

## KF/MgO 촉매를 이용한 Dibenzothiophene Sulfone 분해반응

김현주, 정광은,<sup>†</sup> 정순용,<sup>†</sup> 박영권,<sup>‡</sup> 전종기\*

공주대학교 화학공학부  
330-717 충남 천안시 부대동 275

<sup>†</sup>한국화학연구원 그린화학연구단  
305-600 대전광역시 유성구 신성로 19

<sup>‡</sup>서울시립대학교 환경공학부  
130-743 서울시 동대문구 전농동 90

(2009년 12월 21일 접수; 2010년 2월 9일 수정본 접수; 2010년 2월 11일 채택)

## Decomposition of Dibenzothiophene Sulfone over KF/MgO Catalysts

Hyeonjoo Kim, Kwang-Eun Jeong<sup>†</sup>, Soon-Yong Jeong<sup>†</sup>,  
Young-Kwon Park<sup>‡</sup>, and Jong-Ki Jeon\*

Department of Chemical Engineering, Kongju National University  
275 Budae-dong, Cheonan, Chungcheongnam-do 330-717, Korea

<sup>†</sup>Green Chemistry Research Division, Korea Research Institute of Chemical Technology,  
Sinseongno 19, Yuseong-gu, Daejeon 305-600, Korea

<sup>‡</sup>School of Environmental Engineering, University of Seoul  
90 Jeonnong-dong 90, Dongdaemun-gu, Seoul 130-743, Korea

(Received for review December 21, 2009; Revision received February 9, 2010; Accepted February 11, 2010)

### 요 약

본 연구의 목적은 산화탈황 공정의 부산물인 dibenzothiophene sulfone의 분해반응용 KF/MgO 촉매를 개발하는 것이다. MgO 지지체에 KF를 담지시켜 KF/MgO 촉매를 제조하였다. KF 담지량 및 소성 효과 등이 촉매 특성에 미치는 영향을 BET표면적, XRF, XRD, 이산화탄소 승온탈착 실험 등을 통해서 분석하였다. Dibenzothiophene sulfone을 biphenyl 과 이산화황으로 분해하는 반응에서의 촉매 특성을 조사하였다. MgO 촉매에 KF를 담지하면 DBTS 분해반응 활성이 증가하였다. KF/MgO 촉매를 제조하여 373 K에서 건조과정만 거친 촉매의 활성이 고온에서 소성을 거친 촉매의 활성보다 높았으며, 이는 fluoride 이온 (F<sup>-</sup>)이 염기도를 증가시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다. KF를 10 wt% 담지한 촉매가 dibenzothiophene sulfone 분해 반응에서 가장 뛰어난 활성을 보였다.

주제어 : 산화탈황, 디벤조티오펜설펜, 고체 염기 촉매, KF/MgO

**Abstract** : The object of the present study is to apply KF/MgO catalysts to remove sulfur dioxide from dibenzothiophene sulfone, a by-product of oxidative desulfurization. Potassium fluoride was deposited via an impregnation method on MgO. The effects KF loading and calcination on the characteristics of the KF/MgO catalysts were investigated through the BET surface area, XRF, XRD, and temperature-programmed desorption of CO<sub>2</sub>. The catalytic performances of the samples were investigated during the decomposition of dibenzothiophene sulfone to biphenyl and sulfur dioxide gas. KF loaded on MgO prepared by the impregnation method showed high catalytic activities for the decomposition of dibenzothiophene sulfone. The higher activity

\* To whom correspondence should be addressed  
E-mail : jkjeon@kongju.ac.kr

of KF/MgO just dried at 373 K, avoiding the usual activation at high temperature, than that over the calcined catalyst is ascribed to increase of the amount of basic sites. The high basicity probably may be due to the coordinately unsaturated  $F^-$ . The simply dried 10 % KF/MgO catalyst, without the usual activation at high temperature, showed the optimal catalytic properties.

**Keywords** : Oxidative desulfurization, Dibenzothiophene sulfone, Solid base catalyst, KF/MgO

## 1. 서 론

에너지 소비량이 지속적으로 증가함에 따라 대기오염의 주요 요인이 되는 원유 등의 화석에너지의 사용도 더욱 증가할 것으로 전망되고 있다. 특히 원유를 정제하여 생산되는 제품 중 LPG, 나프타, 휘발유 및 등유, 경유와 같은 경질유 제품은 화학공업의 기초원료 및 수송유로서 그 수요가 폭발적으로 증가되고 있다. 그러나 수입원유는 점차 중질화 및 고유황화되고 있는 반면에 석유 수요는 경질화 및 고급화되고 있고, 환경오염의 심화로 인하여 석유제품 중의 유황성분, 다고리 방향족화합물 등 환경 오염물질을 제거하여 청정화 할 필요성이 심화되고 있다. 중질유에는 다량의 황성분이 함유되어 있으며 특히 dibenzothiophene (DBT)과 같은 방향족화합물에 황이 많이 포함되어 있다.

