

## 제올라이트 담체상의 디벤조티오펜 수첨탈황반응에서 저온활성 및 선택성

김 문 찬

청주대학교 이공대학 환경공학과  
(1997년 9월 24일 접수, 1997년 12월 22일 채택)

### Activity and Selectivity in Low Temperature for Dibenzothiophene Hydrodesulfurization based Zeolite Support

Moon-Chan Kim

Dept. of Environmental Engineering, Chongju University, Chongju 360-764, Korea  
(Received September 24, 1997, Accepted December 22, 1997)

**요 약 :** 제올라이트를 담체로 사용하여 활성금속으로 코발트와 몰리브덴을 담지시킨 촉매와 상용공정에 사용되는 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 제조하여, 저온에서의 DBT 탈황활성과 선택성에 대하여 비교하였다. 고정층 고압 연속흐름반응기에서 수행된 탈황반응에서, 저온 영역인 200°C와 225°C에서는 제조된 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 CoMo/zeolite 촉매에서 탈황활성이 더 높았으며, 275°C 이상의 고온 영역에서는 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 탈황활성이 더 높게 나타났다. NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 biphenyl과 cyclohexylbenzene이 주생성물인데 비하여 zeolite를 담체로 사용한 촉매의 경우 알킬화반응이 일어나 생성물 분포가 매우 다름을 보여주고 있으며, 알킬화반응과 수소첨가반응의 두 가지 경로를 통해서 최종 생성물인 alkylcyclohexane을 생성하는 것으로 추정된다. 제올라이트 담체상에서 molybdenum은 fresh 촉매에서 MoO<sub>3</sub> 형태로 존재하고 있으며, aged 촉매상에서는 MoO<sub>3</sub>와 MoS<sub>2</sub> 형태로 황화되어 있음을 알 수 있었다.

**Abstract :** Two types of CoMo/zeolite as well as NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were prepared and their activities and selectivities of low-temperature dibenzothiophene(DBT) hydrodesulfurization(HDS) were studied in high pressure fixed bed reactor. The HDS activities of CoMo/zeolites were higher than that of NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at temperatures below 225°C while they were lower than that of NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at temperatures higher than 275°C. The main products from NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were biphenyl and cyclohexylbenzene. The product distribution of CoMo/zeolite catalysts was different from that of NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It is speculated that DBT is converted to alkylcyclohexane over zeolite based catalysts through both alkylation and hydrogenation reactions. The crystal structure of molybdenum was MoO<sub>3</sub> in fresh zeolite support while mixtures of MoO<sub>3</sub> and MoS<sub>2</sub> were observed in the aged catalyst.

#### 1. 서 론

최근 석유의 소비 추세는 자동차 산업과 항공기 산업의 발달로 인하여 경질유의 소비가 폭발적으로 증가하고 상대적으로 중질유의 소비는 감소하는 실정이다. 이 때문에 국내 정유 시설에 의한 유종별 석유의 수급은 1985년 부터 불균형이 가속화 되고 있다. 이와 같은 유종별 석유 수급의 불균형을 해결하기 위하여 중질유를 경질유로 전환하는 공정인 수소화분해공정을 도입하여 국내 정유사에서 시행하고 있다. 그러나 원유중에는 약 200여 종류의 황성분이 포함되어 있으며, 그 함량도 산지에 따라 0.1~7.5%의 범위에 걸쳐 존재하고 있다. 이들 황성분은 연소시에 산화되면서 대기중에 방출되어 산성비의 원인이 되며, 광화학반응을 일으키는등 대기오염의 주원

인으로 작용하고 있다. 또한 수소화분해공정에 사용되는 귀금속 촉매를 피독시켜 활성을 저하시키는 등 많은 문제점을 가지고 있다. 따라서 수소화분해공정 이전에 수소첨가탈황공정을 반드시 거쳐야 생산성을 향상시키며 대기오염을 근본적으로 해결할 수 있는 것이다.

이와 같은 문제를 해결하기 위하여 황화합물의 수소첨가탈황반응에 대한 연구가 CoMo, NiMo 촉매를 중심으로 이루어져 왔으나, 실리카알루미나를 담체로 하여 많이 진행되어 왔다[1-2]. 최근에는 종래의 탈황반응 온도보다 더 낮은 온도에서 수소첨가탈황반응의 속도를 증진시키려는 노력들이 시도되고 있다[3]. 또한, 담체를 알루미나에서 제올라이트로 대체하여 수소첨가탈황반응을 수행하려는 시도가 몇몇 연구자들에 의해서 진행되고 있다[4-5]. 저온에서 탈황속도의 증가는 에너지를 대폭

절감시킬 수 있으며, 동일온도에서 진행시키더라도 접촉시간이 빨라지게 되어 탈황능력이 증가하여 석유자원이 전혀 나지 않는 우리나라에서는 에너지 절약과 생산성 향상 및 탈황촉매의 수입대체를 가져오는 등 국가 경쟁력 제고를 위하여 이와 같은 연구의 수행이 많이 이루어져야 할 것이다.

