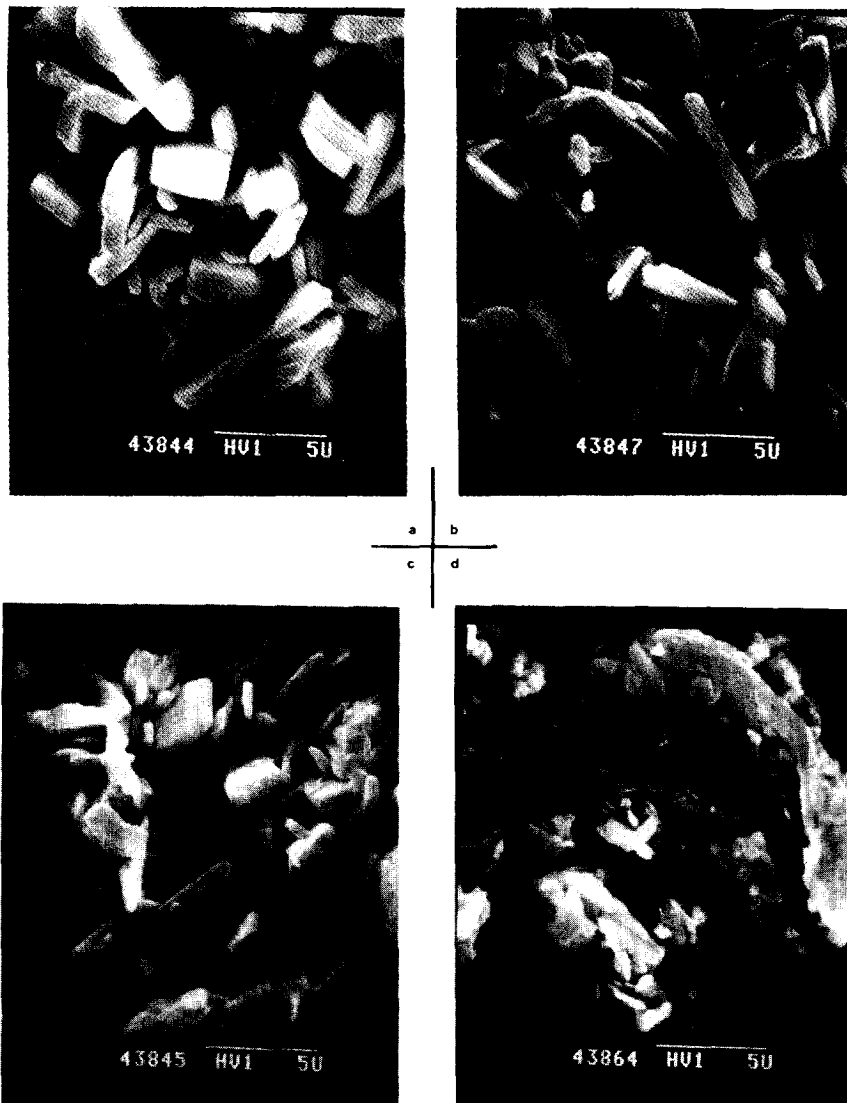


Fig. 4. SEM photographs: (a) MoO_3 , (b) MoO_2 , (c) fresh and (d) aged Mo_2N (Heating rate: 0.5 K/min).

화하여 없어졌을 때 $(h00)_{\text{Mo}_2\text{N}}$ 면은 평판에 평행하게 형성된다. 이리하여 공극성 결정의 Mo_2N 의 $\{100\}$ 면이 MoO_3 의 $\{010\}$ 면에 평행하게 된다[16].

고체변환과정을 알아보기 위하여 배출기체를 주기적으로 채취하여 porapak Q column을 이용하여 분리하고 TCD로 검출하였다. 시간에 따른 H_2O , NH_3 , H_2 및 N_2 의 변화를 Fig. 3에 도시하였다.

