

활성탄에 담지된 Co-Mo계 촉매에서 티오펜과 유화수소의 승온탈착

임창도 · 문영환 · 문상진* · 김도완 · 임선기† · 박승빈

한국과학기술원 화학공학과
*한국화학연구소 화학공학연구실
(1994년 9월 2일 접수, 1995년 4월 4일 채택)

Temperature-Programmed Desorption of Thiophene and Hydrogensulfide over Carbon-supported Co-Mo Catalysts

Chang-Do Ihm, Young-Hwan Moon, Sang-Jin Moon*, Do-Woan Kim,
Son-Ki Ihm† and Seung-Bin Park

Department of Chemical Engineering, KAIST

*Division of Chemical Engineering, KRICT

(Received 2 September 1994; accepted 4 April 1995)

요 약

황화처리된 Mo/C, Co/C 및 Co-Mo/C 촉매에 대한 승온탈착실험을 수행하였으며 승온속도를 달리하면서 얻은 TPD 곡선들로부터, 각각의 촉매에 대한 티오펜과 유화수소의 흡착열을 구하였다. 이들 흡착열과 온도 325°C, 상압인 반응조건에서 미분반응기를 이용하여 측정된 티오펜의 수소화탈황반응(HDS) 활성과의 상관성을 조사하였다. Co-Mo 조성에 따른 탈황 활성의 변화를 티오펜과 유화수소의 흡착열 차이로써 설명하였다.

Abstract—Temperature-programmed desorption(TPD) was carried out over the sulfided Mo/C, Co/C and Co-Mo/C catalysts, and heats of adsorption of thiophene and hydrogensulfide were obtained from TPD spectra by varying heating rate. It was studied the relationship between these heats of adsorption and the activity for hydrodesulfurization(HDS) of thiophene which was measured in a microflow reactor at atmospheric pressure and 325°C. The synergistic HDS activity was well explained by correlating it with the difference in heat of adsorption between thiophene and hydrogensulfide.

1. 서 론

수소화탈황(Hydrodesulfurization, HDS) 반응이란 석유나 합성 연료유 중에 섞여 있는 유황 성분을 촉매 상에서 반응시켜 유화수소의 형태로 제거하는 반응을 말한다. 현재 상업적으로 사용되고 있는 촉매는 Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W 등의 이성분 금속들로 구성되어 있으며,

담체로는 알루미나가 이용되고 있다. 이 촉매계를 이용한 경질유의 탈황공정은 90% 이상의 탈황능력을 보이며 거의 성공적으로 운용되고 있으나, 중질유에 대해서는 경질유에 비해 보다 높은 온도와 압력하에서 반응이 일어나며 약 70% 정도의 탈황능력을 보이고 있으며 촉매수명도 1년 미만이다[1]. 더욱이 점점 대기 오염 규제가 강화되고 있고, 중질유 탈황 공정 조건을

보다 완화된 반응 조건으로 변화시킬 수 있고 촉매 수명이 긴 새로운 촉매의 개발이 요청되고 있다.

새로운 촉매를 위한 방법으로서 담체를 바꾸려는 연구가 진행되고 있으며, 최근에는 알루미늄 대신 활성탄에 담지된 Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W의 촉매 형태가 높은 탈황 반응 활성을 보이고[2, 3], 코킹에 대한 저항성이 크다고 보고되어 있다[4]. 또한 활성탄 그 자체는 일반적으로 넓은 표면적을 가지고 있으며, 담지된 금속성분들과 가장 작은 상호작용을 하는 담체로 알려져 있어, 활성을 보이는 금속 상태를 연구하는데 적당한 담체로 추천되고 있어 많은 연구가 진행되고 있다[5-7].

알루미늄 또는 활성탄에 담지된 Co-Mo, Ni-Mo, Ni-W의 이성분 금속들은 금속 조성에 따라 반응성 상승효과를 나타낸다. 즉 단일 금속들이 사용될 때 보다 이성분계에서 더 높은 활성을 보이는 이러한 상승효과와 원인에 대하여 많은 연구가 진행 중이나 현재까지 확실한 이론이 정립되어 있지 않다. 이 반응성 상승효과는 이성분계 금속의 기하학적인 구조면에서 많이 해석되어 왔으며 일반적으로 monolayer model[8], intercalation model[9], contact synergy model[10] 그리고 Co-Mo-S model[11] 등으로 해석되어 진다. 이러한 기하학적인 접근 방법 이외도 전자적 역할(remote control model)[12], 열역학적인 해석 방법 등이 발표되어 있다. 열역학적인 해석 방법으로 Chianelli는 금속성분과 황의 결합력의 세기로 설명하고 반응성 상승효과는 금속-황의 결합력이 적절할 때 나타난다고 보고하고 있다[13]. 본 논문은 Chianelli의 금속-황 결합력을 대신하여 금속에서 반응물과 생성열의 흡착력으로 반응성 상승효과를 설명하고자 시도하였다. 흡착열을 측정하는 방법으로 승온 탈착법(temperature-programmed desorption, TPD)을 이용하였으며 탈황촉매는 황화 전처리 과정을 통해, 원래의 산화물이 황화물로 되면서 전체적인 구조변화를 하게 된다[1]. 이러한 황화물의 특성분석을 위해서는 산소가 접촉하지 않는 분위기에서 TPD 실험이 행하여 진다. 최근에는 *in-situ* 기법을 이용한 여러 가지 기기를 사용하여 새로운 결과들이 보고되고 있다[5].

본 연구에서는 승온탈착 방법을 이용하여 활성탄에 담지된 Co-Mo 촉매계의 흡착 특성을 살핀 후 이로부터 반응성 상승 효과를 해석하고자 시도하였다.

