

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

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

전광승 · 김문찬 · 김경림

연세대학교 화학공학과  
(원고접수: 1992. 2. 7)

Kwang-Seoung Jun, Moon-Chan Kim and Kyung-Lim Kim

Department of Chemical Engineering, Yonsei University  
(Received: 7 February 1992)

#### Abstract

Hydrodesulfurization of thiophene was studied over Ni-W/TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> catalysts in a fixed bed flow reactor. The ranges of experimental conditions were at the temperatures between 200°C and 360°C, the pressures between 20 X 10<sup>5</sup> and 30 X 10<sup>5</sup> Pa. The catalysts were reduced with the flow of 10 L/hr of H<sub>2</sub> at the temperature of 350°C. It was found that TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> supported catalysts had similar activity to  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported. The largest surface areas and the highest acidity occurred as the binary oxides were mixed with equal molar ratios. The HDS increased with increasing temperatures, pressures and contact times.

#### 1. 서 론

수첨탈황(HDS)은 대기오염방지를 위하여 석유유분으로부터 황분을 황화수소로 전환시켜 제거하는 공정으로 석유정제 공정에 널리 사용되며 경제적 측면에서 매우 중요한 공정이다(Muralidhar et al., 1984).

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

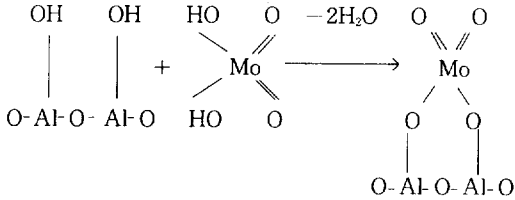
담체에 대한 전통적인 점은 담체가 촉매반응에 참여하지 않는다는 것이다. 즉, 담체는 금속이 분산될 수 있는 공간을 제공하고 촉매의 안정성을 높여서 고온에서도 계속적으로 사용할 수 있도록 하는 역할을 한다. 그러나 최근에는 담체의 물리적, 화학적 성질이 촉매의 활성에 많은 영향을 미친다는 사실이 인식되고 있다. 담체의 물리적 성질은 금속의 분산과 관련이 있고, 화학적 성질은 촉매의 분산과

전자기적 효과에 영향을 미치는 것으로 연구자들은 보고하였다(Moss et al., 1976).

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.

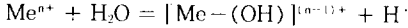
금속과 담체의 상호작용은 촉매 전반의 활성에 큰 영향을 미친다. Schwab(1978)는 담지된 촉매의 전자적 효과를 연구한 결과, 담체는 다원소 촉매의 표면적을 증가시키고 담체와 촉매 원소간의 에너지적 상호작용으로 인하여 새로운 특성을 나타낸다는 사실을 밝혔으며, 그 이후 SMSI(strong metal support interaction) 효과에 대한 연구가 계속되고 있다. 일반적으로 촉매의 SMSI 효과는 탄화수소의 수소화분해반응 활성도를 감소시키는 것으로 알려졌다(Lee et al., 1986; Ogata et al., 1973; Sajkowski et al., 1986).

Yamazata 등 (1971) 은 Mo과 담체와의 상호작용이 담체상의 -OH 수에 좌우된다고 보고하였다. 즉, MoO<sub>3</sub>가 합침과 소성의 과정에서 2-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 다음과 같이 상호 작용한다는 것이다.



결국 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 상에 존재하는 -OH의 양이 산화물 생성에 중요한 역할을 한다는 것이다.

Daly 등 (1987) 은 NO 화학흡착 실험을 통하여 담체의 전기음성도가 갈수록 더 많은 활성점이 생성됨을 발견 하였고, 이러한 현상의 원인은 금속과의 상호작용이 작기 때문이라고 주장하였다. Shibata 등 (1973) 은 산도와 전기음성도의 관계를 연구한 끝에 전기음성도가 커질수록 산도가 증가함을 발견하였다. 이러한 결과는 다음 식을 생각할 때 타당함을 알 수 있다.



## 2. 실험

### 2. 1. 촉매의 제조 및 물성측정

담체는 titanium tetrachloride와 zirconium tetrachloride를 여러가지 비율로 coprecipitation시킴으로써 얻어졌다(Willard et al., 1987).

