

Ti-grafted SBA-15 촉매를 이용한 경유유분 중의 황화합물의 선택산화탈황 특성

조진수^{*,**} · 정광은^{*} · 채호정^{*} · 김철웅^{*} · 정순용^{*,†} · 오성근^{**}

*한국화학연구원 석유대체연구센터

305-600 대전시 유성구 장동 100

**한양대학교 응용화학생명공학부

133-791 서울시 성동구 행당동 17

(2008년 3월 26일 접수, 2008년 4월 16일 채택)

Characteristics of Oxidative Desulfurization(ODS) of Sulfur Compounds in Diesel Fuel over Ti-grafted SBA-15 Catalyst

Chin-Soo Cho^{***}, Kwang-Eun Jeong^{*}, Ho-Jeong Chae^{*}, Chul-Ung Kim^{*}, Soon-Yong Jeong^{*,†} and Sung-Geun Oh^{**}

^{*}Alternative Chemicals/Fuel Research Center, KRICT, 100, Jang-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

^{**}Department of Chemical Engineering, Hanyang University, 17 Haengdang-dong, Seongdong-gu, Seoul 133-791, Korea

(Received 26 March 2008; accepted 16 April 2008)

요 약

티타늄이 그래프팅(grafting)된 SBA-15 촉매(Ti-grafted SBA-15)상에서 TBHP(tert-butylhydroperoxide)를 산화제로 사용하여 회분식 반응기에서 모델 황화합물 및 실제 디젤 유분(LCO; Light Cycle Oil)의 선택산화탈황(ODS; Oxidative Desulfurization) 반응을 수행하였으며, 티타늄 함량, 산화제/황의 몰비, 반응온도의 효과 및 반응속도상수와 활성화 에너지 등을 조사하였다. 티타늄이 5 wt% 도입된 Ti-grafted SBA-15 촉매는 난분해성 황화합물인 디벤조티오펜(DBT; Dibenzothiophene)과 4, 6-디메틸디벤조티오펜(4, 6-Dimethyldibenzothiophene)의 설폰(sulfone) 화합물로 산화반응 시 표준반응조건(TBHP/S=2.5, 80 °C, 1 atm)에서 반응개시 후 20분 뒤 100% 전환되는 우수한 활성을 나타내었다. 실제 디젤유분인 LCO를 원료로 성능 시험을 한 결과 활성이 우수하게 나타났으며 Ti-grafted SBA-15 촉매는 LCO에 함유되어 있는 난분해성 황화합물의 선택적 산화탈황촉매로써 응용 가능성을 보였다.

Abstract – Oxidative desulfurization of model sulfur compounds and Industrial diesel fuel(LCO; Light Cycle Oil) over Ti-grafted SBA-15 catalyst was studied in a batch reactor with tert-Butyl Hydroperoxide(TBHP) as oxidant. Effects of Ti loading, TBHP/Sulfur mole ratio, reaction temperature on ODS activity and kinetic parameters were investigated. Ti-grafted SBA-15 catalyst showed higher sulfur removal activity in the oxidative desulfurization reaction of refractory sulfur compounds(DBT and 4, 6-DMDBT) and LCO, suggesting that Ti-grafted SBA-15 catalyst could be a good candidate for ODS catalyst.

Key words: Oxidative Desulfurization, Titanium, DBT, 4, 6-DMDBT, SBA-15, LCO, Grafting, Tert-Butyl Hydroperoxide

1. 서 론

에너지 소비량이 지속적으로 증가함에 따라 대기오염의 주요 요인이 되는 원유 등의 화석에너지의 사용도 더욱 증가할 것으로 전망되고 있다. 특히 원유를 정제하여 생산되는 제품 중 경질유 제품은 화학공업의 기초 및 수송원료로써 그 수요가 폭발적으로 증가되고 있으나 도입원유는 점차 중질화되고 있고 또한 환경오염의 심화로 인하여 석유 제품 중의 유황성분 등의 환경 오염물질을 제거하여 청정화 할 필요성이 심화되고 있다. 이에 따라 청정에너지의 공급 및 환경을 보전하기 위한 기술력 확보가 시급한 상황이다.

수송유의 수요가 급격히 증가하면서 경질유의 필요성이 증대되고 증가된 경질유의 수요를 충족하기 위해서 RFCC 및 FCC 공정의 운전이 필수적인데, 이들 공정의 부산물인 Light cycle oil(LCO), Heavy Cracked Naphtha(HCN) 등에 황 화합물이 많이 포함되어 있고 주로 디벤조티오펜(DBT; Dibenzothiophene) 유도체와 같은 방향족 황 화합물로 되어 있어 이를 기존 수첨탈황(HDS)으로 처리할 경우 조업 가혹도(operation severity)가 증가되어 많은 수소 소비량, 올레핀의 포화반응에 의한 세탄가 및 옥탄가 감소 등 경제성에 있어서 많은 문제점이 제시 되고 있다[1].

선택적 산화탈황(ODS; Oxidative Desulfurization) 공정은 수송유에 포함되어 있는 황화합물을 선택적으로 산화시켜 설폰(sulfone) 화합물로 전환한 후 이를 분리하여 수송유에서 황화합물을 제거하

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: syjeong@kriect.re.kr

는 공정이다. 이 설폰 화합물은 분자량이 크고 비점이 높으며 극성(polarity)이 커서 수송유에서 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있으며 대기압, 약 80 °C에서 반응이 진행되므로 고온, 고압에서 반응되는 기존 HDS 공정에 비해서 장치비 및 운전비를 절감할 수 있다. 또한, HDS에 의해서 제거가 어려운 방향족 황화합물도 선택산화반응에 의해 쉽게 제거될 수 있는 장점을 가지고 있어 현재 활발한 연구가 진행되고 있다[1-6].

과산화수소수(H_2O_2)를 산화제로 사용하고 아세트산(acetic acid) 등의 균일계 촉매를 이용한 선택산화탈황 연구가 주로 이루어지고 있었으나[7], 이러한 균일계 시스템은 반응물과 촉매의 분리가 어려우며 촉매의 재사용이 제한되는 단점이 있어 최근에는 불균일계 촉매를 이용한 산화탈황에 대한 연구가 이루어지고 있다.

