

# Ni-W/TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> 촉매상에서 Thiophene의 스택탈황반응

Hydrodesulfurization of Thiophene over Ni-W/TiO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> catalysts

전광승, 김문찬, 김정립 (연세대학교 화학공학과)

## 1. 서 론

수첨탈황(HDS)은 대기오염방지를 위하여 석유유분으로부터 황분을 황화수소로 전환시켜 제거하는 공정으로 석유정제 공정에 넓게 사용되며 경제적 측면에서 매우 중요한 공정이다.

수년동안 많은 연구가들이  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지시킨 촉매에 관한 연구를 수행해왔는데 담체의 역할에 관해서는 관심을 덜 두었다.

담체에 대한 전통적인 점은 담체가 촉매반응에 참여하지 않는다는 것이다. 즉, 담체는 금속이 분산될 수 있는 공간을 제공하고 촉매의 안정성을 높여서 고온에서도 계속적으로 사용할 수 있도록 하는 역할을 한다. 그러나 최근에는 담체의 물리적, 화학적 성질이 촉매의 활성에 많은 영향을 미친다는 사실이 인식되고 있다. 담체의 물리적 성질은 금속의 분산과 관련이 있고, 화학적 성질은 촉매의 분산과 전자적 효과에 영향을 미치는 것으로 연구자들은 보고 하였다.

본 연구에서는 담체로 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>를 사용하고 촉매로는 Ni-W, 반응물로는 thiophene을 각각 선정하여 반응온도, 압력, 접촉시간에 따른 수첨탈황반응을 고찰하였으며, 이러한 결과를 토대로 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 담체로서의 능력을 살펴보았다.

## 2. 연구 방법

### 2.1 촉매의 제조 및 분석

담체는 titanium tetrachloride와 zirconium tetrachloride를 여러가지 비율로 공침 시킴으로써 얻어졌다. 담체의 제조는 titanium tetrachloride와 zirconium tetrachloride를 적당한 비율로 하여 ethanol과 섞은 다음, 암모니아수(28%)를 5cc/min로 pH 8.5 까지 위의 혼합액을 주입한 후, 침전물을 걸러내고 증류수로 세척한다. 그리고 110°C에서 24시간 건조한 다음, 550°C에서 3시간동안 소성 시킨다.

본 실험에서는 회전식 감압증류(rotary vacuum evaporation)에 의한 함침법으로 제조한 촉매를 사용하였다. 촉매의 제조는 먼저 건조기에서 담체를 110°C에서 24시간 건조한 다음, ammonium tungstate를 증류수에 녹여 60°C에서 담체에 함침시킨다. 이것을 110°C에서 24시간 건조후, 550°C에서 5시간 소성한다. 또 nickel nitrate를 같은 방법으로 함침시킨 후, 소성한다.

담체들의 비표면적은 BET(Brunauer, Emmett, Teller) 방법을 이용하여 액체질소의 온도(-196°C)에서 질소가스를 시료에 흡착시켜서 측정하였다.

담체의 산도를 측정하기 위해 시료를 용기에 넣고, 벤젠을 넣은 후 0.1N n-butylamine 용액을 이용하여 적정했다. 지시약으로는 methyl red(pKa = +4.8)와 dicinamalacetone(pKa = -3.0)을 사용하였다.

산도측정의 다른 방법으로 TGA와 DTA(Nigaku)를 사용하였다. 이때 Rotary Vacuum Evaporater을 사용하여 시료에 pyridine을 흡착시켰다. 얻어진 시료를 진공감압하에서 1시간동안 처리하였다. 승온속도는 15°C/min (30°C → 800°C)이었다.

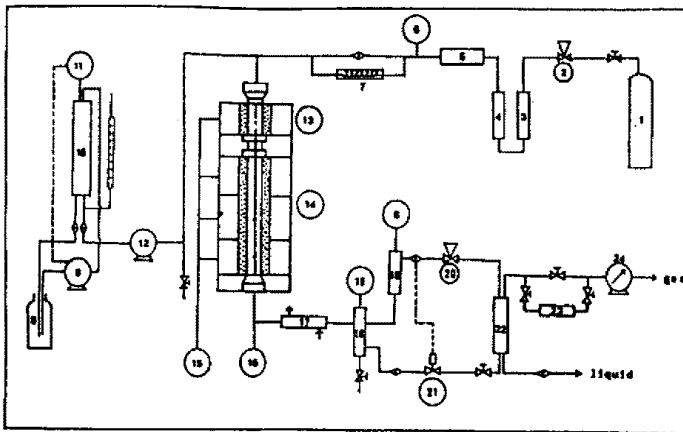
담체로 사용한 이성분계 산화물의 결정구조를 알아보기 위하여 조성을 변화시키며 분석하였다. 측정은  $2\theta = 20 - 60^\circ$ 의 범위에서 행해졌다.

