

NiPtMo계 촉매 담체의 산특성 및 수소첨가 탈황반응

The Hydrodesulfurization over NiPtMo Catalysts and Acidic Characterization of Supports

김 문 찬¹⁾ · 이 원 목²⁾ · 김 경 림

1) 동양폴리에스터 기술연구소 · 2) 대전산업대학교 화학공학과 · 연세대학교 화학공학과
(원고접수: 1994. 8. 12)

Moon-Chan Kim¹⁾ Won-Mook Lee²⁾ and Kyung-Lim Kim

¹⁾TongYang Polyester Research Institute

²⁾Dept. of Chem. Eng. Taejon national Univ. of Technology

Dept. of Chem. Eng. Yonsei University

(Received. 12. August 1994)

Abstract

The hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) were performed over NiPtMo catalysts supported on HZSM-5, LaY and γ -Al₂O₃ under high H₂ pressure. And the acidities of these catalysts were characterized by using TGA and DSC.

The result showed that the order of the acid strength for prepared supports was HZSM-5 > LaY > γ -Al₂O₃. For the acid amount, we obtained the same result for the acid strength. The acid strength and the acid amount mainly depended on the kinds of supports whose acid site were strong or not. The activity of the hydrodesulfurization decreased for catalysts which had strong acid sites.

The origin of acid site was Brönsted in NH50 and NY catalysts. And it was Lewis in NA catalyst. The order of desorption activation energy for pyridine was NH50 > NY > NA. And the result was the same for thiophene. The activity of the hydrodesulfurization decreased for catalysts which had strong acid sites. The conversion of DBT over NA catalyst was higher than NH and NY catalysts.

1. 서 론

최근 석유의 소비추세는 자동차, 항공기 산업의 발달로 인한 경질유의 소비증가와 발전소 및 산업용 연료의 석탄, 천연가스, 원자력으로서의 대체에 의한 연료 다변화 정책 때문에, 경질유의 수요가 급격히 증가하고, 상대적으로 중질유의 소비는 감소하는 실정이다.

이 때문에 국내 정유시설에 의한 유종별 석유의 수급은 1985년부터 불균형이 가속화되고 있다. 구

미 선진국에서는 유종별 석유 수급의 불균형을 해결하기 위하여 중질유의 전환 공정인 수소화분해공정이 1950년대 부터 연구되어 공업화된 바 있다[1, 2].

석유정제에서 수소화분해 공정은 목적에 따라서 세가지로 분류되는데 첫째는 원유에서 황과 질소유분을 제거하는 것이며 촉매로는 CoMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃ 등이 쓰인다. 둘째는 불포화 탄화수소의 수소화에 의한 생성물의 질을 높이는 것으로 촉매는 Ni, Pd, Pt 등을 사용한다. 셋째는 수소화에

의한 C-C 결합의 깨짐에 의한 경질유분을 생성하는 것이며 촉매로는 Pt/zeolite 등이 사용된다.

원유속에 포함되어 있는 황화합물은 수소화분해 반응의 귀금속 촉매를 피독시키며, 또한 연소에 의해 대기중에 배출될 경우 SOx등의 형태로 대기오염의 주범으로 작용하고 있다. 이들 황화물은 이론적으로 탄화수소의 C-C 또는 C-H 결합보다 C-S 결합이 결합에너지가 작기때문에, 수소의 공격을 받기쉬운 성질을 이용하여 황분을 H₂S 로 변화시켜 대기오염을 제거하는 수첨탈황공정이 많이 채택되고 있다[3].

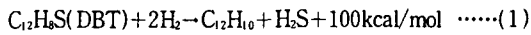
이같은 배경에서 대기오염을 방지하는 원천탈황 방법의 일환으로 황화물의 수첨탈황반응에 대한 연구에서 Co-Mo/γ-Al₂O₃, Ni-Mo/γ-Al₂O₃ 촉매를 이용한 탈황연구가 많이 진행되어 왔다[3-7].

본 연구에서는 NiPtMo계 촉매상에서 산특성에 따른 수소첨가탈황반응을 진행시켜 촉매의 산특성에 따른 전화율등 조업조건들의 기초자료를 제공하고자 하며 원천탈황을 하여 대기오염을 효율적으로 방지하고자 한다.

2. 이론적 배경

2.1. DBT 탈황반응

DBT의 수첨탈황에 대한 기본반응식은 (1)식과 같으며 본 반응은 발열반응으로서 공업적으로는 비가역반응이다[8].