Wang 등[8]은 과산화수소수(H_2O_2)를 산화제로 티타늄(Ti)을 함유하고 있는 HMS(Si/Ti=50) 촉매를 이용하여 산화반응을 하여 우수한 결과를 보고 하였으며, Wang 등[2]은 DBT 등의 황화합물을 몰리브덴(Mo)이 함유된 알루미늄 촉매를 사용하여 높은 전환율을 얻었다고 보고하였다. Chica 등[9]은 Ti-MCM-41과 $MoO_3/alumina$ 촉매를 사용하여 모사 경유 유분의 산화탈황반응을 수행하였고, 그 연구 결과에 따르면 Ti-MCM-41이 $MoO_3/alumina$ 보다 더 좋은 활성과 전환율을 보였으며, Ti의 리칭(leaching)도 일어나지 않았다고 보고하였다.

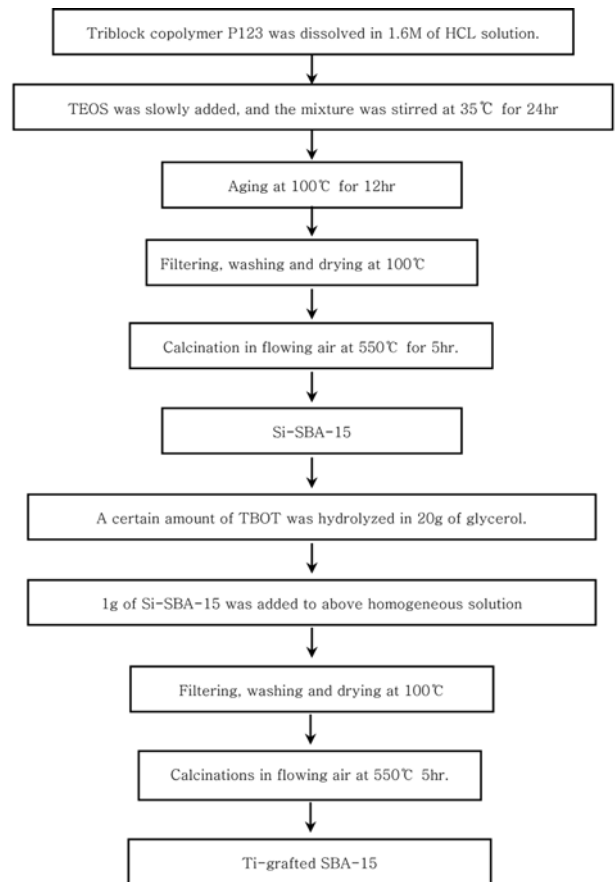
메조포러스 분자체인 SBA-15는 규칙적인 육각형 구조를 갖고 있으며 MCM-41에 비해 높은 열 및 수열안정성을 나타내는 특징으로 촉매 담체로서 각광받고 있다. 또한, 기공 크기 분포가 균일하고 높은 기공 부피 및 표면적($>800\text{ m}^2/\text{g}$)을 갖고 있다. 그러나, SBA-15는 강산 분위기에서 합성되기 때문에 Ti와 같은 전이금속들이 격자구조 안으로 잘 들어가지 않는 단점이 있다[10, 11].

따라서 본 연구에서는 grafting법과 같은 후처리 합성으로 Ti를 도입한 Ti-grafted SBA-15를 표준 촉매로 선정하고 회분식 반응기를 이용하여 디벤조티오펜과 4,6-디메틸디벤조티오펜(4,6-Dimethyldibenzothiophene)과 같은 난분해성(refractory) 황화합물 및 실제 유분인 LCO의 선택산화탈황반응을 수행하였으며, 티타늄 함량, 촉매 투입량, 산화제/황의 몰비 및 반응온도 등의 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조

SBA-15는 삼중블록 공중합체인 Pluronic P123($EO_{20}PO_{70}EO_{20}$, BASF)을 구조 유도체로 사용하였고, tetraethylorthosilicate(TEOS, 98%, Aldrich)를 실리카원으로 이용하여 제조하였다[12]. P123을 1.6 M HCl에 넣고 35 °C에서 4시간 이상 교반한 후 이 용액에 TEOS를 천천히 첨가하여 35 °C에서 24시간, 100 °C에서 12시간 유지하였다. 이렇게 얻어진 물질을 여과, 세척 후 100 °C에서 진공건조하고 550 °C에서 5시간 소성하여 구조 유도체를 제거하여 Si-SBA-15를 얻었다. 이때 반응 조성물의 몰 비는 P123 : 60TEOS : 350HCl : 11,400 H_2O 로 조절하였다. 후처리 합성법으로 Ti를 grafting 하기 위해 20 g의 글리세롤에 Ti/SiO₂의 비를 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%로 조절하여 TBOT(tetrabutyl orthotitanate, 95 wt%, Wako)를 녹이고, 100 °C에서 70시간 반응시킨 후 여과, 세척, 건조 후 550 °C에서 4시간 동안 소성하여 Ti-grafted SBA-15를 제조하였다[11]. 합성 절차를 Scheme 1에 나타내었다.



Scheme 1. Synthesis procedure of Ti-grafted SBA-15.

2-2. 촉매 특성 분석

시료들의 구조적 변화를 관찰하기 위해서 Cu, 40 kV, 40 mA조건에서 X-ray powder diffractometer(Rigaku D/MAX IIIB Cu K α)를 이용하여 X-ray회절 분석을 하였다. 데이터는 2 θ 가 0.6~10° 범위에서 0.02° 간격으로 얻어졌으며 주사속도는 4°/min이었다. 또한, Micromeritics사의 ASAP-2010 장치를 이용하여 77 K에서 질소 흡탈착 등온선을 얻어 시료들의 비표면적, 기공분포, 기공크기 등을 분석하였다. 모든 시료는 분석하기 전에 300 °C에서 5시간 이상 탈기하였다. 화학적 성분을 측정하기 위해서 XRF 분석으로 제조된 촉매의 Ti 함량을 측정하였다. 도입된 Ti의 결합 상태를 확인하기 위하여 UV-Vis 분광학 분석을 수행하였으며 Varian Cary-3E double beam spectrometer에서 탈수시킨 SiO₂를 표준물질로 하여 200~600 nm 범위에서 흡광도를 측정하였다.