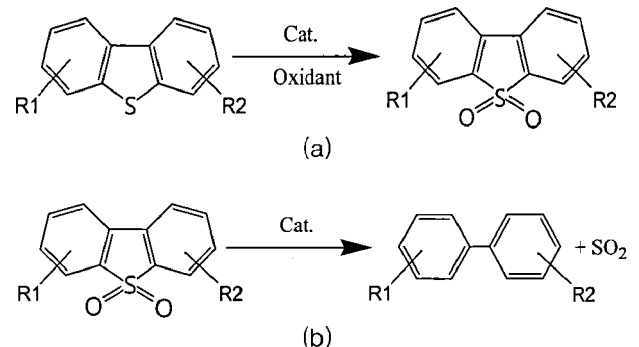
황 화합물은 연소시 SOx를 발생하여 산성비를 내리게 하고 사람의 호흡기 등에 치명적인 영향을 주는 대기오염의 주범일 뿐 만 아니라, 자동차 배기가스 정화용 촉매를 피독시켜 NOx의 분해반응을 방해하는 등 많은 문제점을 발생시키고 있다. 원유가 점점 중질화 되면서 중질유에는 dibenzothiophene 유도체와 같은 황 성분이 많이 포함하고 있으며 이들은 기존의 수첨탈황 (Hydrodesulfurization, HDS) 공정에서 제거하기가 쉽지 않기 때문에 기존의 공정조건보다 수소압력, 온도 등을 높게 해야 한다[1]. 또한, 기존 수첨탈황공정에 의해서 방향족화합물이 많이 포함되어 있는 유분을 처리 할 경우 coking 반응에 의해서 촉매가 피독되어 수개월 밖에 쓰지 못하기 때문에 사실상 기존 수첨탈황공정과는 다른 반응성을 가진 새로운 공정이 필요하다. 선택적 산화탈황공정(Oxidative desulfurization, ODS)은 기존 수첨탈황공정과는 달리 수송유에 포함되어 있는 황 화합물을 선택적으로 산화시켜 sulfone 화합물로 전환한 후에 이를 분리하여 수송유에서 황화합물을 제거하는 공정이다[1-9]. 이 sulfone 화합물은 분자량이 크고 비점이 높으며 극성이 커서 수송유로부터 쉽게 분리할 수 있는 장점이 있다. 선택적 산화탈황 공정은 대기압과 약 363 K에서 반응이 진행되므로 50 기압 이상의 수소 압력과 573 K에서 반응되는 기존 수첨탈황공정에 비해서 장치비 및 운전비를 절약할 수 있다. 또한, 수첨탈황공정에 의해서 제거하기 어려운 방향족 황 화합물도 선택산화반응에 의해 쉽게 제거될 수 있으므로 'Near-zero sulfur' 수송유 제조기술의 대안으로 산화탈황공정이 주목을 받고 있다.

산화탈황의 반응경로를 예를 들면 다음과 같다. Scheme 1 (a)와 같이 4,6-dimethyl-dibenzothiophene을 선택적 산화반

응에 의해 촉매와 peroxide 같은 산화제를 사용하여 sulfoxide에서 sulfone 화합물로의 반응이 일어난다[2]. Sulfone 화합물은 극성과 끓는점이 높기 때문에 추출 또는 흡착 등에 의해서 매우 쉽게 분리된다. 추출에 의한 sulfone 화합물 제거기술은 용매를 사용하여 sulfone 화합물을 탈착시킨 후 증류에 의해서 용매를 쉽게 분리시킨다. 그러나 용매의 유실 및 처리된 탄화수소 유분의 오염 때문에 액상 용매가 지속적으로 소모된다는 문제점이 있다. 또한 높은 에너지 비용이 필요하며 성분 분리가 불완전한 가능성이 있다.

따라서 추출공정 및 흡착공정의 단점을 극복하기 위해서는 촉매를 사용해 황산화물을 분해하여 기상의 이산화황을 제거함으로써 유용한 탄화수소를 회수하는 기술이 필요하다. 촉매를 사용한 sulfone 분해 기술은 수소 분위기를 사용하지 않고 상대적으로 온화한 조건에서 수행된다. 또한 황이 촉매의 표면에 잔존하지 않고 기상으로 제거되기 때문에 촉매 활성점이 황산화물의 접촉에 의한 양론적 손실이 일어나지 않는다. 촉매를 사용한 sulfone 분해 기술은 Scheme 1 (b)에 나타난 바와 같이 sulfone 화합물이 분해되어 방향족 탄화수소와 기상의 이산화황으로 분리된다[10]. 유용한 성분인 방향족 탄화수소는 액상 유분에 남게 되고 기상의 이산화황은 쉽게 분리된다. 이산화황은 널리 상업화된 전형적인 가성소다 스크러버 또는 황 회수 공정에 보내져서 처리된다. 촉매를 사용한 sulfone 분해 기술에 대해서는 UOP에서 MgO 및 hydrotalcite 촉매를 이용한 결과를 발표한 이후[10], 균일계 촉매 및 불균일계 촉매를 사용하여 sulfone 화합물을 분해하는 반응에 관한 연구 결과들이 최근 들어 발표되고 있다[11-13].