2. 이 론

TPD 기법은 촉매의 흡착 특성을 비교하거나 이해하는데 유용하게 사용되어지고 있다. Ben-Yaacov[14]는 알루미늄에 담지된 황화 Mo 또는 Co-Mo 촉매계에 반

응물인 티오펜(C_4H_4S)과 생성물인 유화수소(H_2S)에 대하여 TPD 실험을 행하였고 정성적인 결과를 제시하고 있다[15, 16]. 그러나 반응물인 티오펜과 생성물인 유화수소를 이용하여 활성탄에 담지된 Co-Mo 촉매계에 대한 TPD 실험은 아직까지 연구되지 않았으며 더욱이 정량적인 해석은 이루어지지 않고 있다.

일반적으로 TPD 실험은 다음의 단계대로 수행된다: (1) 촉매표면의 청정화, (2) 흡착물질의 흡착, (3) 물리 흡착한 기체 제거를 위한 진공화 또는 퍼지, (4) 선형적으로 승온시킴으로서 화학 흡착된 기체를 운반기체 흐름 속으로 탈착, (5) 운반기체 내의 탈착 기체 농도를 검출하여 온도 또는 시간의 함수로 기록, (6) 탈착 기체 조성의 분석 확인이다. 실험 중 특히 고려되어야 할 사항은 탈착과정에서 검출기에 검출되는 탈착 기체의 양은 보통 소량이기 때문에 미량의 불순물이 있을 경우에 결과에 큰 영향을 미칠 수 있다.

이론적으로 유도되는 TPD 식은 다음과 같으며 각 부호들에 대한 설명은 사용기호에 따로 수록했다.

먼저 온도가 시간의 함수로 선형적으로 상승하는 경우

$$T(t) = T_0 + \beta t \quad (1)$$

촉매 표면에서의 물질 수지식은

$$-v_m (\partial \theta / \partial t) = v_m k_d \theta^n - v_m k_a C(1-\theta)^n$$

(순 탈착속도) = (탈착속도) - (재흡착속도) (2)

그리고 흐르는 기체상에서의 물질 수지식은

$$FC - F(0) = v_m V_c k_d \theta^n - v_m V_c k_a C(1-\theta)^n$$

(유출량) - (유입량) = (탈착량) - (재흡착량) (3)

유입량이 없으므로 $F(0)=0$ 이며, (3)식에서 기체상의 농도, $C(t)$ 를 얻을 수 있다.

$$C(t) = (v_m V_c k_d \theta^n) / \{F + v_m V_c k_a (1-\theta)^n\}$$

{단 $k = A \exp(-E/RT)$ } (4)

위 식 (4)는 다음 두 가지 제한 조건 속에서 고려되어 왔다. 즉 재흡착을 무시하는 경우 $[F \gg v_m V_c k_a (1-\theta)^n]$ 와 평형 재흡착인 경우 $[F \ll v_m V_c k_a (1-\theta)^n]$ 이다.

식 (4)에서 탈착 곡선이 최고점을 이룰 때의 온도 T_m 을 계산하기 위하여 $dC/dT=0$ 을 만족하는 식은 다음 네 가지 경우로 얻어진다.

(A) 1차 탈착, 재흡착을 무시하는 경우

$$2 \times \ln(T_m) - \ln(\beta) = (E_d/RT_m) + \ln(E_d/AR) \quad (5)$$

(B) 1차 탈착, 평형 재흡착의 경우

$$\begin{aligned}
 & 2 \times \ln(T_m) - \ln(\beta) \\
 & = (\Delta H/RT_m) + \ln(\Delta H/A'R) \\
 & \quad + \ln\{(1-\theta_m)^2 v_m V_c/F\} \quad (6)
 \end{aligned}$$

(C) 2차 탈착, 재흡착을 무시하는 경우

$$\begin{aligned}
 & 2 \times \ln(T_m) - \ln(\beta) \\
 & = (E_d/RT_m) + \ln(E_d/AR) - \ln(2\theta_m) \quad (7)
 \end{aligned}$$

(D) 2차 탈착, 평형 재흡착의 경우

$$\begin{aligned}
 & 2 \times \ln(T_m) - \ln(\beta) = (\Delta H/RT_m) + \ln(\Delta H/A'R) \\
 & \quad + \ln(V_c v_m (1-\theta_m)^3 / 2F\theta_m) \quad (8)
 \end{aligned}$$

위 네가지 경우의 식들 가운데에서, (A), (B)는 Cveta-novic과 Amenomiya[17, 18]에 의해 유도되었고, (C), (D)는 Konvalinka 등[19]에 의해 유도되었다. 전체적인 식의 배열은 Ibok과 Ollis[20]의 정리에서 인용했다.

위 식들을 비교해 보면, 좌측 항은 모두 같으나 우측 항이 다른 것을 알 수 있다. 우측 항에서의 θ_m 은 곡선의 최고점에서의 표면 흡착물이며, 1차인 경우는 $\theta_m = \theta_0/e$ 이며 2차인 경우는 $\theta_m \cong \theta_0/2$ 으로 표기될 수 있다[21]. 또한 탈착과정 중의 차수가 1이면 인접한 흡착분자와의 상호작용이 없는 경우이며, 차수가 2인 경우에는 인접한 흡착분자와의 상호작용이 있는 경우를 의미한다.

