

# 촉매 디자인의 최신 동향 II

한국에너지기술연구원

이승재

상업용 *hydrotreating catalysts*은 대개 니켈이나 코발트에 의해 촉진되는 폴리브덴이나 텅스텐 황화물의 황화물 활성상이 알루미나에 담지된다. 최근 환경 규제가 심해지고 있어, 이러한 촉매들의 성질을 향상시키려는 연구가 매우 중요하다. 따라서 촉매 디자인과 관련된 새로운 지지체의 개발에 대해 살펴보고자 한다.

50년 이상  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 HDT 촉매의 지지체로 사용되어왔다. 이 산화물의 제조에 관한 개선뿐만 아니라 fluorine과 phosphate와 같은 첨가제의 사용으로 상업화된 *hydrotreating catalyst*가 개발되었다. 그러나 산화물, 탄소, 제올라이트와 같은 다른 지지체들 또한 실험실 스케일에서 CoMoS, NiMoS, NiWS 등의 활성상을 담지시키기 위해 사용되고 있다. 많은 경우에, 촉매 성질이 크게 향상되어 많은 과학적 관심을 끌기도 한다. 일반적으로 “지지체 효과”라는 말은 많은 다른 면들을 포함하고 있다. 즉, 활성상의 전기적 성질이나 형상에 있어서의 수정이 일어날 수 있다. 지금까지 여러 방향으로 연구가 진행되고 있다: 황화물-지지체 상호작용의 모델화, 산성 지지체의 합성과 기능화 등등.

## 1. Titania와 zirconia

Titania와 zirconia가 지지체로 사용되었을 때, Mo와 W 촉매가 알루미나에 담지되었을 때보다 4배에서 5배 정도 높은 활성을 나타내었다. 최근 지지체 제조에 대한 새로운 방법들이 나타나면서, 표면적이 낮거나 세공이 작은 원하지 않는 성질을 줄일 수 있다. 이러한 지지체들은 촉진제가 사용되지 않은  $\text{MoS}_2$ 촉매에 대해서는 유용하나, 촉진제가 사용된 촉매들에서는 알루미나 지지체 사용과 비교해서 우위 점을 찾기 힘들다. 이러한 점은 활성상을 고정화시키는 데 사용된 제조 방법의 탓으로 보여지며, 특히 공침 후 소성과 황화를 거치는 일반적인 방법에서 일어나는 어려움으로 보인다. 산성 상태에 있는 공침에 의해 제조된 촉진된 촉매는 여러 다양한 산화물로 구성된 복잡한 시스템으로 이루어져 있으며, 때로는 이들 사이에 강한 상호작용이 일어날 수 있다. 이러한 경우 관찰된 촉진 효과는 산화물 전구체의 발현에 의존하게 된다.

최근 연구에서는 일련의 titania, zirconia, alumina에 담지된 촉매들을 매우 균일하게 제조되었다. 이때 사용된 titania, zirconia, alumina 지지체들은 비슷한 성질을 가지고

있으며, 제조와 처리 조건을 동일하게 하였다. 미리 황화되어 있는 촉진제를 사용하지 않은 Mo와 W 황화물에 촉진제를 첨가하였다. 이러한 방법으로 제조 방법에 따른 촉매 활성의 문제를 해결하여 지지체 본래의 영향을 관찰하였다.

촉진제를 사용하지 않은 Mo와 W 황화물은 alumina에 담지되었을 때 보다는 titania나 zirconia에 담지되었을 때 tetralin hydrogenation과 thiophene hydrodesulfurization에 더욱 활성을 나타내었다. 촉진제를 사용한 촉매들에서는 tetralin hydrogenation 경우에 titania나 zirconia가 약간의 장점이 나타났으나, thiophene HDS 경우에는 지지체의 효과가 매우 낮아졌다. 이러한 연구로 촉진제의 산화물에 대한 효과는 알루미늄의 경우와 서로 다르며, 부가적으로 촉진제의 성질이 촉매 성능에 결정적인 역할을 하는 것으로 나타났다.