2-3. 촉매 반응

산화탈황실험은 100 ml 4-neck 회분식 반응기에 냉각기 및 열전도대를 장착하고 오일 항온조(Lab.companion CW-20G)를 이용하여 일정 온도를 유지하며 반응을 수행하였다. 모델 반응물은 48 g의 n-heptane에 난분해성 황화합물인 DBT(98%, aldrich) 또는 4,6-DMDBT(97%, Wako)를 1,000 ppmw 녹여 제조하였다. 반응물에 산화제인 TBHP(tert-butyl hydroperoxide, 70 wt%, Aldrich)를 TBHP/S의 몰비가 2.0~4.0으로 조절하여 투입한 후 반응기의 온도를 40~80 °C 승온하였다. 0.06~0.12 g의 건조된 분말 촉매를 투입한 후 반응을 개시하였다. 생성물의 황성분 분석은 BP-1 capillary column

(30 m, I.D 0.32 mm, 1.0 μ m film thickness)과 PFPD(Pulsed Flame Photometric Detector)가 장착된 Young Lin ACME 6000GC를 이용하여 수행 하였다.

제조된 촉매의 실제 상용화 공정에서의 사용 가능성을 조사하기 위해 8,000 ppmw의 황을 함유하고 있는 LCO(Light cycle oil)를 이용하여 선택산화반응을 수행하였다. 실제 디젤 유분에서의 반응 조건은 LCO 30 g에 9.633 g의 TBHP(35 wt%, toluene balance, TBHP/S mole ratio=5)를 넣고 반응물을 균일하게 교반시켜주면서 80 °C까지 온도를 올린 다음 촉매 0.6 g을 투입한 후 반응을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 촉매 특성 분석

SBA-15의 Ti 함량에 따른 XRD pattern을 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1(a)는 hexagonal 구조를 갖고 있는 전형적인 Si-SBA-15의 XRD 회절 패턴을 나타내고 있다[11]. Grafting 방법으로 Ti를 1~5 wt% 도입하였을 때의 XRD 회절 패턴 또한 Si-SBA-15의 XRD 회절 패턴과 유사한 형태를 보였으며 Ti 도입량이 증가함에 따라(100) 피크가 약간 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 메조포러스 분자체 골격(framework) 안에 있는 Si의 일부가 Ti로 치환되어도 메조포러스 분자체 구조가 유지되나 Ti 치환량이 증가함에 따라 hexagonal array가 다소 찌그러짐을 보여주는 것이다. Ti 전구체를 SBA-15 합성 모액에 투입하여 제조한 Ti-SBA-15의 경우 SBA-15의 합성 조건이 강산 분위기임으로 인해 Ti가 골격 내로 잘 도입되지 않았으며, 이는 Ti가 합성 조건에서 Ti^{4+} 의 이온상태로 존재하여 축합반응이 어렵기 때문으로 판단된다. 또한 전체적인 SBA-15 구조도 상당히 붕괴됨을 확인할 수 있었다. 이러한 결과는 Chen의[10] 결과와 같은 결과를 보여주고 있다. 따라서, SBA-15에 Ti를 도입할 때에는 grafting 방법이 더 효율적임을 확인할 수 있었다.

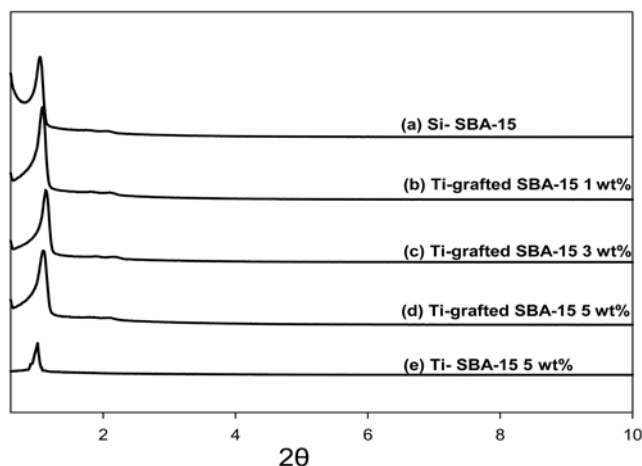


Fig. 1. XRD patterns of prepared catalysts.

Table 1. Physico-Chemical Properties of prepared catalysts

Catalyst	BET (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)	Pore size (Å)	Ti loading (wt%)
Si-SBA-15	856	0.93	42.8	-
Ti-grafted SBA-15 1 wt%	823	0.89	42.3	1.31
Ti-grafted SBA-15 3 wt%	792	0.76	40.7	3.87
Ti-grafted SBA-15 5 wt%	760	0.72	39.4	5.74

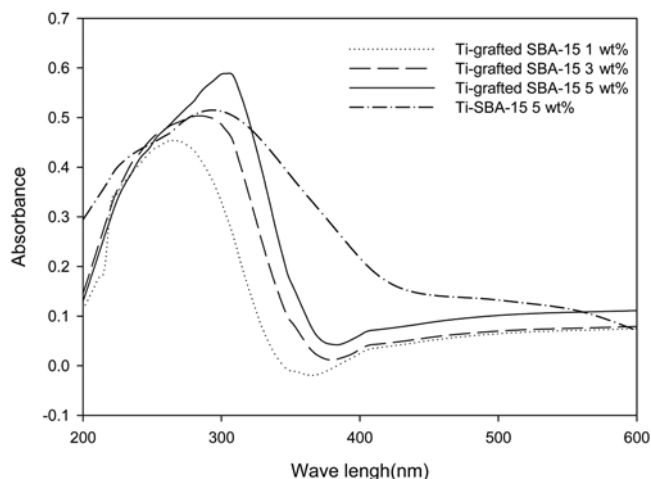


Fig. 2. UV-Vis spectra of Ti-grafted SBA-15 and Ti-SBA-15 catalysts.