3. 실험

3-1. 촉매제조

담체로 사용된 활성탄은 Darco G-60 제품으로서 표면적과 외형상 세공부피가 각각 582 m²/g, 0.82 cm³/g이었다. 사용된 Mo염과 Co염은 Kanto Chem.사의 GR등급으로서 암모늄 헥타몰리브데이트{(NH₄)₆Mo₇O₂₄H₂O}와 질산 코발트[Co(NO₃)₂·6H₂O]를 사용하였다. 촉매 제조에 앞서 활성탄은 150°C, 10⁻² torr의 진공에서 24시간 건조하였으며 촉매는 초기 함침법에 의해 제조하였다. 이 때 Co와 Mo의 총 원자량이 4.28×10²⁰ atom/gcat로 일정하게 되도록 유지시키면서 Co의 몰분율, r=Co/(Co+Mo), 값이 0, 0.14, 0.27, 0.5, 0.72, 0.85, 1인 촉매들을 제조하였으며, 제조된 촉매는 데시케이트에 보관하였다.

3-2. 실험기구

TPD 및 탈황 반응 실험장치를 Fig. 1에 나타내었다. 반응물인 티오펜은 "Gas/liquid tight" 주사기(Hamilton, Model 1005, 5cc)를 사용하여 주사기 펌프(Sage instrument, Model 341A)로 반응기에 공급하였다. 수소는 산소 트랩과 물 트랩을 통과시켜 정제한 후 질량

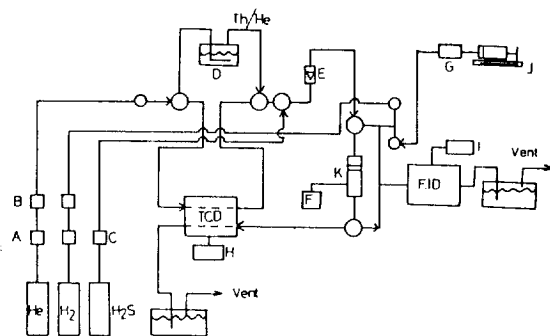


Fig. 1. Schematic diagram of TPD and HDS reaction apparatus.

- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| A : trap | G : vaporizer |
| B : MFC | H : personal computer |
| C : mixer | I : integrator |
| D : saturator | J : syringe pump |
| E : rotameter | K : reactor |
| F : temperature | o : 2-way valve |
| programmed controller | ○ : 3-way valve |

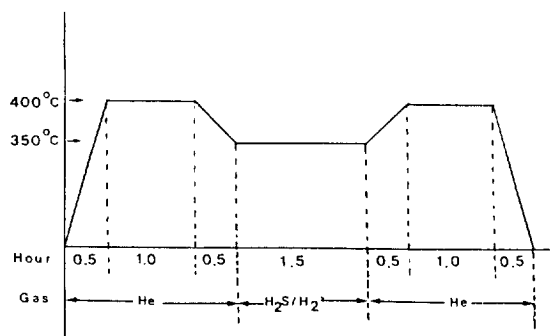


Fig. 2. Temperature profile in presulfiding step.

유량 조절기(Datametrics, Type 1511)를 지나 반응기에 공급하였다. 촉매 전처리에 사용되는 10% H₂S/H₂ 혼합기체는 압력계(Heise gauge)와 교반기가 부착된 압력용기(Fig. 1)에서 혼합되어 로타미터(Gilmont, NO. 10)를 거쳐 반응기로 유입시키고 반응기는 내경이 7.1 mm인 스테인레스 튜브를 사용하였으며, 촉매층을 지지하기 위하여 스테인레스 망(400 mesh)을 사용하였다.

생성물의 분석을 위해 FID(Flame Ionization Detector)가 부착된 가스 크로마토그래프(Gow-Mac, model 750)를 사용하였다. 분석에 사용된 컬럼은 OV101이었다.

3-3. 촉매의 전처리

0.3g의 촉매를 소형반응기에 채운 후 고순도 헬륨(Matheson UHP grade)을 60 cc/min으로 흘리면서 온도 프로그램 조절기를 이용하여 10°C/min의 속도로 400°C까지 올린 후, 400°C에서 1시간 동안 유지시킨 다음 10%의 H_2S/H_2 혼합가스로 350°C에서 1시간 30분간 황화처리시킨 후, 헬륨으로 바꾸어 400°C에서 1시간 동안 퍼지시킨 다음 상온으로 냉각시켰다(Fig. 2).

3-4. TPD 실험

황화처리된 촉매의 표면에 대한 정보를 얻기 위해 반응물인 티오펜과 생성물인 유화수소의 TPD 실험을 수행하였다. 티오펜은 헬륨을 티오펜 포화기에 통과시켜 티오펜/헬륨 혼합기체의 형태로 100°C로 유지되고 있는 촉매층에 30분간 흡착시켰다. 다음에 물리 흡착한 티오펜을 제거하기 위하여 100°C에서 1시간 동안 헬륨을 흘려 탈착시키고 30°C로 냉각시킨 후 곧 온도 프로그램 조절기로 TPD 실험을 행하였다. 이 때 승온속도를 10°C, 15°C, 20°C, 25°C/min으로 변화시켰으며 탈착된 티오펜/헬륨 혼합기체를 TCD(Thermal Conductivity Detector)에 통과시켜, 개인용 컴퓨터에 A/D 변환된 신호를 받아 탈착 곡선을 기록하였다. 그리고 운반기체인 헬륨의 유속은 60 cc/min으로 유지시켰다.

유화수소(Matheson UHP grade)는 10% H_2S/H_2 혼합기체로 상온으로 유지되고 있는 촉매층에 30분간 흡착시켰으며, 이 때 혼합기체의 유속은 30 cc/min으로 하였다. 다음에 30분간 퍼지시키고 곧 TPD 실험을 수행하였다.

