

황화 CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매상에서 수첨탈질반응과 수첨탈산소 반응의 상호작용

김 학 수* · 박 해 경 · 김 경 림

연세대학교 공과대학 화학공학과, *프랑스 파리 VI 대학교 표면과 구조의 반응성 연구실
(1990년 11월 14일 접수)

Interactions between Hydrodenitrogenation of Pyridine and Hydrodeoxygenation of m-Cresol over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ Catalyst

Hak-Soo Kim*, Hea-Kyung Park, and Kyung-Lim Kim

Dept. of Chemical Engineering, College of Engineering, Yonsei Univ.

*Lab. of Reactivity of Surface and Structure, Paris VI University, France

(Received November 14, 1990)

요 약

황화 CoMo/ γ -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 473~723 K의 온도와 10~15×10⁵ Pa의 압력 그리고 접촉시간 0.0125~0.03 g-cat hr/ml-feed 범위에서 pyridine의 수첨탈질반응과 m-cresol의 수첨탈산소반응의 상호작용 및 그 속도론에 관하여 연구하였다. Pyridine의 수첨탈질반응과 m-cresol의 수첨탈산소반응은 서로 상호반응을 저지 억제하였으며, pyridine에 의한 m-cresol의 수첨탈산소반응의 억제효과는 m-cresol에 의한 pyridine의 수첨탈질반응의 억제효과보다 더 커었으나 반응성은 m-cresol이 더 높았다. Pyridine의 수첨탈질반응 속도식 및 m-cresol의 수첨탈산소반응 속도식을 LHHW 모델을 이용하여 구한 결과 $\gamma_{\text{HDN}} = k_{\text{HDN}} \cdot K_p C_p / (1 + K_c C_c + K_p C_p)$, $\gamma_{\text{HDO}} = k_{\text{HDO}} \cdot K_c C_c / (1 + K_c C_c + K_p C_p)$ 였다. 각 온도에서 반응속도 상수 및 흡착평형상수를 구하여 Arrhenius plot과 Van't Hoff plot을 행하여 구한 활성화 에너지값은 pyridine과 m-cresol이 각각 16.21 Kcal/mole, 13.83 Kcal/mole 이었고, 흡착열은 각각 -6.458 Kcal/mole, -5.045 Kcal/mole 이었다.

Abstract : Interactions between pyridine hydrodenitrogenation (HDN) and m-cresol hydrodeoxygenation (HDO), and the kinetic analysis were studied over sulfided CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst at the range of temperatures between 473 K and 723 K, the total pressures between 10×10⁵ Pa and 50×10⁵ Pa, and the contact times between 0.0125 g-cat. hr/ml-feed and 0.03g-cat. hr/ml-feed. HDN of pyridine and HDO of m-cresol were inhibited by each other and the inhibition effect of HDO by pyridine is higher than that of HDN by m-cresol. But reactivity of m-cresol is higher than that of pyridine. The rate equations of pyridine and m-cresol were given to be $\gamma_{\text{HDN}} = k_{\text{HDN}} \cdot K_p C_p / (1 + K_c C_c + K_p C_p)$ and $\gamma_{\text{HDO}} = k_{\text{HDO}} \cdot K_c C_c / (1 + K_c C_c + K_p C_p)$ in terms of Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson model. At each temperature, reaction rate constants and adsorption equilibrium constants were

determined and the activation energies of pyridine HDN and m-cresol HDO are 16.21 and 13.83 kcal/mol, respectively and the heat of adsorptions are -6.458 and -5.045 kcal/mole, respectively.

1. 서 론

액체 탄화수소의 고갈로 인해 석탄, oil shale, tar sand, 잔류유분 등을 액체연류유로 전환시키는 공정, 연료자원과 chemical feed stock으로 이용하기 위한 biomass로부터 합성연료유를 만드는 공정에 관한 연구가 전세계적으로 활발히 진행되고 있는 실정이다 [1~3]. 그런데 이를 물질들은 유황과 질소 및 산소 분을 다양 함유하고 있으며[4, 8] 이중 유황과 질소 분은 산화에 의해 SO_x, NO_x 형태를 취함으로 대기 오염의 주원인이 되고 있으며 사용되는 촉매를 피복 하여 하여 촉매의 활성을 저하시키고 수명도 단축시킨다[4~11]. 또한 산소분의 존재는 산화물질인 연료의 가치를 크게 떨어뜨리며, 유분자체의 점성을 높여서 유분의 손실 및 수송비의 증가로 비용의 손실을 가져온다.

따라서 이러한 문제를 해결하기 위해 수첨탈질공정(HDN : Hydrodenitrogenation)과 수첨탈산소공정(HDO : Hydrodeoxygenation) 그리고 수첨탈황공정(HDS : Hydrodesulfurization)에 관한 많은 논문이 발표되고 있다[12~17, 29~31].

그런데 이러한 반응들은 별도의 공정에서 개별적으로 진행되는 것이 아니라 하나의 동일수첨처리촉매상에서 동시에 일어나기 때문에 HDS와 HDN, HDS와 HDO, HDN과 HDO 와의 상호영향에 관한 연구가 활발히 연구되고 있는 실정이다[18~24, 26, 28].

본 연구에서는 질소화합물로 pyridine을 산소화합물로는 m-cresol을 선정하여 황화 CoMo/γ-Al₂O₃ 촉매상에서 반응온도, 반응압력, 접촉시간에 따른 HDN과 HDO의 상호영향 및 그 속도론적 고찰을 수행하였다.

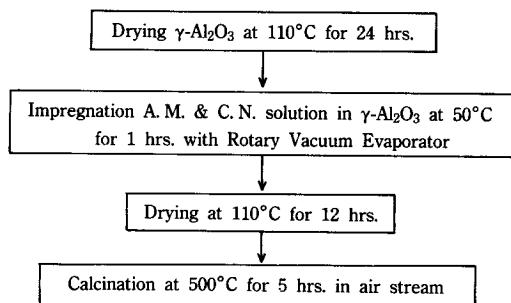
2. 실험 및 분석

2. 1. 촉매의 제조

촉매는 excess solution impregnation method로 제조하였고 담체로는 γ-Al₂O₃를 사용하였으며, 시약

으로는 Ammonium molybdate[(NH₄)₆·6Mo₇O₂₄·4H₂O]와 Cobalt nitrate[Co(NO₃)₂·6H₂O]를 사용하였다.