DBT의 반응안정성은 Table 1에 Nay[9]의 연구 발표에서와 같이 벤젠고리를 하나 더 가지고 있는 benzonapthothiophene(BNT) 보다도 반응성이 작은 안정된 황화합물이다.

Table 1. First Order Rate Constant of Sulfur Compound

compound	T P	B T	DBT	BNT
1st order rate constant	5,000	2,900	220	580

Table 2. Bond Energy (kcal/mol)

C-S		C-H		C-C	
C-S	65	C-H	99	C-C	83
C=S	128			C=C	146
				C≡C	200

그러나 분자구조에서 Table 2에 나타난 바와 같이 결합력에 있어서 C-S 결합이 C-C, C=C 및 C-H 결합보다 쉽게 절단되어 S가 분리된다.

이러한 분자구조특성을 가진 DBT의 촉매표면에서의 탈황반응의 연구는 1950년 Hoog[10]등이 Co-Mo/γ-Al₂O₃ 촉매상에서 375°C, 50 atm 의 반응조건으로 반응연구를 행하여 DBT의 35%가 2, 3, 4, 5'-3',4'-hexahydrobiphenyl, 65%가 CHB+BP로 전환된다고 발표하였으며, 이어서 1950년 Cawley에 의해 thiophenic ring의 수첨분해는 두개의 benzenoid ring의 하나에만 수소가 첨가되어 주 생성물로서 CHB가 생성된다고 하였다.

이러한 발표는 Hoog[10]의 연구결과와 일맥상통하는 것으로 DBT를 함유한 유분의 탈황에서 단순히 탈황에 소요되는 수소보다 훨씬 많은 수소가 소비된다는 사실도 알아내었다.

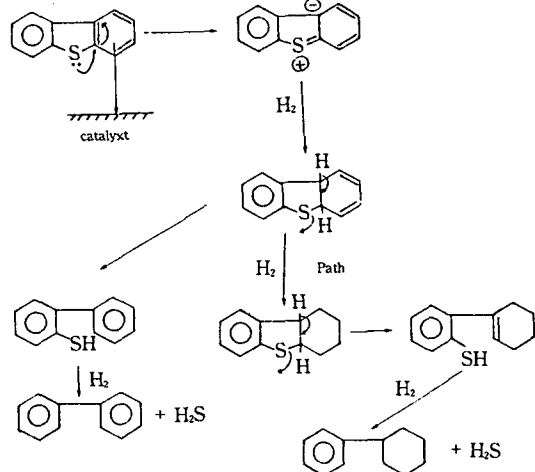


Fig. 1. Mechanism of HDS of DBT.

한편 Obolentsev와 Mashkina는 DBT의 탈황생성물로는 오직 BP 만이 생성된다고하여 Cawley[5]의 연구결과와는 다른 견해를 발표하였다. 그러나 Singhal과 Espino[11]는 Lipsch와 Schuit[12]의 반응기구를 제시하면서, DBT는 Fig. 1에서와 같이 DBT의 벤젠고리가 노출된 촉매표면에 흡착되면서 π-complex를 형성하고[13, 14, 15] 이에 따라 분자내의 이중결합이 극성화되면서, 여기에 수소가 첨가되어 dihydrodibenzothiophene의 중간물질이된 후 두가지 경로를 거쳐 각각 BP와 CHB로 되면서 탈황된다고 하였다.

2.2. 촉매 및 담체

수소화분해반응 촉매와 수첨탈황반응 촉매는 주

촉매와 조촉매, 담체로 구성되는데, 수소화분해반응의 주촉매는 VIII족의 귀금속 원소 등이 사용된다. 담체 또는 조촉매의 기능으로 LaY 또는 ZSM-5가 있으며 조촉매로는 Co, Ni 등이 사용되며, 담체만으로는 γ -Al₂O₃ 등이 사용된다.

한편 수첨탈황의 주촉매는 VI족 원소인 Mo, W 등이 있고 조촉매로는 VIII족 금속인 Co, Ni 등이 사용되며, 담체로는 γ -Al₂O₃, SiO₂, zeolite, 활성탄 등이 사용된다.

수소화 기능은 촉매의 산점이 탄소 전조물로 덮이는 것을 방지함으로써 산점의 기능을 유지시키며, 탈수소화 기능은 포화탄화수소에서 수소를 제거하여 반응성이 강한 불포화탄화수소를 생성한다.

