

Surface Characterization of Mo-Co/Al₂O₃ Catalysts for Hydrodeoxygenation

박중보, 조용필, 최정우, 이창섭
계명대학교 자연과학대학 화학과

1. 서 론

지난 수 십년간 자동차와 항공기등 액체연료를 사용하는 수송수단은 폭발적으로 증가하였으며, 이에 따른 액체합성연료의 수요 또한 기하 급수적으로 증가하고 있다. 이 중의 한 가지가 액체합성 연료의 개발과 이에 수반되는 촉매 산업이다. 특히 천연에서 생산되는 원유에서보다 황이나 질소 또는 산소의 함량이 훨씬 적은 연료로 가공하는 문제가 최근 석유산업에서 가장 비중있게 다루어지고 있다. 더구나 S 및 N이 포함된 화합물은 현재 사용되고 있는 촉매에 피독효과를 줄뿐만 아니라, 연소 생성물이 산성비의 원인물질로서도 작용하기 때문에 SO_x 및 NO_x 방출량의 규제에 대응해야 하는 환경 문제를 고려하면, 화석연료에서 헤테로원자나헤테로 원자를 포함하고 있는 고리화합물을 제거하는 문제는 가장 시급하게 연구되어야 할 과제 중의 하나라고 할 수 있다. 이 중에서도 황 및 질소의 제거에 관한 연구는 비교적 많이 이루어져 있으나, 상대적으로 산소 제거에 관한 연구는 거의 시도되지 않은 실정이다.

본 연구에서는 HDS 촉매과정에 활성이 좋다고 알려진 Mo-Co /Al₂O₃촉매계를 대상으로 Mo 및 Co의 loading을 달리한 촉매들을 제조하여, 여러 가지 표면분석방법을 사용하여 촉매표면의 특성을 조사하였으며, Furan을 모델분자로써 Mo-Co/Al₂O₃촉매계에 대한 흡착 및 분해반응을 연구함으로써 HDO촉매과정에 대한 촉매상에서의 표면화학적 정보를 밝히고자 하였다.

2. 실 험

2.1 실험장치의 제작

본 연구에서는 실촉매와 유사한 상태에서 실험을 수행하기 위해 Yates등이 고안한 IR cell을 바탕으로 투광도를 측정할 수 있는 vacuum IR cell을 제작하였고, 이를 gas line이 설치된 pumping station에 연결하여 시료 분자의 흡착 및 분해반응에 대한 IR 실험을 수행하였다. 본 실험의 목적에 부합하는 특수한 vacuum IR cell을 제작하여 IR이 통과하는 부분에 위치시켜 시료의 분해반응을 측정하였으며, 시료를 담지시키기 위해 액체 시료 cell(Pyrex Tube)을 system의 끝 부분에 위치시켰다. 고진공 상태에서 시료의 분해 반응을 측정하기 위해 실험 목적에 부합되는 vacuum IR cell [우리진공(주), 한국]을 제작하였다. vacuum IR cell의 크기는 가로 100mm, 높이 154mm 및 내부 지름은 60mm이며, 전체 내부 용적을 약 200ml가 되도록 설계하여 stainless steel로 제작하였다. IR이 통과하는 부분에는 CaF₂ window(d : 47mm)를 vacuum IR cell 양면에 부착하였으며, sample holder와 vacuum IR cell의 접촉 부분에는 gasket의 수명 연장과 개폐의 간편성을 위하여 copper gasket을 사용하지 않고, 내화학성·내열성등이 매우 큰 O-ring을 사용하였다. 이 CaF₂ window에 spray 및 침전방법으로 촉매를 담지시켜 모델분자로 사용한 Furan의 흡착 및 분해반응을 연구하였다. 또한 시료에 가열 및 냉각을 하기 위해 각각 power supply와 액체질소 냉각라인을 설치하였으며, 이 때 시료의 온도는 sample holder에 부착된 T/C thermometer를 설치하여 온도를 측정하였다.

2.2 촉매의 제조

촉매 활성성분을 담지하기 위하여 표면적이 크고 자체 촉매활성을 갖는 γ - Al_2O_3 (150 ~ 220 m^2/g , Sigma, 미국)를 지지체로 사용하였다. 촉매 활성물질인 폴리브덴을 알루미늄에 담지시키기 위하여 ammonium heptamolybdate($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma, 미국)를 standard impregnation 방법으로 담지하였으며, 증진제로 작용하는 코발트는 cobalt nitrate($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Junsei Chemical Co., 일본)를 사용하였다. 촉매의 담지량은 ㉠ 2.15wt% Mo + 0.4wt% Co/ Al_2O_3 , ㉡ 4.3wt% Mo + 0.8wt% Co/ Al_2O_3 , ㉢ 6.45wt% Mo + 1.2wt% Co/ Al_2O_3 그리고 ㉣ 8.6wt% Mo + 1.6 wt% Co/ Al_2O_3 로 하였으며, 제조한 각각의 촉매 시료들을 100 ~ 120°C에서 12시간 동안 건조시키고, 773K에서 2시간 동안 calcination시켜 Mo(Co) oxide 촉매를 제조하였다.