촉매의 제조공정은 Fig. 1과 같으며 조촉매와 주 촉매의 atomic ratio는 0.2로 하였다.



A. M. : Ammonium molybdate

C. M. : Cobalt nitrate

Fig. 1. Preparation procedure of catalyst.

2. 2. 촉매의 분석

촉매의 표면적 측정은 표면적분석기(Surface area analyzer, micromeritics)를 사용하여 세공부피, 세공의 크기분포, 공극률, 밀도 등을 측정하였으며, 또한 담체에 담지된 주촉매 및 조촉매의 양을 확인하기 위해 I.C.P(Inductively Coupled Plasma)로 분석하여 이 결과들을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Physical Properties of Catalyst

Item	γ-Al ₂ O ₃	CoMo/γ-Al ₂ O ₃
Co (wt%)		2.24
Mo (wt%)		6.79
Surface area(m ² /g)	211	163
Pore volume(cm ³ /g)	0.8917	0.6732
Porosity	0.605	0.58
Bulk density(g/cm ³)	0.68	0.74

2. 3. 실험장치

본 실험에서 사용된 실험장치는 불란서 석유연구소(IFP)에서 특허를 보유하고 있는 CATATEST UNIT LPD MODEL C를 사용하였다. 본 장치의 반응조건은 Table 2와 같으며, 반응기 및 공정도는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

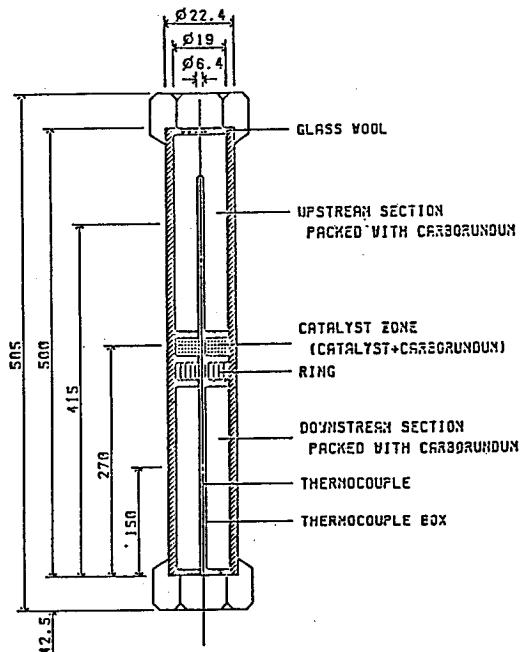


Fig. 2. Details of reactor.

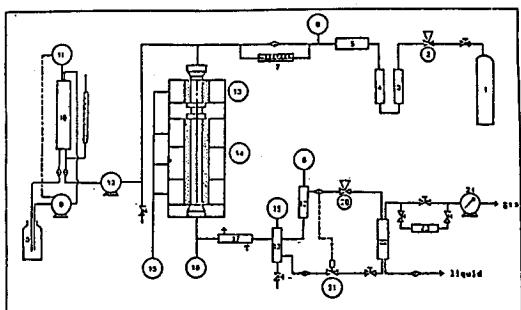


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

1. H₂ gas tank
2. Pressure regulator
3. Daxox unit
4. Drying column
5. Gas mass flowmeter
6. Pressure gauges
7. Capillary tube
8. Supply tank
9. Supply pump
10. Feed tank
11. feed

tank level controller 12. Metering pump 13. Preheater 14. Stainless steel reactor 15. Temperature regulator 16. Temperature recorder 17. Condenser 18. H. P. separator 19. H. P. sep. level controller 20. Back pressure regulator 21. Level control electrovalve 22. L. P. separator 23. Gas sampler 24. Wet gas meter

Table 2. Reactor Operation Specifications

- | |
|--|
| 1. Maximum working pressure : 150 bar(2200psig) |
| 2. Maximum working temperature : 550 °C |
| 3. Liquid flow rate : 10 – 750 cm ³ /hr |
| 4. Maximum gas flow rate(STP) : 250 l/hr |
| 5. Reactor volume : 0.14 l |

2. 4. 실험방법

촉매를 불활성 물질인 carborundum(SiC)과 무게비 1 : 10으로 혼합하여 충전시켰다. 또한 제조된 촉매는 산화물상태로 존재하므로 황화수소와 수소가스를 훌려보내주어 황화처리를 해주어야 한다. 상압, 380 °C에서 10vol % H₂S + 90 vol % H₂의 혼합가스를 15 l /hr의 유속으로 7시간 동안 통과시켜 촉매를 황화물상태로 전처리 시켜 주었다. 그리고 촉매의 안정화를 위해서 표준반응조건에서 72 hrs 동안 Aging 시켜준 후에 실험을 행하였다.

수소와 액체반응물을 반응전에 혼합되어 예열기에서 기화되어 촉매반응은 기상 불균일 반응이 되도록

Table 3. Ranges of Operating Conditions

Operat in variable	Level
Catalyst weight(g)	0.5, 1.0
Particle size(mesh)	30/50, 50/80, 80/100
Temperature(K)	423 – 723
Total pressure × 10 ⁻⁵ (Pa)	10 – 50
1/LHSV × 10 ³ (g cat. hr/ml feed)	12.5 – 30
Pyridine in n-heptane(mol%)	0.5 – 3.0
m-cresol in n-heptane(mol%)	0.5 – 3.0
Standard condition	
Temperature(K)	573
Total pressure × 10 ⁻⁵ (Pa)	30
1/LHSV × 10 ³ (g cat. hr/ml feed)	20

하였다.

본 연구와 실험 조건 및 표준조작 조건은 Table 3 과 같다.