이와 같은 배경에서 본 연구에서는 일반적으로 상용공정에 사용되는 고온영역에서 중간정도의 산세기를 갖는  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 담체로 한 촉매가 산도가 비교적 높은 zeolite에 비해 탈황활성이 더 좋을 것으로 예측하여, 높은 탈황활성을 가지는 CoMo 촉매보다는 조금 낮은 활성을 갖는 NiMo 촉매와는 어느정도 탈황활성이 떨어지며, 반면에 저온에서는 어느 정도 탈황능력이 있는가를 비교해 보기 위하여 제올라이트를 담체로 하고 코발트와 몰리브덴을 활성금속으로하여 DBT의 저온 탈황 활성을 NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  촉매와 비교하여 보았고, 생성물분포를 조사하여 반응경로를 파악하고자 시도하였으며, 제조된촉매의 반응전후의 몰리브덴의 결정구조를 파악하였다.

## 2. 연구내용 및 방법

### 2.1. 촉매의 제조

본 연구에서는 저온에서 탈황활성이 양호한 촉매를 제조하기 위하여 주촉매로서 Mo를 사용하고, 조촉매로서 Co를 사용하였으며 담체로는 NaY-zeolite와 ZSM-5, 그리고  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 사용하여 촉매를 제조하였다.

촉매제조 시약으로는 주촉매로서 ammonium molybdate (Wako Pure Chem. Ind.), ferric acid(Wako Pure Chem. Ind.)를 사용하였고, 조촉매로는 cobalt nitrate(Junsei Chem.)를 사용하였다. 담체로는 NaY-zeolite와 ZSM-5(Si/Al = 80) (Strem Chemicals Ltd.)과  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (Angelhard Ltd.)를 사용하였다. ammonium molybdate를 증류수에 용해시켜 110°C에서 24시간 동안 건조된 NaY와 ZSM-5에 함침시킨후 110°C에서 24시간 건조시킨후 여기에 cobalt nitrate를 증류수에 녹여 함침시켜 다시 110°C에서 24시간동안 건조시킨후 550°C에서 2시간 동안 소성시켜 CoMo/NaY와 CoMo/ZSM-5 촉매를 제조하였다.

### 2.2. 실험장치

본 실험에 사용된 실험장치는 최고온도 600°C, 최대압력 60 bar까지 가능한 고정충 연속흐름 고압 촉매장치로 Fig. 1에 나타내었다.

액체 feed는 고압 이송 정량펌프로부터 일정한 속도로 공급이 되며, 기체 feed인  $\text{H}_2$ 는 MFC(Mass Flow Controller)에 의해서 유량이 제어되며 back pressure regulator에 의해 반응기 내부의 압력이 유지된다. 온도는 열전대와 연결된 temperature programmed controller에 의하여 제어된다. 반응생성물은 냉각기를 통하여 냉각되어 기-액 분리기에서 분리되어 gas chromatograph와 연결되어 분석이 이루어진다.

### 2.3. 실험방법

제조된 촉매는 산화물상태로 존재하기 때문에 이를 탈황촉매로 사용할 경우 황화처리를 하여야 한다. 황화처리는 상압에서 온도 350°C에서 10 vol%  $\text{H}_2\text{S}$ 를 함유하고 있는  $\text{H}_2$  gas를

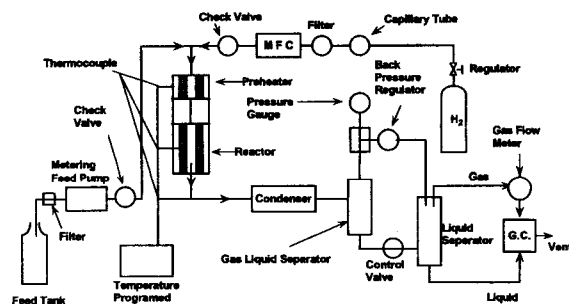


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

Table 1. Experimental Conditions

Operating variables	Level
Catalyst weight (g)	0.2, 0.5
Temperature (°C)	225 - 300
Contact time (g-cat.hr/ml feed)	5 - 20
$\text{H}_2/\text{DBT}$ ([mol/hr]/[mol/hr])	400
DBT in n-heptane (mol%)	0.5
Total pressure $\times 10^2$ (Pa)	10 - 50
Standard Condition	
Temperature (°C)	225
Total pressure $\times 10^2$ (Pa)	30
Contact time (g-cat.hr/ml feed)	10

15 l/hr로 4시간 동안 흘려주어 황화물 상태의 촉매로 전처리시킨후 실험에 사용하였다.