산성 기능은 탈수소화에 의해 생성된 불포화탄화수소를 흡착하여 이성화반응 및 분해반응을 한다 [16-17].

한편, 염기가 산점에 흡착될때 열량이 발생하여 이로부터 산세기나 산량을 측정하기도 하는데 시차열분석법을 이용한 기체 염기의 흡착-탈착 방법도 같은 원리를 이용한 것이다. 염기의 흡착열을 기준으로 산성도를 정량화하면, 흡착열은 산세기에, 흡착량은 산량에 각각 대응한다[18].

본 연구에서는 담체로 공업적으로 수소화분해반응에 많이 사용되는 LaY-zeolite와 수소첨가탈황반응에 주로 사용되는 γ -Al₂O₃ 그리고 본 실험에서 제조한 HZSM-5를 사용하여 상호간의 산특성에 따른 수소첨가탈황반응에 대한 활성을 비교 하였다.

3. 실험 방법

3. 1. 촉매의 제조

담체로는 HZSM-5, LaY-zeolite, γ -Al₂O₃ 를 사용하여 산특성 및 수소첨가탈황반응의 기능을 상호 비교하였다.

본 연구에 담체로 사용된 Y형 제올라이트는 희토류 금속원소에 의해 Na과 이온교환된 LaY로써 Strem chemicals사 제품이며 Table 3과 같은 조성으로 되어있다.

Table 3. Contents of LaY-Zeolite

Contents	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	La ₂ O ₃
Mole Ratio	65	22.7	1.6	10.7

γ -Al₂O₃는 0.16cm ϕ , pellet형, Rhone ploulenc 제품이였으며, HZSM-5는 콜로이드 실리카(Cataliod

SI-30, Cataysis and chemicals), TPABr(tetra-n-propyl ammonium bromide, Wako Pure Chemicals), 수산화나트륨(NaOH), 알미늄나이트레이트(Al(NO₃)₃·9H₂O), 증류수를 원료로 하여 Table 4의 몰비대로 합성모액을 제조하였다.

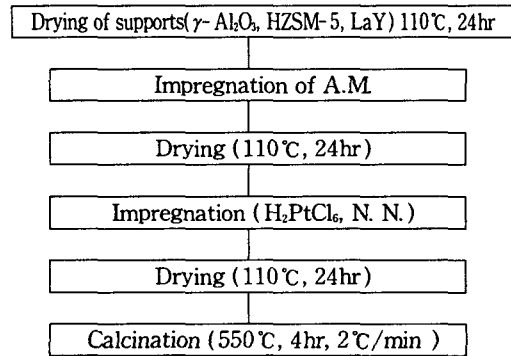
Table 4. Contents of the Precursor of ZSM-5

Contents	SiO ₂	NaOH	TPABr	Al(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	H ₂ O
Mole Ratio	1	0.2	0.1	0.028	41

알미늄나이트레이트 수용액에 콜로이드 실리카졸을 혼합한 다음 TPABr과 콜로이드 실리카를 혼합한 다음 1시간 동안 500rpm으로 교반시켜 균일한 합성모액을 만들어 ZSM-5를 합성한 다음 proton으로 이온교환시켰다. 촉매제조에 사용된 시약은 ammonium molybdates[(NH₄)₂Mo₇O₂₄·4H₂O], nickel nitrate[Ni(NO₃)₂·6H₂O, Sanyo Chem. Co.], cobalt nitrate[Co(NO₃)₂·6H₂O, Hayashi Pure Chem.Ind.], chloroplatinic acid[H₂PtCl₆·6H₂O, Inuishio Precious Metals Co.] 등이 있다.

Fig. 2에 촉매의 제조절차를 나타내었다.

제조된 촉매는 아래 Table 4와 같으며 Ni를 1wt%, Pt는 0.6wt%, Mo는 7wt%를 함침시켰다.



A. M. : Ammonium Molybdate
N. N. : Nickel Nitrite

Fig. 2. Preparation procedure of catalysts.

Table 5. List of Prepared Catalysts

Symbols	Contents
NA	NiPtMo/ γ -Al ₂ O ₃
NY	NiPtMo/LaY
NH50	NiPtMo/HZSM-5 (Si/Al=50)

3.1.2. 촉매의 물성측정

3.1.2.1. 전자현미경

수열합성법에 의해서 만들어진 ZSM-5 담체의 모양을 확인하기 위해 전자현미경으로 분석하였으며 Jeol사의 JSM-35CF 를 사용하였다.