본 실험에서는 회전식 감압증류(rotary vacuum evaporation)에 의한 합침법으로 제조한 촉매를 사용하였다.

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

담체의 산도를 측정하기 위해 시료를 용기에 넣고, 벤젠을 넣은 후 0.1N n-butylamine용액을 이용하여 적정했다. 지시약으로는 methylred(pKa = +4.8)와 dicinamalacetone(pKa = -0.3)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℃/min (30℃ → 800℃)이었다.

담체의 제조는 TiCl<sub>4</sub>와 ZrCl<sub>4</sub> 그리고 EtOH를 각

기 몰비대로 섞고, NH<sub>3</sub>용액(28%)을 pH 8.5까지 5cc/min의 속도로 가하고 여과한 후 증류수로 세척한 다음, 110℃에서 24시간동안 건조시킨 후 550℃에서 3시간 동안 소성시켰다.

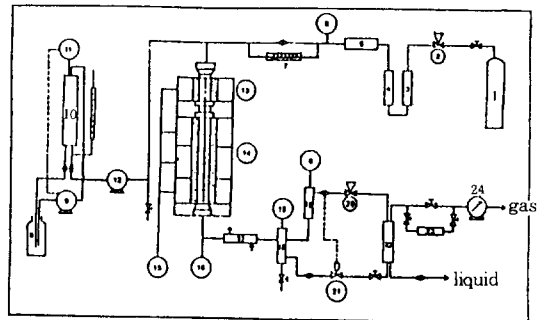
촉매의 제조는 담체를 110℃에서 24시간동안 건조시킨 후 ammonium tungstate용액을 60℃에서 합침시킨 후 110℃에서 24시간동안 건조시킨 후 550℃에서 5시간동안 소성시킨다. 다시 여기에 nickel nitrate 용액을 60℃에서 합침시키고 110℃에서 24시간동안 건조시킨 후 550℃에서 5시간동안 소성시켜서 제조하였다.

담체로 사용한 이성분계 산화물의 결정구조를 알아보기 위하여 조성을 변화시키며 분석하였다. 측정은 20 = 20 - 60°의 범위에서 행해졌다.

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

### 2. 2. 실험장치 및 방법

실험장치는 LPD CATATEST unit model C(IFP license, Geomecanique)로서 그림 1에 나타내었다. 이 장치는 최대 압력 150 bars, 최대 온도 550℃까지 올릴 수 있는 고온고압 촉매반응 장치로서 반응



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

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

기 형태는 고정층 연속 흐름 반응기이다. 반응기 및 부품은 모두 stainless steel로 제작되었고, thermo-couple는 iron-constantan으로 반응기 내부에 annular 형태로 삽입되어 있다. 액체 feed는 공급탱크로부터 정량펌프에 의해 일정 속도로 공급되며, 기체는 pressure reducing regulator에 의해 유속이 조절된다. 반응압력은 back pressure regulator에 의해 조절되고 온도는 temperature regulator에 의해 제어된다. 반응 생성물은 condenser에서 응축하여 H. P. separator를 거친 후 최종적으로 L.P. separator에서 액체와 기체로 분리된다. 촉매는 100-140 mesh의 것을 촉매층의 온도구배를 없애고 물질전달 저항을 억제하기 위해 carborundum(SiC)으로 희석하여 반응기에 장전하였고, 촉매층의 양쪽에도 불활성 물질인 carborundum을 채워 넣었다. 접촉시간은 0.0175~0.0249hr이었다.

반응전에 촉매를 환원시키기 위해 350°C, 30bar에서 6시간 동안 10 L/hr로 수소를 흘려 보내주었고, 그 후 반응조건을 고정시킨 후 연속적으로 실험을 행하였다.

액체시료는 정량램프에 의해 일정한 속도로 반응기 상부에 공급되었고, 수소는 수소 기체중에 존재하고 있는 미량의 산소를 제거하기 위해 deoxo unit에서 산소를 물로 전환시킨 후, molecular sieve 5A가 충전되어 있는 column을 통과시켜 건조한 후 공급했다.

본 실험에서의 조작 조건 범위 및 표준 조건은 표 1에 명시했다.

Table 1. Range of experimental conditions.