비담지 촉매의 경우 740 K, 담지 촉매의 경우 735 K 부근에서 H_2O peak의 변화가 관찰된다. 반응가스인 NH_3 가 질소와 수소로 분해되고, 분해된 수소가 molybdenum oxide에서 떨어져 나온 산소와 결합하여 H_2O 를

형성하는 일차환원이 이루어짐을 알 수 있었다. 일차환원이 이루어진 다음 MoO_2 의 XRD 분석결과 MoO_3 의 peak가 보이지 않음으로써 이를 확인할 수 있었다[11]. 일차환원이 이루어진 다음 계속하여 NH_3 가 감소하고 질소가 증가하는 것으로부터 질화물로 변환되고 있음을 알 수 있었다.

3-2. 물리적 특성

Fig. 4에서 보는 바와 같이 Mo의 상태가 MoO_3 (orthorhombic) \rightarrow MoO_2 (rutile) \rightarrow Mo_2N (FCC)로 바뀌면서 결정구조는 변하였지만, 판상의 겉보기 구조는 변하지 않

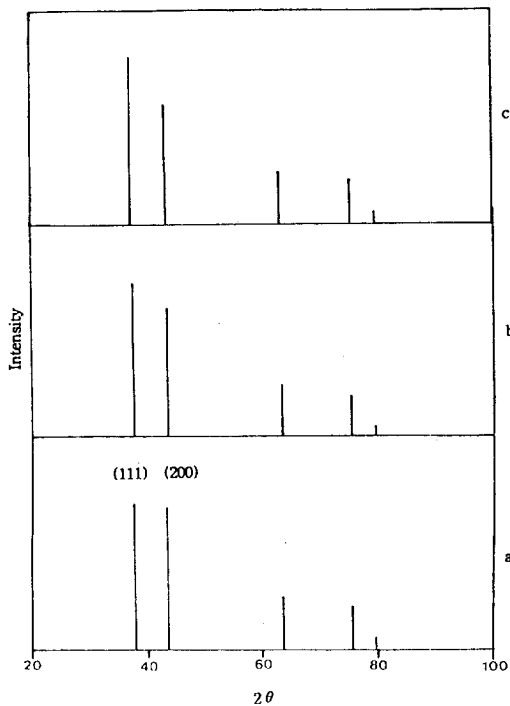


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of Mo_2N samples, prepared by various temperature ramping rates: (a) 0.5 K/min, (b) 2 K/min and (c) 4 K/min.

았다. Mo_2N 촉매의 입자가 탈황반응후 판상구조를 유지하면서 잘게 깨어진 것으로부터 Mo_2N 촉매의 준안정적인 특성을 확인하였다.

TEM으로 Mo_2N 입자의 전자회절상과 입자의 세부구조를 분석한 결과 전자회절상은 FCC 구조의 회절상을 확인하였고, 입자의 세부구조를 살펴본 결과 SEM에서는 5,000배에서 판상구조를 보였지만 TEM에서 100,000배의 배율로 측정한 결과 판상구조는 겉보기 구조이고 실제로 10-20 nm의 작은 입자로 Mo_2N 촉매가 이루어졌음을 알 수 있었다. 이는 앞에서 살펴본 바와 같이 topotactic reaction에 의한 고체의 변환과정에서 원자들이 급격한 운동을 하지 않고 환원과 치환이 이루어져, 겉보기 구조를 유지하면서 공극을 형성하는 작은 입자로 변환됨을 알 수 있다.

또한 승온속도를 달리하여도 판상구조는 그대로 유지됨을 알 수 있었고, fresh 및 aged $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 SEM 사진을 분석한 결과, XRD에서도 확인된 바와 같이 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지된 Mo_2N 입자가 MoO_3 로 변환되면서 그 양이 줄어든 것이 관찰되었다.

Fig. 5에는 촉매제조시 승온속도(0.5 K/min, 2 K/min, 4 K/min)를 반응변수로 하여 제조한 결과를 나타내었

다. 승온속도가 커질수록 Mo_2N 촉매의 peak intensity가 (200)면이 감소하고 (111)면이 증가하는 것으로부터 결정성이 나빠짐을 알 수 있다.