Fig. 3에 ZSM-5의 전자현미경 사진을 실었다. 사진에서 보면 육각형의 모양에 결정크기는 약 3.5 μm 정도이다.

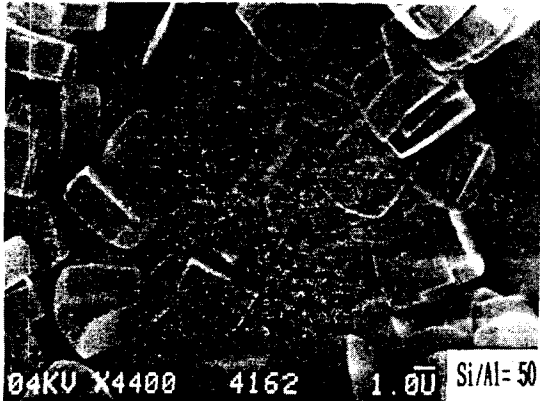


Fig. 3. SEM photograph of ZSM-5.

3.1.2.2. 원소분석

제조된 촉매의 금속 담지량을 측정하기 위하여 A. A.(Atomic Absorption)와 I. C. P.(Inductively Coupled Plasma)를 사용하였는데, A. A는 Barian사의 SpectraA 300이었고 I. C. P.는 Perkin Elmer사의 Plasma-40이었다.

원소분석 결과를 Table 6에 나타내었다.

Table 6. Amount of Impregnated Metals (wt%)

Catalysts	Metal		
	Mo	Pt	Ni
NY	6.91	0.525	0.931
NA	6.89	0.534	0.963
NH50	6.87	0.528	0.981

3.1.2.3. 표면적 측정

제조된 촉매의 비표면적을 측정하기 위해 Micro Meritics사의 B. E. T. Surface Analyzer를 사용하였다.

Table 7에 제조된 촉매의 비표면적을 나타내었다.

3.2. 촉매 반응실험

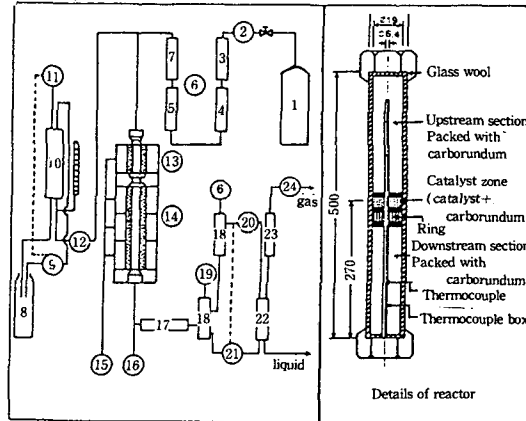
3.2.1. 실험장치

본 실험에 사용된 반응장치는 고압 고정층 연속

Table 7. Surface Area of Catalysts

Catalysts	B. E. T. Surface Area (m ² /g)	Pore volume (cm ³ /g)
γ-Al ₂ O ₃	212	0.89
LaY	550	0.64
ZSM-5	536	0.58
NiPtMo/γ-Al ₂ O ₃	162	0.71
NiPtMo/LaY	430	0.54
NiPtMo/HZSM-5	396	0.50

흐름식의 프랑스 Gom canique사 제품이고, IFP에서 특허를 가지고 있는 CATATEST UNIT MODEL C이다. 이 반응장치는 최고온도 550℃, 최고압력 15MPa, 그리고 액체유속을 10~750cm³/hr로 조절 가능하며, 액체반응물을 왕복식 micrometering 펌프에 의하여 정량적으로 반응기에 주입되며, 수소는 50m의 capillary tube가 부착된 감압조절기 (reducing pressure regulator)에 의하여 반응기로 주입된다. Fig. 4에 반응장치를 나타내었다.



- | | |
|--------------------------------|--------------------------------|
| 1. H ₂ gas tank | 13. Preheater |
| 2. Pressure regulator | 14. Srtainless steel reactor |
| 3. Eeoxo unit | 15. Temperature regulator |
| 4. Drying column | 16. Temperature recorder |
| 5. Gas mass flowmeter | 17. Condenser |
| 6. Pressure gauges | 18. H.P. seperator |
| 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. seperator |
| 11. Feed tank level controller | 23. Gas sampler |
| 12. Metering pump | 24. Wet gas meter |

Fig. 4. Schematic diagram of experimental apparatus.