Process Variables	Ranges
Catalyst Weight (g)	0.5
Particle size (mesh)	100 - 140
Temperature (°C)	200 - 360
Pressure (bar)	20 - 30
W/F (g cat. hr/mL feed)	0.0175 - 0.0249
Standard condition	
Process Variables	Ranges
Temperature (°C)	270
Pressure (bar)	20
W/F (g cat. hr/mL feed)	0.02

### 2. 3. 분석

반응물 및 생성물의 분석은 G. C. (FID)를 이용

하였으며 1% NaOH와 10% carbowax 1000을 chromosorb W에 입힌 충전 물질을 채운 길이 3m, 내경 3mm column을 사용하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3. 1. TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>의 물성

TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 조성에 따른 표면적의 변화를 그림 2에 나타내었다. 각각의 표면적은 TiO<sub>2</sub> 함량이 증가함에 따라 계속 증가하다가 몰비가 1:1일때를 기점으로 다시 감소하였다.

TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub> 각각의 표면적과 1:1의 성분을 가진 이성분 산화물의 표면적을 비교해 볼 때 각각의 표면적을 합친 것보다 이성분 산화물의 표면적이 훨씬 큼을 알 수 있다. 이는 이성분 산화물이 각각의 물질로부터 물리적으로 합성되어서 얻어지는 형태가 아니라 화학적으로 합성되어서 새로운 구조로 얻어지는 형태임을 입증한다.

대개의 경우 담체의 표면적이 클수록 바람직함을 고려할 때(Satterfield, 1980), 몰비 1:1의 시료는 담체로써 사용되기에 좋은 가능성을 보였다. 그림 3에는 조성에 따른 산도(acidity)를 나타내었다. ZrO<sub>2</sub>는 약한 산성을 띠고 산도가 낮은 것으로 연구되었고(Yamaguchi et al., 1973; Ryndin et al., 1981), TiO<sub>2</sub>는 낮은 온도(400°C)에서 소성될 때

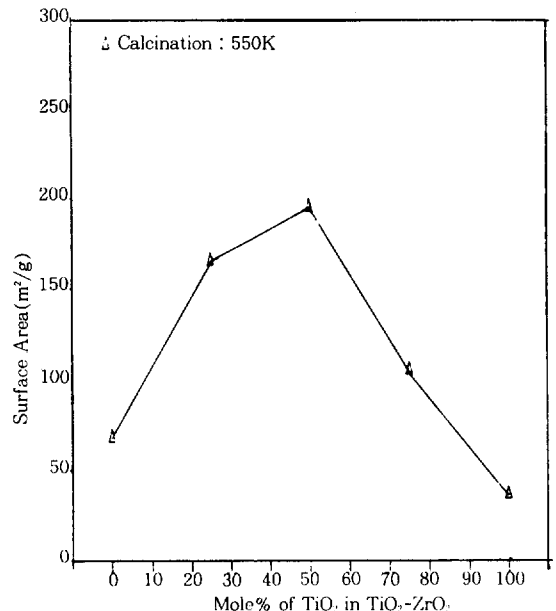


Fig. 2. Surface area of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> at various compositions.

약간의 산도를 보이는 것으로 알려져있다. 본 실험 결과에서도 같은 현상을 보였는데, 특이한 점은 조

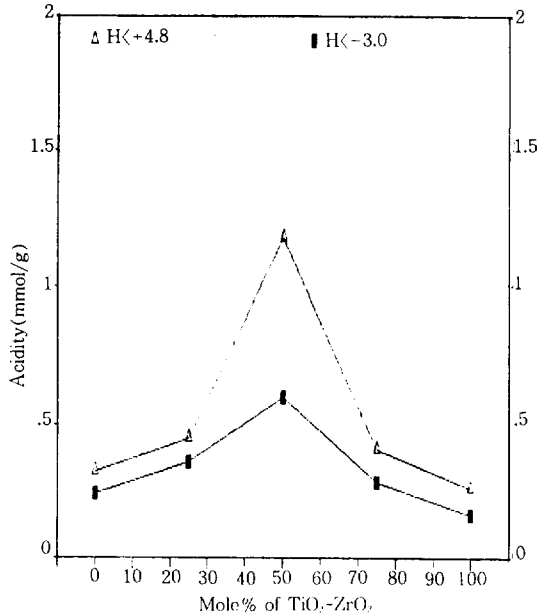


Fig. 3. Acidity of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> at various compositions.