2. 5. 분석

반응물 및 생성물의 분석은 Gas chromatography 를 이용하여 F.I.D.(Flame Ionization Detector)로 행하였다. 반응물 및 생성물분석의 난해성을 극복하기위해 column 은 각기 다른 packing material 을 채운 2 가지로 사용하였다. 그리고 반응생성물에 대한 정량분석은 표준 검량곡선을 이용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 예비실험

본 실험에 들어가기 앞서 본 실험결과에 영향을 미칠 수 있는 충전물의 영향, 촉매활성의 안정화, 내부물질전달효과와 외부물질전달효과 등을 예비실험을 통해서 알아본 바, 먼저 불활성충전물인 carborundum (SiC)이 반응에 끼치는 영향을 알아보기 위해서 반응기내에 촉매를 제외한 carborundum 만을 충전시킨 뒤 본 실험에서 가장 가혹한 조건인 723 K, 50×10^5 Pa 에서 실험을 행하였으나 탈질율과 탈산소율이 0.1~0.2 % 미만으로 거의 무시할 수 있었다. 물질전달효과는 Fig. 4, Fig. 5 에 나타나 있는 것처럼 촉매입자 크기나 촉매의 양의 변화가 전화율에 거의 영향을

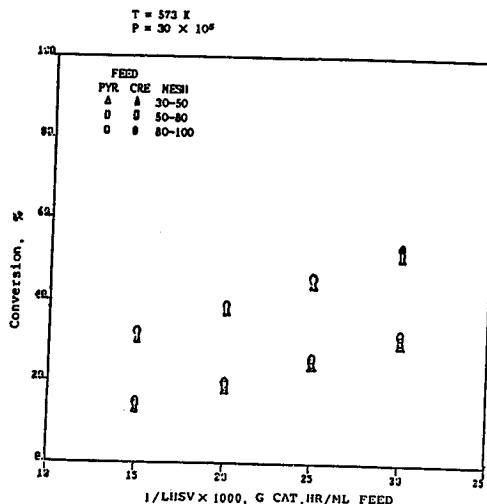


Fig. 4. Internal mass transfer effect.

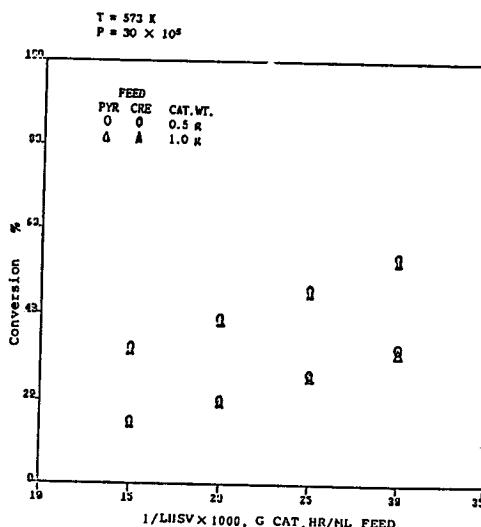


Fig. 5. External mass transfer effect.

미치지 않기 때문에 내부 및 외부물질전달효과도 무시할 수 있었다.

그리고 촉매활성의 안정화를 위해서 촉매를 충전한 후 72 시간 동안 표준조건에서 Aging 시킨 후 활성이 거의 일정한 것을 확인한 후 본 실험을 시작하였다.

3. 2. Pyridine 의 수첨탈질반응

압력과 온도를 변화시켜 순수 pyridine 과 pyridine + m-cresol 의 혼합물을 반응시켜, 이때의 각각에 대한 pyridine 의 탈질율의 변화를 Fig. 6 과 Fig. 7 에 나타내었다. 이들 그림으로부터 순수한 pyridine 은 압력과 온도가 증가할수록 전화율이 증가하였다. 그리고 pyridine + m-cresol 의 혼합물에서의 pyridine 의 탈질율이 순수한 pyridine 의 탈질율보다 약간 낮아짐을 알 수 있었다. 따라서 m-cresol 이 pyridine 의 HDN 반응을 약간이나마 억제한다고 추측된다. contact time 을 0.02 g-cat. hr/ml feed 로 압력을 30×10^5 Pa 로, 고정시킨 후 온도를 변화시키면서 m-cresol 의 농도 변화에 따른 pyridine 의 탈질율을 Fig. 8 에 나타내었다. pyridine 과 m-cresol 이 같이 1 mol/% 일 때는 탈질율의 감소폭이 매우 작았으나, m-cresol 이 3 mol % 일 때에는 현저히 감소함을 보여 준다.

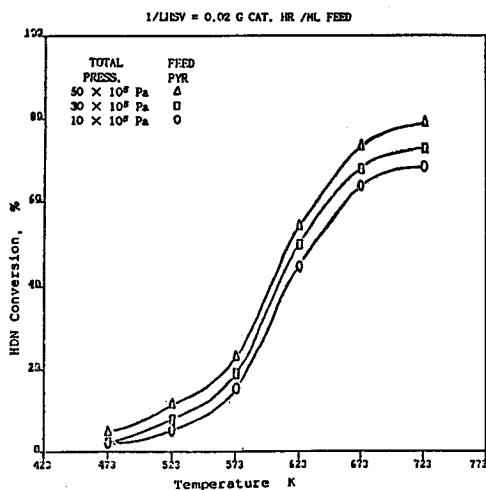


Fig. 6. HDN of pyridine.

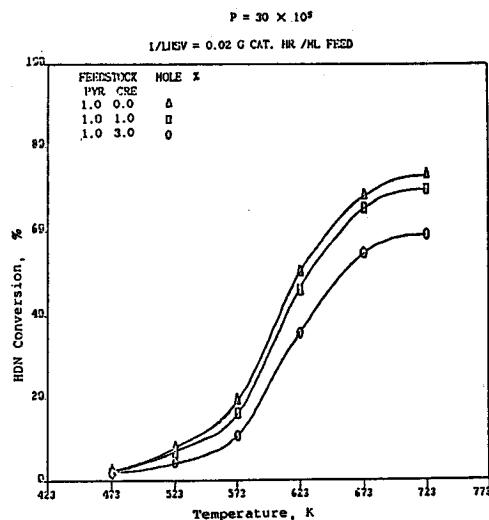


Fig. 8. Effect of m-cresol concentration on HDN of pyridine.