3. 2. 2. 반응실험 조건

수소첨가탈황반응의 반응조건은 예비실험을 통하여 범위를 결정하였다. 본 연구에서 실험한 반응조건 및 표준 반응조건은 Table 8에 나타내었다.

Table 8. Operation Reaction Conditions

Reaction variation	Operation conditions
1. Catalyssts	4g
· Loading weight	80 mesh
· Particel size	
2. Reaction	723K
· Temperature	30×105Pa
· Pressure	20g cat·hr/mol
· Contact time(W/F)	4
· H ₂ /H.C.mol ratio	0.2mol%
· DBT mol%	

3. 3. 촉매의 산특성

3. 3. 1. 산점의 근원

산점의 종류를 확인하는 가장 통상적인 방법은 피리딘을 흡착시켜 적외선 스펙트럼을 조사하는 것이다.

피리딘이 Brönsted산점에 흡착되면 피리딘이온이 되고, Lewis산점에 전자쌍을 공여하며 흡착되면 배위결합된 피리딘이 된다.

촉매에 존재하는 산점의 종류를 알기 위하여 촉매에 염기인 피리딘을 흡착시킨 후 FT-IR로 피리딘의 흡수밴드를 조사하였다. 피리딘 흡착 조건은 질소분위기(40ml/min)하에서 20℃/min로 500℃까지 승온시킨후 이 온도에서 3시간 동안 유지하여 불순물을 배기한 다음 150℃까지 냉각시켜 1시간 동안 흡착시켰다.

Fig. 5 에 NH50, NY, NA, 촉매의 IR흡수 밴드를 나타내었다. NH50, 촉매의 경우 1540cm⁻¹에서 Brönsted산점이 확인되었고, 1460cm⁻¹에서 약한 Lewis산점이 확인되었다. γ-Al₂O₃를 담체로 한 NA 촉매에서는 제올라이트를 담체로 한 촉매에서 보다 매우 약한 Brönsted산점을 보였으며, 상대적으로 강한 Lewis산점을 보였다. 제올라이트를 담체로 한 촉매에서의 산점은 주로 수산기의 존재에 의한 Brönsted산점에 의한 것이며, γ-Al₂O₃를 담체로 한 촉매는 주로 Lewis산점에 의한 것을 알 수 있다.

3. 3. 2. 산강도

산강도는 염기의 탈착에너지로 비교될 수 있다. 시료에 염기인 피리딘을 흡착시키고 20℃/min의 승온속도로 온도를 높여가며 탈착되는 염기량을 측

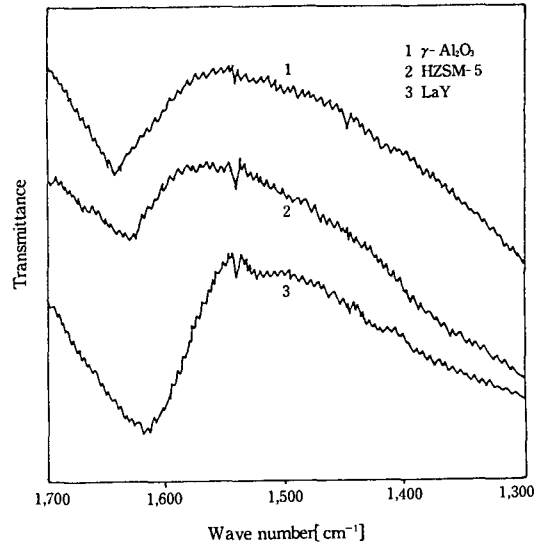


Fig. 5. FT- IR bands of pyridine on each catalyst.

정하는 승온탈착방법(TPD, temperature programmed desorption)을 사용했다. 이 TPD방법은 산성도의 정성적인 상태를 판단하는데 유용하며 산 촉매 반응의 활성과 산성도를 관련짓기 위해 많이 사용된다.

염기가 산점에 흡착될 때 발생하는 열량으로부터 산강도나 산량을 측정할 수 있는데 흡착열은 산강도에 대응한다. Perkin Elmer사의 DSC-2의 DSC (differential scanning calorimeter)를 사용하였다.

흡착강도가 강할수록 탈착피크의 최고점 온도가 높아지는데 Table 9에 제조된 촉매의 최대 탈착온도를 나타내었다.

