

황화 Ni - W/ γ -Al₂O₃ 촉매에 의한 Dibenzothiophene의 수첨탈황반응

Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene by Sulfided Ni-W/ γ -Al₂O₃ Catalyst

김 경 림* 정 지 원*

Kyung-Lim Kim, Chee-Won Chung

Abstract

Hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) dissolved in n-heptane was studied over sulfided Ni-W/ γ -Al₂O₃ catalyst at temperature ranges from 513 to 573 K and at pressure ranges from 20 to 60 x 10⁵ Pa. Hydrogenation of biphenyl (BP) and cyclohexylbenzene (CHB) observed in products were also run.

The products were almost biphenyl and cyclohexylbenzene, and the conversion of DBT was very sensitive to temperature. Concerning the products distribution while the formation of biphenyl decreased, the formation of cyclohexylbenzene increased in the range of high pressure.

The reaction network was found to be sequential reaction which formed cyclohexylbenzene through the intermediate of biphenyl.

The disappearances of DBT and biphenyl were the first order with respect to DBT and biphenyl and their activation energies were 24.3 and 13.6 Kcal/mol, respectively.

1. 서 론

산업이 고도화됨에 따라서 원유의 수요는 계속 증가되며 또한 원유의 대체에너지로서 석탄, c-coal-derived fuel, oil shale, tar sand 등이 각광을 받게 될 것이다. 이때, 원유의 중질유분과 대체에너지로 쓰이는 물질들은 유황과 질소분이 다량 함유되어 있어서 연료로 직접 사용할 경우에 이들의 산화과정으로 배출되는 황화합물에 의한 환경오염이 심각해지고 있다. 따라서 이러한 피해를 줄이기 위하여 수소첨가탈황공정이 사

용되며 이에 대한 연구는 초기에는 반응성이 큰 thiophene과 benzothiophene에 대하여 연구되었고 최근에는 가장 반응성이 적은 것으로 알려진 dibenzothiophene에 대하여 Co-Mo 촉매하에서 행해졌으며 특히 Houalla et al.⁶⁾에 의하여 반응경로가, Broderick³⁾에 의해 반응속도가 연구되었다.

따라서 본 연구에서는 중질유분의 방향족화합물중에서 반응성이 가장 적은 dibenzothiophene을 반응물로 선택하고 탈황에는 물론 탈질에도 우수한 Ni-W촉매를 사용하여 고압하에서 물질

*연세대학교 화학공학과 : Department of Chemical Engineering, Yonsei Univ.

전달 및 열전달 저항이 무시되는 조건하에서 온도, 수소의 부분압력, 1/LHSV에 대한 효과를 조사하고 또한 중간생성물로 알려져 있는 biphenyl과 cyclohexylbenzene을 사용하여 수소첨가반응을 병행하여서 반응경로와 속도식을 얻고자 한다.

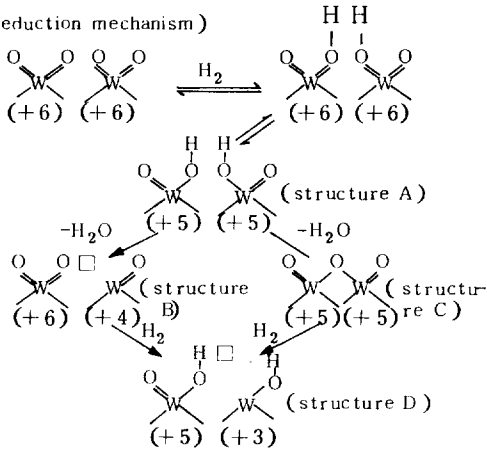
2. 이론적 배경

2.1 촉매

탈황촉매는 주촉매와 조촉매 및 담체로 구성되어 있는데 주촉매에는 VB족 금속인 Mo, W 등이 있고 조촉매로는 VIII족 금속인 Co, Ni 등이 있으며 담체에는 Al₂O₃, SiO₂ 등이 사용된다. 따라서 이들의 구성방법에 의하여 여러가지 탈황촉매가 가능하다.¹⁾

탈황촉매의 활성은 촉매 제조시 형성되는 금속 산화물의 환원과 황화처리에 의해서 부여된다. 환원은 텅스텐에 결합된 산소이온을 제거하는과정으로 Massoth⁹⁾에 의해 반응기구가 제시되었고, 황화처리과정은 황화합물에 의한 전처리과정으로 산화물 형태의 촉매에 황이 흡착됨으로서산

(Reduction mechanism)



(Sulfidation mechanism)

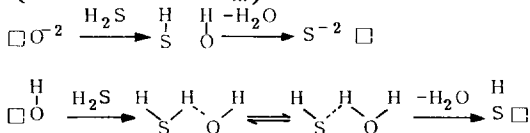


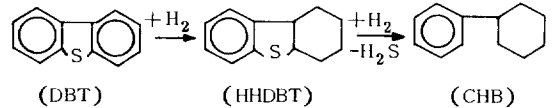
Fig.1 Mechanism of catalyst activity

화물 상태의 촉매부분에 coke가 형성되는 것을 막아 촉매의 활성저하와 수명의 감소를 억제한다고 Pratt et al.¹⁰⁾이 밝혔다. 이와 같이 촉매에 활성이 부여되는 반응기구를 그림 1에 도시하였다.