새로운 산업용 지지체를 개발하는 것 외에도, 지지체 표면 성질과 활성화된 황화물상과의 상호작용에 대한 합리적인 서술에 관심을 가지고 있다. 이러한 목적으로 이해를 돕는 DFT 모델링이 anatase-TiO<sub>2</sub>와  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 비교하기 위해 수행되었다. 서로 다른 표면의 orientation을 이용하여 각 나노 결정체의 형상에 대한 영향이 설명되었다. HDS (T = 600-700K, P<sub>H2O</sub> ~ 10<sup>-2</sup> bar, P<sub>H2S</sub> ~ 1-5 bar, P<sub>H2</sub> up to 30 bar)에서의 sulfo-reductive condition에서는 H<sub>2</sub>S가 anatase-TiO<sub>2</sub>의 (001) 표면을 부분적으로 황화시켜  $\mu$ -S 화학종과 hydroxyl group을 형성한다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 수분의 압력이 매우 낮을 때에만 (110) 표면에 SH 그룹의 생성이 가능하며, sulfhydryl과 hydroxyl이 생성된다. MoS<sub>2</sub> 클러스터의 열역학적 안정성에 대한 두 지지체의 노출된 표면의 영향이 조사되었다.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (110)과 (100) 표면에서는 15 Å 미만의 매우 작은 MoS<sub>2</sub> 입자들이 Mo-와 S-양쪽 가장자리에 대해 Mo-O-Al 결합과 같은 화학적 상호작용을 나타내었다. 반면, 일반적으로 관찰되는 15 Å 이상의 입자들에서는 수소결합과 van der Waals 상호작용으로 표면과 평행하게 놓인 입자들이 안정화되었다. TiO<sub>2</sub> (101)과 (001) 표면에서는 MoS<sub>2</sub> 입자의 Mo-가장자리와 지지체 표면 사이에 epitaxial 관계가 성립되어 Mo-O-Ti-S 고리가 생성된다. 이러한 epitaxy는 S-가장자리와 TiO<sub>2</sub> 표면 사이에서는 가능하지 않다. 45 Å 정도까지의 크기를 가지는 입자들은 Mo-가장자리를 이용하여 표면에 강하게 부착되며, 이러한 경향을 anatase-TiO<sub>2</sub>의 “화학적 리간드 효과 (chemical ligand effect)”라고 부른다. 가장자리의 서로 다른 성질 (anatase 위의 더 높은 Mo-가장자리/S-가장자리)과 anatase의 강한 리간드 효과에 의해 유도된 황 결핍 입자들의 안정화는 알루미늄에 담지된 촉매에 비해 더 높은 HDS 활성을 나타내는 근원이 된다. 이러한 이론적 연구의 결론은 TiO<sub>2</sub>의 면들과 MoS<sub>2</sub> 가장자리 면 사이의 상호작용에 의해 가장자리의 MoS<sub>2</sub> 입자들이 생성되고, 이들 입자들이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 함부로 분산되어 있는 MoS<sub>2</sub> 입자들에 비해 본래 더 높은 활성을 가진다는 실험적 연구 결과와 잘 일치된다.

Co 촉진제의 활성상 지지체 상호작용에 대한 효과가 Mo<sub>5</sub>CoS<sub>n</sub> 클러스터를 이용하여 조사되었다. 두 지지체에 대한 이들 클러스터의 부착 에너지를 조사한 결과, Co

는 활성상의 가장자리 부착을 약화시키는 것으로 나타났다. 촉진된 시스템에 대한 서로 다른 HDS 촉매 활성은  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  위의 상당히 높은 S-가장자리/Mo-가장자리 비에 의해 유도되는 뚜렷한 edge-wetting regime으로 설명된다. 이로 인해 최적의 Co 첨가가 선호된다. 이에 대한 정량적인 DFT 연구는 촉진제로서 Co에 대한 위의 촉매 결과에 대해 합리적인 설명을 제시한다.

Titania에서 나타나는 단점, 특히 낮은 표면적을 피하기 위해서, 알루미나-티타니아와 같은 이성분 산화물이 사용된다. 이 주제에 대해 수많은 연구들이 이루어졌지만, 아직 진행 중이며, 개발이 이루어지고 있다. 최근에는 여러 hydrotreating reaction에서 촉매 성질이  $\text{TiO}_2$ 와  $\text{Al}_2\text{O}_3$  사이의 가까운 접촉과 관련이 있어, 이로 인해 지지체의 산도가 증가하는 것으로 나타났다.