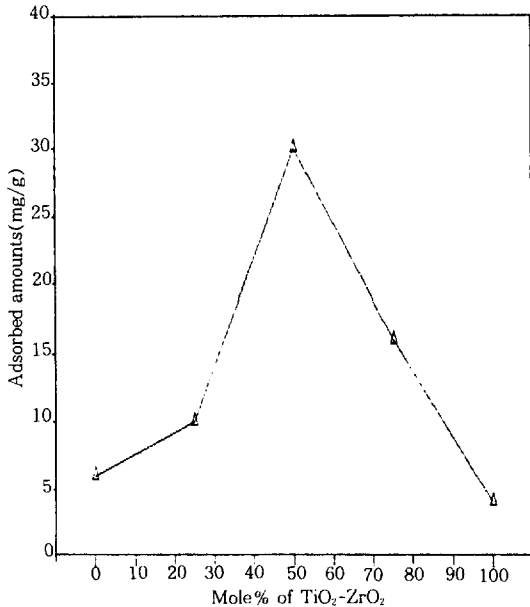


Fig. 4. Amounts of thiophene adsorbed over TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> at various compositions.

성비가 증가할수록 산도가 급속히 증가하다가 몰비 1:1인 시점 이후로 급속히 감소하는 점이다. 두 물질의 순수 상태에서 각각의 산도를 합한 양보다 몰비 1:1인 시료의 산도가 훨씬 큰 것을 볼 때, 새로이 산점이 생성되었음을 알 수 있다.

그림 4에는 이성분 산화물의 성분을 달리하면서 thiophene 을 흡착시켰을 때 흡착되는 thiophene 의 양을 나타내었다. 마찬가지로 몰비 1:1일 때 가장 많은 양이 흡착되었다.

산화물 표면에 있는 산점의 세기(acid strength)를 측정하기 위해 DTA 를 사용하였고, 그림 5에서는 그 결과를 나타내었다. TiO<sub>2</sub>의 경우 50°C에서, ZrO<sub>2</sub>의 경우 70°C 부근에서, 그리고 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(1:1)의 경우 100°C 부근에서 peak 를 보였다. 결국 복합산화물의 경우가 순수성분 일때보다 산점의 세기가 더 센 것을 알 수 있다.

그림 6에는 TGA 를 이용하여 산도를 알아본 결과를 나타내었다. 곡선을 볼때 TiO<sub>2</sub> 나 ZrO<sub>2</sub> 의 경우 미량의 산점이 존재하는 반면 복합산화물의 경우에는 다량의 산점이 존재하는 것을 알 수 있었다. 이 결과는 titration 실험 결과와 일치한다.

그림 7에는 TGA 와 DTA 의 결과를 이용하여 산점 세기에 대한 산점의 분포를 나타내었다. 복합

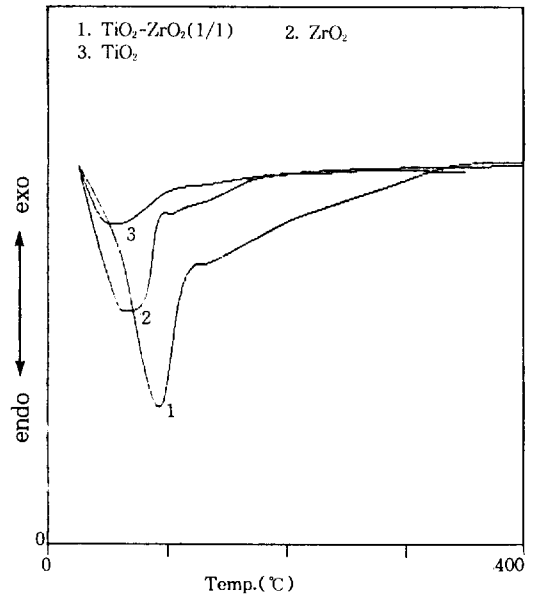


Fig. 5. DTA curves of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> at various compositions.