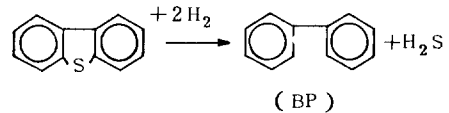
2.2 반응경로

수첨탈황반응은 탄화수소의 C-S결합이 C-C, C-H 결합보다 결합력이 약하여 수소의 공격을 받기 쉬운 성질을 이용하여 황을 H₂S로 변화시켜 제거하는 것으로 반응은 크게 수소첨가분해반응(Hydrogenolysis)과 수소첨가반응(Hydrogenation)으로 구분된다.

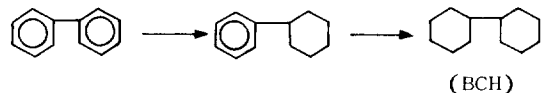
Cawley³⁾는 dibenzothiophene(DBT)의 수첨탈황반응에서 thiophene 고리의 수소첨가분해반응이 두개의 벤젠고리중에서 하나가 먼저 수소첨가된 후 다시 수소와 반응하여 cyclohexylbenzene(CHB)이 생성됨을 제안하였다.



이와는 대조적으로 Kilanowski⁷⁾와 Bartsch et al.²⁾ 등은 생성물질로서 biphenyl(BP)만을 얻음으로써 Cawley의 결과와는 큰 차이를 보였다.



한편 Urimoto¹²⁾는 중간생성물인 BP의 수소첨가반응을 직렬반응으로서 제안하였으나 Espino et al.⁵⁾ 등은 bicyclohexyl(BCH)를 발견하지 못하였다.



그후, Houalla et al.⁶⁾에 의해 DBT의 수첨탈황반응에 대한 전반적인 반응경로가 제시되었으며 이를 그림 2에 도시하였다.

여기서 Ni-W/ γ -Al₂O₃ 촉매를 이용한 DBT의 수첨탈황반응에 대한 반응경로를 규명하기 위

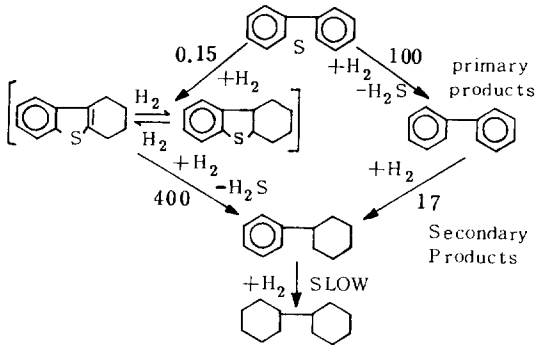
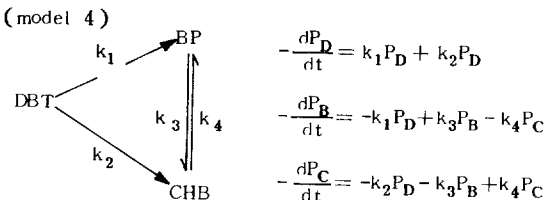
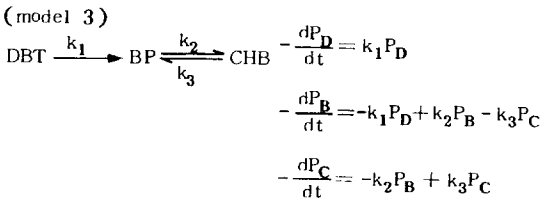
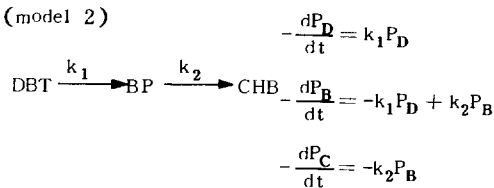
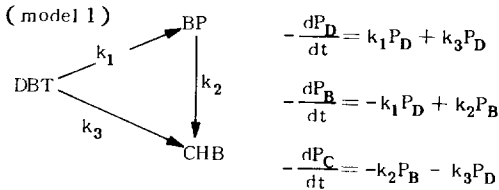


Fig.2 Reaction network of dibenzothiophene reaction

하여 가능한 몇가지 모델을 선정하고 황화합물과 그 생성물에 대해서 1차로 가정하여 속도식을 전개한다.