3-5. 반응 실험

TPD 실험 후, 곧 티오펜 탈황 반응을 행하였다. 반응물인 티오펜은 2.7×10^{-4} mole/min, 수소는 2.5×10^{-3} mole/min의 유속으로 혼합시켜 325°C로 유지되고 있는 반응기를 통과시켰다. 촉매의 활성은 반응 시작 후 약 2시간 경과 후부터 정상 상태에 이르렀으며, 생성물 분석은 반응 후 3시간 쯤부터 시작하여 전환율을 측정하였다.

4. 결과 및 고찰

4-1. TPD 곡선의 분석

TPD식을 이용하여 촉매의 활성점에 흡착된 흡착물의 흡착활성화에너지 또는 흡착열을 얻는 것이 가능하다[11-13]. 즉 (5)-(8)식에서, F 및 θ_0 를 일정하게 유지시키고, 승온속도(β)를 변화시키면, T_m 이 변하게 된다. 각 승온속도에서의 T_m 을 얻은 후, $2 \cdot \ln(T_m) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_m$ 을 플롯하면, 플롯된 직선의 기울기로부터 E_d (재

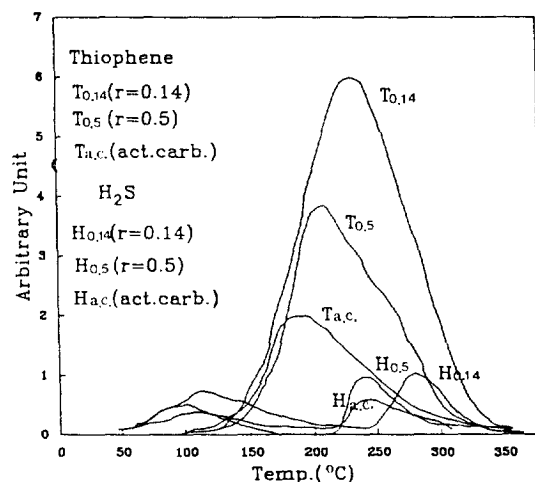


Fig. 3. Typical TPD curves of thiophene and hydrogensulfide [$\beta = 20^\circ\text{C}/\text{min}$, $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$].

흡착을 무시하는 경우) 또는 ΔH (평형 재흡착의 경우)를 얻을 수 있다. TPD 식에서의 차수(n)는 E_d 나 ΔH 를 얻는데 영향을 미치지 않는다. 재흡착을 무시하는 E_d 를 구하기 위해서는, 탈착속도를 최대한 빠르게 해야 하므로 보통 초진공 기법을 이용한다[13, 14]. 반면에 운반기체를 이용하여 탈착시키는 경우는 보통 평형 재흡착이 일어나는 것으로 알려져 있으며, 운반기체를 이용하여 재흡착을 무시하기 위해서는 시료 1 gram당 10^4 liter/hr 이상의 유속이 필요하다고 알려져 있다[13]. 본 실험의 0.3 gram의 촉매에 적용시켜 보면 50,000 cc/min 이상의 유속이 필요하다. 그러므로 본 실험(운반기체인 헬륨의 유속은 60 cc/min)은 평형 재흡착이 일어나는 조건으로 볼 수 있다. 비슷한 예로 Hidalgo 등[22]은 평형재흡착이 적용되는 조건에서, TPD식을 이용하여 제올라이트 표면에 흡착된 암모니아의 흡착열을 계산하였으며 이 때의 운반기체인 헬륨의 유속은 60 cc/min이었다.

Fig. 3은 승온속도(β) = 20°C/min일 때의 대표적인 TPD 곡선이다. 코발트의 몰분율, $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$,을 $r = 0.14$ ($T_{0.14}$)인 경우와 $r = 0.5$ ($T_{0.5}$)인 경우로 나누어 표시했다. r 이 변하면 각 곡선의 최고점(T_m)이 변화함을 알 수 있다. 그림에서 $T_{a,c}$ 과 $H_{a,c}$ 은 각각 순수 활성탄 담체에 대한 티오펜과 유화수소의 탈착 곡선을 표시한다. 티오펜과 유화수소의 탈착곡선의 크기는 모두 금속이 담지되었을 경우가 순수 활성탄의 경우보다 큼을 알 수 있는데, 이는 담지 금속에 많은 양이 흡착했음을 의미한다.