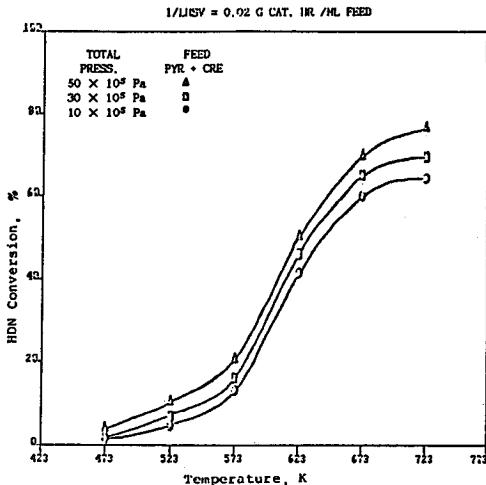


Fig. 7. HDN of pyridine in mixed feed.

3. 3. m-cresol의 수첨탈산소 반응

압력과 온도를 변화시키며 순수 m-cresol과 m-cresol+pyridine 혼합물을 반응시켜 이때의 각각에 대한 m-cresol의 탈산소율의 변화를 Fig. 9, Fig. 10에 나타내었다. 이로 부터 m-cresol+pyridine 혼합물의 경우도 순수한 m-cresol 만의 HDO 반응처럼 압력과 온도가 증가할수록 m-cresol의 전화율이 증가하였으나 순수 m-cresol의 전화율보다 혼합물에서의 m-cresol의 전화율이 크게 감소하였으나 pyridine이 3 mol % 일 때의 전화율과는 차이가 그리 크지는 않았다.

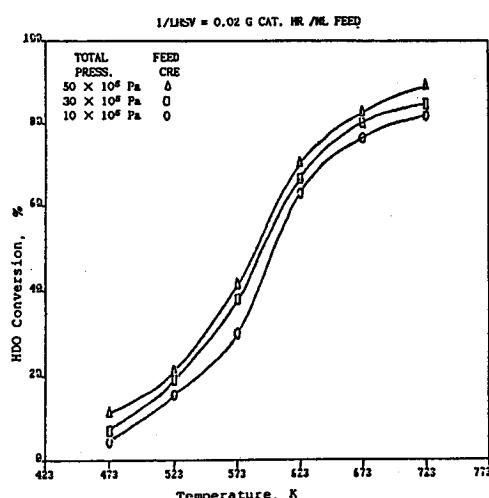


Fig. 9. HDO of m-cresol.

다.

3. 4. Pyridine의 HDN과 m-cresol의 HDO 반응의 비교 및 상호 영향

Fig. 6과 Fig. 9를 비교해 보면 m-cresol의 HDO 반응의 전화율이 pyridine의 HDN 반응의 전화율보다 높음을 알 수 있다. 이는 m-cresol의 반응성이 pyridine의 반응성보다 더 좋음을 보여준다.

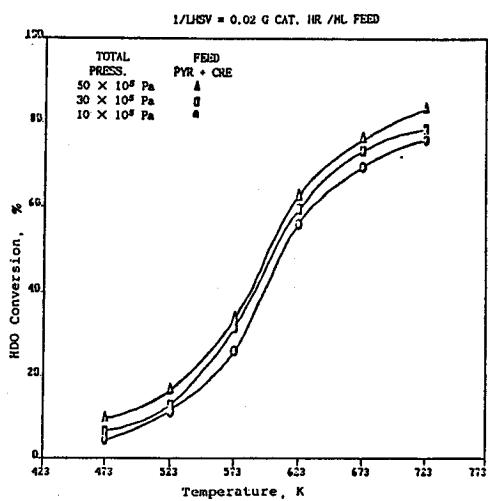


Fig. 10. HDO of m-cresol in mixed feed.

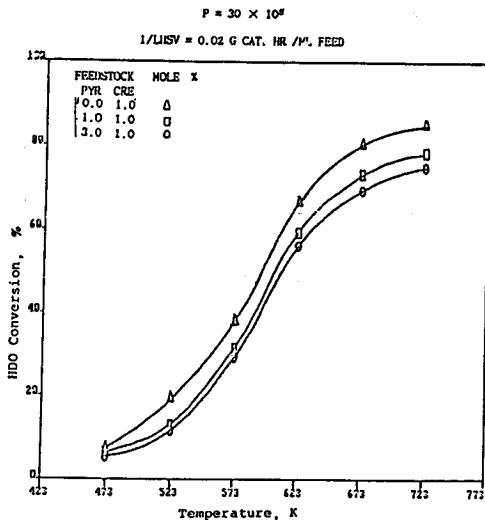


Fig. 11. Effect of pyridine concentration of HDO of m-cresol.

Fig. 7 과 Fig. 10 을 살펴보면 혼합물에서도 m-cresol 이 pyridine 보다 반응성이 좋았으나 그 차이는 순수한 반응물에서의 각각의 반응성 차이보다는 작았다. 이는 혼합물의 반응에서 m-cresol 에 의한 pyridine 의 HDN 반응의 억제율보다 pyridine 에 의한 m-cresol 의 HDO 반응 억제율이 더 크기 때문이다. Fig. 8 과 Fig. 11 을 살펴보면 m-cresol 의 HDO 반응은 pyridine 이 조금만 첨가되어도 그 저지영향이 현저하나 pyridine 의 HDN 반응은 m-cresol 이 많이 첨가되어

야만 저지 영향을 받는다.