따라서 위에 설정한 4가지 모델중에서 가장 최적의 반응경로를 찾는다.



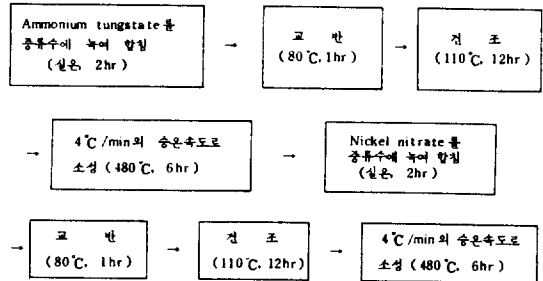
3. 실험

3.1 시약

수소첨가분해반응의 반응물로서 사용한 DBT와 수소첨가반응의 반응물로서 사용한 CHB, 보정곡선용 시료인 BCH는 Tokyo Kasei Kogyo Co. 제품으로 순도가 99% 이상이었고 수소첨가반응의 반응물인 BP는 Hanawa Pure Chem. Ind. 제품으로 순도가 98%이었다. 용제로 사용한 n-heptane은 Junsei Chem. Co. 제품의 1급시약이었고 수소는 대한수소상사의 제품으로 99%의 것을 사용하였다.

3.2 촉매

촉매는 2단 함침법으로 제조하였으며⁴⁾ 담체는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1/16 in extrudate, Catalyst & Chemicals Ind.)를 사용하였고 시약으로는 Ammonium tungstate ($(\text{NH}_4)_{10}\text{W}_{12}\text{O}_{41} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Wako Pure Chem. Ind., 1급)와 Nickel nitrate ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Hayashi Pure Chem. Ind., 1급)를 사용하였다. 촉매제조전에 미리 담체인 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 110°C 에서 24시간동안 건조시켜 주었으며 그 제조공정은 다음과 같으며 최종적으로 제조된 촉매의 색깔은 연한 녹색이었다.



제조된 촉매는 탈황촉매로 사용하기 위하여 상압, 350°C 에서 10 Vol % H_2S 를 함유하고 있는 H_2 gas (동양아르곤사)를 15ℓ/hr로 4시간동안 흘러 보내주어 황화물 상태의 촉매로 전처리시켰다.

3.3 실험장치

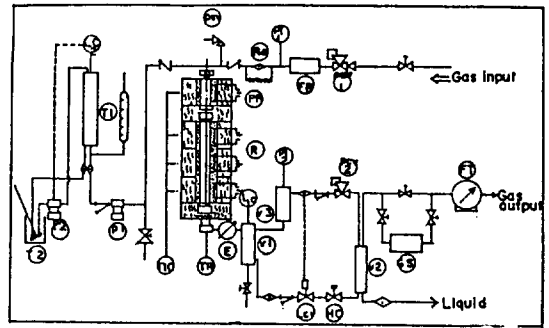
이 실험에 사용된 실험장치는 IFP License

Geomécanique의 Catatest unit(Model C)이며 이는 최고온도 550°C, 최대압력 150bar 까지 가능한 고온고압 촉매반응장치이다. 반응기의 재질은 고온고압에 견딜 수 있는 stainless steel로 제작되었고 내부에는 thermocouple이 삽입되어 있다.

액체 feed는 일정량을 유지하고 있는 feed tank로부터 metering pump에 의해 일정한 속도로 공급해주며 기체 feed는 pressure reducing regulator에 의하여 조절된다. 온도는 thermocouple과 연결된 temperature regulator에 의해 제어되며 압력은 back pressure regulator에 의하여 조절된다. 반응생성물은 냉각기를 통하여 냉각되어 HP separator에서 일부 응축되어 최종적으로 LP separator에서 액체와 기체로 분리된다. 반응장치의 구성을 그림 3에 나타내었다.

3.4 실험방법

반응물인 DBT에 대한 수소첨가반응과 중간생성물로 알려진 BP과 CHB의 수소첨가반응의 두 가지를 병행하였다. BP(CHB)의 수소첨가반응에서는 촉매의 활성을 유지하는데 필수적인 것으



- | | | | |
|-------|-------------------------------|-----|-------------------------|
| ◇ | Ball valve | ↗ | Non return valve |
| ⊗ | Stop-cock | ⊘ | Filter |
| E | Condenser | PR | Preheater |
| FR | Gas mass flowmeter | PSV | Pressure safety valve |
| PT | Gas meter | R | Stainless steel reactor |
| HC | Metering manual valve | RO | Capillary tube |
| LCV | Level control electrovalve | T-2 | Supply tank |
| LC-1 | HP separator level controller | T-1 | Feed tank |
| LC-2 | LP separator level controller | GS | Gas sampler |
| P-1 | Metering pump | TIC | Temperature regulator |
| P-2 | Supply pump | TR | Temperature recorder |
| PCV-1 | Pressure reducing regulator | V-1 | HP separator |
| PCV-2 | Back pressure regulator | V-2 | LP separator |
| PI-1, | Pressure gauges | V-3 | HP separator |
| PI-2 | | | |

Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus

로 밝혀진 S의 공급을 위하여 thiophene(Tokyo Kasei Ind., 98%)을 사용하였다.³⁾

본 실험에서의 조작조건범위 및 표준조건을 표 1에 나타내었다.