최고승온온도에서 2시간동안 유지하여 제조한 촉매의 경우 MoO_3 의 peak가 약간 감지되었다. 이는 촉매의 passivation이 완전히 되지 못하여 산화되었기 때문이 아니라 Mo_2N 으로의 치환이 덜되었기 때문이다. 이 촉매로 반응실험을 한 결과 MoS_2 의 peak가 감지되었다. 다시 최고승온온도를 5시간동안 유지하여 촉매를 제조하였더니 Mo_2N 의 peak만이 잡혔고, 반응실험을 한 후에도 MoS_2 의 peak가 감지되지 않았다.

Markel 등[11]은 탈황반응조건에 따라 Mo_2N 의 (200)면이 감소함에 따라 상대적 저밀도의 MoS_2 가 생성되어 비표면적이 감소하기도 한다고 보고하였다. Lee 등[4]은 탈황반응후 비표면적의 변화는 무시할 수 있으나 활성점의 산새기가 변화하는 것으로 보고하였다.

본 반응실험후의 질화물 촉매는 비표면적이 거의 변화하지 않았으며, 안정화실험시 빠른 속도로 안정화된 후 일정한 탈황활성을 보였다. 탈황반응조건에 따라 달라질 수 있으나 본 실험에서는 질화물촉매가 안정함을 알 수 있었다.

승온속도를 4 K/min, 2 K/min 및 0.5 K/min로 변화시켰을 때 비표면적은 31.96 m^2/g , 36.16 m^2/g 및 36.28 m^2/g 으로 측정되었다. 승온속도 4 K/min에서 2 K/min로 느리게 하였을 때는 비표면적이 증가하였고, 더 느리게 하였을 때는 비표면적이 조금 증가하였다. 충전량을 2 g, 1.5 g 및 1 g으로 변화시켰을 때 질화물의 비표면적은 각각 20.13 m^2/g , 28.24 m^2/g 및 36.28 m^2/g 이 되었다. 충전량이 적을수록 촉매의 비표면적은 증가함을 알 수 있었다. MoO_3 , $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 비표면적은 각각 0.68 m^2/g , 172.51 m^2/g 및 166.34 m^2/g 이었다. 1 m^2/g 정도의 비표면적을 갖는 MoO_3 가 topotactic reaction을 거쳐 최고 220 m^2/g 정도의 비표면적을 갖는 $\text{Mo}_2\text{N}(\text{FCC})$ 가 되어야 하는데 비표면적이 낮은 이유는 최고승온온도가 약간 낮았고, 촉매충전량이 많았던 것 때문이라 하겠다. $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매의 경우 전조물인 MoO_3 가 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 고루 분산되어 단분자층을 이루면서 변환되었고, pellet형으로 제조하였기 때문에 비표면적이 컸다. 점성이 작아 pelletizing을 못하고 분말형태로 충전하여 제조한 Mo_2N 촉매는 압력강하 및 물질전달저항으로 인해 촉매제조시 산소나 물이 잘 배출되지 않아 같은 제조조건하에서도 비표면적이 훨씬 낮았다. 충전량을 줄여 비담지 질화물 촉매를 제조할 경우 비표면적과 활성은 증가하지만 대량생산시 문제점이 야기되기 때문에 촉매개발을 위하여 담체 및 산

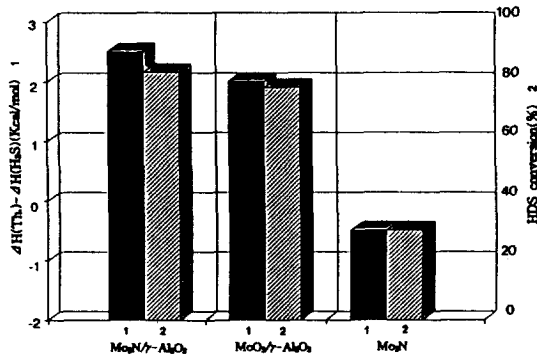


Fig. 6. Relations between HDS conversion and heat of adsorption.