3. 5. 자기 억제효과

m-cresol 의 농도가 일정할 때 pyridine 의 농도가 증가할수록 pyridine 탈질율은 Fig. 12로부터 감소함을 알 수 있었다. 이는 Gates 와 Boderick[32]이 활성점포화경향에 대해서 발표한 바 있으며 McIlvried [15] 와 Sonnemans et al.[33]은 pyridine 만의 HDN 반응의 self-inhibition 을 발표한 바 있는데 본 실험의 결과로부터 일정한 농도로 m-cresol 이 존재하는 경우에도 pyridine 의 self-inhibition 효과를 확인할 수 있었다.

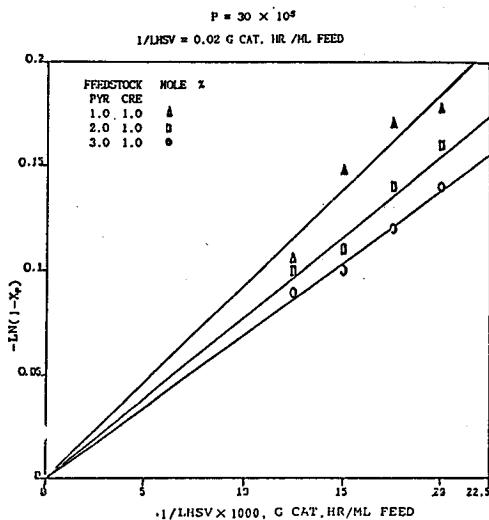


Fig. 12. Self-inhibition of HDN of pyridine.

3. 6. 수첨탈질반응과 수첨탈산소반응의 속도론적 고찰

속도론적 고찰에서는 intrinsic reaction rate constraint 인 k_{HDO} , k_{HDN} 와 거기에 따른 활성화에너지 구하고 adsorption equilibrium constraint 인 K_P , K_C 와 거기에 따른 흡착열을 구하여 각 반응물의 반응성의 크기 및 흡착정도에 따른 상호반응의 억제정도를 알아보았다.

본 연구에서는 수소를 일정한 mol 비로 과량으로 흘려보내고 pyridine 과 m-cresol 의 반응차수를 1 차로 가정하고 다음과 같은 2 개의 분리된 active site 를 갖는 LHHW(Langmuir-Hinshelwood-Hougen-Watson) Kinetic model 을 쓸 수 있었다[26~28].

a) HDN of pyridine in pyridine-only feed.

$$F_P \frac{dx_P}{dw} = \frac{k_{HDN} K_P K_H C_P P_H}{(1 + K_P C_P + K_{NH_3} C_{NH_3}) (1 + K_H P_H)} \quad (1)$$

b) HDN of pyridine in mixed m-cresol-pyridine feed.

$$F_P \frac{dx_P}{dw} = \frac{k_{HDN} K_P K_H C_P P_H}{(1 + K_P C_P + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_w C_w + K_C C_C) (1 + K_H P_H)} \quad (2)$$

c) HDO of m-cresol in m-cresol-only feed.

$$F_C \frac{dx_C}{dw} = \frac{k_{HDO} K_C K_H C_C P_H}{(1 + K_C C_C + K_w C_w) (1 + K_H P_H)} \quad (3)$$

d) HDO of m-cresol in mixed m-cresol-pyridine feed.

$$F_C \frac{dx_C}{dw} = \frac{k_{HDO} K_C K_H C_C P_H}{(1 + K_C C_C + K_w C_w + K_{NH_3} C_{NH_3} + K_P C_P) (1 + K_H P_H)} \quad (4)$$

이들 LHHW 식은 다음과 같은 가정에 의해 간략화 될 수가 있다.

1) 분모의 $1 + K_{NH_3} C_{NH_3}$ 는 일정하다. 즉 일정하게 HDO 와 HDN 에 영향을 미친다.

2) Odebumi 와 Ollis[26]는 H_2O 는 m-cresol 의 HDO 반응과 질소화합물의 HDN 반응에 그리 영향을 미치지 않는다고 하였으므로 $K_w C_w$ 는 무시할 수 있다.

3) 수소는 괴량이므로 $K_H P_H$ 가 일정하다고 볼 수 있으며 이 항을 k_{HDN} 과 k_{HDO} 에 포함시킬 수 있다.

4) 이 model 속도식에서 분모는 분자보다 변화속도가 굉장히 느리므로 분모는 초기조건에 고정시킨다. 이러한 가정하에서 속도식은 다음과 같은 적분된 속도식의 형태로 쓸 수 있다.

a) HDN of pyridine in pyridine-only feed.

$$\frac{W}{F_{PO}} = - \frac{1 + K_P C_{PO}}{k_{HDN} K_P C_{PO}} \ln(1 - X_P) \quad (5a)$$

$$= - \frac{1}{k'_{HDN} C_{PO}} \ln(1 - X_P) \quad (5b)$$

b) HDN of pyridine in mixed m-cresol-pyridine feed.

$$\frac{W}{F_{PO}} = - \frac{1 + K_P C_{PO} + K_C C_{CO}}{k_{HDN} K_P C_{PO}} \ln(1 - X_P) \quad (6a)$$

$$= - \frac{1}{k'_{HDN} C_{PO}} \ln(1 - X_P) \quad (6b)$$

c) HOD of of m-cresol in m-cresol-only feed.

$$\frac{W}{F_{CO}} = - \frac{1 + K_C C_{CO}}{k_{HDO} K_C C_{CO}} \ln(1 - X_C) \quad (7a)$$

$$= - \frac{1}{k'_{HDO} C_{CO}} \ln(1 - X_C) \quad (7b)$$

d) HDO of m-cresol in mixed m-cresol-pyridine feed.

$$\frac{W}{F_{CO}} = - \frac{1 + K_C C_{CO} + K_P C_{PO}}{k_{HDO} K_C C_{CO}} \ln(1 - X_C) \quad (8a)$$

$$= - \frac{1}{k'_{HDO} C_{CO}} \ln(1 - X_P) \quad (8b)$$

여기서 k'_{HDN} , k'_{HDN} , k'_{HDO} 와 k'_{HDO} 은 겉보기 속도 상수(apparent rate constant) 값이 된다.