Table 1에 BET 흡착을 이용한 촉매의 비표면적 분석 결과를 나타내었다. Si-SBA-15의 경우 856 m²/g이었고, Ti(1 wt%)-grafted SBA-15의 경우 823 m²/g의 비표면적을 보여 Si-SBA-15에 비하여 표면적이 유사하였으나 Ti 함량을 3 wt%, 5 wt%로 증가시킬수록 각각 792 m²/g, 760 m²/g로 비표면적이 많이 감소함을 보였으며 이는 XRD 분석결과와 일치한다. 도입된 Ti의 함량을 조사하기 위하여 XRF(SEA5120, Tube Target Elem: Mo) 분석을 수행한 결과 Table 1에서 나타난 것과 같이 도입량에 비해 약간 높은 Ti 함량이 검출되었으며, 이는 합성과정에서 실리카 성분의 손실에 의한 것으로 판단된다.

Ti 함유 촉매들의 UV-Visible 분광 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Ti가 SBA-15의 구조 중으로 들어갈 경우 Ti는 220 nm의 사면체 구조(framework), 260 nm의 팔면체 구조(extra-framework) 그리고 340 nm의 아나타제(anatase) 상의 나노 클러스터 세 가지로 존재할 수 있으며, 이들 중 epoxidation과 같은 촉매 산화 반응의 활성점은 220 nm의 사면체 구조 형태로 존재하는 Ti 종으로 알려져 있다[10, 11]. Ti가 1 wt% 함유된 Ti-grafted SBA-15의 경우 UV 흡수 밴드는 220 nm와 270 nm에서 주로 관측되어 사면체 구조 및 팔면체 구조의 Ti 형태로 도입되었으나, 340 nm 이상에서의 아나타제 상은 거의 보이지 않았다. Ti 함유량이 증가함에 따라 흡수 밴드가 270~300 nm로 이동하였으며 따라서 도입된 Ti는 대부분 팔면체 구조를 나타내는 것으로 분석되었다. 이는 Ti의 도입이 SBA-15 구조 형성 후에 이루어짐에 따라 주로 extra-framework에 존재하기 때문이다. 반면에 SBA-15 합성 중에 Ti를 도입한 Ti-SBA-15 촉매의 경우 Ti-grafted SBA-15 촉매에 비해 340 nm 이상의 UV 흡수 밴드가 우세하게 관측되어 아나타제 상의 나노 클러스터 형태의 Ti가 존재하고 있음을 알 수 있었다. 이는 SBA-15의 합성이 강산 분위기에서 이루어짐에 따라 골격 내로 Ti가 잘 도입되지 않기 때문이다.

3-2. 선택산화탈황 반응

선택산화탈황 반응은 후처리 합성방법에 의한 Ti-grafted SBA-15를 표준 촉매로 선정하여 촉매의 Ti 함량, 촉매량, 산화제/황 물비, 반응온도가 DBT 및 4,6-DMDBT의 선택 화합물로의 전환율에 미치는 영향을 조사하였다. 먼저 기존에 보고된 연구 결과를 참고로 하여 산화제로 오일에 균일하게 혼합되는 TBHP를 사용하였고 반

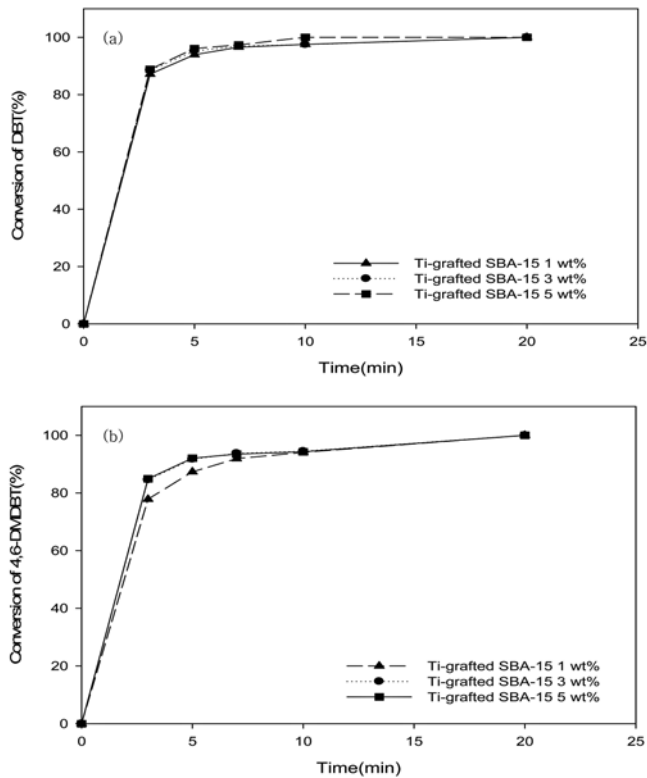


Fig. 3. Effect of Ti content on oxidation activities of (a) DBT and (b) 4,6-DMDBT catalyst (reaction conditions: 1,000 ppmw-S of model compound; TBHP/S molar ratio of 2.5; 0.12 g of catalyst; at 80 °C).

응물/촉매의 중량비는 400, 반응압력은 상압으로 조절하였다[9].

Fig. 3은 SBA-15에 grafting된 Ti의 함량에 따른 DBT 및 4,6-DMDBT의 산화탈황 전환율을 나타내었다. 1,000 ppmw 농도의 DBT 또는 4,6-DMDBT를 함유한 반응물에 TBHP/S의 몰비 2.5, 촉매량 0.12 g, 반응온도 80 °C에서 촉매의 Ti 함량을 1 wt%, 3 wt%, 5 wt%로 증가시키면서 1시간 동안 반응을 수행한 결과 Ti의 함량에 관계없이 DBT와 4,6-DMDBT는 반응 개시 후 20분 만에 100%의 전환율을 보였다. 그리고 DBT와 4,6-DMDBT의 전환율은 Ti 함량이 3 wt%와 5 wt%인 경우 거의 같은 경향을 보이고 있으나, 초기 전환율에서 Ti가 5 wt%가 함유된 Ti-grafted SBA-15 촉매가 더 높은 활성을 보였다. 특히 DBT의 경우는 5 wt%의 Ti를 함유한 촉매가 반응 개시 후 10분 경과 시 100%의 전환율을 나타내어 우수한 촉매성능을 보였다. 따라서 이후 실험에서는 5 wt%의 Ti-grafted SBA-15를 기준 촉매로 선정하였다.