제조된 산화물의 thiophene 탈황 활성을 보기위해 담체에 thiophene을 흡착시키고 흡착량을 구했다. Rotary Vacuum Evaporater을 사용하여 시료에 thiophene을 흡착시켰다. 얻어진 시료를 진공감압하에서 1시간동안 처리하였다. 승온속도는 15°C/min (30°C → 800°C)이었다.

## 2.2 실험장치 및 방법

실험장치는 LPP CATALYST unit model C(182 license, Geomechanique)로서 그림 1에 나타내었다.

이 장치는 최대 압력 150 bars, 최대 온도 550°C까지 올릴 수 있는 고온고압 촉매반응 장치로서 반응기 형태는 고정층 연속 흐름 반응기이다. 반응기 및 부품은 모두 stainless steel로 제작되었고, thermocouple은 iron - constantan으로 반응기 내부에 annular 형태로 삽입되어 있다. 액체 feed는 공급탱크로부터 정량펌프에 의해 일정 속도로 공급되며, 기체는 pressure reducing regulator에 의해 유속이 조절된다.



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

Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus.

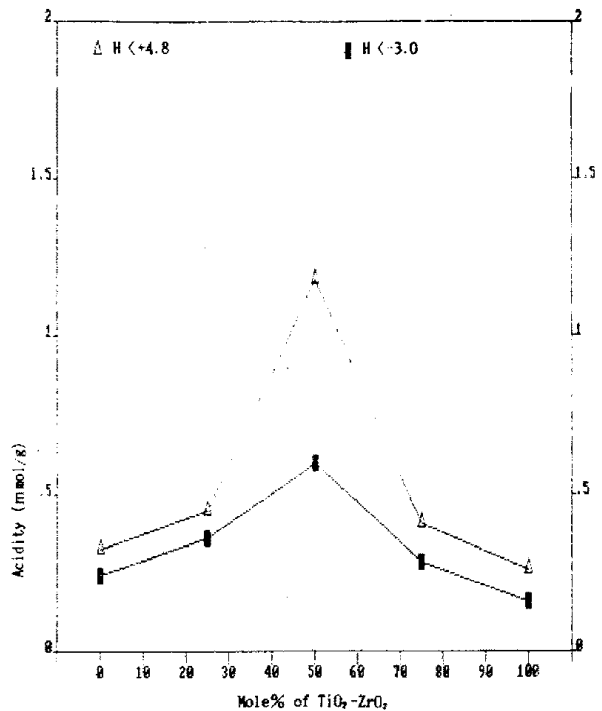


Fig 2. Acidity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> at various compositions.

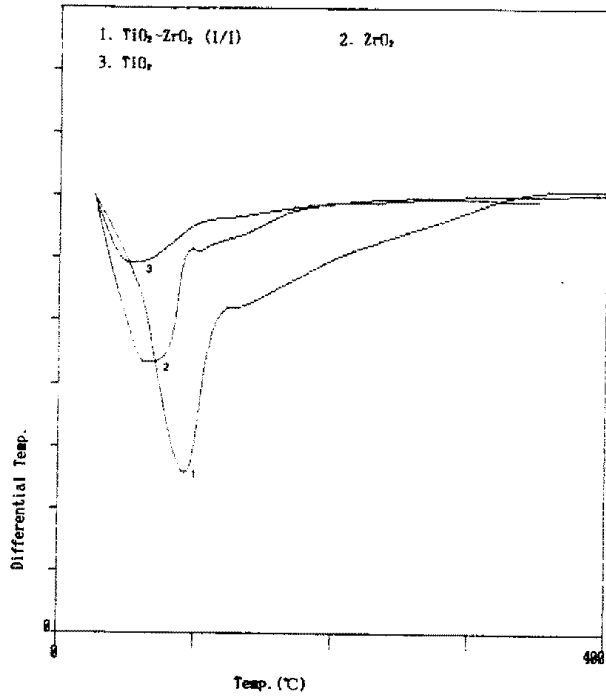


Fig. 3. DTA curves of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  at various compositions.

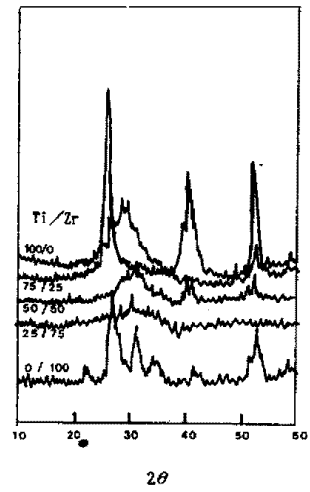


Fig. 4. X-Ray diffraction pattern of  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  at various compositions.