Table 1. Range of operation conditions

| Operating variable | Level |
|--|----------------------|
| Catalyst weight (g) | 0.5, 1.0 |
| Particle size (mesh) | 30/50, 50/80, 80/100 |
| Temperature (K) | 513-593 |
| Total pressure $\times 10^{-5}$ (Pa) | 20-60 |
| 1/LHSV $\times 10^3$ (g cat. hr/ml feed) | 6.25-16.67 |
| H ₂ /DBT ((mol/hr)/(mol/hr)) | 426.18 |
| DBT in n-heptane (mol %) | 0.5 |
| BP(CHB) in n-heptane (mol %) | 1.0 |
| Standard condition | |
| Temperature (K) | 553 |
| Total pressure $\times 10^{-5}$ (Pa) | 40 |
| 1/LHSV $\times 10^3$ (g cat. hr/ml feed) | 10 |

3.5 분석

분석은 gas chromatography (Schimadzu GC-7A)를 이용하여 FID로 하였으며 충전물로는 1% OV-101 chromosorb W DMCS A/W를 사용하였으며 내경 3 mm, 길이 3.5 m인 stainless steel column를 사용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 충전물의 영향

충전물의 영향을 알아보기 위하여 반응기에 carborundum만을 채우고 673K, 70×10^5 Pa에서 반응물을 수침하여 실험한 결과 0.04% 이하의 전환율을 나타내었으며 이것은 본 실험에서의 전환율에 비하여 무시할 수 있는 매우 적은 수치였다.

4.2 촉매활성의 안정화

표준조작조건에서 촉매의 활성변화를 검토해 본 결과 그림 4에 나타난 것처럼 초기에는 촉매의 활성이 급격히 감소하였으나 3일 이후에는 거의 일정한 활성을 나타내었다. 따라서 본 실험은 이러한 정상상태에서 행하였다.

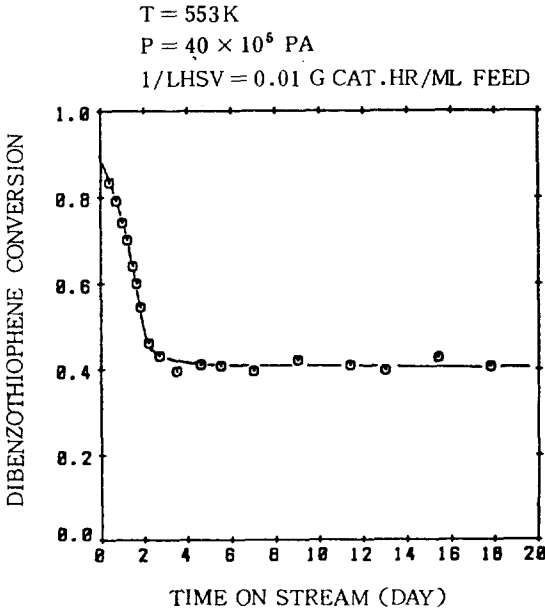


Fig. 4 Stabilization of catalyst

4.3 물질전달 효과

반응속도에 대한 촉매 내부의 확산효과를 고려하기 위하여 촉매의 입자크기를 30/50, 50/80, 80/100 mesh로 구분하여 표준조건하에서 전환율의 변화를 조사해 본 결과 그림 5에 나타난 것처럼 거의 일정하여 내부물질전달저항을 무시할 수 있었다. 또한 외부물질전달 저항이 반응속도