균일계 염기는 반응물의 당량비 만큼의 소요되는 경우가 대



**Scheme 1.** Reaction scheme (a) Oxidative desulfurization of dibenzothiophene with alkyl substituents, and (b) Cracking of dibenzothiophene sulfone with alkyl substituents.

부분이어서 촉매라기보다는 일종의 반응물 성격을 가지며 이를 대체하기 위한 대안으로 고체 염기촉매의 사용이 제안되었다. 고체 염기촉매는 균일계 염기촉매와 비교해 볼 때, 반응-생성물로부터의 분리가 용이하고, 촉매 재사용이 가능하며, 장치 부식과 폐수에 의한 환경문제가 감소되는 등 여러 가지 측면에서 장점을 가지고 있다[14,15]. 고체 염기촉매에 대한 연구는 알칼리금속이 첨가되거나 이온교환된 제올라이트, 단일성분 금속산화물, 금속산화물에 담지된 알칼리금속, hydrotalcite나 chrysotile 등의 점토광물, 알루미늄에 담지된 KF나  $\text{KNH}_2$  등이 대표적인 고체 염기촉매이다. 알칼리토금속계의 금속산화물인 MgO, CaO, SrO, BaO 등은 고체 염기촉매 연구의 초창기부터 널리 연구되어 왔다. 알칼리금속의 담지는 금속산화물의 염기세기를 증가시킨다고 알려져 있다[15]. 특히, NaOH와 Na를  $\gamma$ -alumina에 담지시켜 제조한 Na/NaOH/ $\gamma$ -alumina와 KOH와 K를  $\gamma$ -alumina에 담지시켜 제조한 K/KOH/ $\gamma$ -alumina는 고체 초강염기촉매로 정의되며, 이때, 강염기점의 생성은 금속 Na와 K의 이온화에 기인하는 것으로 알려져 있다[15-17]. 알루미늄에 담지된 KF 혹은  $\text{KNH}_2$  등은 산화물이 아님에도 고체 염기촉매로서 작용을 한다고 보고되었다[15,18].

본 연구의 목적은 산화탈황 공정 부산물인 sulfone 화합물의 분해에 활용하기 위한 고체 염기 촉매를 개발하고자 하는 것이다. 고체 염기 촉매인 MgO 촉매를 기반으로 KF의 담지가 DBTS 분해 반응에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다. KF 담지량 및 소성 여부 등이 KF/MgO 촉매의 특성에 미치는 영향을 질소흡착실험, XRD, XRF 등을 통해서 분석하였고, 고정층 촉매반응기에서 고온, 고압의 반응조건에서 연속 반응실험을 수행하여 DBTS 분해반응용 최적 촉매를 선정하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 촉매 제조

산업적으로 판매되고 있는 MgO는 표면적이 매우 작아서 본 연구에서는 MgO를 다음과 같은 방법으로 제조하여 지지체로 사용하였다. 증류수 1000 ml에 magnesium nitrate ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 2 mol (512.82g)을 용해시킨다. 2000 ml의 증류수에 sodium carbonate ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) 2 mol (211.98g)과 sodium hydroxide (NaOH) 2 mol (80g)을 동시에 넣고 용해하여 침전제 용액을 만든다. Magnesium nitrate 수용액과 침전제 용액을 80°C로 가열한다. 353 K의 증류수 20 ml에 위에서 제조한 두 용액을 pH 10 으로 유지시켜 주면서 한 방울씩 떨어뜨리면서 잘 섞어주어서 두 용액이 효과적으로 반응하여 침전이 생길 수 있도록 한다. 침전물을 24 시간 동안 373 K의 오븐에서 숙성한다. 숙성한 침전물을 증류수로 3회 세척하고 여과하여 다시 오븐에서 24시간 정도 건조한다. 건조된 물질을 약 60~200 mesh 크기로 분쇄고, 773 K에서 3시간 소성하여 MgO를 제조하였다.

본 연구에서 사용한 KF/MgO는 과잉함침법 (excess water method)로 제조하였다. 우선 MgO 20g 당 10, 20, 30, 40 wt%에 해당하는 KF를 과량의 증류수 (약 100ml)에 용해시킨다. MgO를 KF수용액에 투입한 후 진공상태의 회전증발기 (rotary evaporator)에서 서서히 승온하여 수용액이 넘치지 않을 정도의 온도에서 약 2시간 동안 가열하여 수분을 완전히 증발시킨다. 제조한 촉매를 373 K의 오븐에 12시간 정도 건조하고 60~200 mesh 크기로 분쇄한다. 제조한 촉매 중 일부는 773 K에서 3시간 동안 소성을 하고, 나머지는 소성을 하지 않고 데시케이터에 보관하여 사용하였다.