(5b), (6b), (7b), (8b) 의 식이 성립하는가를 알아보기 위하여 각각의 식에 대해서 pseudo first order kinetics test 를 행하여 Fig. 13, Fig. 14, Fig. 15, Fig. 16 에 나타내었다. 이들 식에서 C_{PO} 와 C_{CO} 는 pyridine 과 m-cresol 의 feed 에서의 각각의 조성을 나타낸다. 그리고 k'_{HDN} , k'_{HDN} , k'_{HDO} , k'_{HDO} 는 겉보기 속도 상수가 되어 속도식의 parameter 는 다음과 같이 계산되어 진다.

1) 6a), 6b) 식으로부터 $(1/k'_{HDN})$ vs. C_{PO} 를 plot 하면 Fig. 17 과 같이 나타내어지는데 이선의 기울기 S_1 은 다음과 같이 된다.

$$S_1 = 1/k_{HDN}$$

그리고 이 직선의 절편 i_1 에서 K_P 와 K_C 와의 관계를 알 수 있다.

$$i_1 = \frac{1 + K_C C_{CO}}{k_{HDN} K_P}$$

즉 K_P 는 아래와 같다.

$$K_P = \frac{1 + K_C C_{CO}}{i_1 k_{HDN}} : \text{pyridine binding constant.}$$

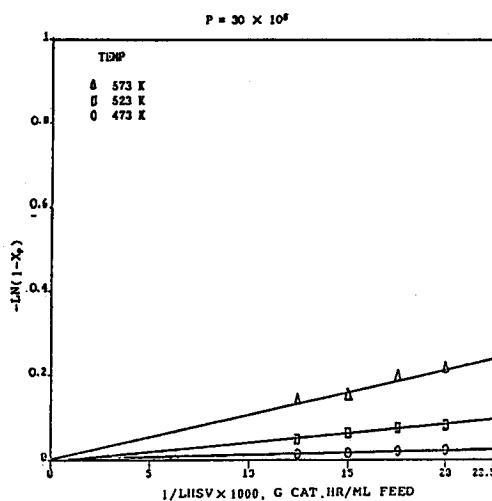


Fig. 13. Test of pseudo first order kinetics of pyridine.

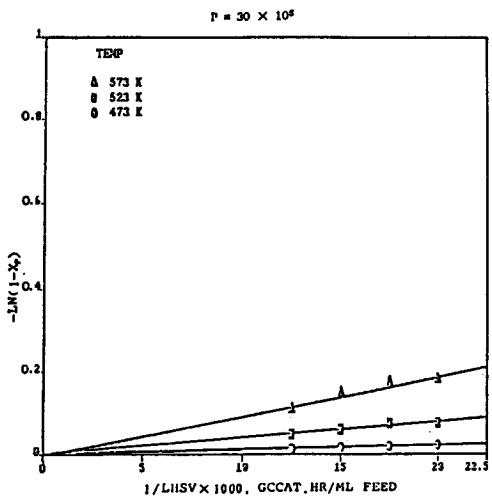


Fig. 14. Test of Pseudo first order kinetics of pyridine in mixed feed.

2) 식 5a), 5b) 와 6a), 6b) 로 부터

$$\frac{1}{k'_{HDNm}} = \frac{1}{k'_{HDN}} + \frac{K_C C_{CO}}{k'_{HDN} K_P}$$

따라서

$$K_C = K_P \left[\frac{1}{k'_{HDNm}} - \frac{1}{k'_{HDN}} \right] \frac{k'_{HDN}}{C_{CO}}$$

: m-cresol binding constant

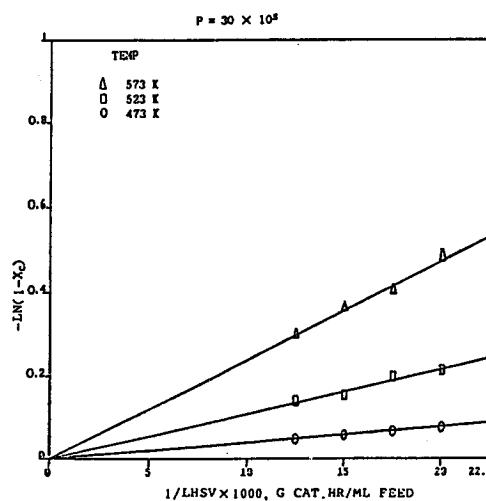


Fig. 15. Test of pseudo first order kinetics of m-cresol.

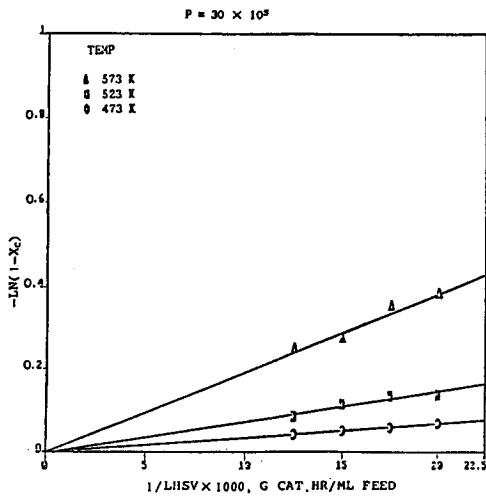


Fig. 16. Test of pseudo first order kinetics of m-cresol in mixed feed.

여기서 k_{HDN} , k'_{HDNm} , k_{HDO} , C_{CO} , S_1 그리고 i_1 은 알 수 있으며 식 10b), 11b)는 두 개의 미지수 K_P 와 K_C 를 포함한 두 개의 식이 되므로 이 두 식을 연립하여 K_P 와 K_C 를 계산할 수 있다.