Fig. 4는 $r = 0.5$ 인 촉매에 대하여 승온속도를 달리했을

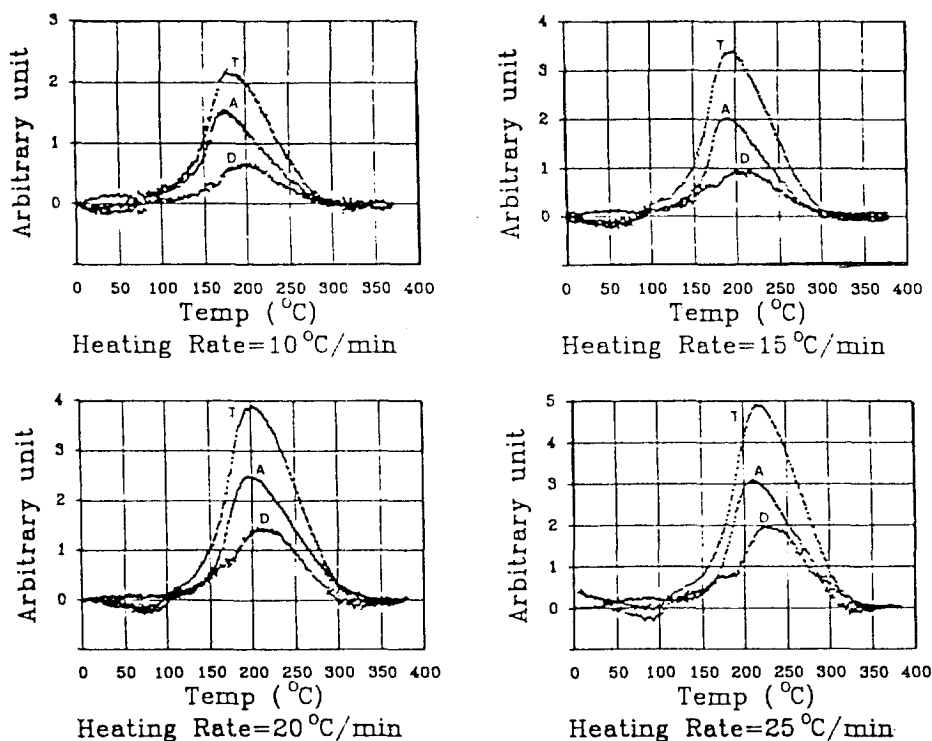


Fig. 4. Thiophene TPD curves of raw(T), active carbon(A) and decomposed(D) with different heating rates for Co-Mo/C catalysts($r=0.5$).

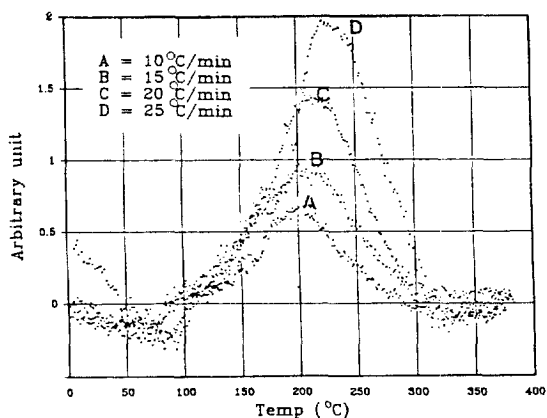


Fig. 5. Decomposed thiophene TPD curves with different heating rates for Co-Mo/C catalysts($r=0.5$).

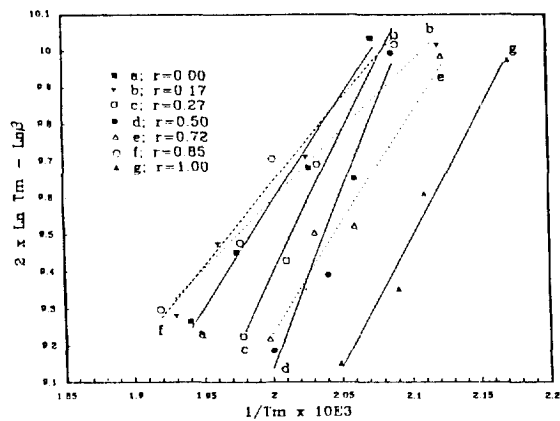


Fig. 6. $2 \cdot \ln(T_m) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_m$ of thiophene.

경우에 얻어진 티오펜의 TPD곡선이다. 담지된 금속만의 흡착 특성 분석을 위해서, 금속이 담지되었을 경우의 TPD 곡선면적과 활성탄만의 TPD 곡선면적의 차이를 구하였다. 그림에서 T는 금속이 담지된 경우의 TPD 곡선이고, A는 활성탄에 대한 곡선이며, D는 T에서 A를

뺀 경우인 금속만의 영향을 나타내는 곡선이다. TPD 식을 이용하여 금속에 대한 티오펜의 흡착열을 구하기 위해 승온속도를 각각 달리하여 T_m 을 얻었다. 승온속도를 10°C, 15°C, 20°C, 25°C/min으로 변화시켰을 때의 D 곡선들만을 모아 Fig. 5에 나타내었다. 승온속도(β)가 증가할수록 T_m 이 증가함을 알 수 있다. 이 곡선들로부터

Table 1. Conversion and heat of adsorption of thiophene and hydrosulfide

r^*	Conversion	ΔH of thiophene (kcal/mol)	ΔH of hydrosulfide (kcal/mol)	Difference (kcal/mol)
0.00	0.035	11.2	31.1	-19.9
0.14	0.106	7.4	9.3	-1.9
0.27	0.162	14.7	11.8	+3.1
0.50	0.328	18.3	10.8	+7.5
0.72	0.194	12.0	12.6	-0.6
0.85	0.163	9.4	12.1	-2.7
1.00	0.082	14.5	15.6	-1.1

* $r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$

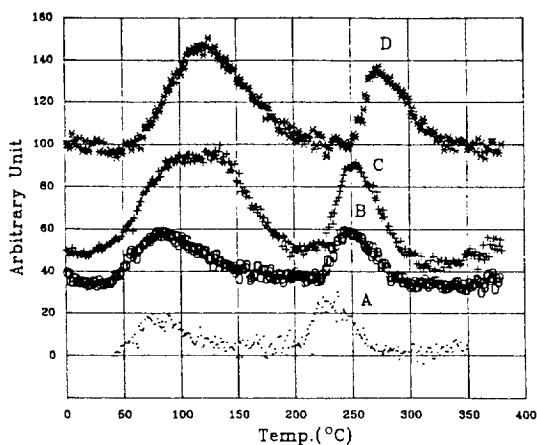


Fig. 7. Hydrogensulfide TPD curves with different heating rates for Co-Mo/C catalysts ($r=0.5$, A: 10°C/min, B: 15°C/min, C: 20°C/min, D: 25°C/min).

T_m 을 얻어 $2 \cdot \ln(T_m) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_m$ 을 최소 자승법으로 플롯하고 직선의 기울기를 구하였다. Fig. 6은 각 촉매의 경우에 해당하는 $2 \cdot \ln(T_m) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_m$ 의 플롯한 결과이다. 기울기는 $\Delta H/R$ 이며, 각 촉매에 대한 ΔH 를 Table 1에 정리했다.