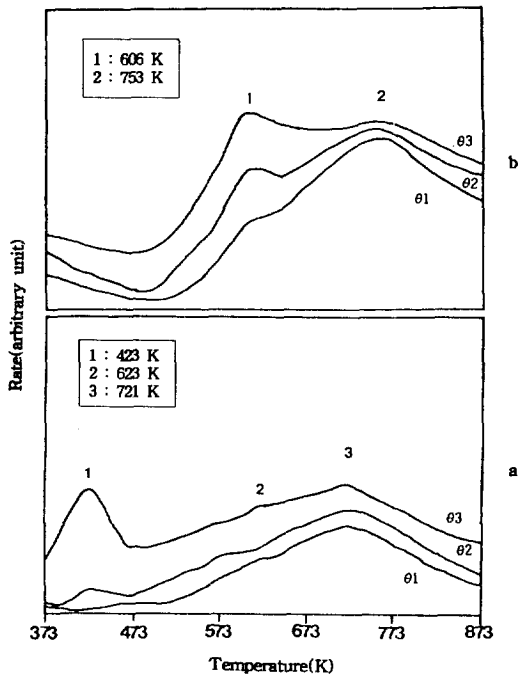


Fig. 7. TPD spectra for pyridine desorption: (a) Mo₂N and (b) Mo₂N/γ-Al₂O₃.

화물 전조물의 개발이 요구된다.

3-3. 산성도

탈황활성은 thiophene의 흡착열과 H₂S의 흡착열의 차이로 설명할 수 있다. 따라서 촉매에 thiophene과 H₂S를 흡탈착시켜 수첨탈황활성과 비교하기 위하여 승온탈착법을 이용하였다. 이를 본 실험의 표준조건(723 K, 30 bar, 5.41 cat h/mol feed)하에서 각 촉매에 대한 전 화물과 비교하여 Fig. 6에 실었다.

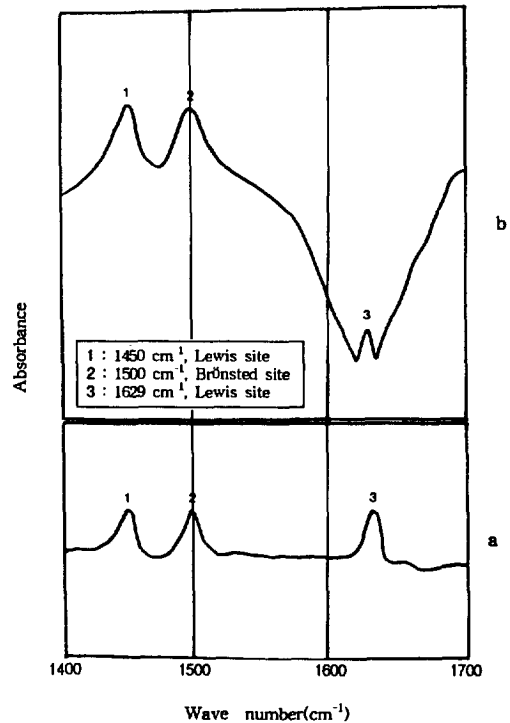


Fig. 8. FT-IR spectra of pyridine adsorbed catalysts: (a) Mo₂N and (b) Mo₂N/γ-Al₂O₃.

Thiophene의 흡착열과 H₂S의 흡착열의 차이와 DBT 탈황활성의 관계는 Fig. 6에서 보는 바와 같이 유사하였다. 흡착열의 차이 및 탈황활성은 Mo₂N/γ-Al₂O₃ > MoO₃/γ-Al₂O₃ > Mo₂N의 순서로 크다는 것을 알 수 있었다.

또한 반응실험하는 촉매의 산점의 양 및 세기를 알아보기 위하여 승온탈착법을 이용하였다.

Fig. 7에는 Mo₂N과 Mo₂N/γ-Al₂O₃ 촉매의 pyridine 승온탈착곡선을 나타내었다. Mo₂N 촉매의 경우 세 종류의 산점(423 K, 623 K, 721 K 부근)이 관찰되었다. 표면덮힘정도를 크게 ($\theta_1 < \theta_2 < \theta_3$) 하였을 때 약산점(423 K)에서 상당한 양의 pyridine이 탈착되었고, 강산점의 존재로 인하여 높은 온도에서도 탈착되지 않은 pyridine이 존재하였다.

Mo₂N/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우 두 종류의 강산점(606 K, 753 K 부근)이 관찰되었다.