최대탈착온도는 승온속도(β)가 20℃/min일때 NH50 > NY > NA순이었으며, 따라서 산강도 역시 같은 순이다.

Table 9. Maximum Desorption Temperature of Pyridine

Catalysts	Maximum desorption temperature(K)		
	β=10K/min	β=20K/min	β=40K/min
NA	301.5	326.7	378.2
NH50	378.2	402.9	407.3
NY	365.9	377.1	394.6

각 승온속도마다 최대탈착온도 및 흡착열의 순서에 약간씩 차이는 있으나 크게 HZSM-5>LaY>γ-Al₂O₃ 담체에 담지된 촉매의 순서대로의 산강도에는 변화가 없었다.

따라서 본실험에서 사용된 촉매의 산강도는 HZSM-5 > LaY > γ -Al₂O₃에 담지된 촉매의 순서라고 생각된다.

3.3.3. 촉매의 산량

촉매의 산량을 측정하기 위해 염기를 흡착시킨후 탈착시키면서 탈착량을 계산하였다. Perkin Elmer사의 TGS-2의 TGA(Temperature Gravimetry Analysis)를 사용하였다.

Fig. 6에는 NiPtMo계 촉매의 피리딘 탈착 DSC 곡선을 나타내었는데, HZSM-5 > LaY > γ -Al₂O₃를 담체로 사용한 촉매의 순서대로 탈착열이 크게 나타났다. 따라서 산량의 크기도 역시 같은 순서대로 많은 것을 알 수 있다.

3.4. 흡탈착에 의한 촉매의 반응성 비교

3.4.1. 수소첨가탈황반응

수소첨가탈황반응의 반응성을 보기 위해 제조된 각 촉매의 산점에 염기를 흡착시킨후 탈착시킴으로써 흡착과 탈착이 평형이라는 가정아래 승온속도를 달리하면서 탈착시키는 TPD(Temperature Programmed Desorption)방법에 의해 탈착활성화 에너지를 구하였다.

$$2\log(T_m) - \log\beta = Ed/2.3RT_m + \log(EdV_m/Rk_0) \dots\dots\dots(4)$$

식 (4)로부터 2log T_m-logβ와 T_m의 역수에 대한 기울기로 부터 탈착에너지를 구하였는데 이것은 산점과 염기간의 상호작용의 강도 즉 산강도를 나타낸다.

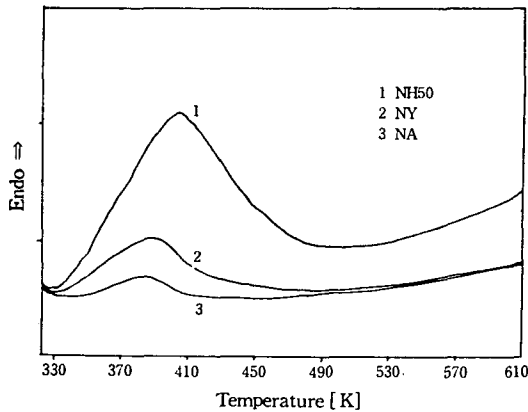


Fig. 6. DSC curve of pyridine desorption over each catalyst.

Fig.7에 피리딘의 탈착활성화 에너지를 plot하였다. 이 그래프의 기울기로 부터 탈착활성화 에너지를

구하였다.

NH50 > NY > NA순으로 피리딘의 탈착활성화에 에너지가 작아짐을 알 수 있는데, 이것으로 산강도의 순서를 알 수 있으며 수소첨가분해반응의 활성은 이것의 역순이 될 것으로 예상된다.

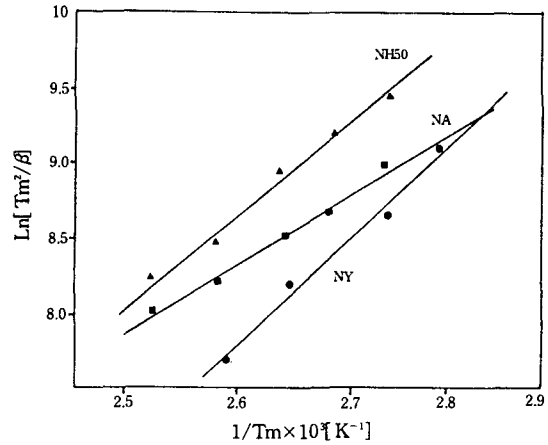


Fig. 7. Desorption activation energy of pyridine.