3. 결과 및 고찰

Calcination한 Mo-Co/ Al_2O_3 촉매의 Mo 및 Co의 담지량의 변화에 따른 촉매의 산화상태 및 화학 결합 상태를 XPS로 조사하였으며, Furan의 분해반응 연구에서 사용한 8.6 wt% Mo + 1.6 wt% Co/ Al_2O_3 촉매에 대한 대표적인 XPS 스펙트럼을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 Al 2s(126eV), 2p(81eV), Mo 3p(404, 422eV), 3d(283, 241eV), Co 2p(793, 806eV) 및 O 1s(542eV)에 해당하는 봉우리들이 상대적으로 큰 intensity를 나타내었다. 이 시료에 대하여 sputtering하기 전과 후에 나타나는 스펙트럼을 관찰하였으며, 촉매에서 사용된 Mo 담지량의 변화에 따른 Mo의 결합에너지를 Calcination하기 전후에 대하여 조사하였다.

제조한 4 가지 loading의 Mo-Co/ Al_2O_3 촉매에 대하여 DRIFT 방식으로 흡광도를 측정하였으며, Mo 및 Co의 loading이 증가할수록 흡수봉우리의 세기가 증가하는 것으로 나타났다. 순수한 Al_2O_3 의 스펙트럼은 3771, 3730 그리고 3684 cm^{-1} 에서 선명한 OH band가 나타나고 3630과 3590 cm^{-1} 주위에서 약한 shoulder band가 나타나는 것을 볼 수 있는데, Mo나 Co의 담지량이 증가함으로써 뾰족한 봉우리들이 점점 사라지고 완만하게 변하는 것을 볼 수 있었다. 900 ~ 1000 cm^{-1} 부근에서는 Mo=O stretching에 의한 것으로 판단되며, 700 ~ 900 cm^{-1} 부근에서의 peak는 tetrahedrally coordinated Al^{3+} 에 의한 Al_2O_3 의 peak에 의한 것이며, 660 cm^{-1} 부근에서의 peak는 octahedrally coordinated Al^{3+} 에 의한 CoAl_2O_4 에 의한 peak이다. 470 ~ 630 cm^{-1} 는 Al_2O_3 에 의한 peak이다.

촉매 반응에 있어서 나타나는 촉매의 활성은 반응물질에 흡착 자리를 제공하는 결정면과 결정구조에 의해서도 달라지므로 본 연구에서는 이를 조사하기 위해 XRD(X-ray diffraction) 실험을 수행하였다. 각 촉매 시료의 담지량의 변화에 따른 XRD 스펙트럼의 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Mo 및 Co의 담지량의 증가로 인하여 새로운 결정성물질이 표면에 형성되는 것으로 판단되며, 생성되는 면들을 살펴보면, Fig. 2에서 보는 바와 같이 MoO_3 의 경우 $2\theta=14.1$ 에서 (020)면이 담지량이 가장 많은 ㉢에서 가장 큰 세기로써 관찰되었다. $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 의 경우 $2\theta=20.9, 23.3, 30.8$ 에서 각각 (102), (121), (312)면이 나타났으며, CoAl_2O_4 는 $2\theta=28.5, 32.4$ 에서 각각 (400), (220)면을 관찰할 수 있었다.

제조된 촉매의 표면형태(surface morphology)를 알아보기 위해 SEM (scanning electron microscopy) 이미지를 관찰하였다. 폴리브덴과 코발트의 담지량이 증가함에 따라, 알루미늄 표면이 폴리브덴과 코발트가 균일하게 흡착되었으며 loading이 클 때에 일부가 cluster 형태를 이루고 있는 것을 관찰할 수 있었다. SEM image를 관찰함과 동시에 촉매표면을 구성하고 있는 원소의 종류 및 조성에 대한 정보를 알기 위해 EDX(energy dispersive X-ray spectrometer) 실험을 수행하였으며, loading이 증가함에 따라 Al, Mo 및 Co의 조성의 변화가 다른 분광학적인 방법의 결과와 유사하게 나타났다.

촉매표면에 증기상태의 Furan을 흡착시켜 관찰되는 IR 스펙트럼을 측정하여 증기상태의 Furan 분자의 IR 스펙트럼과 비교하였으며, 이로써 촉매표면에서 일어나는 Furan분자의 표면촉매반응을 조사하였다.