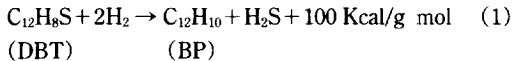
Fig. 8에 담지 및 비담지 Mo₂N 촉매에 pyridine을 흡착하여 FT-IR로 분석한 결과를 실었다. 1450 cm⁻¹ (Lewis 산점, 매우 강한 산점), 1500 cm⁻¹ (Brönsted 산점, 매우 강한 산점) 그리고 1629 cm⁻¹ (Lewis 산점, 강한 산점)에서 pyridine의 흡수밴드가 관찰되었다. Mo₂-

N의 경우 1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 에서 흡수밴드의 면적이 작고, 1629 cm^{-1} 에서 흡수밴드의 면적이 커서 이 Lewis 산점이 상대적으로 많이 존재함을 알 수 있다. 이는 앞의 TPD 분석결과와도 거의 일치한 것이다.

$\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매에서는 1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} 에서 흡수밴드가 커서 Lewis 산점 및 Brönsted 산점이 많이 존재함을 알 수 있었고 1629 cm^{-1} 의 흡수밴드는 다른 두 흡수밴드에 비하여 상대적으로 작았다. TPD 분석 결과에서는 상대적으로 약산점인 1629 cm^{-1} 부근의 산점이 관찰되지 않았다.

3-4. 반응실험시 반응조건 변화에 대한 영향

DBT의 수첨탈황에 대한 기본 반응식은 (1)과 같으며 본 반응은 발열반응으로서 공업적으로는 비가역반응이다.



DBT는 분자구조에서 thiophene기가 가운데 위치하고 이 thiophene기 양쪽에 두 개의 벤젠고리로 형성된 공명구조로 되어 있어, 반응성이 작은 안정된 물질이다. DBT는 또한 Nagai 등[18]의 연구발표에서와 같이 벤젠고리를 하나 더 가지고 있는 BNT(benzonaphthothio-phenene)보다도 반응성이 더 작은 안정된 황화합물이다. 그러나 분자구조에서 결합력에 있어 C-S 결합이 C-C, C=C 및 C-H 결합에 비해 상대적으로 약하기 때문에 수소에 의해 C-S 결합이 쉽게 절단되어 S가 분리된다.

이러한 분자구조 특성을 가진 DBT 탈황반응에 관하여 Hoog 등[19]은 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 648 K, 50 bar의 조건으로 실험을 행한 결과 DBT의 탈황생성물은 35%가 2,3,4,5',3',4'-hexa-hydrobiphenyl, 65%가 CHB+BP라고 발표하였다. 또한 DBT를 함유한 유분의 탈황에서 단순히 탈황에 소요되는 수소보다 훨씬 많은 수소가 소비된다는 사실도 알아내었다.

그러나 Landa 등[20]과 Urimoto 등[21]의 연구결과에 의해 BP, CHB 및 BCH(bicyclohexyl)의 생성물이 동시에 생성된다고 밝혀졌으며 반응온도를 573 K에서 673 K로 상승시킬수록 BP의 생성은 감소하나 CHB와 BCH는 급격히 증가한다고 주장하였다. 또한 Urimoto 등의 연구에서는 반응생성물로서 CHB 및 BCH 외에도 *o*-PTP(*o*-phenylthiophenol), THDBT(1,2,3,4-tetrahydrodibenzothio-phenene) 및 PDBT(perhydrodibenzothio-phenene)와 같은 유황함유 중간생성물이 발견되었다.

Lipsch 등[22]은 thiophene은 DBT의 벤젠고리가 노출된 촉매표면에 흡착되면서 π -complex를 형성하고 이에 따라 분자 내의 이중결합이 극성화되면서 여기에

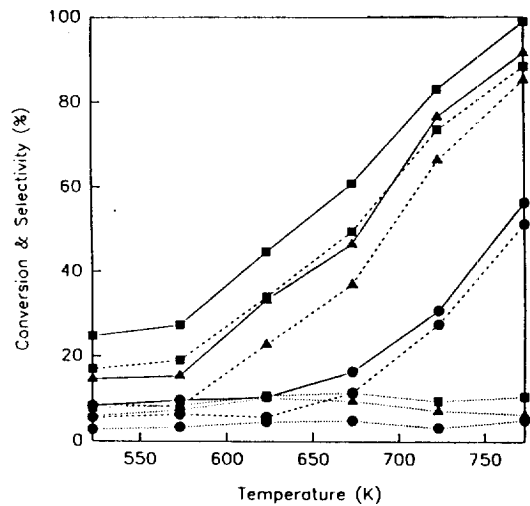


Fig. 9. Effect of temperature on DBT conversion and BP & CHB selectivity.