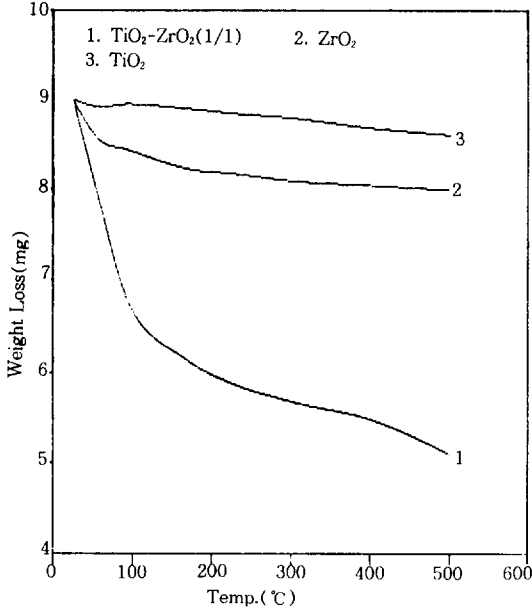


Fig. 6. TGA curves of  $TiO_2-ZrO_2$  at various compositions.

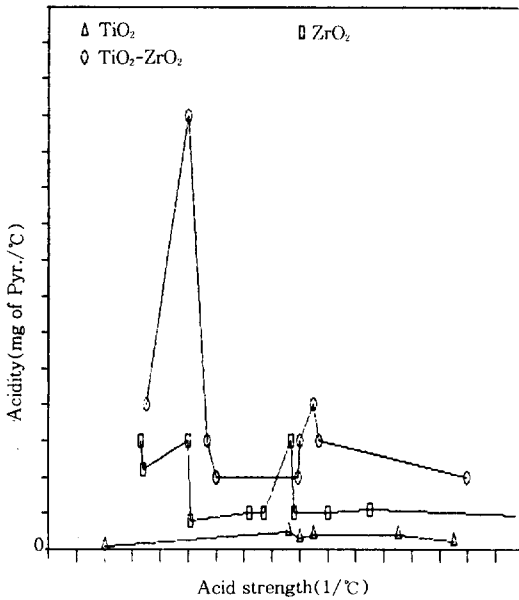


Fig. 7. Acidity at various acid strengths.

산화물의 경우 순수성분일 때보다 산점 세기 전반에 걸쳐 많은 산도를 갖고 있는 것으로 나타났다.

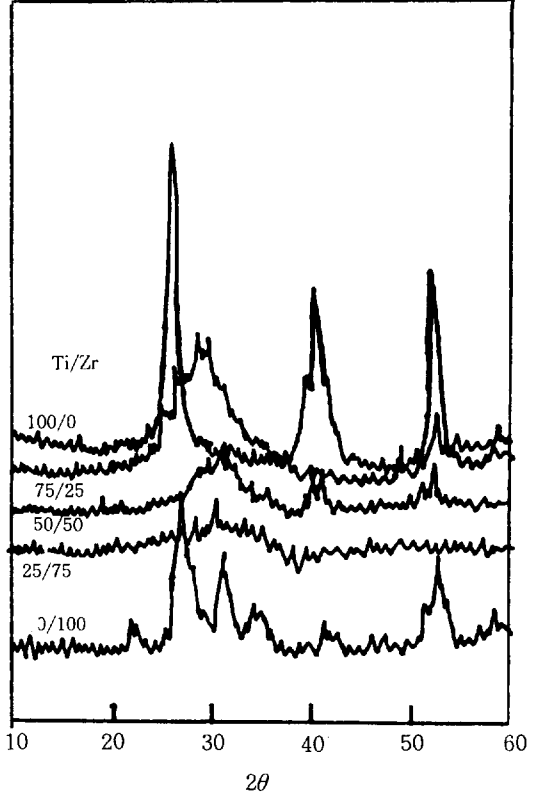


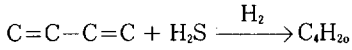
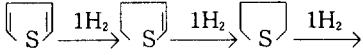
Fig. 8. X-Ray diffraction pattern of  $TiO_2-ZrO_2$  at various compositions.