한편 수소첨가 탈황반응의 반응성을 대응해보기 위해 황화합물인 티오펜(thiophene)을 촉매에 흡착시켜 승온속도를 달리하면서 탈착시키는 방법에 의해 탈착활성화 에너지를 구하였다.

Fig. 8에 티오펜의 탈착활성화 에너지를 plot하였다. 이 그래프의 기울기로 부터 탈착활성화 에너지를 구하였다.

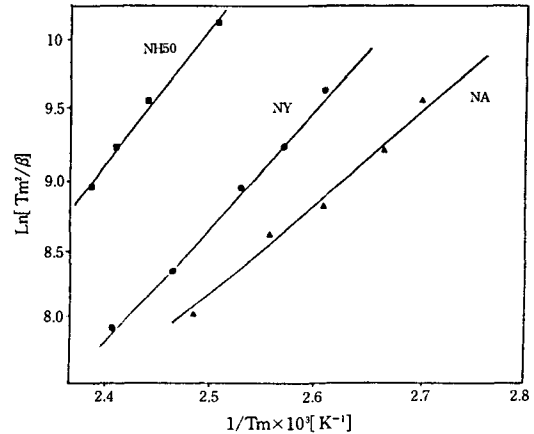


Fig. 8. Desorption activation energy of thiophene.

Table 10에 피리딘과 티오펜의 탈착활성화 에너지를 나타냈다. 티오펜의 탈착활성화 에너지는 NH50

>NY>NA촉매 순으로 감소함을 보였는데, 티오펜과의 강한 흡착은 오히려 탈착하기 어려워 수소첨가 탈황반응의 활성은 이것의 역순으로 증가할 것으로 보인다.

Table 10. Desorption Activation Energy (Kcal/mol)

Catalyst	Pyridine desorption activation energy	Thiophene desorption action energy
NH50	22.5	18.8
NY	13.0	16.4
NA	10.7	12.9

Table 11에 티오펜의 최대 탈착 peak의 온도를 나타내었다.

Table 11. Maximum Desorption Temperature of Thiophene

Catalysts	Maximum desorption temperature(K)		
	$\beta=10\text{K}/\text{min}$	$\beta=20\text{K}/\text{min}$	$\beta=40\text{K}/\text{min}$
NA	370.3	374.5	401.2
NH50	406.1	421.0	446.2
NY	380.0	394.4	407.4

HZSM-5>LaY> β -Al₂O₃ 담체에 담지된 촉매의 순으로 티오펜 흡착이 강함을 보여주고 있어서 티오펜과 강한 흡착을 하게되면, 탈착하기 어려워 탈황반응성은 낮아지는 경향이 있다.

본 실험에서는 원유에 포함된 황분의 함량에 근접한 0.2mol%의 DBT(Dibenzothiophene)를 함유한 n-heptane을 반응물로 사용하였다.

3.5. 촉매반응 실험결과

촉매에 반응물을 흘려주면서 수소첨가탈황반응을 시킬때 초기 전화율은 매우 높으나 시간이 지남에 따라 전화율이 감소하여 일정한 전화율을 유지하게 된다. Fig. 9에 이 결과를 나타내었으며, 약 20시간 이후에 일정한 활성을 보였는데 γ -Al₂O₃>LaY>HZSM-5 담체에 담지된 촉매의 순으로 DBT의 전화율이 높음을 나타내고 있는데, 이것은 수소첨가탈황반응이 중간정도의 산점의 세기에서 활성이 우수하며, NH50과 NY촉매에서와 같이 산점의 세기가 강할 경우 흡착된 황화합물의 탈착이 용이하지 않아 표면에 피독되어 활성이 저하되는 것으로 볼수 있다.

따라서 수소첨가탈황반응의 경우 강한산점을 갖는 촉매에서는 촉매표면에서 코크생성에 의한 비활성화가 진행되므로[19] 가능한 γ -Al₂O₃정도의 산점

의 세기를 갖는 담체와 촉매를 사용함이 유리하다.