Reaction conditions: pressure 30 bar, contact time: 5.41 g cat h/mol feed (■) $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) Mo_2N , (—) DBT Conversion, (---) BP Selectivity, (···) CHB Selectivity

수소가 첨가되어, dihydrodibenzothio-phenene 같은 중간 물질을 거쳐 각각 BP와 CHB로 되어 탈황이 이루어진다고 하였다.

또한 Rollman 등[23]은 563-703 K, 20-100 기압에서 Co-Mo/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매를 사용하여 연구한 결과 주생성물은 BP이며 소량의 CHB가 동시에 생성되는데 온도가 증가할수록 CHB가 증가하나, 이는 BP의 수소화에 의해서 생성되는 것은 아니라고 발표하였다.

반응물의 분석결과 BCH 및 THDBT가 미량 검출되어 분석시에는 무시하였고, 주로 DBT의 전화를 및 BP, CHB의 선택도를 분석하였다.

안정화실험 중 산화물 촉매는 반응초기에 낮은 활성을 보이다가 반응이 진행됨에 따라 황화되면서 활성이 증가하였다. 촉매제조방법의 한계로 인해 비표면적이 훨씬 적은 비담지 질화물 촉매는 활성이 낮은 반면, 담지 질화물 촉매는 산화물 촉매보다 높은 활성을 보였다.

Fig. 9에는 반응온도가 n-decane에 용해된 DBT의 전화를 및 BP, CHB의 선택도에 미치는 영향을 나타내었다. 탈황반응활성을 비교한 촉매는 Mo_2N , $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 이며 반응물인 DBT의 전화율과 생성물인 BP, CHB의 선택도를 도시하였다. 반응 Mo_2N 의 경우 623 K까지 일정한 전화율을 보이다가 673 K 이상에서 전화율이 급격히 증가하기 시작하였다. $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 는 673 K 이상에서 전화율이

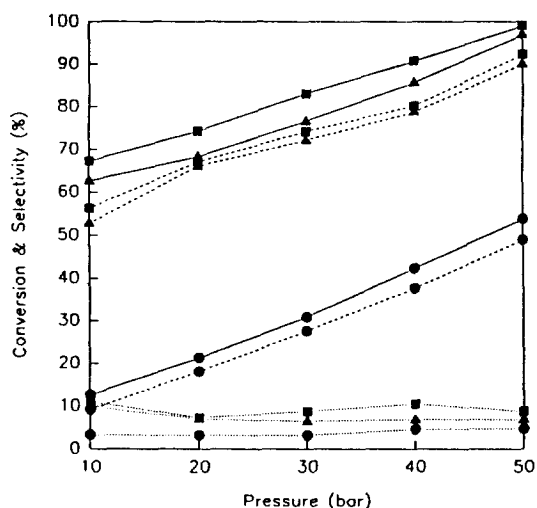


Fig. 10. Effect of pressure on DBT conversion and BP & CHB selectivity.

Reaction conditions: temp. 723 K, contact time: 5.41 g cat h/mol feed (■) $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) Mo_2N , (—) DBT Conversion, (---) BP Selectivity, (···) CHB Selectivity

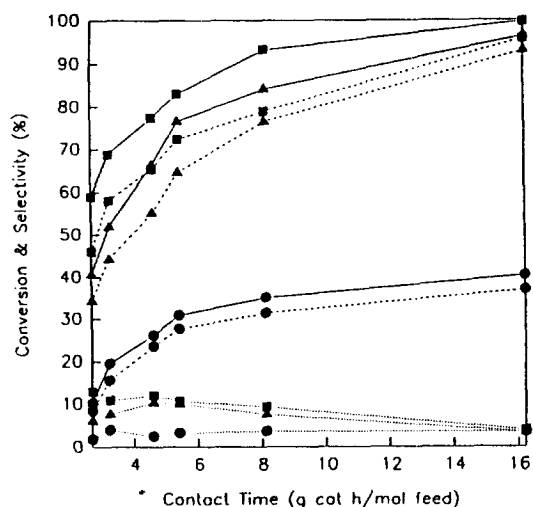


Fig. 11. Effect of contact time on DBT conversion and BP & CHB selectivity.