Titanium 과 Zirconium 은 주기율표에서 같은 group(VIB)에 속하기 때문에 물리적, 화학적성질이 서로 비슷하다고 볼 수 있다. 따라서 서로를 coprecipitation 시키면 상호간의 반응이 심할 것으로 예상 된다(Rubinstein et al., 1974). 그림 8에서 볼 수 있는 것처럼, 순성분 물질은 결정형을 이루고 있었으나 복합산화물의 경우는 무정형을 이루고 있었다. 이는 각각의 물질이 상호간의 결정화를 심하게 억제하였기 때문이다.

결국 복합산화물에서 표면적, 산도, 산점의 세기 등이 증가한 이유는 이같은 상호간의 심한 반응으로 인한 구조적 변화 때문이다.

### 3. 2. 수침 탈황 반응

Kraus 와 Zdrzil (1970) 등에 의하면 thiophene 의 HDS 반응은 다음과 같이 진행된다.



이때 C-S의 분해와 C=C 이중결합에 수소가 첨가되는 반응경로에서 산점의 세기가 중요하다.

Daly(1987) 등에 의하면, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 담지된 촉매보다 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에 담지된 촉매에 산점이 더 많다. 또한 Wang 등은 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>에서 Hydrogenation 반응이 잘 일어난다고 보고하였다. TiO<sub>2</sub>와 ZrO<sub>2</sub>의 특성과 이들을 담체로 사용할 수 있는 가능성에 대해 실험하여 보았다.

Thiophene에 대한 촉매의 활성을 알아보기 위해 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 담지 촉매에 thiophene을 흡착시켜보았다. 그림 9에는 흡착량을 알아보기 위해 TGA 분석 결과를 나타내었다. 각각의 경우에 있어서 거의 비슷한 양이 흡착된 것을 볼 수 있다.

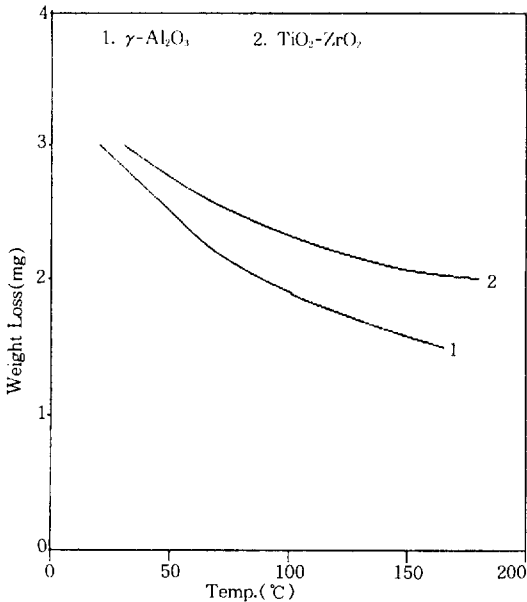


Fig. 9. TGA curves of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

각 촉매의 표면에서의 thiophene 흡착 상태를 알아보기 위해 DTA로 분석하였고 그 결과를 그림 10에 나타내었다. Thiophene의 탈착온도가 비슷한 것으로 볼때 각각에 비슷한 세기로 흡착되어있음을 알 수 있다. 이러한 결과를 통해 TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 담지 촉매에서도 thiophene의 탈황반응이 잘 진행될 것임을 유추할 수 있었다.

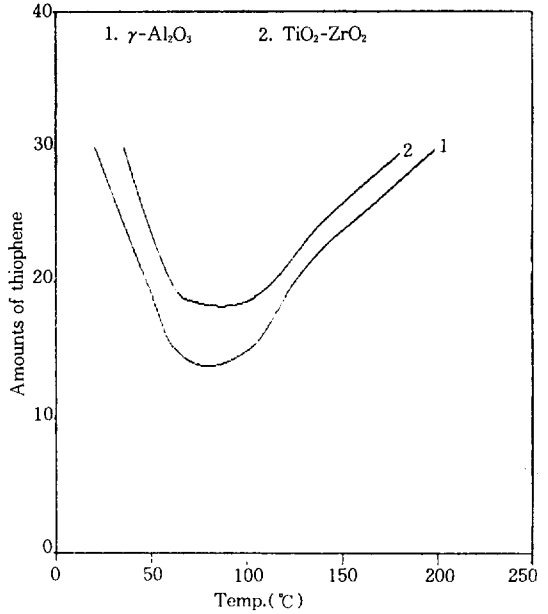


Fig. 10. DTA curves of TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> and γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