3) 식 8a) 와 8b)로부터 $1/k'_{HDNm}$ vs. C_{PO} 의 plot 가 Fig. 17에 나타나 있는 데 여기서의 기울기 S_2 와 절편 i_2 는 다음과 같다.

$$S_2 = K_P / k_{HDO} K_C$$

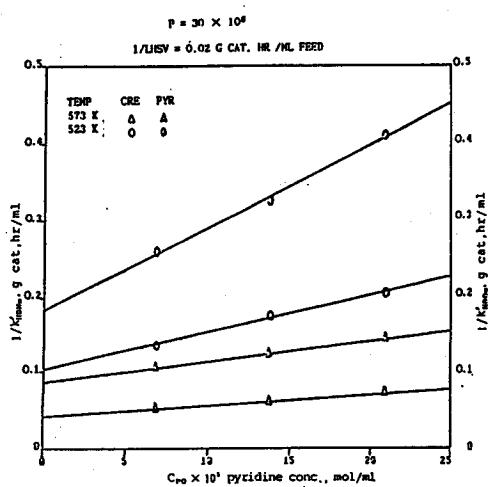


Fig. 17. Inverse apparent first order rate constants vs. pyridine feed concentration.

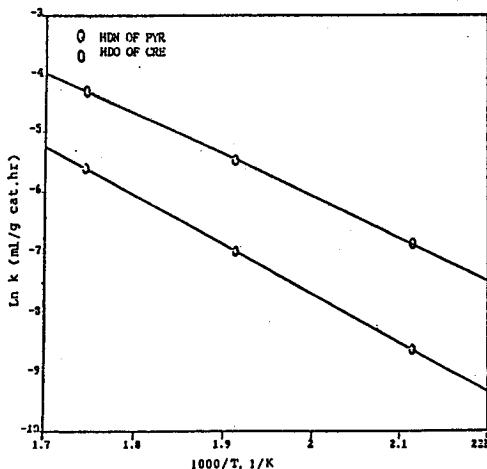


Fig. 18. Arrhenius plot for k_{HDO} and k_{HDO} .

$$i_2 = \frac{1 + K_C C_{CO}}{k_{HDO} K_C}$$

따라서 $k_{HDO} = \frac{K_p}{S_2 K_c}$ 가 된다.

이렇게 하여 k_{HDO} , k_{HDO} , K_p , K_c 의 값을 구하여 그 결과를 Table 4에 나타내었다.

또한 $\ln k_{HDO}$, $\ln k_{HDO}$ vs. $1/T$ 을 Fig. 18에 plot 하여 그 각각의 기울기로부터 활성화 에너지(E_a)의 값을 구하여 Table 5에 나타내었다. 마지막으로 흡착평형 상수를 Van't Hoff plot 하여 Fig. 19에 나타내었으며

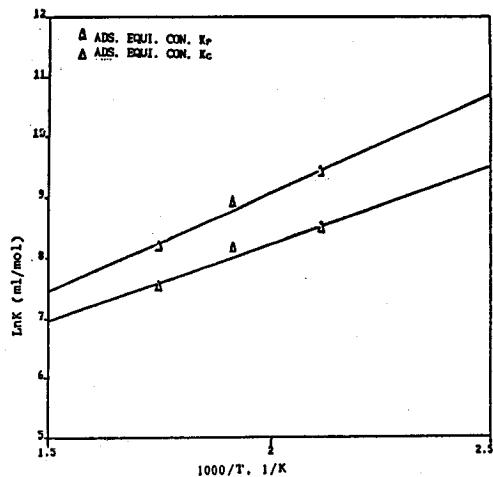


Fig. 19. Van't Hoff plot for adsorption equilibrium constant K_p and K_c .

Table 4. Rate Constant Parameter for PYR & CRE

Temp.	$-\ln k_{HDO}$	$-\ln k_{HDO}$	K_p (ml/mole)	K_c (ml/mole)
573 K	5.61	4.29	3572	1824
523 K	6.98	5.48	7256	3460
473 K	8.62	6.86	12014	4721

Table 5. Activation Energy for PYR & CRE

Component	Activation energy E_a (kcal/mole)
Pyridine	16.21
m-cresol	13.83

Table 6. Heat of Adsorption from ads. equil. const.

Component	Heat of adsorption (kcal/mole)
Pyridine	-6.458
m-cresol	-5.045

그 각각의 기울기로부터 각각의 흡착열을 구하여 Table 6에 나타내었다.

Table 4에서 보는 바와 같이 intrinsic reaction rate constant은 m-cresol이 pyridine 보다 크다는 것을 알 수 있었다. 따라서 m-cresol의 반응성이 더 좋음을 알 수 있었고, 이는 Table 5에서 보는 바와 같이 활성화에너지(E_a)의 값도 m-cresol이 pyridine 보다 작은 것과도 일치한다. 또한 Table 4에서 binding constant는 pyridine이 m-cresol 보다 큼을 알 수 있고,

Table 6로 부터 흡착열이 pyridine 이 m-cresol 보다 더 큰 것으로부터 촉매 site에 pyridine 이 m-cresol 보다 더 강하게 흡착한다는 것을 알 수 있었다. 그 이유는 촉매의 수첨활성점은 금속 표면일 것임으로 금속과의 interaction으로 보아서 pyridine 이 약한 염기성을 띠고 있는 바 m-cresol 보다는 조금 더 강하게 흡착되는 걸로 사료된다.

따라서 pyridine에 의한 m-cresol의 HDO 반응의 억제효과가 m-cresol에 의한 pyridine의 HDN 반응의 억제효과보다 큰 이유를 이로부터 추측할 수 있었다.

4. 결 론

황화 CoMo/γ-Al₂O₃ 촉매상에서 pyridine의 수첨탈질반응과 m-cresol의 수첨탈산소반응의 상호작용에 관한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 본 연구의 반응조건에서 pyridine의 수첨탈질반응과 m-cresol의 수첨탈산소반응은 서로 상호반응을 저지 억제하였으며, pyridine에 의한 m-cresol의 수첨탈산소반응의 억제효과는 m-cresol에 의한 pyridine의 수첨탈질반응의 억제효과보다 더 컸다.

(2) 반응성은 m-cresol이 pyridine 보다 더 좋았으며 반응물의 농도가 높을수록 전화율은 더 감소하였다.