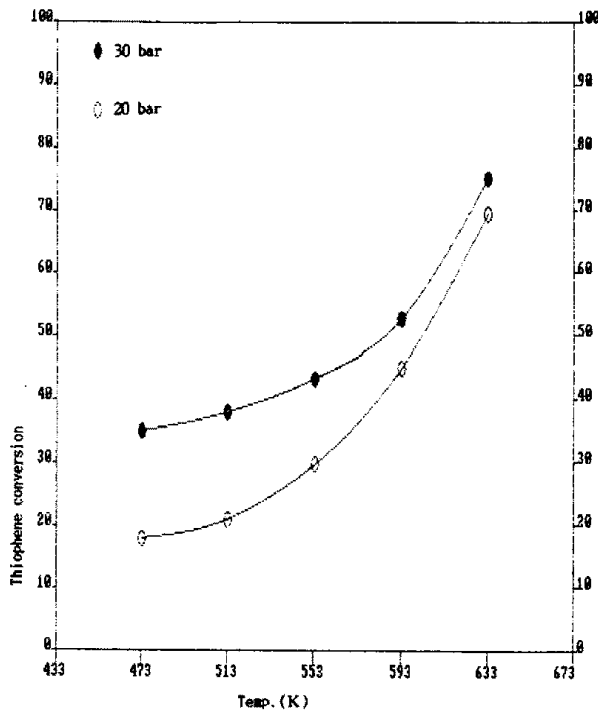


Fig. 5. Effect of temperature and pressure on HDS of thiophene.

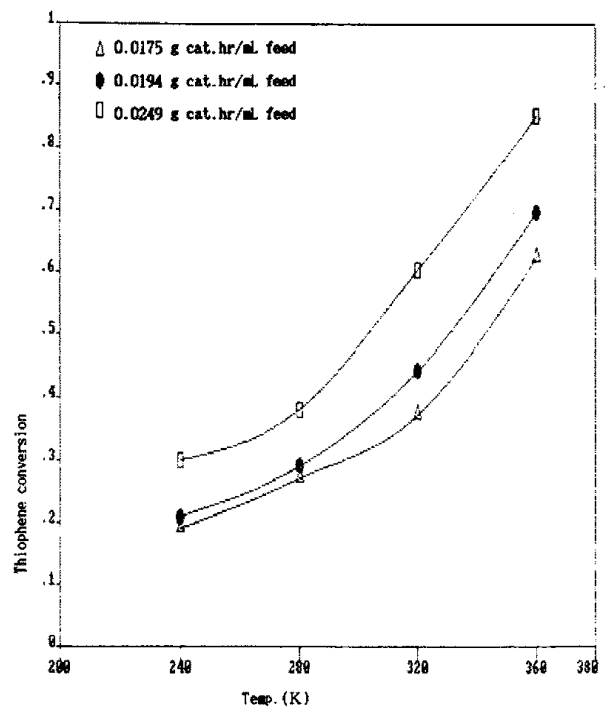


Fig. 6. Effect of contact time on HDS of thiophene.

### 3. 결 론

이상의 Ni-W/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매상에서 thiophene의 수첨탈황반응의 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 의 몰비를 달리하였을때 표면적, 산도, 산점의 세기가 각각의 순수물질 상태보다 크게 증가했는데, 이중 몰비가 1:1일때 가장 큰 변화를 보이면서 담체로서 적합한 성질을 나타내었다.

2) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(1:1) 에 담지된 Ni-W 촉매를 이용한 HDS 반응은 고온, 고압에서 전화율이 높았고, 접촉시간이 클수록 높은 전화율을 보였는데 특히, 593K 부근에서 급속한 증가를 나타내었다.

3) TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(1:1)을 담체로 수첨 탈황반응을 시행해본 결과, 전반적인 실험조건에서  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 를 대체하여 담체로서 사용할 수 있었다.

### 참 고 문 헌

1. Muralidhar, G., Massoth, F. E., and Shabtai, J., (1984), Catalytic Functionalities of Supported Sulfides, *J. of Catal.*, 85, 44.
2. Moss, R. L., (1976), *Experimental Methods in Catalytic Research*, Academic Press, New York, Vol. 2, 44.
3. Schwab, G. M., (1978), Structure Effects in Ethane Hydrogenolysis on Rh/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. of Catal.*, 27, 152.
4. Lee, C. and Schmidt, L. D., (1986), Structure Effects in Ethane Hydrogenolysis on Rh/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. of Catal.*, 27, 152.
5. Ogata, E., et al., (1973), The Effect of Oxidation State of Tungsten on Hydrocracking of n-Heptane over Tungsten Oxide, *J. of Catal.*, 29, 296.
6. Sajkowski, D. J. et al., (1986), The Role of the Zeolite in the Hydrogenolysis of C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub> Hydrocarbons on Ru Na Y Catalysts, *J. of Catal.*, 97, 549.
7. Yamazata, N., Owada, Y., Okaykbi, S., and Tanabe, K., (1977), The Effect of Carriers of MoO<sub>3</sub>-CoO and MoO<sub>3</sub> catalysts on the Activity for the Hydrocracking of Thiophene, *J. of Catal.*, 47, 358.
8. Daly, F. P., Ando, H., Schmitt, J. L., and Strum, E. A., (1987), Studies of Isotopic Exchange between Gaseous Hydrogen and Palladium Hydride Powder, *J. of Catal.*, 108, 409.