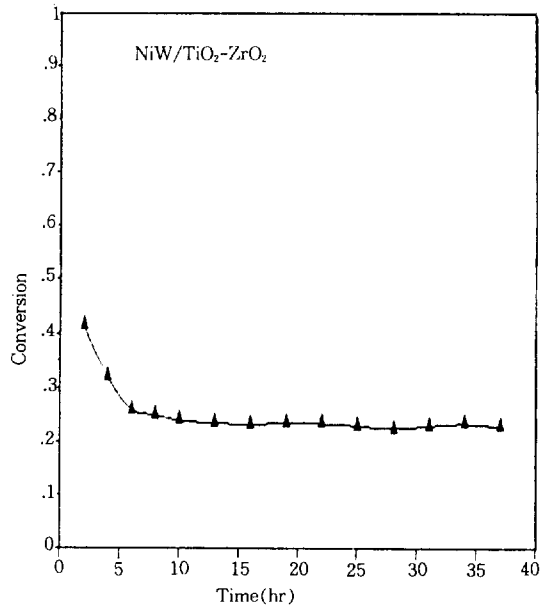


Fig. 11. Stabilization of catalysts.

그림 11에는 반응실험을 하기 전에 촉매의 활성을 일정하게 하기 위한 안정화 실험의 결과를 나타내었다. 처음 10시간 동안은 활성이 급속히 저하

되었으나, 그 후로 차츰 활성이 안정화되어 25시간 이후에는 안정이 이루어졌다. 촉매의 활성이 급속히

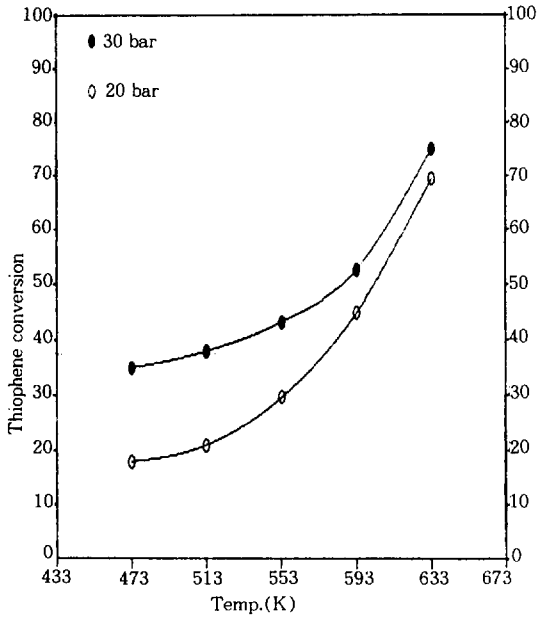


Fig. 12. Effect of temperature and pressure on HDS of thiophene.

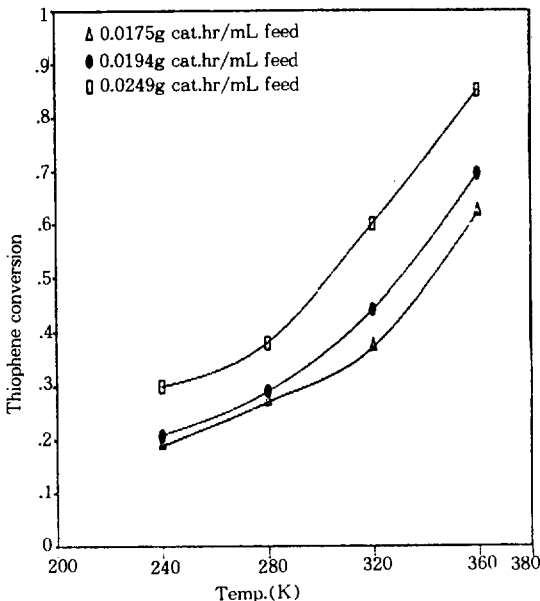


Fig. 13. Effect of contact time on HDS of thiophene.