반응물로는 thiophene 등과 같은 model compound에 비해 탈황이 어렵다고 알려진 탈황활성이 적은 DBT(dibenzothiophene)를 사용하였으며 DBT가 상온에서 고상이므로 용해가능한 유분으로 n-heptane을 사용하여 희석하여 사용하였다. 본 실험에서의 조작조건 범위와 표준조건을 Table 1에 나타내었다.

분석은 gas chromatograph(Schimidzu GC-17A)를 이용하여 FID(Flame Ionization Detector)로 분석하였으며, column 충전물로는 1% OV-101 chromosorb W를 사용하였다. 또한 반응의 중간물질과 선택도를 정확히 측정하기 위하여 GC-MS(HewlettPackard GC-MSD)를 사용하였으며 Table 2에 GC의 조작조건을 나타내었다.

촉매의 표면분석을 위하여 XPS(X-ray Photoelectron spectroscopy)와 XRD(X-ray Diffraction, target : Cu  $K\alpha$ )를 사용하여 금속의 결정형태를 파악하였으며, BET surface analyzer(Micromeritics Co.)를 사용하여 촉매와 담체의 표면적을 측정하였다. 또한 담지된 금속촉매의 양을 알기 위하여 A.A.(Atomic Absorption Spectrophotometer)와 I.C.P.(Inductively coupled plasma)를 이용하여 원소분석을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 촉매의 특성분석

담체 및 제조된 촉매의 표면적을 Table 3에 나타내었다.

Table 2. Operating Conditions of Gas Chromatograph

Items	Contents
Solid support	Chromosorb W A/W
Stationary phase	1% OV-101 DMCS
Column size	I.D. 3mm×4m s.s.
Oven temperature	130°C
Injection port temperature	160°C
Detector	FID
Carrier gas	Nitrogen(99.99%)
N <sub>2</sub> flow rate	30 ml/min
N <sub>2</sub> pressure	1.95 kg/cm <sup>2</sup>
Air pressure	0.5 kg/cm <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> pressure	0.6 kg/cm <sup>2</sup>
Chart speed	5ml/min
Range	10
Attenuation	256
Amounts of samples	0.13μl

Table 3. Surface Area and Amount of Impregnated Metals

Catalysts	Surface area (m <sup>2</sup> /g)	Cobalt (wt%)	Molybdenum (wt%)	Nickel (wt%)
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	213.5	-	-	-
HZSM-5	548.5	-	-	-
NaY-zeolite	727.8	-	-	-
NiMo/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123.1	-	6.11	2.76
CoMo/NaY	373.4	2.60	6.07	-
CoMo/HZSM-5	249.6	2.64	6.16	-

표면적은 NaY-zeolite가 가장 컸으며 HZSM-5, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 표면적이 넓었다. 제올라이트는 channel 구조를 가지고 있어서 무정형 형태인 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 비해 표면적이 매우 높게 나타나는 것으로 해석할 수 있다. 또한 AA 및 ICP에 의해 분석된 금속의 양을 Table 3에 나타내었다.

담체에 함침된 molybdenum의 형태를 파악하기 위하여 XPS로 fresh 촉매와 aged 촉매를 분석한 것을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2는 CoMo/NaY 촉매상에서 molybdenum의 3d XPS spectra를 나타낸 것인데 반응전의 molybdenum의 상태는 Mo<sup>6+</sup> 형태로만 존재하였으나 반응후 aged 촉매에서는 Mo<sup>4+</sup>와 Mo<sup>6+</sup> 형태가 존재하여 +4가 형태의 molybdenum은 presulfiding 또는 탈황반응중 생성된 것으로 보인다.

한편 함침된 molybdenum의 정확한 형태를 파악하기 위하여 XRD를 사용하여 분석하였으며 이 결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 3은 CoMo/NaY 촉매를 fresh 상태와 aged 상태에서 측정된 것인데 molybdenum의 경우 fresh 촉매에서 MoO<sub>3</sub> 형태로 존재하였으나 aged 촉매상에서는 MoO<sub>3</sub>와 sulfided 된 형태인 MoS<sub>2</sub>로 존재하였다.