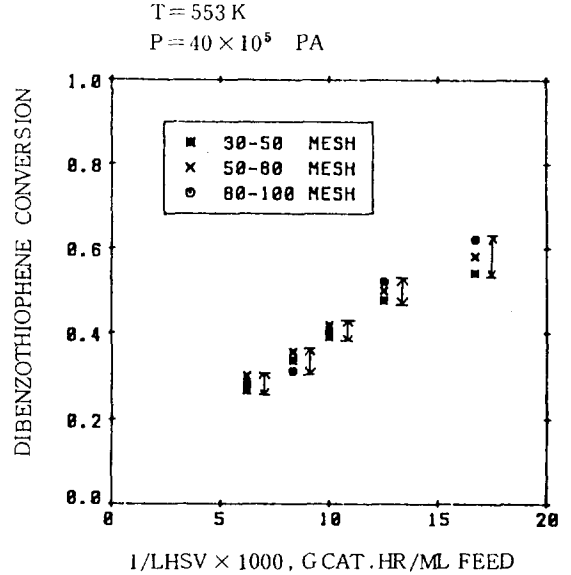


Fig. 5 Effect of internal mass transfer

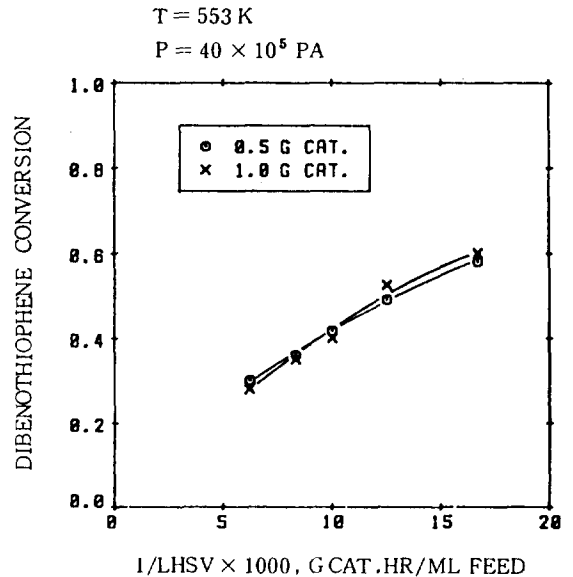


Fig. 6 Effect of external mass transfer

에 미치는 영향을 고찰하기 위하여 촉매의 양을 0.5 g, 1.0 g으로 하여 표준조건하의 553K, 40×10^5 Pa에서 1/LHSV를 변화시켜 실험을 한 결과 그림 6에서와 같이 거의 비슷한 전화율을 보이므로 반응속도에 대한 외부 물질전달 효과를 무시할 수 있었다.

4.4 H₂/DBT비의 영향

공급되는 수소의 양에 따른 전화율의 영향을 조사하기 위하여 표준조건에서 H₂/DBT의 mol 비를 변화시켜 측정하여 그림 7에 도시하였다.

T = 553 K
 P = 40×10^5 PA
 1/LHSV = 0.01 GCAT.HR/ML FEED

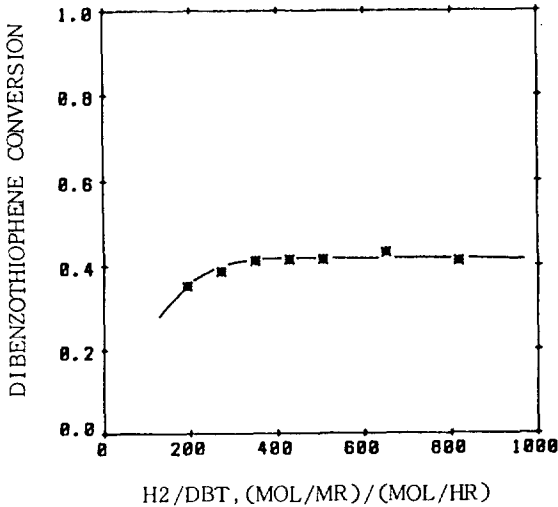


Fig.7 Effect of H₂/DBT ratio

H₂/DBT비가 350 이하에서는 전화율의 증가를 보였으며 그 이상에서는 거의 일정하였다. 따라서 본 실험에서는 충분한 수소를 공급하여 전화율에 영향을 미치지 않도록 하기 위하여 H₂/DBT비를 426.18로 고정시켰다.

4.5 반응온도의 영향

반응온도의 증가에 따른 전화율의 변화를 조사하였다. 그림 8에 나타난 것과 같이 반응온도가 증가함에 따라 전화율은 급격히 상승하였으며 생성물 분포에 있어서 573K 이상에서는 BP에 비하여 CHB의 생성이 크게 증가함을 알 수 있다.

P = 40×10^5 PA
 1/LHSV = 0.01 GCAT.MR/ML FEED

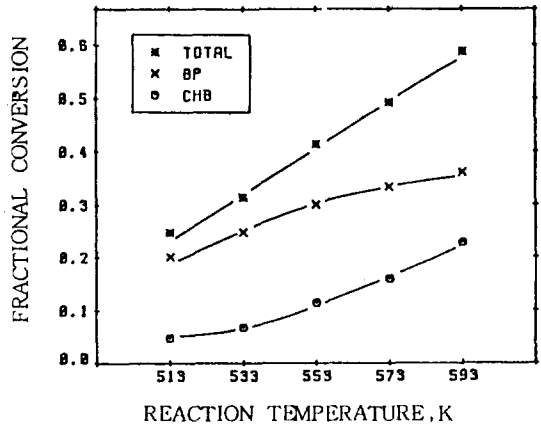


Fig.8 Effect of temperature on products

4.6 전압(全壓)의 영향

반응압력이 증가함에 따라 전화율의 증가는 둔화되었으며 생성물 분포에 있어서 BP는 서서히 감소하는 반면에 CHB는 증가하였다. 이는 압력이 증가함에 따라 반응생성물의 계속적인 수소첨가반응이 용이해져서 이중결합의 포화가 증가함을 의미한다. 이 관계를 그림 9에 도시하였다.