떨어진 것은, thiophene 의 반응생성물인 부타디엔의 올리고머화에 의한 C<sub>8</sub> 이상의 탄화수소 생성에 기인한 poisoning 때문이다(Hattori et al., 1975). 실험은 38시간 이후 실행하였다.

그림 12 에는 반응에 대한 온도와 압력의 영향을 살펴보았다. 반응물의 전화는 고온, 고압에서 더 잘 진행되었으며 특히 온도의 영향이 더욱 컸다.

그림 13에는 접촉시간에 따른 전화율을 나타내었다. 접촉시간이 커질수록 전화가 잘 되었다.

전반적으로 반응은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  에 담지된 촉매상에서의 반응과 유사한 경향을 나타내어서, 고온과 고압상태에서 탈황반응이 매우 잘 일어났으며, 특히 고온의 경우  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  담지 촉매보다 전화율이 높은 경향을 나타내었다.

따라서,  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  에 담지된 촉매가 탈황반응에 사용될 수 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

이상의 Ni-W/ $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  촉매상에서 thiophene 의 수첨탈황반응의 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  의 물비를 달리하였을때 표면적, 산도, 산점의 세기가 각각의 순수물질 상태보다 크게 증가했는데, 이중 물비가 1 : 1일때 가장 큰 변화를 보이면서 담체로서 적합한 성질을 나타내었다.
- 2)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(1 : 1)$  에 담지된 Ni-W 촉매를 이용한 HDS 반응은 고온, 고압에서 전화율이 높았고, 접촉시간이 클수록 높은 전화율을 보였는데 특히, 593K 부근에서 급속한 증가를 나타내었다.
- 3)  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2(1 : 1)$  을 담체로 수첨 탈황반응을 시행해본 결과, 전반적인 실험조건에서  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  를 대체하여 담체로서 사용할 수 있었다.

#### <감 사>

본 연구는 연세대학교의 연구비지원으로 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

Muralidhar, G., F. E. Massoth and J. Shabta(1984) Catalytic Functionalities of Supported Sulfides, J. of Catal., 85, 44.  
 Moss, R. L.(1976) Experimental Methods in Catalytic Research, Academic Press, New York, Vol. 2, 44.

- Schwab, G. M. (1978) Structure Effects in Ethane Hydrogenolysis on Rh/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. of Catal.*, 27, 152.
- Lee, C. and L. D. Schmidt (1986) Structure Effects in Ethane Hydrogenolysis on Rh/SiO<sub>2</sub> Catalysts, *J. of Catal.*, 27, 152.
- 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.
- 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.
- Yamazata, N., Y. Owada, S. Okaykbi and K. Tanabe (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.
- Daly, F. P., H. Ando, J. L. Schmitt and E. A. Strum (1987) Studies of Isotopic Exchange between Gaseous Hydrogen and Palladium Hydride Powder, *J. of Catal.*, 108, 409.
- Shibata, K., T. Kiyoura, J. Kitagawa and K. Tanabe (1973) *Bull. Chem. Soc. Japan* 46, 2985.
- Willard, M. H. and N. K. Tang (1987) *J. Amer. Chem. Soc.* 59, 1190.
- Satterfield, C. N. and G. W. Robert (1968) *AIChE. J.*, 14(1), 159.
- Ryndin, Y. A., R. F. Hicks and A. T. Bell (1981) Effects of Metal-Support Interactions on the Synthesis of Methanol over Palladium, *J. of Catal.*, 70, 287.
- Yamaguchi, T., H. Sasaki and K. Tanabe (1973) *Chem. Lett.* 1017.
- Hattori, H., M. Itoh and K. Tanabe (1975) The Nature of Active Sites on TiO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> for the Isomerization of Butenes, *J. of Catal.*, 38, 172.
- Tanabe, K. (1970) *Solid Acids and Bases*, Academic Press.
- Kraus, J. and M. Zdrzil (1977) *React. Kinet. Catal. Lett.* 6, 475.
- Desikan, P. and C. N. Amberg (1964) *Can. J. Chem.* 42, 843.
- Kim, K. L. (1984) Doctor of State Dissertation, Univ. of Paris VI.
- Ei-Kady, F. Y. A. and R. Mann (1981) *J. of Catal.* 64, 147.