촉매의 양에 따른 모델 황화합물의 선폰 화합물로의 산화탈황성능을 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 촉매의 양을 0.06 g에서 0.12 g으로 0.03 g씩 증가하면서 반응을 수행하였고, 초기 전환율은 촉매량이 0.06 g에서 0.12 g까지는 선형적으로 증가하는 경향을 보였으며, 모든 촉매량에서 반응개시 후 20분 경과 시 100%의 전환율을 보였다. 따라서 0.12 g을 기준 촉매량으로 선정하였다.

Fig. 5는 산화제의 영향을 조사하기 위해 TBHP/S의 몰비를 2.0에서 4.0까지 조절하였다. 선택산화탈황 반응은 황화합물 1당량에 산화제 2당량이 소모되는 반응이지만 실험을 수행한 결과 DBT의 경우 TBHP/S 몰비가 2.0인 경우 최대 95%의 전환율을 나타내어

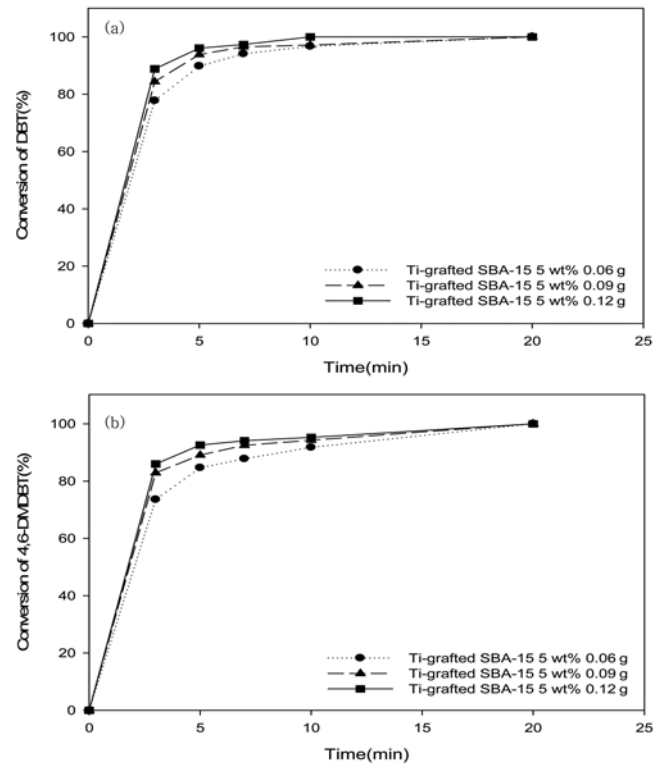


Fig. 4. Effect of catalyst loading on oxidation activities of (a) DBT and (b) 4,6-DMDBT catalyst (reaction conditions: 1,000 ppmw-S of model compound; TBHP/S molar ratio of 2.5; at 80 °C).

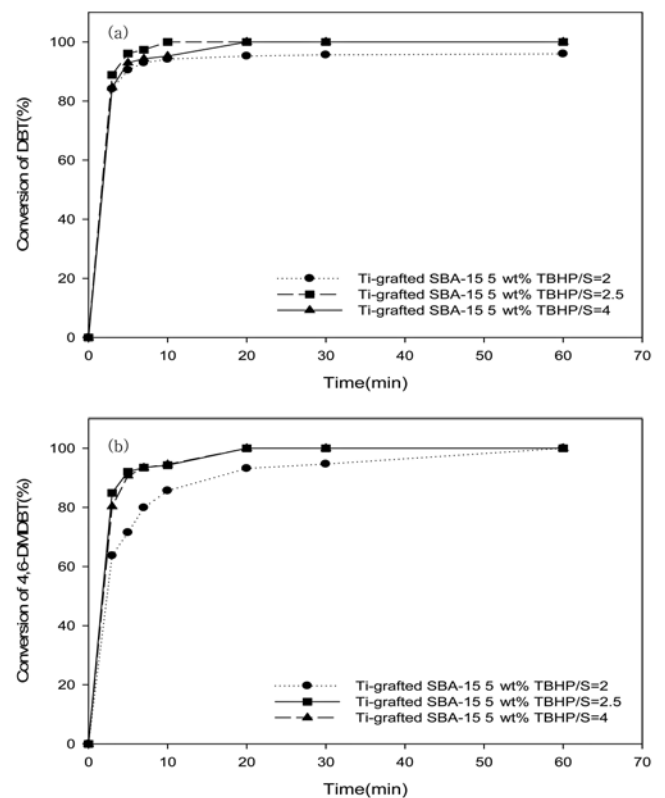


Fig. 5. Effect of TBHP/S molar ratio on (a) DBT and (b) 4,6-DMDBT catalyst (reaction conditions: 1,000 ppmw-S of model compound; 0.12 g of catalyst; at 80 °C).