따라서 XPS 자료에서 fresh 촉매의 +6가 형태의 Mo는 MoO<sub>3</sub>이며, aged 촉매상에서 +6가는 MoO<sub>3</sub>, +4가는 MoS<sub>2</sub>임을 확인할 수 있었다. Fig. 4는 CoMo/ZSM-5 촉매를 fresh 상태와 aged

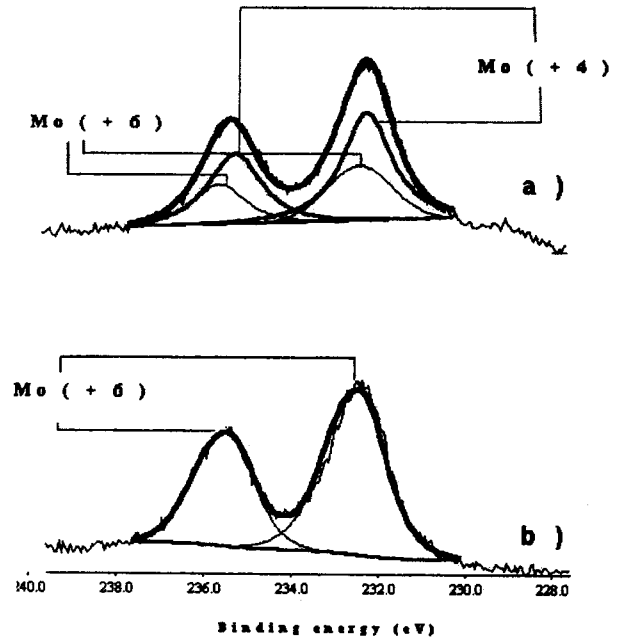


Fig. 2. Molybdenum 3d XPS spectra of CoMo/Y-zeolite. a) Aged CoMo/Y-zeolite, b) Fresh CoMo/Y-zeolite

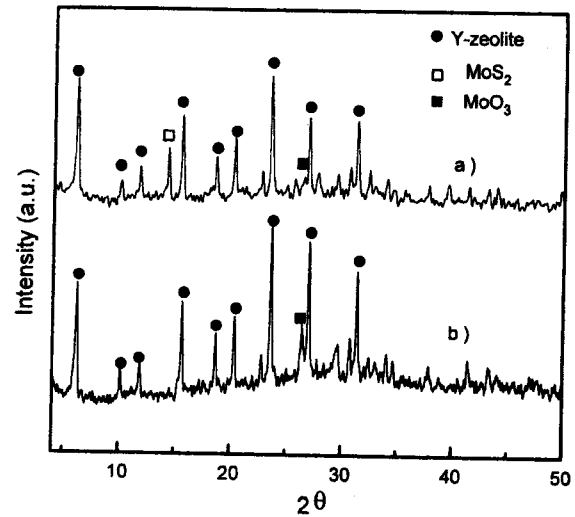


Fig. 3. XRD patterns of CoMo/Y-zeolite(target CuKα). a) Aged CoMo/Y-zeolite, b) Fresh CoMo/Y-zeolite

상태에서 XRD로 분석을 한 것인데 Fig. 3에서와 마찬가지로 fresh 상태에서는 Mo<sup>6+</sup>인 MoO<sub>3</sub> 형태로 존재했으며, aged 상태에서는 MoO<sub>3</sub>와 MoS<sub>2</sub> 형태로 황화되었음을 확인할 수 있었다.

### 3.2. 탈황반응실험

저온에서의 탈황활성이 우수한 촉매를 찾아내기 위하여 225°C -300°C의 낮은 온도영역에서 탈황반응을 수행하였다. 탈황반응 실험은 계속 수행중에 있으며 도출된 결과를 중심으로 Table 4에 각 촉매들의 탈황반응 전환율에 대하여 나타내었다. Table 4를 보면 CoMo/NaY 촉매의 경우 250°C 이하의 저온 영역에