### 2.2. 촉매 특성 분석

촉매의 특성분석은 질소흡착실험, X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence 등을 이용하여 분석하였다. 촉매의 표면적 측정 실험(BET)은 Micromeritics의 ASAP 2010장치에 의해 실행되었다. 촉매 sample을 건조시킨 후 0.3g의 시료를 장착시켰다. 5시간 동안 523 K 및 진공 하에서 degassing을 수행한 후, 액체질소 온도에서 흡착 gas로 질소를 흘려주어 BET표면적을 얻었다. 촉매의 결정성은 XRD로 확인하였다. XRD는 Cu  $K\alpha$  복사 에너지를 사용하는 Rigaku D/MAX-II를 사용하여 얻었다. 촉매 구성 성분의 정량분석은 XRF (SEA 2220A)를 사용하였다.

### 2.3. DBTS 분해반응 실험

Sulfone 분해반응 실험의 원료로는 톨루엔을 용매로 사용하여, dibenzothiophene sulfone (DBTS)을 500 ppm 의 농도로 녹인 용액을 사용하였다. DBTS (97%)는 Aldrich로부터 구입하여 사용하였다.

DBTS 분해반응은 748 K, 689.1 kPa의 질소 분위기 하에서 고정층 연속반응기에서 수행되었다[12]. Sus 재질의 반응기 내부 직경은 15.8 mm이고 용적은 10ml 이다. 반응기 외부에 전기가열 furnace를 장착하고, 프로그램이 가능한 온도조절기를 통해서 반응기 내부의 온도를 조절하였다. 반응기 내부의 압력은 생성물 저장탱크 후단에 장착된 back pressure regulator를 사용하여 일정한 압력을 유지하도록 하였다. DBTS의 유량을 일정하게 흐르게 하기 위한 고압 정량펌프를 사용하였다. 반응기 후단과 생성물 저장탱크 사이에 시료채취를 위한 6-port 밸브를 설치하여 일정 시간 간격으로 생성물을 채취하였다.

반응실험 과정은 다음과 같다. KF/MgO 촉매 3 g을 반응기 안에 장착한다. 질소를 흘려주어 반응장치 내부 압력을 689.1 kPa로 유지시킨다. 반응기를 748 K로 가열하고 실험시간 동안 일정하게 유지하였다. WHSV는  $5 \text{ h}^{-1}$ 으로 설정하였다. 고압정량펌프를 통해서 원료를 투입하고 액체 생성물은 반응기로부터 유출되어 생성물 저장탱크에 저장되었다. 2시간 간격으로 생성물을 채취한 다음, 황 함량을 XRF (XOS Sindle 7039XR)를 이용하여 분석하였다. DBTS 전환율은 다음 식에 의해 계산되었다.

$$\text{Conversion}(\%) = \frac{\text{amount of sulfur in feed} - \text{amount of sulfur in product}}{\text{amount of sulfur in feed}} \times 100 \quad (1)$$

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 촉매 특성 분석

본 연구에서 제조한 KF/MgO 촉매의 BET 표면적을 Table 1에 나타내었다. MgO 자체의 표면적은 29 m<sup>2</sup>/g 이었으며, KF를 10, 20 및 30 wt%를 담지하고 소성하지 않은 촉매의 경우는 표면적이 각각 23, 21 및 8 m<sup>2</sup>/g 로 나타나서 담지량이 증가하면 BET 표면적이 감소하는 것으로 나타났다. 특히 KF를 30 wt% 담지한 촉매는 BET 표면적이 8 m<sup>2</sup>/g 로 현격하게 감소하는 것을 알 수 있다. 773 K에서 3시간 동안 소성을 거친 촉매의 경우도 KF를 10, 20 및 30 wt%를 담지한 촉매의 BET 표면적이 각각 27, 22, 9 m<sup>2</sup>/g 이었으며 소성 이전 촉매의 표면적 보다 약간씩 증가함을 알 수 있다. 소성 과정에서 BET 표면적이 증가하는 것은 Mg(OH)<sub>2</sub> 가 탈수에 의해 MgO로 전환되는 과정에 기인한 것으로 볼 수 있다.

제조한 촉매를 XRF로 정량분석 한 결과를 Table 2에 나타내었다. 표면에 존재하는 K의 양은 KF 담지량과 비례하여 증가한다. 그러나 촉매를 제조할 때의 KF 담지량과 마그네슘의 비는 다른 수치를 보이는데, 촉매 제조 시 사용한 KF 담지량에 비해서 분석된 K의 수치가 크게 나타났다. 이는 KF가 주로 표면에 존재하기 때문으로 여겨진다. 소성 전의 촉매와 773 K에서 소성한 촉매를 비교하면 K의 손실이 크지 않은 것을 알 수 있다. Wan et al.[19]은 1173 K의 온도에서 소성을 하면 K의 손실이 크게 발생하지만 773 K에서의 소성은 K의 손실이 크지 않았으며, 이는 본 연구 결과와 잘 부합한다. XRF로 분석 결과로 부터 KF의 대부분이 촉매의 표면을 덮었고, 773 K에서의 소성과정에서 K의 손실이 크지 않다는 것을 알 수 있다.