Fig. 7은 $r=0.5$ 인 촉매에 대하여 승온속도를 달리했을 경우에 얻어진 유화수소의 TPD 곡선이다. 각 TPD 곡선들은 모두 약 100°C와 250°C의 온도 부근에서 곡선의 최고점을 보였다. 전반적으로 100°C 부근의 피크는 물리 흡착에 기인한 것으로 피크 해석에 큰 영향을 주지 않고 250°C 부근은 화학 흡착된 것으로 촉매의 특성을 나타낸다. 유화수소의 흡착온도를 100°C 정도로 올렸을 경우 100°C에서 보이는 곡선의 최고점의 크기가 감소한 실험 결과와, 실제 탈황 반응온도의 영역이 250-350°C임을 고려하면, 탈황 반응에 관계되는 촉매의 활성점은 250°C 부근의 곡선으로 해석할 수 있다. 이들 곡선은 X축이

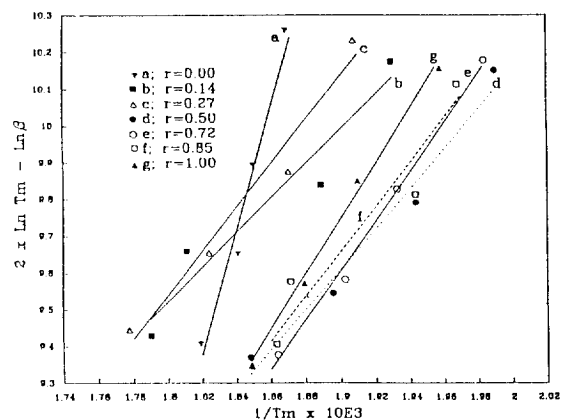


Fig. 8. $2 \cdot \ln(T_m) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_m$ of hydrosulfide.

온도로 되었으나 X축을 시간으로 변환하면 각 곡선의 면적은 이론적으로 동일하여야 한다. 유화수소의 TCD 감도는 아주 낮고 특히 승온속도가 느릴 경우 피크가 작아서 실험의 오차가 더욱 크다. 이 250°C 부근의 피크를 시간 축으로 전환하여 피크 면적을 비교해 보면 다소 차이가 남을 알 수 있다. 그러나 곡선의 최고점 (T_m)의 변화는 쉽게 확인할 수 있다. 250°C에서의 곡선만을 고려하여 Fig. 8에 각 촉매의 $2 \cdot \ln(T_m) - \ln(\beta)$ vs. $1/T_m$ 을 플롯하였으며, 계산된 ΔH 는 Table 1에 정리하였다.

4-2. 촉매의 활성과 유화수소의 영향

제조된 촉매의 활성비교를 위해 티오펜의 탈황 반응을 행하였다. Fig. 9에 몇 가지 촉매의 시간에 따른 전환율의 변화를 도시하였다. Co/C($r=1.0$) 촉매의 활성이 Mo/C($r=0.0$) 촉매보다 더 높음을 알 수 있다. 반면에 알루미늄에 담지된 Co의 활성은 Mo의 활성보다 더 적게 나타나는 것으로 알려져 있다. 그 이유로서

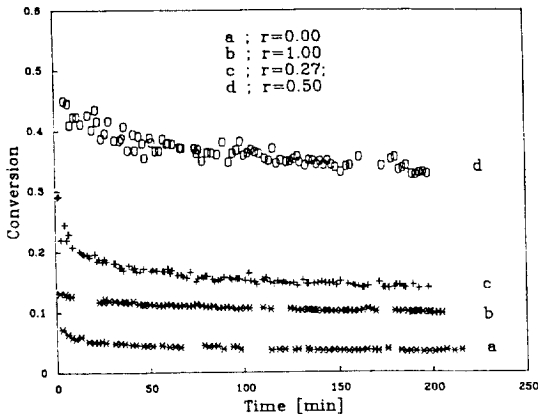


Fig. 9. HDS activities of Co-Mo/C catalysts with time and metal compositions [$r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$].

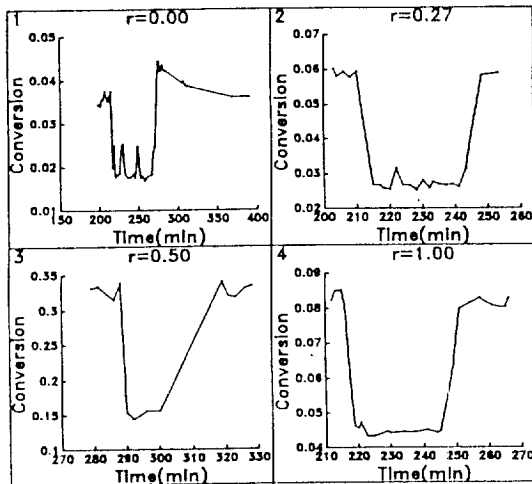


Fig. 10. Effect of an additional hydrosulfide supply on thiophene HDS activity [$r = \text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})$].

Co가 알루미늄에 담지되면 담체와 큰 상호작용을 하여 CoAl_2O_4 를 형성하기 때문에, 황화 전처리시 촉매의 산화물이 황화물로 잘 바뀌지 않아 활성탄 담지 Co보다 적은 활성을 나타낸다고 알려져 있다[2]. Co가 활성탄에 담지되는 경우에 담체와의 작은 상호작용력 때문에 반응 활성이 큰 활성점을 형성하는 것 같다. 또한 $r = [\text{Co}/(\text{Co} + \text{Mo})] = 0.5$ 일 때, 이성분 금속의 상호작용에 의한 상승효과 때문에 최대 전환율을 보임을 알 수 있다.