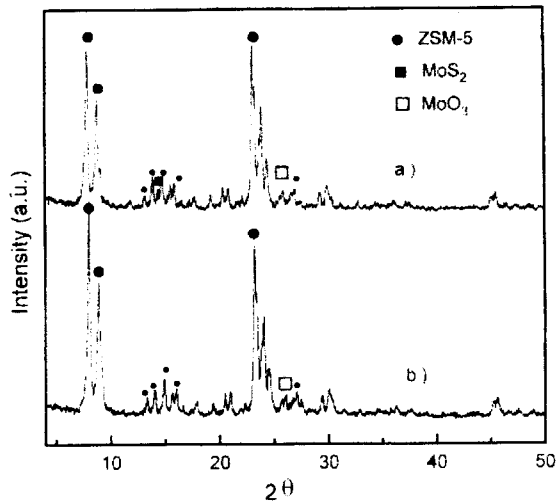


Fig. 4. XRD patterns of CoMo/ZSM-5(target CuK $\alpha$ ).  
a) Aged CoMo/ZSM-5, b) Fresh CoMo/ZSM-5

Table 4. The Rate of Hydrodesulfurization Over Prepared Catalysts

Catalyst	HDS conversion (%)			
	200°C	225°C	250°C	275°C
CoMo/NaY	21.3	38.0	56.6	69.1
CoMo/HZSM-5	16.8	35.3	50.2	64.8
NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16.1	31.4	57.9	79.2

서 탈황활성이 기존에 사용되던 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보다 탈황반응 전환율이 더 높음을 보여주고 있어서 향후 저온탈황 촉매로서 주목할만한 것으로 기대되나 275°C 이상에서는 오히려 탈황속도가 조금 떨어지는 것으로 나타나고 있다.

한편, DBT의 선택도를 보기 위하여 생성물을 GC-MS로 분석한 결과를 Table 5와 Fig. 5에 나타내었다. Table 5와 Fig. 6을 보면 NaY-zeolite를 담체로 사용한 촉매에서는 biphenyl의 생성이 가장 많았으며 cyclohexylbenzen의 생성도 1.1% 가량 분석되었다. 일반적으로  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 탈황촉매에서는 DBT가 biphenyl과 cyclohexylbenzene으로만 전환가 되는데 비해서 NaY-zeolite를 담체로 한 촉매에서는 alkylbenzene, alkylcyclohexane, alkylbiphenyl 등이 생성된 것으로 보아 알킬화반응이 일어났다는 것을 알 수 있다. ZSM-5를 담체로 한 촉매에서는 DBT가 거의 대부분 alkylbenzene으로 전환되었으며 biphenyl이 3%로 소량 생성되었으며 alkylcyclohexane이 7.6% 정도로 생성이 되었고 cyclohexane은 전혀 검지되지 않은 것으로 보아 알킬화반응이 NaY-zeolite를 담체로 사용한 촉매에서보다 더 많이 일어난 것으로 사료된다. NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서는 DBT가 BP로 91.2%, CHB로는 8.8% 전환되었다. 그리고 CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서도 Moorooka, S와 Harmin, B.C.에 의하면 DBT가 BP와 CHB로만 전환되는 것으로 보아 니켈이나 코발트의 금속성분에 의해서는 생성물 분포는 크게 차이가 나지 않는 것으로 보여진다. CoMo/

Table 5. The Selectivity of Catalysts for HDS of Dibenzothio-  
-phene

Products	Selectivity	CoMo/NaY (%)	CoMo/ZSM-5 (%)	NiMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)			
		Biphenyl	66.8	3.0	91.2		
Cyclohexylbenzene		1.1	-	8.8			
Alkyl-benzene	Methyl benzene	3.5	86.0	-			
	Dimethyl benzene						
	1-Ethyl-2-methyl,						
	1-Ethyl-3-methyl,						
	1-Ethyl-4-methyl,						
	2-Ethyl-1,4-dimethyl benzene						
	Propyl benzene						
	1,2-Diethyl benzene						
	Diethylmethyl benzene						
	1,1-Dimethylpropyl benzene						
Alkyl-cyclohexane	1-Ethyl-2-methyl,	1.2	7.6	-			
	1,4-Dimethyl cyclohexane						
	Methyl-biphenyl				18.0	-	-
	Dimethyl-biphenyl						
Others	1,1-Diphenyl ethane	3.4	-	-			
	1,1-Diphenyl propane						

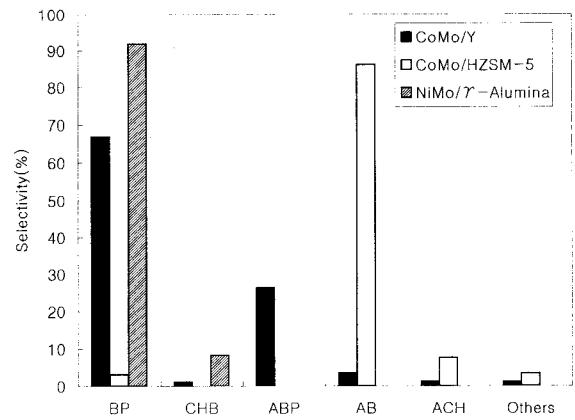


Fig. 5. Selectivity of dibenzothiophene HDS.