(3) 수소분압을 과량으로 고정시킨 상태에서 혼합물에서의 pyridine의 수첨탈질 반응속도식과, m-cresol의 수첨탈산소 반응속도식은 다음과 같았다.

$$\gamma_{\text{HDN}} = \frac{k_{\text{HDN}} K_p C_p}{1 + K_c C_c + K_p C_p}, \quad \gamma_{\text{HDO}} = \frac{k_{\text{HDO}} K_c C_c}{1 + K_c C_c + K_p C_p}$$

(4) pyridine의 수첨탈질반응과 m-cresol의 활성화에너지값은 각각 16.21 kcal/mole, 13.83 kcal/mole이었다. 또한 흡착평형상수 K_p와 K_c로부터 흡착열은 $\Delta H_p = -6,458 \text{ kcal/mole}$ 이었고, $\Delta H_c = -5,045 \text{ kcal/mole}$ 이었다.

감사의 말

본 연구는 한국과학재단의 지원을 받아 이루어진 것입니다. 연구비를 지원해 준 한국과학재단에 감사를 드립니다.

기호설명

PYR	pyridine
PIP	piperidine
PA	pentylamine
NPP	N-Pentylpiperidine
DPA	dipentylamine
CRE	m-cresol
MCH	methylcyclohexane
TOL	toluene
dp	catalyst particle diameter, cm
h	heat transfer coefficient between gas and particle, cal/sec. cm ² K
LHSV	liquid hourly space velocity, ml-feed/g-cat. hr.
p	total pressure, Pa
γ_{HDN}	HDN reaction rate, g-mol/g-cat. hr.
γ_{HDO}	HDO reaction rate, g-mol/g-cat. hr.
R	gas constant, cal/g-mol. K
T	temperature, K
W	catalyst weight, g
λ	thermal conductivity of particle, cal/sec. cm K
k_{HDN}	intrinsic reaction rate constant of HDN, g-mol/g-cat. hr.
k_{HDO}	intrinsic reaction rate constant of HDO, g-mol/g-cat. hr.
k'_{HDN}	apparent reaction rate constant of HDN, g-mol/g-cat. hr.
k'_{HDO}	apparent reaction rate constant of HDO, g-mol/g-cat. hr.
$k'_{\text{HDN},m}$	apparent reaction rate constant of HDN in mixed feed, g-mol/g-cat. hr.
$k'_{\text{HDO},m}$	apparent reaction rate constant of HDO in mixed feed, g-mol/g-cat. hr.
K _p	adsorption equilibrium constant of pyridine, ml/mole.
K _c	adsorption equilibrium constant of m-cresol, ml/mole.

참 고 문 헌

1. C. N. Satterfield and J. F. Cocchetto, *Ind. Eng.*

- Chem. Process Dev.*, **20(1)**, 53(1981).
2. S. Knishnamurthy, S. Panvelken and Y. T. Shah, *J. AIChE* **27(6)**, 994(1981).
 3. R. Bartsch and C. Taniellian, *J. Catal.*, **3**, 353(1974).
 4. C. Aubert, R. Durand, P. Geneste and C. Moreau, *J. Catal.*, **97**, 169(1986).
 5. J. A. Wikens, et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **19**, 154(1980).
 6. P. B. Weitsz and C. D. Prater, *Advan. Catal.* **6**, 143(1954).
 7. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", N. Y. McGraw-Hill 265(1980).
 8. C. N. Satterfield and S. Gultekin, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **20(1)**, 62(1981).
 9. F. F. Lepage et al., "Applied Heterogeneous Catalysis", Technip, IFP, Paris, 394–396(1978).
 10. G. H. Singhal, R. L. Espino and J. E. Sobel, *J. Catal.*, **67**, 446(1981).
 11. R. K. R. Kallurg, M. R. Wanda, T. T. Thomas, D. G. B. Boocock, A. Crimi and Dougias, *J. Catal.*, **96**, 35(1985).
 12. E. O. Odebunmi and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **80**, 56 (1983).
 13. K. L. Kim and K. L. Choi, *Ind. Chem. Eng.*, **27(2)**, 340(1987).
 14. H. Y. Shah and L. N. Satterfield, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **23(1)**, 20(1984).
 15. H. G. McIlivred, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **10(1)**, 125(1971).
 16. C. L. Lee and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **87** 325(1984).
 17. D. R. Kilanowski and G. C. Gates, *J. Catal.*, **62**, 70(1980).
 18. E. Furionsky, *J. AIChE* **25(2)** 306(1979).
 19. K. L. Kim, K. S. Choi and H. S. Lee, proceedings of the 4th ROK/ROC Joint Workshop on Catalysis, 75(1987).
 20. M. Modell, et al., *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **29** 296(1980).
 21. M. Nagai, T. Masunaga and N. Hana-Oka, *J. Catal.*, **101**, 284(1986).
 22. L. D. Rollmann, *J. Catal.*, **46**, 243(1977).
 23. C. N. Satterfield, M. Modell and I. F. Mager, *J. AIChE* **21(6)** 1100(1975).
 24. S. H. Yang and C. N. Satterfield, *J. Catal.*, **81**, 335 (1983).
 25. N. Masatoshi and K. Toshiaki, *J. Catal.*, **81**, 440 (1983).
 26. E. O. Odebunmi and D. F. Ollis, *J. Catal.* **80**, 76 (1983).
 27. C. L. Lee and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **87**, 332(1984).
 28. E. O. Odebunmi and D. F. Ollis, *J. Catal.*, **80**, 65 (1983).
 29. R. K. Gupta, et al., *J. Appl. Chem. Biotechnol.*, **28**, 641(1978).
 30. C. N. Satterfield, "Heterogeneous Catalysis in Practice", N. Y. McGraw-Hill, 235(1980).
 31. K. L. Kim, K. S. Choi and C. H. Shin, Proceedings of the 3th ROK/ROC Joint Workshops on Catalysis, 249(1985).
 32. G. C. Gates and D. H. Broderick, *J. AIChE* **27(4)**, 663(1981).
 33. J. Sonnemann, P. Mars, *J. Catal.*, **34**, 215(1974).