T = 553 K
 1/LHSV = 0.01 GCAT.HR/ML FEED

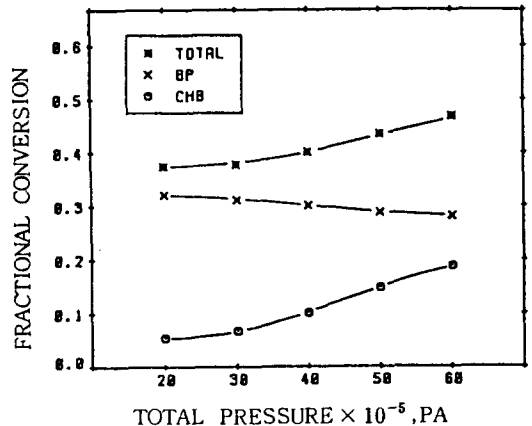


Fig.9 Effect of total pressure on products

4.7 접촉시간(1/LHSV)의 영향

촉매의 접촉시간과 전화율의 관계를 그림 10

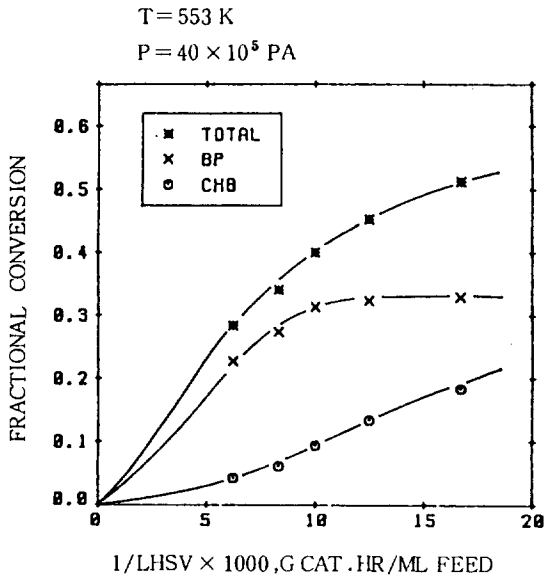


Fig.10 Effect of 1/LHSV on products

에 나타내었다. 접촉시간이 길수록 전화율은 증가하였으며 생성물에 있어서 BP는 증가하다가 거의 일정함을 보이는 반면 CHB는 계속 증가하였다. 이러한 결과는 접촉시간이 길어짐에 따라서 최초의 반응생성물이 촉매표면에서 연속적으로 수소첨가 반응을 하는 것을 나타내는 것이다.

4.8 Biphenyl의 수소첨가반응

DBT의 수소첨가분해반응의 생성물인 BP와 CHB를 반응물로 하여 수소첨가반응을 실시하였다.¹¹⁾ 그러나 이때는 촉매의 활성을 유지하는

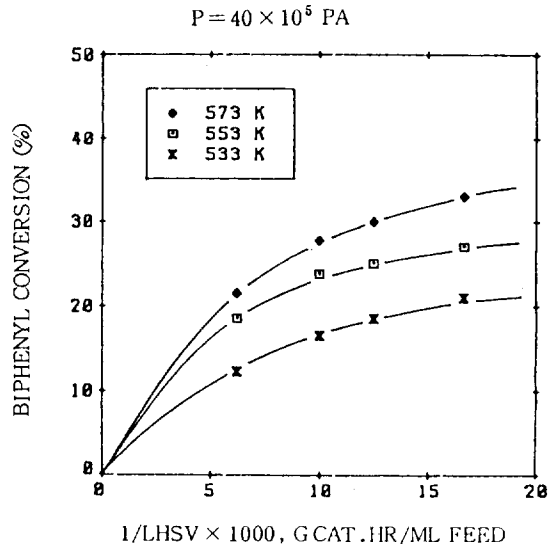


Fig.11 Effect of temperature and 1/LHSV on biphenyl hydrogenation

데 필수적인 S의 공급원이 없기 때문에 촉매의 활성이 급격히 감소하게 되므로, 본 실험에서는 S의 공급원으로 반응성이 좋은 황화합물인 thiophene을 사용하였다.

그림 11은 BP의 수소첨가 반응에 대한 온도와 접촉시간의 영향을 나타낸 것이다.