Table 6. First Order Rate Constant of Sulfur Compounds

Compound	TP	BT	DBT	BNT
First order rate constant	5,000	2,900	220	580

Y-zeolite 상에서는 BP가 66.8%, CHB가 1.1%로 알킬화반응에 의한 생성물이 31%이며 CoMo/HZSM-5 촉매상에서는 BP가 3%, 그리고 알킬화 반응에 의한 생성물이 93.6%나 차지하였다. 이 결과를 보면 제올라이트 담체 자체의 알킬화반응 특성

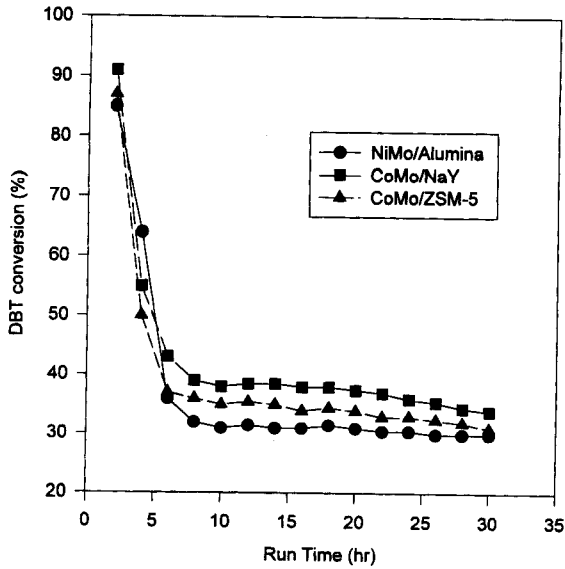


Fig. 6. Change in HDS activities of various catalysts with time in stream.  
(225°C,  $30 \times 10^5$  Pa, W/F = 10g · cat./mol feed)

으로 BP와 CHB가 생성된 이후에 수소첨가반응과 알킬화반응이 일어나 alkyl-biphenyl과 alkyl-cyclohexane이 생성된다. CoMo/Y-zeolite 촉매상에서보다 CoMo/HZSM-5 촉매상에서 알킬화반응에 의한 생성물이 더 많이 생성되었는데, 이것은 제올라이트 담체의 차이에 의한 영향이며 특히 Si/Al비가 16배나 더 크고 proton으로 이온교환된 HZSM-5가 담체로 사용한 CoMo/HZSM-5 촉매의 산도가 커서 cracking 반응이 더 잘 일어나고 이 site에 알킬화반응이 더 촉진된 것으로 추정해볼 수 있다.

Fig. 6에 225°C에서의 탈황반응을 시간대별로 나타내었다. 초기에 급격한 전환율 감소를 보이다 약 10시간 이후에 일정한 수준을 보여주고 있는데,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 탈황촉매에서는 시간에 따라 전환율이 일정 수준을 유지하고 있는데 비하여 제올라이트를 담체로 사용한 촉매의 경우 점진적으로 전환율 감소가 일어남을 볼 수가 있다. 한편 Fig. 7에 촉매의 종류별 DBT 탈황 전환율을 나타내었는데, 225°C 이하의 저온 영역에서는 제올라이트를 담체로 사용한 촉매가  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 탈황촉매보다 전환율이 높게 유지됨을 보여주고 있으나 275°C 이상의 고온 영역에서는 오히려 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 탈황활성이 우수하게 나타났다. 일반적으로 수소첨가탈황반응은 중간정도의 산도를 가질 때 활성이 우수한 것으로 알려져 있으나, 220°C~225°C의 저온에서는 담체로 사용된 zeolite의 hydrocracking 능력과 알킬화반응성 때문에 수소첨가탈황 전환율이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용하였을 경우보다 더 높게 나타난 것으로 추정되며 250°C 이상의 온도에서는 중간 정도의 산도를 갖는  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 담체로 사용한 NiMo/ $\gamma$ -함유된 황화합물은 대부분이 sulfide류나 thiophene류 들로써 탈황 반응성이 DBT보다 매우 크므로 실제 반응에서는 높은 탈황 전환율을 유지할 것으로 예상된다. Table 6에 황화합물들의 1차반응속도 상수를 나타내었는데[7], thiophene의 경우