Reaction conditions: temp. 723 K, pressure 30 bar (■) $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (▲) $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (●) Mo_2N , (—) DBT Conversion, (---) BP Selectivity, (···) CHB Selectivity

급격히 증가하기 시작하여 773 K에서는 90% 이상의 높은 전화율을 보였다. BP의 선택도는 온도가 증가할수록 높아져서 고온에서는 거의 BP가 대부분을 차지

하였으나 CHB는 거의 일정하게 낮은 선택도를 보였다.

$\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 비해 Mo_2N 의 경우가 전화율이 훨씬 적은 이유는 낮은 비표면적과 TPD 및 FT-IR에서 관찰한 바와 같이 산성도의 작음에 기인한다.

Fig. 10에는 반응압력이 n-decane에 용해된 DBT의 전화율 및 BP, CHB의 선택도에 미치는 영향을 나타내었다. 세 촉매 모두 반응압력에 대하여 일정하게 DBT의 전화율이 일직선의 형태로 증가하였다. BP의 선택도는 압력이 증가할수록 높아지고 CHB는 거의 일정하게 낮은 선택도를 보였다.

Fig. 11에는 접촉시간이 n-decane에 용해된 DBT의 전화율 및 BP, CHB의 선택도에 미치는 영향을 나타내었다. Mo_2N 은 4 g cat h/mol feed까지 급격히 증가하다가 둔화되어 8 g cat h/mol feed 이상에서는 거의 일정한 전화율을 보였다. $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 및 $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 경우 8 g cat h/mol feed에서 완전한 증가추세를 보이고 있다. 또한 BP의 선택도는 접촉시간이 증가할수록 커지고, CHB의 선택도는 증가하다가 감소하는 추세를 보였다.

반응온도, 압력, 접촉시간이 증가함에 따라 BP의 선택도는 증가하고, CHB의 선택도는 거의 일정한 것으로 보아 CHB가 BP의 수소화반응에 의하여 생성되지는 않는 것으로 사료된다. 질화물 촉매가 수소화 및 탈수소화반응활성이 높아 황화물 촉매와는 다른 반응경로 및 생성물을 추측하였으나 실험결과 다른 생성물은 극소량 생성되었으며, BP와 CHB가 병렬반응에 의해 각각 생성되는 것으로 유추할 수 있다.

이후 상업용 수첨탈황촉매의 하나인 HR-306(Procatalyse)에 723 K에서 $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 를 흘려주어 황화물 촉매를 제조한후 수소첨가탈황반응실험을 하였다[24]. HR-306에 비하여 $\text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 촉매는 탈황활성이 비슷한 반면 수소소비량이 적었다.

4. 결 론

이상의 molybdenum nitride 촉매상에서 dibenzothiophene의 수첨탈황반응에 관한 연구로부터 다음과 같은 결론을 내렸다.

(1) Topotactic reaction을 통하여 제조된 FCC 구조의 비담지 molybdenum nitride 촉매의 경우 4 K/min에서 0.5 K/min으로 승온속도를 느리게 하였을 때 결정성 및 비표면적이 증가하는 경향을 보였다. 또한 전조물의 충전량이 적을수록 비표면적이 높았다. 제조조건을 달리하여 성능이 좋은 비담지 촉매를 제조할 수 있으나, 같은 제조조건하에서는 Mo를 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 담지시킨 질화물 촉매가 비담지 촉매보다 탈황능력이 우수하였다.

(2) 안정화실험시 질화물 촉매는 초기에 안정화된 후 일정한 탈황활성을 보였다. 실험전후의 질화물 촉매는 비표면적이 거의 변화하지 않았다.