5. 반응 속도론적 해석

5.1 반응경로

BP(CHB)의 수소첨가반응의 결과를 같은 조

Table 2. Reactions of DBT and products

| Starting material | Temperature (K) | Conversion (mol%) | Products (mol%) | | |
|-------------------|-----------------|-------------------|-----------------|------|------|
| | | | DBT | BP | CHB |
| DBT ^b | 513 | 25 | 75 | 21.0 | 4 |
| | 533 | 32 | 68 | 25.1 | 6.9 |
| | 553 | 41.5 | 58.5 | 30.0 | 11.5 |
| | 573 | 49.3 | 50.7 | 33.9 | 15.4 |
| BP ^c | 533 | 16.6 | — | 83.4 | 16.6 |
| | 553 | 24.5 | — | 75.5 | 24.5 |
| | 573 | 27.8 | — | 72.2 | 27.8 |
| CHB | 573 | 0 | — | — | 100 |
| | 593 | 0 | — | — | 100 |

^a Reaction condition: P = 40 × 10⁵ Pa, 1/LHSV = 0.01 g cat. hr/ml feed

^b Feed : 0.5 mol% DBT in n-heptane

^c Feed : 1.0 mol% BP and 0.5 mol% thiophene in n-heptane

전에서 행한 DBT의 수소첨가분해반응의 결과와 함께 표 2에 나타내었다.

앞에서 설정한 각 모델에 따른 미분반응속도식에 data를 적용시킨 결과 모델 II에서만이 실험치의 k_1, k_2 값에 근접하였다.

따라서 반응경로는 DBT에서 BP, CHB 로의 직렬반응임을 알 수 있었다.

5.2 반응차수

DBT(BP)의 농도에 대해서 1차로 가정하고 수소는 과량공급되므로 반응속도식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$-\frac{dC_D}{dt} = kC_D C_H^n \approx k_1 C_D$$

이를 적분하면 다음과 같다.

$$\ln(1-X) = -k_1 \left(\frac{W}{F}\right) \quad (X: \text{전환율})$$

DBT와 BP의 각 반응에 대해서 위의 식을 도식하면 그림 12, 13과 같다. 각 그림에 나타낸 것처럼 선형적인 관계로 DBT와 BP에 대해서 외관상 1차반응임을 알 수 있고 또한 기울기로부터 외관상 속도상수를 구할 수 있다.

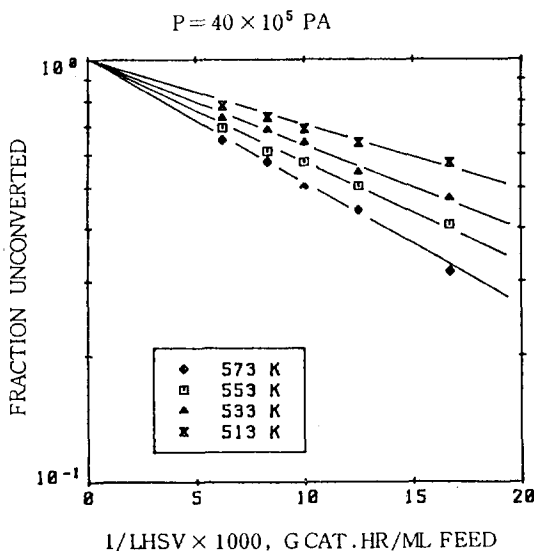


Fig.12 Pseudo first-order plot of the disappearance of DBT

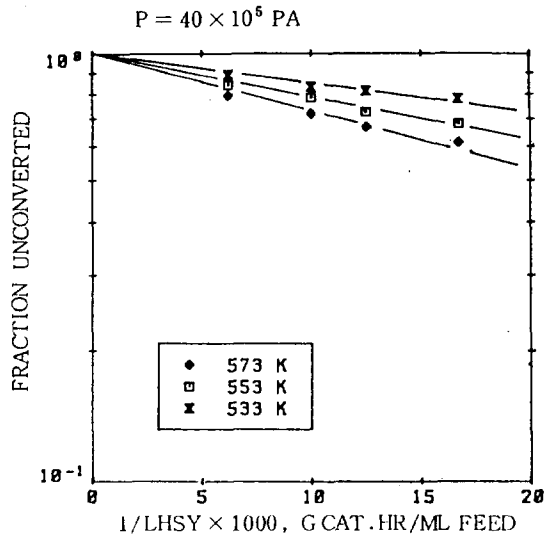


Fig.13 Pseudo first-order plot of the disappearance of biphenyl

5.3 활성화 에너지

직렬반응에 대해서 구한 속도상수 값을 온도에 대하여 Arrhenius plot 하여 활성화에너지 값을 구하였다. 이를 그림 14에 나타내었다.