4. 결론

Furan에 대한 HDO 촉매반응을 연구하기 위하여 표준 impregnation 방법으로 알루미나 표면에 여러 가지 담지량으로 제조한 Mo-Co/Al₂O₃ 촉매계에 대하여, XPS · DRIFT · XRD · SEM 및 EDX 등의 방법으로 촉매표면에 대한 특성을 분석하였다. XPS 연구에서는 Mo과 Co가 calcination에 의해 결합에너지가 10 ± 0.5eV 정도 shift하는 것으로 나타났으며, loading에 따라 Mo 및 Co의 표면 담지량이 증가하는 것을 알 수 있었다. DRIFT실험에서는 calcinated Mo-Co/Al₂O₃촉매 표면에서 OH group, CoAl₂O₄, Mo=O stretching 그리고 tetrahedral과 octahedral coordinated Al³⁺를 관찰할 수 있었다. 또한 순수한 Al₂O₃, ammonium heptamolybdate, cobalt nitrate 및 이로부터 담지된 촉매의 표면 형태를 SEM으로 관찰하였는데, Mo 및 Co의 담지량이 증가할수록 알루미나의 모든 표면에 Mo 및 Co가 균일하게 흡착된 후, 알루미나의 평면과 모서리 사이등에 cluster의 형태를 이루고 있는 것을 알 수 있었다. 지지체인 알루미나 표면에서 impregnation되는 몰리브덴과 코발트의 농도가 증가할수록 알루미나의 양은 감소하는 것을 EDX로 확인할 수 있었으며, XRD실험에서도 Mo 및 Co의 담지량의 변화가 XRD 스펙트럼에서 해당하는 봉우리의 세기 증가로써 나타났으며, 8.6wt% Mo + 1.6wt% Co/Al₂O₃ 농도에서 Al₂(MoO₄)₃, MoO₃, 그리고 CoAl₂O₄등의 새로운 결정성물질로서 알루미나 표면에 촉매계가 형성되었음을 나타내는 면계수가 가장 많이 관찰되었다.

제조한 촉매들중 담지량이 가장 큰 8.6wt% Mo + 1.6wt% Co / Al₂O₃ 촉매계를 사용하여 Furan의 흡착 및 분해반응을 조사하였는데, Furan은 10⁻⁵ Torr의 압력에서 vacuum IR cell로 측정된 FTIR 스펙트럼으로 보아, Mo-Co/Al₂O₃ 촉매표면에 해리성 흡착(dissociative adsorption)을 하는 것으로 나타났다.

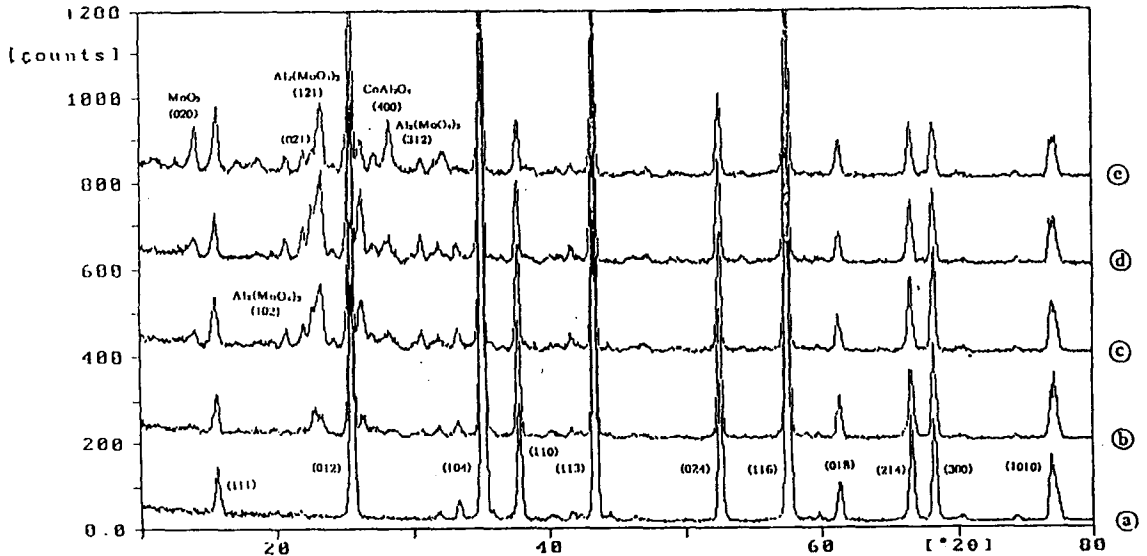


Fig. 2 X-ray diffraction(XRD) spectra of calcined Mo-Co/Al₂O₃ catalysts.

Ⓐ Al₂O₃ Ⓑ 2.15wt% Mo + 0.4wt% Co/Al₂O₃ Ⓒ 4.3wt% Mo + 0.8wt% Co/Al₂O₃

Ⓓ 6.45wt% Mo + 1.2wt% Co/Al₂O₃ Ⓔ 8.6wt% Mo + 1.6wt% Co/Al₂O₃