소성 이전의 KF/MgO 촉매에서 KF 담지량이 XRD 패턴에 미치는 영향을 Figure 1에 나타냈다. 소성 이전의 촉매들에서는 Mg(OH)<sub>2</sub> 특성 피크들이 주로 관찰되며 매우 약한 MgO 피크를 관찰할 수 있다. 이는 MgO 지지체에 KF 수용액을 사용하여 담지하는 과정에서 대부분의 MgO가 Mg(OH)<sub>2</sub>로 전환되었음을 의미한다. Figure 2에 773 K의 온도에서 소성을 거친 KF/MgO 촉매의 XRD 패턴을 나타냈는데 대부분의 Mg(OH)<sub>2</sub>가 소성과정에서 MgO로 전환되었음을 확인할 수 있다. 또한 소성 이전 촉매에서는 관찰할 수 없었던 K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub>의 특성 피크가 작게 나타나는 것을 알 수 있다. Wan et al.[19]의 연구결과에 의하면 K<sub>2</sub>MgF<sub>4</sub>는 염기촉매반응에서 촉매의 활성점 역할을 하지 못하는 것으로 알려져 있다. 이들은 KF를 포함하는 염기촉매에서 충분히 배워지지 않은 fluoride 이온(F<sup>-</sup>)이 활성점으로서의 역할을 한다고 주장하였다. 또한 이 활성점은 973 K 이상의 온도에서 손실된다고 보고하였다. 본 연구에서 소성 이전의 KF/MgO 촉매와 마찬가지로 소성 이후

Table 1. BET surface area of catalysts

KF loading (wt%)	Calcination temp. (K)	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)
10	-	23
20	-	21
30	-	8
-	773	29
10	773	27
20	773	22
30	773	9

Table 2. Composition of Catalysts measured by XRF

KF loading (wt%)	Calcination temp. (K)	Fresh catalyst		Spent catalyst	
		Mg	K	Mg	K
10	-	74.5	25.5	82.2	17.8
20	-	64.6	35.4	68.7	31.3
30	-	43.0	57.0	42.3	57.7
10	773	78.0	22.0	80.7	19.3
20	773	69.0	31.0	71.3	28.7
30	773	39.7	60.3	45.1	54.9

의 KF/MgO 촉매에서도 KF 특성 피크 (33.6°)는 보이지 않는데, 이는 KF가 매우 잘 분산되어 있어서 커다란 클러스터를 형성하지 않는다는 것을 의미한다. 이러한 현상은 다른 문헌의 보고와 잘 일치한다[19, 20]. 따라서 본 연구에서 사용한 소성 이후의 촉매에도 KF가 잘 분산되어 있어서 활성점 역할을 할 수 있는 fluoride 이온(F<sup>-</sup>)이 존재한다는 것을 알 수 있다.

#### 3.2. 촉매의 염기도 분석

이산화탄소의 승온탈착 실험(CO<sub>2</sub>-TPD)은 염기점의 세기와 수를 측정하는데 널리 이용된다[12, 14]. 흡착된 이산화탄소의 탈착 온도와 탈착되는 이산화탄소의 양으로부터 각각 염기

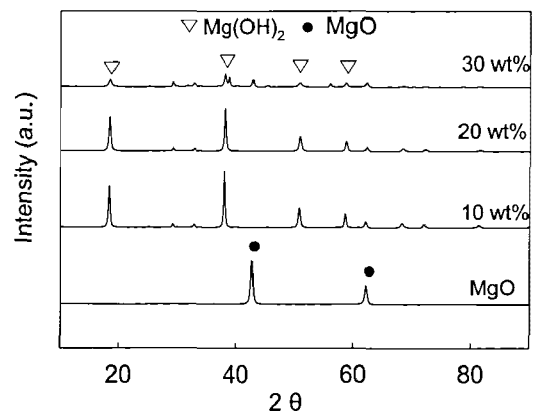


Figure 1. XRD patterns of uncalcined catalysts.

점의 세기와 양을 알 수 있다. 소성 이전의 KF/MgO 촉매 및 소성 이후의 KF/MgO 촉매 이산화탄소 승온탈착 실험 결과를 각각 Figure 3 및 Figure 4에 나타냈다. 또한 이산화탄소 승온탈착 실험에서 촉매로부터 탈착된 이산화탄소의 양을 Table 3에 나타냈다. MgO 촉매에서는 410 K에서 최대 피크 온도를 보이는데 이는 bulk MgO의 약한 염기점에 해당한다. 소성 이전의 KF/MgO 촉매의 이산화탄소 승온탈착 실험 결과 (Figure 3)를 보면 KF가 담지된 촉매는 약한 염기점의 최대 피크 온도가 MgO 촉매의 경우에 비해 약간 높은 온도인 416 K로 높아졌음을 알 수 있다. 또한 MgO 촉매에서는 관찰하기 어려웠던 473 ~ 623 K 사이의 중간 세기의 염기점이 KF/MgO 촉매에서는 새롭게 나타나며, 이 중간 세기 염기점의 최대 피크 온도는 KF 담지량이 10, 20, 30 wt%로 증가함에 따라 각각 488, 543, 593 K로 높아지는 것을 알 수 있다. 즉 KF의 담지량이 증가하면 염기점의 세기가 증가하는 것을 확인할 수 있다. Figure 3과 Table 3으로부터 염기점의 양을 나타내는 이산화탄소 승온탈착곡선의 면적을 비교하면 KF를 10 wt% 담지한 촉매가 가장 넓으며 KF 담지량이 20 wt% 및 30 wt%로 증가하면 이산화탄소 탈착량이 감소하는 것을 알 수 있다. 즉 MgO 촉매에 비해 KF/MgO 촉매의 염기점의 양이 많지만