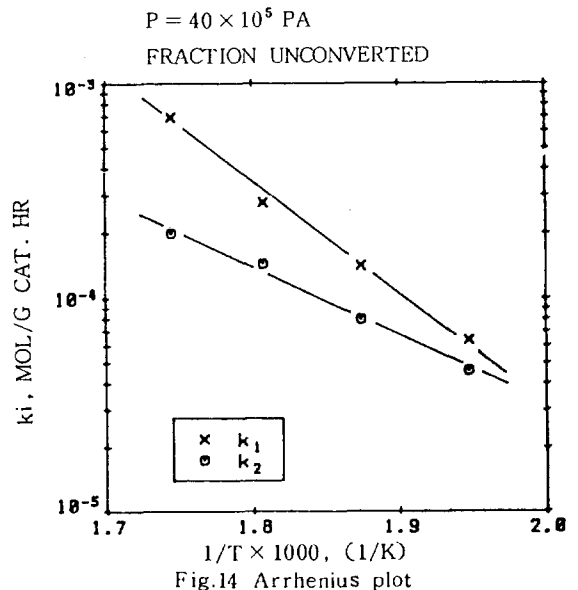


Fig.14 Arrhenius plot

6. 결론

본 실험조건에서 황화 Ni-W/ γ -Al₂O₃ 촉매에

의한 dibenzothiophene의 수첨탈황반응에 있어서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. H_2 /DBT mol 비가 350 이상에서는 전화율이 일정하였다.

2. 전화율은 온도의 변화에 가장 민감하여 온도의 상승에 따라 급격히 증가하였지만, 압력의 증가에 대해서는 약간의 증가를 나타내었다. 생성물 분포에 있어 압력이 큰 범위에서는 BP가 감소하는 반면 CHB는 계속 증가하였다.

3. DBT의 수소첨가분해반응과 BP의 수소첨

가반응은 각각 DBT와 BP에 대해서 외관상 1차반응이었다.

4. DBT의 수소첨가분해반응의 반응경로는 중간생성물인 BP를 경유하여 CHB가 생성되는 직렬반응이었다.

속도상수 k_1 , k_2 에 대한 활성화에너지는 각각 24.33 kcal/mol, 13.61 kcal/mol 이었다.

$$k_1 = (1.333 \times 10^6) \exp(-24.33/RT)$$

$$k_2 = (3.521 \times 10) \exp(-13.61/RT)$$

(原稿接受 '86.6.24)

참 고 문 헌

1. Ahuja, S.P. and Lepage, J.F. (1970); Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 9, 9; 272.
2. Bartsch, R., and Tanielian, C. (1974); Hydrogenolysis of Benzothiophene and Dibenzothiophene over $CoO-MoO_3-Al_2O_3$ Catalyst. J. Catal., 35; 353.
3. Broderick, D.H., (1980); High-Pressure Reaction Chemistry and Kinetics Studies of Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed By Sulfided $CoO-MoO_3/N-Al_2O_3$. Ph.D. dissertation, Univ. of Delaware, Newark, Delaware.
4. De Beer, V.A.J. and Schuit, G.C.A. (1976); Preparation of Catalysts. Elsevier, Amst., and Ann. N.Y. Acad. Sci., 272; 61.
5. Frye, C.G. and Mosby, J.F. (1967); Kinetics of Hydrodesulfurization. Chem. Eng. Prog., 63; 66.
6. Houalla, M. and Gates, B.C. (1978); Hydrodesulfurization of Dibenzothiophene Catalyzed by Sulfided $CoO-MoO_3/N-Al_2O_3$ (The Reaction Network). AIChE. J., 24, 6; 1015.
7. Kilanowski, D.R., et al. (1978); Hydrodesulfurization of Thiphen, Benzothiophene, Dibenzothiophene, and Related Compounds Catalyzed by Sulfided $CoO-MoO_3/N-Al_2O_3$ (Low-Pressure Reactivity Studies). J. Catal., 55; 129.
8. Kim K.L. (1978); Etude de l'hydrogenation du cydohexene sur les catalyseurs d'hydrodesulfuration de la famille cobalt-molybdene supportes. These Doct. D'Etat, Universite de Paris VI, Paris.
9. Massoth, F.E. (1973); Studies of Molybdena-Alumina Catalysts (Kinetics and Stoichiometry of Reduction). J. Catal., 30; 204.
10. Pratt, K.C., Laine, J., and Trimm, D.L. (1979); The Effect of Composition and Pretreatment on the Activity of Nickel-Molybdenum Based Hydrodesulfurization Catalysts. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 18, 4; 329.
11. Singhal, G.H. and Huff, G.A. Jr. (1981); Hydrodesulfurization of Sulfur Heterocyclic Compounds (Kinetics of Dibenzothiophene) J. Catal., 67; 457.
12. Voorhoeve, R. J.H. and Stuijver, J.C.M. (1971); Kinetics of Hydrogenation on Supported and Bulk Nickel-Tungsten Sulfide Catalysts. J. Catal., 23; 243.