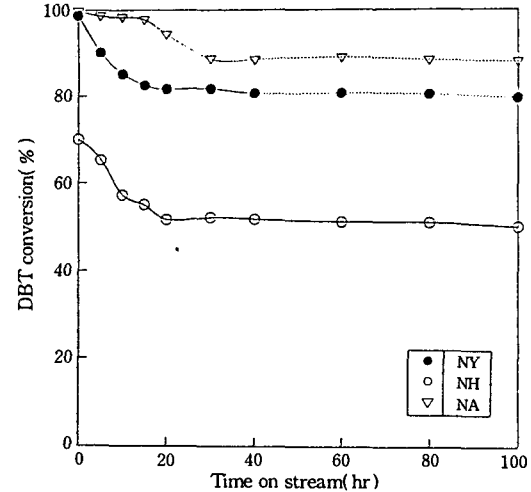


Fig. 9. DBT conversion on each catalyst. T=450°C, P=3MPa, W/F=20g-cat.hr/mol, H₂/H.C.=4

4. 결론

- 1) 산강도의 세기는 사용된 담체의 종류에 의존하였으며 그 크기는 NH50>NY>NA 촉매순이었다.
- 2) Zeolite를 담체로한 NH50, NY 촉매의 산점은 주로 수산기의 존재에 의한 Brönsted 산점에 의한 것이며, γ -Al₂O₃를 담체로 한 NA촉매는 주로 Lewis 산점에 의한 것이다.
- 3) 각촉매의 탈착활성화에너지의 크기는 NH50 >NY>NA 촉매순이었다.
- 4) 산강도가 클수록 수소첨가탈황반응의 활성은 낮았으며, DBT의 수소첨가탈황반응활성은 NA>NY>NH50 촉매순이었다.

감 사

본 논문은 한국과학재단의 지원을 받아 수행되었 으며 이에 감사드립니다.

기호설명

- DBT : dibenzothiophene
- F : feed rate(mol/hr)
- H.C. : hydrocarbon(n- heptane)
- HDS : hydrodesulfurization
- H₂H.C. : hydrogen to n- heptane mol ratio(mol/mol)

NA : NiPtMo/ γ -Al₂O₃
 NH50 : NiPtMo/HZSM-5
 NY : NiPtMo/LaY
 MPa : mega pascal (pressure)
 P : products
 Pa : pascal in pressure unit
 PT : total pressure
 W : catalyst weight
 W/F : contact time (g-cat.hr/mol)
 X : conversion

참고문헌

1. Frank, J. P.: Revue de l'Institut Fran aise de Pétrole Juillet- Août., 33, 597(1978).
2. Choudhary, N, and Saraf, P. N.: I&EC Pro. Res. Dev., 42, 74(1975).
3. Harold, B. and Larson, O. A.: I&EC Pro. Res. Dev., 42, 177(1975).
4. Scott, J. W. and Bridge, A. G.: ACS/CIS Conference, Toronto, May, 26(1970).
5. Spare, A. V.: Ph. D. Dissertation, Univ. of Delaware, Newark, Delaware(1980).
6. Fahrentort et al.: "The Mechanism and Heterogeneous Catalysis," Elsevier, Amsterdam, 25-80(1982).
7. Imelik, B. et al.: "Metal-Supported and Metal-Additive Effects in Catalysis," Elsevier, N. Y., 247(1982).
8. Schuit, G. C. A. and Gates, B. C.: AICHE, J., 19 (3), 417(1973).
9. Nay, N. K., Spare, A. V., Broderick, D. H. and Gates, B. C.: J. Catal., 57, 509(1979).
10. Hoog, H., Rec. Trav.: Chem. Phic., 69, 1289 (1950).
11. Moorooka, S. and Harmin, C. E.: Chem. Eng. Sci., 32, 125(1977).
12. Lipsch, J. M. J. G. and Schuit, G. C. A.: J. Catal., 15, 179(1969).
13. Cowley, S. W.: Ph. D. Dissertation, S. ILL. Univ. Carbondale, ILL., 1975.
14. Kolbe, S., Canm.: J. Chem., 47, 2623(1969).
15. Kuboda, H. and Yamanaka, Y.: J. Chem. Eng. Japan, 2, 238(1969).
16. Anderson, J. R., and Avery, N. R.: J. Catal., 7, 315(1967).
17. Beuther, H., and Larson, O. A.: Ind. Eng. Chem. Process Res. Dev. 4, 177(1965).
18. Masuda, T., Taniguchi, H., Tautsumi, K., and Takahashi, H.: Bull. Chem. Soc. Japan, 51, 1965(1978).
19. Delmon, B. and Froment, G. H.: "Catalyst Deactivation," 1st ed., Elsevier Delaware(1984).