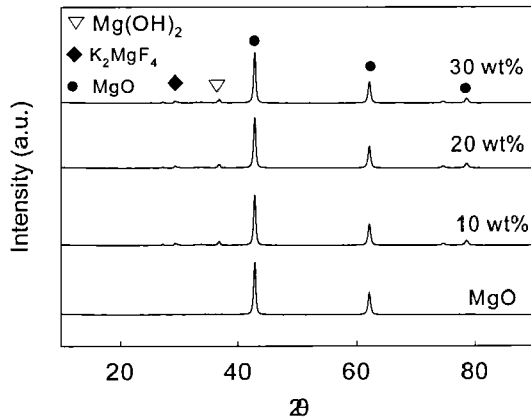
**Table 3. Total basicity determined by CO<sub>2</sub>-TPD of catalysts**

KF loading (wt%)	Calcination temp. (K)	CO <sub>2</sub> Consumption (mmol/g)
10	-	$8.12 \times 10^{-2}$
20	-	$5.87 \times 10^{-2}$
30	-	$4.83 \times 10^{-2}$
-	773	$1.21 \times 10^{-2}$
10	773	$4.97 \times 10^{-2}$
20	773	$5.59 \times 10^{-2}$
30	773	$3.56 \times 10^{-2}$

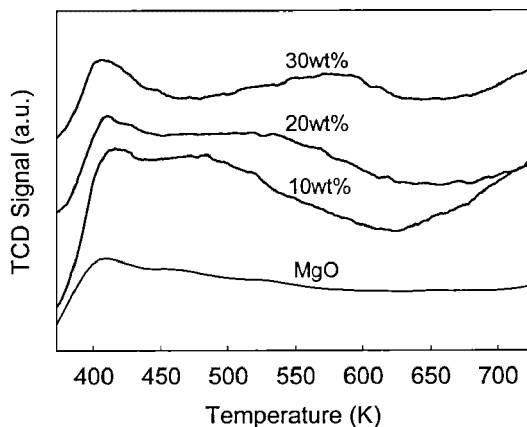
KF를 10 wt% 담지한 촉매가 염기점의 양이 최대를 보이고는 것을 알 수 있다. 동일한 조성을 가진 소성 이전 촉매에 비해 소성을 거친 촉매의 이산화탄소 탈착량이 약간씩 줄어들었으며, 이를 통해서 소성 과정을 거치면서 염기점의 양이 약간씩 감소함을 알 수 있다. 소성을 거친 촉매의 경우도 MgO 촉매에 비해 염기점의 세기가 증가함을 확인하였고, KF를 10 ~ 20 wt% 담지한 촉매가 염기점의 양이 최대를 보이는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 현상은 BET 표면적 실험 결과로부터 확인한 바와 같이 KF를 담지함에 따라 염기점이 증가하지만, 과잉의 KF가 촉매 표면의 활성점을 덮어서 표면적이 감소하는 역효과를 유발하여 KF 담지에 의한 염기점의 증가 효과를 상쇄하기 때문인 것으로 판단된다.

**3.3. DBTS 분해 반응**

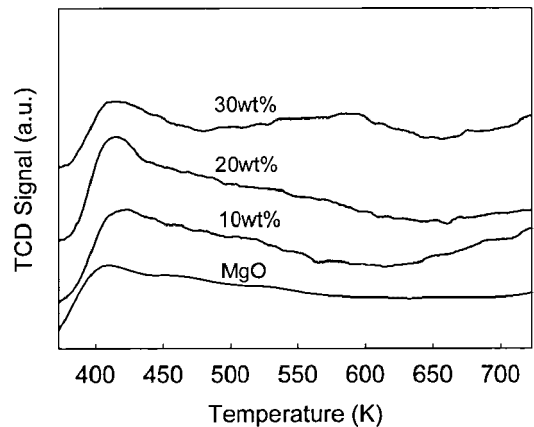
748 K, 689.1 kPa의 반응조건에서 DBTS 용액 (500 ppm in toluene)을 5 h<sup>-1</sup>의 공간속도 (WHSV)로 흘리면서 반응실험을 수행한 후 6시간 이후의 반응실험 결과를 Figure 5에 DBTS 전환율로 나타냈다. 우선 MgO 촉매에 비하여 KF를 담지한 촉매의 DBTS 전환율이 더 높은 것을 알 수 있다. 소성 전후의 촉매의 활성을 비교하면 373 K에서 단순히 건조만 한 촉매의 DBTS 전환율이 773 K에서 소성을 한 것에 비해 높은 활성을 갖는 것이 큰 관심을 끈다. 이 결과는 이산화탄소 승온탈착실험 결과에서 소성 이전의 촉매가 염기점의 양이 더 많다