## 2. 실리카-알루미나

HDS 활성상에 대한 지지체로 실리카-알루미나가 사용되고 있다. 무정형의 실리카-알루미나와 제올라이트 외에도 Al-MCM-41, Al-SBA-15 혹은 계면활성제 micelle 주위에 정렬된 제올라이트 입자들에 의해 얻어진 강한 산성의 메조세공물질들이 있다. 이러한 모든 물질들의 브룬스테드 산도가 4,6-DMDBT와 같은 refractory 화합물에 대한 HDS 활성을 개선하기 때문에 이들 물질들은 HDS에 대해 유망한 지지체들이다. HDS 활성에 대한 지지체 브룬스테드 산도의 긍정적인 효과는 활성상의 hydrogenation 활성을 개선하거나 alkyl group에 의한 입체적 가리움 효과를 억제하는 작용할 수 있다. 첫번째의 경우에는 4,6-DMDBT의 alkyl group에 의해 가리움을 받지 않는 HYD 경로에서 개선 효과를 가지며, 이는 지지체의 산도가 활성상에 대해 전기적 영향을 미치기 때문이다. 두번째 경우에는 직접적인 탈황경로를 통해 DBT 유도체들의 반응성이 회복되며, 이는 브룬스테드 산점에서 refractory 유도체들의 이성질체화하기 때문이다. 이들 지지체 위에  $\text{MoS}_x$  상을 부착시키는 것이 어렵기 때문에 최근에는 이를 극복하기 위한 방법들이 제안되고 있다.

제올라이트 지지체에 폴리브덴을 담지시키기 위해 함침법을 사용한 경우, 담지된 상의 분산도가 떨어져 상당 부분의 Mo가 제올라이트 세공 밖에 남아 있게 된다. 이는 제올라이트 표면의 알루미늄과 반응하여  $\text{AlMo}_6$ 로 표현되는 Anderson heteropolyanion  $\text{AlMo}_6\text{O}_{24}\text{H}_6^{3-}$ 의 거대 결정 생성과 부분적으로 관련있을 것으로 보인다. 이러한 현상에 대한 자세한 연구 결과, 골격 밖의 Al만이 이러한 과정을 거쳐 추출되며, Co에 의해 촉진되는 폴리브덴 상을 얻기 위해서는 이러한 화학종의 생성을 피하기 위해  $\text{CoMo}_6$  Anderson polyanion을 포함하는 용액에 제올라이트를 함침시켜야 하는 것으로 나타났다. 그러나  $\text{AlMo}_6$  heteropolyanion의 생성이 이러한 형태의 지지체에서 활성상의 분포도가 낮은 주된 원인이 아닐 수도 있다. Mo 화학종은 음이온이며, 제올라이트에 이온교환되어 들어가지 않는다. 이러한 이유로 폴리브덴의 다른 전구체인  $[\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{4+}$ 와 같은 양이온의 사용이 제안되었다. 다양한 Si/Al 비

를 가지는 베타 제올라이트에 pH를 조절하여 이 전구체를 담지하였을 때, 제올라이트의 표면에 Mo 부스러기가 생성되었다. 이는 Mo oligomer가 침전된 것으로 보인다. 여기서 한가지 주의할 것은 Mo 상의 분사도가 높게 얻어지더라도, Mo 화학종의 이동이 황화시키는 동안에 쉽게 일어난다는 것이다. 더욱이 제올라이트 동공의 크기가 매우 작아 활성상이 들어가 4,6-DMDBT와 같은 거대 반응물과 접촉하기는 어려울 것으로 보인다.

제올라이트의 경우와 마찬가지로, AIMCM-41 이나 AISBA-15와 같은 지지체에 heptomolybdate를 초기 함침시키면, 지지체의 세공 밖에 거대한  $AlMo_6$  결정이 생성된다. Heteropolyanion 형성에 포함된 Al은 제올라이트의 경우와 유사한 것으로 보인다. 더욱이 ammonium heptomolybdate와 nickel nitrate와의 공침에서는  $NiMo_6$  heteropolyanion의 거대 결정이 세공 밖에 형성되었다. 이러한 효과는 황화시킨 후 분산도에 부정적인 영향을 미친다. 촉매의 제조 동안  $AlMo_6$ 의 침전을 피하기 위해서는 가능한한 골격 외 Al의 함량이 적은 지지체를 사용하거나  $MoO_3$ 의 thermal spread와 같은 다른 공정의 사용이 제안된다. 또한 중요하게 강조할 점은 Anderson heteropolyanion의 생성은 Mo 대신 W를 사용하였을 때 느리게 일어나며, 고분산된  $NiWS_x$  상이 실리카 알루미나 메조세공 지지체에 공침법으로 얻어질 수 있다는 것이다.

#### 참고문헌

M. Breysse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard and M. Vrinat, "Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts", Catalysis Today 130 (2008) 3-13.