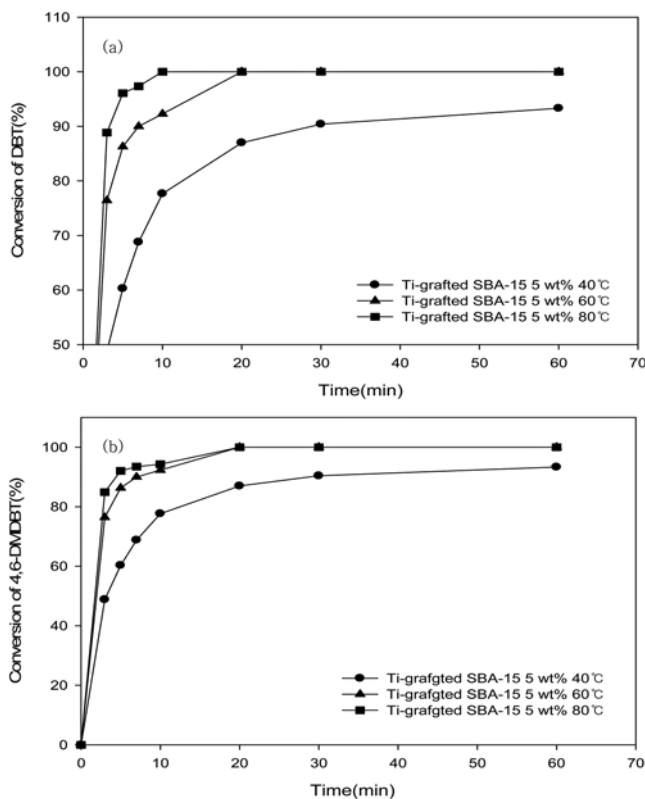


Fig. 6. Effect of reaction temperature on on (a) DBT and (b) 4,6-DMDBT catalyst (reaction conditions: 1,000 ppmw-S of model compound; 0.12 g of catalyst).

100%의 전환율에 도달하지 못하였다. TBHP/S의 몰비가 2.5일 때 가장 우수한 DBT의 초기 전환율을 나타내었으며, 산화제를 더 투입할 경우 전환율이 다소 감소하였다. 4,6-DMDBT의 선택산화탈황 반응은 TBHP/S가 2.5와 4.0인 경우 거의 동일한 전환율 패턴을 나타내었다. 선택산화탈황 공정에 있어서 산화제의 가격이 매우 고가임으로 인해 최적 산화제의 양은 공정 경제성에 큰 영향을 미친다. 고가의 산화제 가격을 고려할 때 TBHP/S 몰비가 2.5일 때가 최적의 산화제 조건이라 판단된다.

선정된 조건에서 반응온도가 DBT 및 4,6-DMDBT의 산화탈황 반응에 미치는 영향을 40 °C, 60 °C, 80 °C에서 조사하였다. Fig. 6의 결과에 따르면 80 °C의 온도에서 DBT 및 4,6-DMDBT의 가장 우수한 산화반응 활성을 보였으며, 반응온도가 60 °C 때는 반응 개시 후 20분 경과 시 100%의 전환율을 보였으나 80 °C에 비해 초기 전환율이 낮았으며, 40 °C 때는 100%의 전환율에 도달하지도 못했다. 이상의 결과에서 반응온도가 증가함에 따라 반응속도가 증가함을 확인할 수 있었다. 그러나 반응온도의 증가는 사용한 산화제의 종류에 제한을 받는다. 본 실험에 사용한 TBHP의 경우 TBHP의 끓는점이 96.2 °C이기 때문에 그 이하의 온도에서 반응을 수행하여야 하며, cumene hydroperoxide와 과산화수소의 경우는 150 °C 이하로 조절하여야 한다.

선택산화탈황 반응경로는 황화합물이 설펍사이드(sulfoxide)를 거쳐 설펍화합물로 전환된다[9]. 본 실험의 생성물 분석을 통해 설펍사이드는 검출되지 않았으므로 생성된 설펍사이드는 모두 설펍으로 전환되는 것으로 판단된다. 따라서 설펍화합물의 설펍사이드 또는 황화합물로의 환원반응은 무시할 수 있으므로 산화탈황반응은 비가

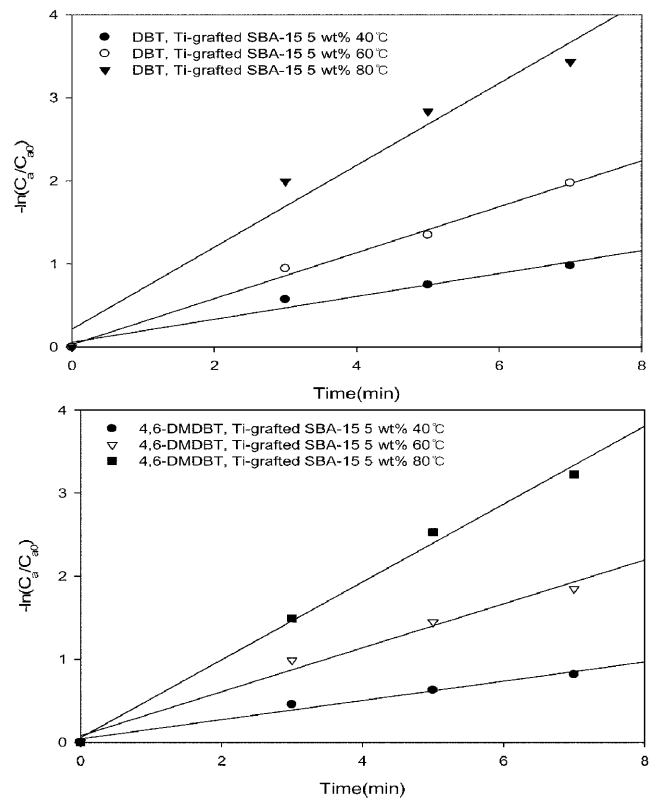


Fig. 7. Pseudo-first-order kinetic plots for oxidation of model sulfur compounds at various temperatures.