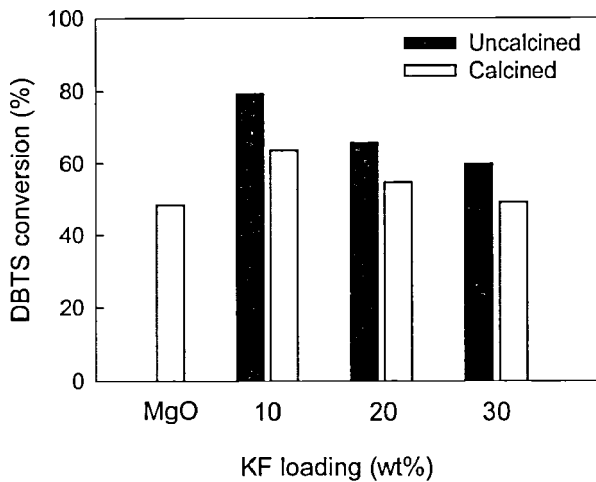
**Figure 2. XRD patterns of catalyst calcined catalysts at 773 K, 3 h.**



**Figure 3. CO<sub>2</sub>-TPD of uncalcined catalysts.**



**Figure 4. CO<sub>2</sub>-TPD of calcined catalysts.**



**Figure 5.** Effect of KF loading on DBTS conversion over KF/MgO catalysts (Reaction condition: 748 K, 689.1 kPa; WHSV: 5h<sup>-1</sup>; Time-on-stream: 6 h).

는 것과 잘 부합한다. 이는 KF의 담지에 의한 활성 증가 효과는 fluoride 이온 (F<sup>-</sup>)이 역할을 하는 것으로 해석할 수 있다. 이러한 경향은 triglyceride와 methanol의 transesterification 반응에서 KF/MgO 촉매에서 773 K 이하에서 소성한 촉매들의 활성이 큰 차이를 보이지 않는다는 Wan et al.의 연구 결과와 잘 일치한다[20]. 그들은 773 K 이상의 열처리는 활성을 크게 감소시키며 이는 표면의 fluoride 이온 (F<sup>-</sup>)이 다른 상태로 전환되기 때문이라 주장하였다. 본 연구의 XRD 실험 결과에서 확인한 바에 의하면 소성 이전의 촉매는 물론이고 773 K에서 소성을 거친 후에 촉매 표면에서 fluoride 이온이 다른 상태로 전환되는 현상을 관찰하기 어려웠다. 또한 DBTS 분해 반응은 748 K에서 수행되므로 반응 과정에서 촉매 표면의 fluoride 이온 (F<sup>-</sup>)이 전환될 가능성이 적으므로 KF/MgO 촉매가 DBTS 분해반응에 유효한 촉매라 볼 수 있다.

KF 담지량이 DBTS 전환율에 미치는 영향을 살펴보면, 소성 전 촉매에서 KF를 10 wt% 담지한 촉매의 전환율이 최대를 보이고, 더 이상의 KF를 담지한 촉매의 DBTS 전환율은 감소함을 알 수 있다. 이산화탄소 승온탈착실험에서 확인한 바에 의하면 KF 10 wt%를 담지한 촉매가 염기점의 양이 최대를 보임을 알 수 있었다. 더 나아가서 KF의 로딩 양의 20% 이상으로 증가시키면 염기도의 감소를 이끌었다. 즉 20% 이상의 KF는 적당히 분산될 수 없고, 과잉의 KF는 촉매 표면에서 활성점을 덮을 수 있다. 이러한 경향은 소성 이후의 촉매에서도 유사하게 나타났다. 결과적으로 소성 이전의 KF(10wt%)/MgO 촉매가 가장 높은 전환율인 79.3 %를 달성하여서 본 연구에서 고찰한 촉매 중에서 최적의 촉매로 선정되었다.

#### 4. 결 론

MgO 촉매에 KF를 담지하면 촉매의 염기도가 증가하여 DBTS 분해반응 활성이 증가하였다. KF/MgO 촉매를 제조하

여 건조과정만 거친 촉매의 활성이 773 K에서 소성을 거친 촉매의 활성보다 높았으며 이는 fluoride 이온 (F<sup>-</sup>)이 염기도를 증가시키는 역할을 하기 때문으로 판단된다. KF를 10 wt% 담지한 촉매가 DBTS 분해반응에서 가장 뛰어난 활성을 보였으며 그 이상 과잉의 KF를 담지시키면 촉매 표면의 활성점을 덮어서 촉매의 표면적과 염기점의 양을 감소시키는 것을 확인하였다.

#### 감 사

이 논문은 지식경제부 지원으로 수행하는 에너지·자원기술개발사업(선택산화에 의한 친환경 청정 수송유 제조기술 개발)의 일환으로 수행되었습니다.