(3) DBT 탈황반응활성에 중요한 인자로 사료되는 산성도(산성점의 세기, 산량, 산점의 형태 등)를 측정하고 결과 $\text{Mo}_2\text{N} < \text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < \text{Mo}_2\text{N}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 순서로 산성도가 커졌으며, 탈황반응실험결과도 이와 비슷하게 일치했다.

(4) 반응온도, 반응압력, 접촉시간이 증가함에 따라 주 생성물인 BP의 선택도는 증가하고, CHB의 선택도는 거의 일정한 것으로 보아 CHB가 BP의 수소화반응에 의하여 생성되지 않고 병렬반응에 의해 각각 생성되는 것으로 유추할 수 있다.

감 사

본 연구논문은 과학재단 촉매기술연구센터의 지원(RCCT-93-105)아래 수행되었기에 이에 감사드립니다.

사용기호

HDS : hydrosulfurization
 DBT : dibenzothiophene
 FCC : face centered cubic
 T_m : maximum desorption temperature [K]
 BP : biphenyl
 CHB : cyclohexylbenzene
 S_g : specific surface area by BET [m^2/g]
 D_p : particle size from Scherrer equation [nm]
 ΔH : heat of adsorption [Kcal/mol]
 BNT : bezonaphthothiophene
 BCH : bicyclohexyl
 o -PTP : o -phenylthiophenol
 THDBT : tetrahydrodibenzothiophene
 PDBT : perhydrodibenzothiophene

그리스 문자

β : heating rate [K/min]
 2θ : Bragg angle [$^\circ$]
 θ : surface coverage

참고문헌

1. Prins, R., De Beer, H. J. and Somorjai, G. A.: *Catal.*

- Rev. Sci. Eng.*, **31**(1 & 2), 5(1989).
2. Kawaguchi, Y., Dalla Lana, I. G. and Otto, F. D.: *Can. J. Chem.*, **56**, 65(1978).
3. Kim, K. L. and Choi, K. S.: *Int. Chem. Eng.*, **27**(2), 340(1987).
4. Lee, J. S. and Boudart, M.: *Appl. Catal.*, **19**, 207(1985).
5. Ranhotra, G. S., Haddix, G. W., Bell, A. T. and Reimer, J. A.: *J. Catal.*, **108**, 25(1987).
6. Nagai, M., Miyao, T., Tsuboi, T. and Kusagaya, T.: "Proceedings of the 10th International Congress on Catalysis", Elsevier, Budapest, 1939(1993).
7. Muller, J. M. and Gault, F. G.: *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **2**, 416(1970).
8. Levy, R. and Boudart, M.: *Science*, **181**, 547(1973).
9. Volpe, L. and Boudart, M.: *J. Phys. Chem.*, **90**, 4878(1986).
10. Oyama, S. T., Schlatter, J. C., Metcalf, J. E. and Lamberg, J. M.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1639, 1648(1988).
11. Markel, E. J. and Van Zee, J. W.: *J. Catal.*, **126**, 650(1990).
12. 이재성 : 촉매, **3**(1), 13(1987).
13. Heine, V.: *Phys. Rev.*, **153**, 673(1967).
14. Volpe, L. and Boudart, M.: *J. Solid State Chem.*, **59**, 332(1985).
15. Volpe, L. and Boudart, M.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **27**(4), 516(1985).
16. Bursill, L. A.: *Proc. R. Soc. London Ser.*, **A311**, 267(1969).
17. Kihlberg, L.: *Adv. Chem. Ser.*, **39**, 37(1981).
18. Nagai, N. K., Sapre, A. V., Broderick, D. H. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **57**, 509(1979).
19. Hoog, H.: *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas*, **69**, 1289(1950).
20. Landa, S. and Mrnkova, A.: *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 2202(1966).
21. Urimoto, H. and Sakikawa, N.: *Sekiyu Gakkashi*, **15**, 926(1972).
22. Lipsch, J. M. and Schuit, G. C. A.: *J. Catal.*, **15**, 179(1969).
23. Rollman, L. D.: *J. Catal.*, **46**, 243(1977).
24. Park, H. K., Lee, J. K., Ko, E. S., Kim, K. L. and Kim, D. S.: *Appl. Catal.* (To be submitted).