역 반응이라 할 수 있다[3, 14]. 이와 같은 가정을 토대로 황화합물의 산화반응은 1차 비가역 반응으로 가정하고 반응속도상수를 다음과 같이 구하였다.

$$-\ln\left(\frac{C_a}{C_{a0}}\right) = k_1 t$$

Fig. 7은 40 °C, 60 °C 및 80 °C의 반응온도에서 시간에 대한 $-\ln(C_a/C_{a0})$ 을 도시하였으며, 이는 위에서 가정한 속도식이 잘 맞고 있음을 증명하고 있고 황화합물의 산화탈황반응을 1차 비가역반응이라 가정한 이전의 연구결과와 잘 일치한다[3, 14]. Fig. 7의 기울

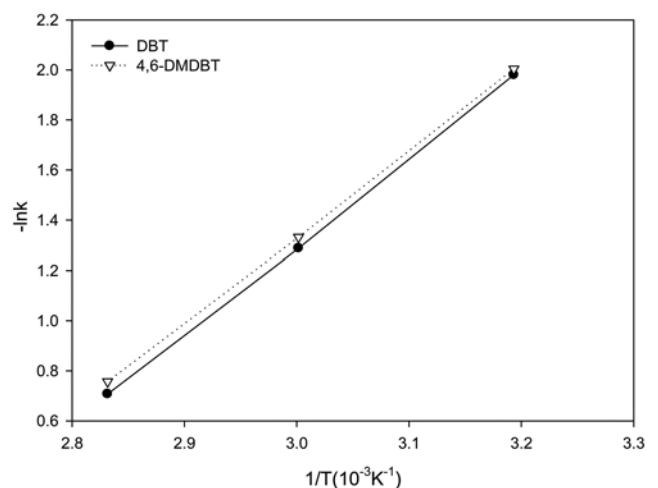


Fig. 8. Arrhenius plots for oxidation of model sulfur compounds.

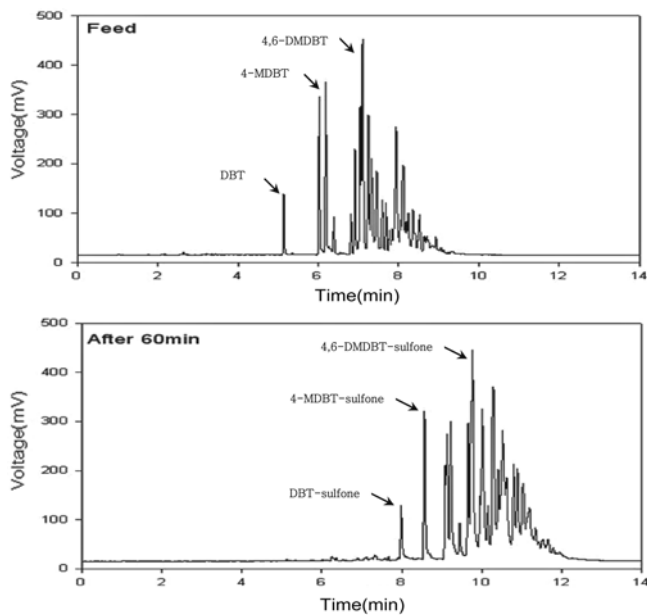


Fig. 9. GC-PFPD chromatograms of LCO feed and product after the oxidative desulfurization reaction for 60 min (reaction conditions: LCO 30 g; 0.6 g of catalyst; TBHP/S molar ratio of 5.0; at 80 °C).

기로부터 여러 온도에서의 DBT와 4,6-DMDBT의 $k_1(\text{min}^{-1})$ 을 구할 수 있으며, Arrhenius plot에 의해서 활성화 에너지를 구할 수 있다. Arrhenius plot은 Fig. 8에 도시하였으며, DBT와 4,6-DMDBT의 산화탈황반응 활성화 에너지(E_a)는 각각 29.3 kJ/mol과 32.1 kJ/mol로 나타났다. 따라서 k_1 과 활성화 에너지 결과로부터 DBT가 4,6-DMDBT보다 산화탈황 반응성이 더 우수한 것을 확인할 수 있었다. Otsuki 등[15]은 균일계 촉매계에서 4,6-DMDBT가 DBT보다 산화탈황반응성능이 높으며 이는 4,6-DMDBT의 전자밀도(electron density)가 DBT의 전자밀도보다 크기 때문이라고 하였다. 그러나 본 실험에서의 불균일계 촉매계에서는 이전 연구결과와는 반대의 산화탈황성능이 확인되었는데 이는 불균일계 촉매계에서는 DBT에 비해 4,6-DMDBT의 전자밀도 증가에 따른 반응성 향상보다 2개의 메틸기에 의한 입체적 장애(steric hindrance) 효과가 더 크기 때문이라고 생각된다.

실제 디젤유분인 LCO의 선택산화탈황 성능을 시험하였으며 반응 전후의 GC-PFPD 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. LCO 유분의 황함량은 Total sulfur analyzer 분석 결과 8,000 ppmw로 나타났다. 반응전 황화합물들의 피크가 1시간 경과 후 거의 사라지는 것을 관찰할 수 있으며, 황화합물이 설폰화합물로 전환되면서 피크의 위치가 오른쪽으로 대부분 이동한 것을 확인할 수 있었다. TBHP/S의 몰비를 달리하면서 반응 시간에 따른 LCO의 산화탈황 전환율을 Fig. 10에 나타내었다. 모델 황화합물들의 경우 반응 개시 후 20분 경과 시 100%의 전환율을 얻을 수 있는데 비해 TBHP/S 몰비가 5인 조건에서 LCO의 선택산화탈황 수행시 3분 경과 후 82.2%의 전환율을 얻었고, 30분과 60분 경과 후 각각 93.5%와 96.6%의 전환율을 나타내었다. TBHP/S 몰비를 2.5로 조절한 경우 낮은 활성을 나타내었으며, 이는 LCO에 다량 함유되어 있는 질소화합물 및 올레핀 화합물들이 반응 조건에서 TBHP에 의한 부분산화가 일어나기 때문에 당량비 이상의 산화제가 요구되는 것으로 판단된다. 본

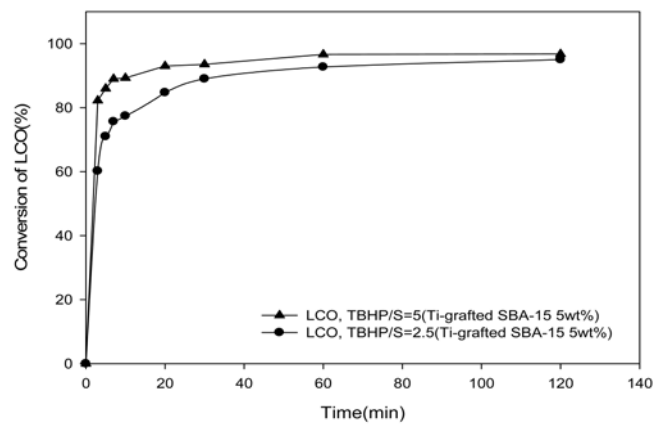


Fig. 10. Oxidative desulfurization activities of LCO over Ti-grafted SBA-15 catalyst (reaction conditions: LCO 30 g; 0.6 g of catalyst; TBHP/S molar ratio of 2.5~5.0; at 80 °C).