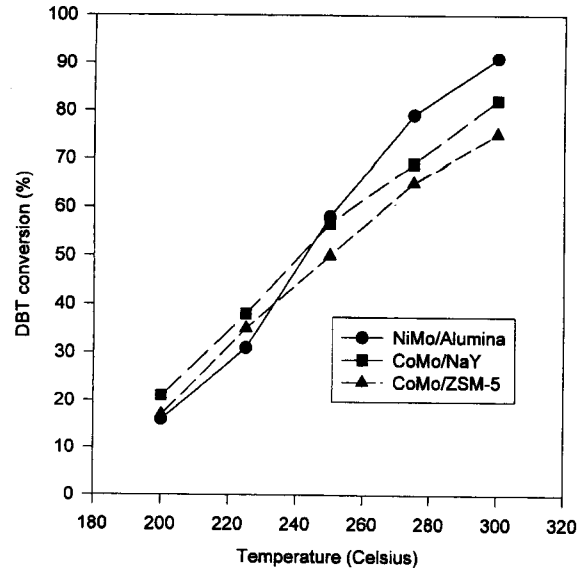


Fig. 7. Effect of temperature on DBT conversion.  
( $30 \times 10^5$  Pa, W/F = 10g · cat./mol feed)

DBT에 비해 약 20배 가량 속도상수가 큼을 보여주고 있다. 이상의 결과들을 종합해볼 때 저온에서 탈황반응을 시도할 경우 고온에서보다 에너지를 절약할 수 있는 큰 잇점이 있어서 본 연구에서는 가능성을 제시했다.

### 3.3. 반응메카니즘

$\gamma$ -Alumina를 담체로 사용한 촉매상에서는 Fig. 8에서 보는 것과 같이 DBT의 벤젠고리가 노출된 촉매표면에 흡착되면서  $\pi$ -complex를 형성하고[8-9] 이에따라 분자내의 이중결합이 극성화되면서 여기에 수소가 첨가되어 dihydrodibenzothiophene의 중간물질이 된 후 2가지의 반응경로를 거쳐 각각 biphenyl과 cyclohexylbenzene이 된다고 알려져 있다.

제올라이트를 담체로 사용했을 경우 생성물 분포로부터 반응메카니즘을 유추해 보면 DBT가 촉매 표면에 흡착되어  $\pi$ -complex를 형성한 후 분자내의 이중결합이 극성화되고 여기에 수소가 첨가되어 dihydrodibenzothiophene의 중간물질이 되는 과정까지는 동일하다고 예상되나 제올라이트 자체의 알킬화반응 활성 때문에 다음과 같은 2가지의 반응경로를 따라 alkyl-cyclohexane을 형성하는 것으로 사료된다. 첫째 경로는 dihydrodibenzothiophene의 중간물질에 수소가 첨가되어 cyclohexylbenzene이 생성되고 H<sub>2</sub>S가 생성되어 황이 제거되며, 여기에 다시 수소가 첨가되어 biphenyl을 형성하며 그 후 알킬화반응이 일어나 alkylcyclohexane이 생성된다. 두번째 경로는 dihydrodibenzothiophene의 중간물질로부터 알킬화반응이 일어나서 alkyl biphenyl이 생성되고 H<sub>2</sub>S가 떨어져 나가거나, biphenyl이 생성되고 H<sub>2</sub>S가 떨어져 나간후 alkylbenzene을 생성하며 여기에 다시 수소가 첨가되어 alkylcyclohexane을 형성하는 경로를 추정해 볼 수 있다.

이것을 요약하여 나타내면 Fig. 9와 같다.

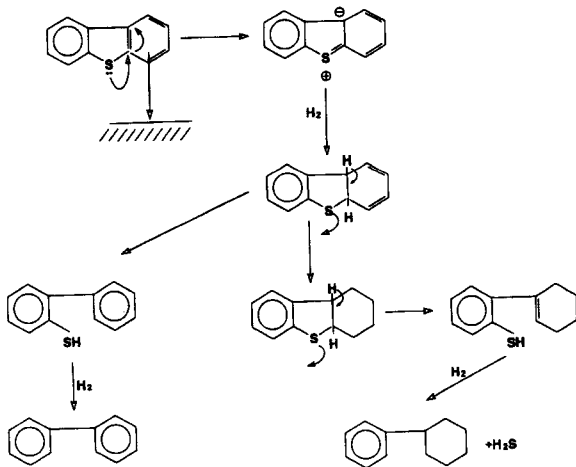


Fig. 8. Mechanism of hydrodesulfurization of DBT over NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst.