#### 참고문헌

1. Sampanthar, J. T., Xiao, H., Dou, J., Nah, T. Y., Rong, X., and Kwan, W. P., "A Novel Oxidative Desulfurization Process to Remove Refractory Sulfur Compounds from Diesel Fuel," *Appl. Catal. B: Environ.*, **63**(1), 85-93 (2006).
2. Prasad, V. V. D. N., Jeong, K. E., Chae, H. J., Kim, C. U., and Jeong, S. Y., "Oxidative Desulfurization of 4,6-dimethyl Dibenzothophene and Light Cycle Oil over Supported Molybdenum Dioxide Catalysts," *Catal. Comm.*, **9**(10), 1966-1969 (2008).
3. Lu, L., Cheng, S., Gao, J., Gao, G., and He, M. Y., "Deep Oxidative Desulfurization of Fuels Catalyzed by Ionic Liquid in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>," *Energy Fuel*, **21**(1), 383-384 (2007).
4. Liu, S., Wang, B., Cui, B., and Sun, L., "Deep Desulfurization of Diesel oil oxidized by Fe(VI) systems," *Fuel*, **87**(3), 422-428 (2008).
5. Ishihara, A., Wang, D., Dumeignil, F., Amano, H., and Kabe, T., "Oxidative Desulfurization and Denitrogenation of a Light Gas Oil Using an Oxidation/adsorption Continuous Flow Process," *Appl. Catal. A: Gen.*, **279**(1-2), 279-287 (2005).
6. Otsuki, S., Nonaka, T., Takashima, N., Qian, W., Ishihara, A., Imai, T., and Kabe, T., "Oxidative Desulfurization of Light Gas Oil and Vacuum Gas Oil by Oxidation and Solvent Extraction," *Energy Fuel*, **14**(6), 1232-1239 (2000).
7. Campos-Martin, J.M., Capel-Sanchez, M.C., and Fierro, J.L.G., "Highly Efficient Deep Desulfurization of Fuels by Chemical Oxidation," *Green Chem.*, **6**(11), 557-562 (2004).
8. Jeong, K.E., Cho, C.S., Chae, H.J., Kim, C.U., and Jeong, S.Y., "Oxidation of Refractory Sulfur Compounds over Ti-containing Mesoporous Molecular Sieves Prepared by Using a Fluorosilicon Compound," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **10** (2010) in press.
9. Abdalla, Z.E.A., Li, B., and Tufail, A., Ind. J., "Preparation of Phosphate Promoted Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst and Its

- Application for Oxidative Desulfurization," *Eng. Chem.*, **15**(6), 780-783 (2009).
10. Kocal J. A., and Brandvold, T. A., "Removal of Sulfur-containing Compounds from Liquid Hydrocarbon Streams," US Patent No. 6,368,495 (2002).
  11. You, N., Kim, M. J., Jeong, K. E., Jeong, S.Y., Park, Y. K., and Jeon, J.K. "Catalytic Removal of Sulfur Dioxide from Dibenzothiophene Sulfone over Mg-Al Mixed Oxides Supported on Mesoporous Silica," *J. Nanosci. Nanotech.*, **10**, 3663-3666 (2010).
  12. Park, Y. K., Kim, S. Y., Kim, H., Jung, K. Y., Jeong, S. Y., Jeong, K. E., and Jeon, J. K., "Removal of Sulfur Dioxide from Dibenzothiophene Sulfone over Mg-based Oxide Catalysts Prepared by Spray Pyrolysis," *Korean J. Chem. Eng.*, **27**(2), 459-464 (2010).
  13. A. Oviedo, Torres-Nieto, J., Arévalo, A., and García, J.J., Mol, J., "Deoxydesulfurization of Sulfones Derived from Dibenzothiophene Using Nickel Compounds," *Catal. A: Chem.*, **293**(1-2), 65-71 (2008).
  14. Hattori, H., "Heterogeneous Basic Catalysis," *Chem.Rev.*, **95**(3), 537-558 (1995).
  15. Hur, J. M., Park, K. I., and Lee, H. I., "Solid Base Catalyst and Its Application," *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**(6), 553-560 (2000).
  16. Suzukamo, G., Fukao, M., Hibi, T., Tanaka, K., and Monobe, M., "Preparation of Solid Superbase Catalyst and Its Application to the Synthesis of Fine Chemicals," *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **108**, 649-656 (1997).
  17. Kabashima, H., Tsuji, H., Nakata, S., Tanaka, Y., and Hattori, H., "Activity for Base-catalyzed Reactions and Characterization of Alumina-supported KF Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **194**(13), 227-240 (2000).
  18. Baba, T., Kizuka, H., Handa, H., and Ono, Y., "Reaction of Ketones or Aldehydes with 1-Alkynes over Solid-base Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **194**(13), 203-211 (2000).
  19. Wan, T., Yu, P., Gong, S., Li, Q., and Luo, Y., "Application of KF/MgO as a Heterogeneous Catalyst in the Production of Biodiesel from Rapeseed Oil," *Korean J. Chem. Eng.*, **25**(5), 998-1003 (2008).
  20. Fan, Y., Wang, Q., Yang, X., Yao, J., and Wang, G., "Synthesis of Didodecyl Carbonate via Transesterification Catalyzed by KF/MgO," *Chinese J. Chem. Eng.*, **17**(5), 883-886 (2009).