연구에서 개발된 Ti-grafted SBA-15 촉매의 경우 기존 산화탈황공정에 보고된 500 ppmw 이하의 황함량보다 훨씬 높은 8,000 ppmw 정도 황함량을 갖는 LCO 유분의 선택산화반응에도 우수한 성능을 나타내었다. 또한, LCO 유분에 포함되어 있는 황화합물들의 분자 크기가 매우 커서 기존의 선택산화반응에 우수한 촉매로 알려진 TS-1과 같은 미세기공 촉매에서는 확산저항이 증가하여 낮은 활성이 문제점으로써 보고되고 있어[16] Ti-grafted SBA-15 촉매의 메조기공이 LCO의 선택산화탈황반응에 유리한 것으로 판단되며, 향후 고정층 반응기 실험에서의 수명 test와 최적운전조건을 확립하면 상용화 가능성을 제고할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

티타늄이 그래프팅(grafting)된 SBA-15 촉매(Ti-grafted SBA-15) 상에서 TBHP를 산화제로 사용하여 회분식 반응기에서 난분해성 황화합물인 DBT, 4,6-DMDBT 및 실제 디젤유분인 LCO의 선택산화탈황반응을 수행하였다. Ti를 grafting 방법으로 도입하였을 때가 SBA-15 합성 중에 도입한 경우에 비해 SBA-15 분자체 구조 내로 원활하게 도입되었다. 최적 반응조건은 Ti 함유량 5 wt%, 반응물/촉매의 중량비 400, TBHP/S 몰비 2.5, 반응온도 80 °C로 분석되었다. 모델반응물의 kinetics 실험으로부터 선택산화탈황반응은 1차 비가역 반응을 확인할 수 있었으며, DBT에 비해 메틸 그룹에 의한 입체적 방해 효과가 있는 4,6-DMDBT의 반응성이 더 낮았다. 실제 유분인 LCO에 대한 우수한 산화탈황 성능을 확인함으로써 난분해성 황화합물이 주로 함유된 LCO의 초고심도 탈황 촉매로써 상용화 가능성을 보여 주었다.

참고문헌

- Lu, Li., Cheng, S., Gao, J., Gao, G. and He, M. Y., "Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Ionic Liquid in the Presence of H_2O_2 ," *Energy & Fuels*, **21**, 383-384(2007).
- Wang, D., Qian, E. W., Amano, H., Okata, K., Ishihara, A. and Kabe, T., "Oxidative Desulfurization of Fuel Oil: Part I. Oxidation of Dibenzothiophenes Using Tert-butyl Hydroperoxide," *Appl. Catal. A: General*, **253**, 91-99(2003).

3. Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H. and Kabe, T., "Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of A Light Gas Oil Using An Oxidation/adsorption Continuous Flow Process," *Appl. Catal A: General*, **279**, 279-287(2005).
4. Sampanthar, J. T., Xiao, H., Dou, J. and Nah, T. Y., "A Novel Oxidative Desulfurization Process to Remove Refractory Sulfur Compounds From Diesel Fuel," *Appl. Catal B: Environmental*, **63**, 85-93(2006).
5. Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T. and Kabe, T., "Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction," *Energy & Fuels*, **14**, 1232-1239(2000).
6. Campos-Martin, J. M., Capel-Sanchez, M. C. and Fierro, J. L. G., "Highly Efficient Deep Desulfurization of Fuels by Chemical Oxidation," *Green Chem.*, **6**, 557-562(2004).
7. Zhu, W., Li, H., Jiang, X. and Yan, Y., "Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Peroxotungsten and Peroxomolybdenum Complexes in Ionic Liquids," *Energy & Fuels*, **21**, 2514-2516(2007).
8. Wang, Y., Li, G., Wang, X. and Jin, C., "Oxidative Desulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene with Hydrogen Peroxide over Ti-HMS," *Energy & Fuels*, **21**, 1415-1419(2007).
9. Chica, A., Corma, A. and Domine, M. E., "Catalytic Oxidative Desulfurization (ODS) of Diesel Fuel on a Continuous Fixed-bed Reactor," *J. Catal.*, **242**, 299-308(2006).
10. Chen, Y., Huang, Y. and Xiu, J., "Direct Synthesis, Characterization and Catalytic Activity of Titanium-substituted SBA-15 Mesoporous Molecular Sieves," *Appl. Catal A: General*, **273**, 185-191(2004).
11. Wu, P. and Tatsumi, T., "Postsynthesis, Characterization, and Catalytic Properties in Alkene Epoxidation of Hydrothermally Stable Mesoporous Ti-SBA-15," *Chem. Mater.*, **14**, 1657-1664(2002).
12. Zhao, D., Feng, J. and Huo, Q., "Triblock Copolymer Synthesized of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores," *Science*, **279**, 548-552(1998).
13. Ban, H. J., Lee, K. Y., Lee, J. K., Chung, S. T. and Ahn, W. S., "Propylene Epoxidation using Titanium-containing Zeolite Catalysts," *Korean Chem. Eng. Res.*, **44**, 121-128(2006).
14. Kong, L., Li, G. and Wang, X., "Kinetics and Mechanism of Liquid-phase Oxidation of Thiophene over TS-1 Using H₂O₂ Under Mild Conditions," *Catal Lett.*, **92**, 163-167(2004).
15. Otsuki, S., Nonaka, T. and Takashima, N., "Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction," *Energy & Fuels*, **14**, 1232-1239(2000).
16. Hulea, V., Fajula, F., Bousquent, J., "Mild Oxidation with H₂O₂ over Ti-Containing Molecular Sieves-A very Efficient Method for Removing Aromatic Sulfur Compounds from Fuels," *J. Catal.*, **198**, 179(2001).