티오펜의 탈황 반응시 유화수소가 첨가될 때 미치는 영향을 Fig. 10에 나타냈다. 유화수소가 첨가되면 반응 활성이 급격히 감소함을 알 수 있다. 그러나 유화수소의 공급을 중단하면 곧바로 원래의 활성을 회복하는데,

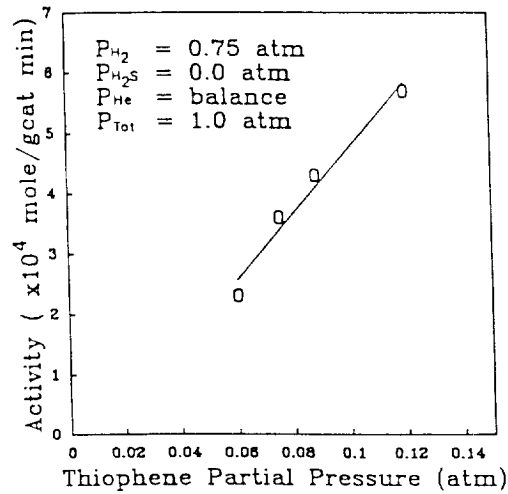


Fig. 11. Effect of partial pressure of thiophene on HDS activity.

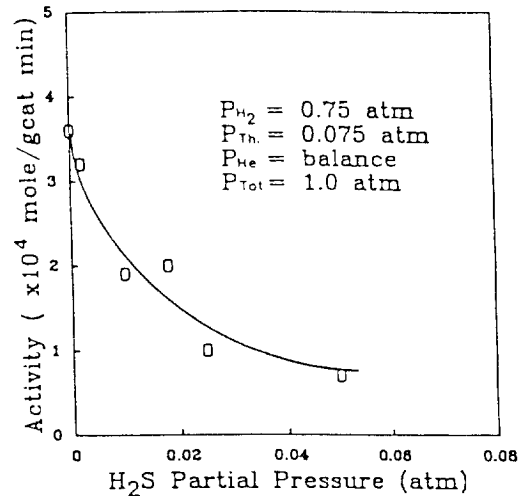


Fig. 12. Effect of partial pressure of hydrosulfide on HDS activity.

이는 촉매의 활성점에 티오펜과 유화수소가 경쟁 흡착하여 반응활성을 떨어뜨리지만, 유화수소는 흡착된 상태로 탈착하므로 반응 활성에 가역적으로 작용하는 억제제의 역할을 한다고 여겨진다[24]. 티오펜과 유화수소의 분압이 반응에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 티오펜의 분압을 0.06-0.12기압으로 변화시켰을 때의 탈황 활성을 Fig. 11에, 유화수소의 분압을 0.00-0.05기압으로 변화시켰을 때의 탈황 활성을 Fig. 12에 나타내었다. 주어진 분압조건에서의 탈황 활성은 티오펜의 경우 정비례함을, 유화수소의 경우 반비례함을 알 수

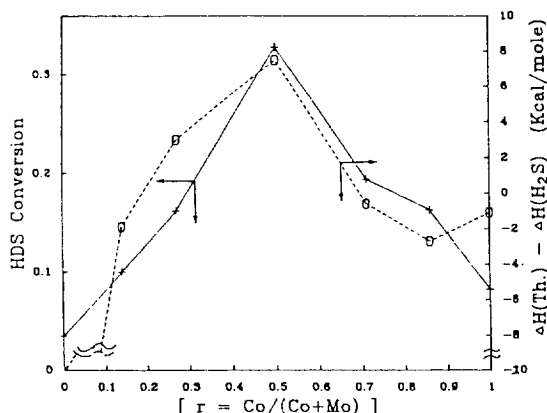


Fig. 13. Relationship of HDS conversion and the difference of heat of adsorption between thiophene and hydrogensulfide.

있다.

4-3. 전환율과 흡착열과의 관계

Table 1에 각 촉매에 대한 전환율과 함께 티오펜과 유화수소의 흡착열을 나타내었다. 활성은 $r=0.5$ 인 촉매가 가장 높았으며, 단일성분(Co 또는 Mo) 촉매보다 이성분(Co-Mo) 촉매들이 더 높은 활성을 보여줘 전체적으로 조촉매인 Co의 첨가에 의한 반응 활성의 상승효과를 확인할 수 있고 Co-Mo 촉매계에서 반응 활성이 가장 큰 $r=0.5$ 일 때 티오펜과 유화수소의 흡착열의 차이가 가장 큼을 알 수 있다.

탈황 반응에서 일반적으로 받아들여지고 있는 반응 기구에 의하면 활성점에 흡착한 티오펜의 C-S 결합이 분해되면서 유화수소와 1,3-부타디엔이 생성되고 부타디엔은 다시 수소와 반응하여 부텐이 생성된다[24]. 티오펜과 유화수소의 흡착열을 비교해 볼 때, 전체적으로 유화수소의 흡착열이 더 크므로, 생성된 유화수소가 촉매의 활성점에서 쉽게 탈착하지 않아, 탈황 반응 활성을 감소시키는 것으로 생각된다. 즉 하나의 활성점에 티오펜과 유화수소가 같이 경쟁적으로 흡착함으로 두 물질의 흡착열의 차이가 활성에 크게 영향을 미칠 수 있다.