4. 결 론

1) molybdenum은 fresh 촉매에서 +6가인 MoO<sub>3</sub> 형태로 존재하고 있으며, aged 촉매상에서는 +6가인 MoO<sub>3</sub>와 +4가인 MoS<sub>2</sub> 형태로 황화되어 있음을 알 수 있었다.

2) 탈황활성을 살펴보면, 저온 영역인 200°C와 225°C에서는 상용공정에서 많이 사용되는 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매보다 CoMo/NaY 촉매에서 탈황 활성이 더 높았으며, 275°C 이상의 고온 영역에서는 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 탈황활성이 더 높게 나타났다.

3) Dibenzothiophene의 생성물 분포를 보면 상용화되어 있는 NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 biphenyl과 cyclohexylbenzene이 주생성물인데 비하여 zeolite를 담체로 사용한 촉매의 경우 알킬화반응이 일어나 생성물 분포가 매우 다름을 보여주고 있으며, 특히 ZSM-5를 담체로 사용한 촉매에서 알킬화반응 정도가 큼을 보여주고 있다.

4) Zeolite 담체에 담지된 CoMo 촉매상에서 DBT의 HDS 반응메카니즘은 크게 알킬화반응과 수소첨가반응의 두 가지 경로를 통해서 최종생성물질인 alkylcyclohexane을 생성하는 것으로 추정된다.

감 사

본 연구는 산학협동재단의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사 드립니다.

Nomenclature

- AB : Alkylbenzene
- ABP : Alkylbiphenyl
- ACH : Alkylcyclohexylbenzene
- CHB : Cyclohexylbenzene
- BNT : Benzonaphthothiophene

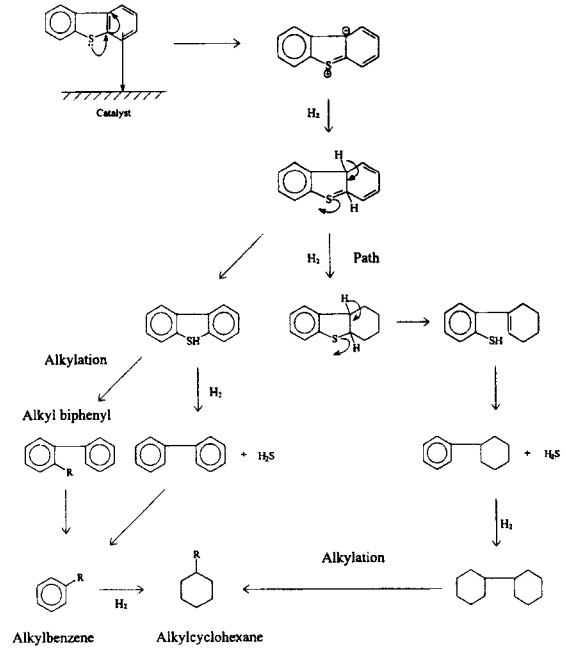


Fig. 9. Mechanism of hydrodesulfurization of DBT over CoMo/zeolite catalyst.

- BT : Benzothiophene
- DBT : Dibenzothiophene
- HDS : Hydrodesulfurization
- TP : Thiophene
- W/F : Contact Time
- X : Conversion

참 고 문 헌

1. Imelik, B., Naccache, C., Coudurier, G., Praliaud, H., Meriaudeau, P., Gallezot, P., Martin, G. A., Verdrine, J. C., "Metal-Supported and Metal-Additive Effects in Catalysis," Elsevier, N. Y., 247(1982).
2. Cerveny, L., "Catalytic Hydrogenation," 1st ed., Elsevier, N. Y., p. 150, 1986.
3. Masatoshi Nagai, Osamu Uchino, Junni Okubo, and Shinzo omi, 11th IZC Proceedings, pp. 161(1996).
4. Moon-Chan Kim and Kyung-Lim Kim, Korean J. of Chem Eng., 13, 1(1996).
5. W. M. Meier, D. H. Olson and Ch. Baerlocher, "Atlas of Zeolite Structure Type," 4th ed. Elsevier, 105-146(1996).
6. T. E. Gier and G. D. Stucky, Zeolites 12, 770(1992).
7. Nay, N. K. Spare, A. V., Broderick, D. H. and Gates, B. C., J. Catal., 57, 509(1979).
8. Moorooka, S. and Harmin, C. E., Chem. Eng. Sci., 32, 125(1977).
9. Lipsch, J. M. J. G., and Schuit, G. C. A., J. Catal., 15, 179(1969).