Fig. 13에 티오펜과 유화수소의 흡착열의 차와 촉매의 활성을 연관시켜 보면, 실선은 전환율을, 점선은 흡착열의 차를 나타내며 상승효과를 보이는 활성의 차이는 티오펜과 유화수소의 흡착열의 차이가 비슷한 경향으로 변하고 있다. 이와 같이 반응 상승효과는 티오펜과 유화수소의 흡착열 차이로 해석되어 질 수 있다. 그러므로 탈황 반응의 활성에 유화수소가 큰 영향을 미치고 있

으며, 보다 활성이 우수한 촉매를 만들기 위해서는 반응 생성물인 유화수소의 흡착이 약하게 일어나고 탈착이 용이한 촉매를 개발하는 것이 바람직하다.

5. 결 론

활성탄 담지 Co-Mo 촉매계에 대해 TPD 방법을 이용하여 티오펜과 유화수소의 흡착열을 구했다. 티오펜의 흡착열은 7.4-18.3 kcal/mol의 분포를, 유화수소의 흡착열은 9.3-31.1 kcal/mol의 분포를 보였다. 활성탄 담지 Co-Mo 촉매계에 대해 일반적으로 유화수소가 더 세게 흡착하여 탈황 활성을 감소시키는 작용을 하는 것으로 생각되며 탈황 활성의 반응성 상승효과는 반응물인 티오펜과 생성물인 유화수소의 흡착열의 차이와 잘 연관되었다. 이로부터 탈황 활성이 높은 촉매를 제조하기 위해서는 티오펜은 잘 흡착하고 유화수소의 흡착에는 저항하는 성질을 갖는 촉매의 개발이 바람직하다.

사용기호

- A : preexponential factor for associated rate constant, k
- A' : preexponential factor for associated equilibrium constant, K
- C : gas phase concentration(mole fraction) of desorbing species [dimensionless]
- E_d : desorption activation energy for associated rate constant, k [cal/mol]
- ΔH : heat of adsorption for associated equilibrium constant, K [cal/mol]
- F : carrier gas flow rate [mol/sec]
- k : rate constant [sec^{-1}]
- k_a : adsorption rate constant [sec^{-1}]
- k_d : desorption rate constant [sec^{-1}]
- n : reaction order for desorption
- T : current temperature [K]
- T_m : temperature at peak maximum [K]
- T_o : initial temperature [K]
- t : time [sec]
- V_c : volume of the solid phase in the catalyst bed [cm^3]
- β : linear rate of temperature rise [K/min]
- v_m : sites(of a given kind)/(cm^3 catalyst) [mol/ cm^3]
- θ_o : initial surface coverage [dimensionless]
- θ_m : surface coverage at peak maximum [dimensionless]

참고문헌

1. Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A.: "Chemistry of Catalytic Processes", McGraw-Hill Book Com., New York(1979).
2. Duchet, J. C., Van Oers, E. M., De Beer, V. H. J. and Prins, R.: *J. Catal.*, **80**, 386(1983).
3. de Beer, V. H. J., Duchet, J. C. and Prins, R.: *J. Catal.*, **72**, 369(1981).
4. Scaroni, A. W., Jenkins R. G. and Walker Jr. P. L.: *Appl. Catal.*, **14**, 173(1985).
5. Topsoe, H. and Clausen, B. S.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **26**, 395(1984).
6. Moon, S. J. and Ihm, S. K.: *Appl. Catal.*, **42**, 307 (1988).
7. Moon, S. J., Jeon, G. S. and Ihm, S. K.: *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 617(1988).
8. Massoth, F. E.: *J. Catal.*, **36**, 164(1976).
9. de Veer, V. H. J. and Schuit, G. C. A.: "Physicochemical Investigations and Catalytic Activity Measurements of Crystallized Molybdenum Sulfide-cobalt Sulfide Mixed Catalyst", Preparation of Catalyst(Delmon B., Jacobs P. A. and Poncelet, G., eds), 343(1976).
10. Hagenbach, G., Courty, P. and Delmon, B.: *J. Catal.*, **31**, 264(1973).
11. Topsoe, H., Clausen, B. S., Topsoe, N. Y. and Pederson, E.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **25**, 25(1986).
12. Wentcrek, P. R. and Weise, H.: *J. Catal.*, **51**, 80 (1978).
13. Chianelli, R. R.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **26**(3 & 4), 361(1984).
14. Ben-Yaacov, R.: "The Role of Cobalt in Cobalt-oxide-molybdenumoxide Hydrodesulfurization Catalyst", Ph. D. Thesis, Univ. of Houston, Houston, Texas(1975).
15. Nag, N. K., Fraenkel, D., Moulijn, J. A. and Gates, B. C.: *J. Catal.*, **66**, 162(1980).
16. Ramachandran, R. and Massoth, F. E.: *Can. J. Chem. Eng.*, **60**, 17(1982).
17. Cvetanovic, R. J. and Amenomiya, Y.: *Adv. Catal.*, **17**, 103(1967).
18. Cvetanovic, R. J. and Amenomiya Y.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **6**(1), 21(1972).
19. Konvalinka, J. A., Scholten, J. J. F. and Rasser, J. C.: *J. Catal.*, **48**, 364(1977).
20. Ibok, E. E. and Ollis, D. F.: *J. Catal.*, **66**, 391(1980).
21. Boudart, M. and Mariadassou, G. D.: "Kinetics of Heterogeneous Catalytic Reactions", Princeton Univ. Press, Princeton(1984).
22. Hidalgo, C. V., Itoh, H., Hattori, T., Niwa, M. and Murakami, Y.: *J. Catal.*, **85**, 362(1984).
23. Ihm, S. K., Moon, S. J. and Choi, H. J.: *Ind. & Eng. Chem. Res.*, **29**, 1147(1990).
24. Prince, R., De Beer, V. H. J. and Somorjai, G. A.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **31**, 1(1989).