

졸-겔법으로 제조한 Co-Mo/Alumina 촉매에서 코발트에 의한 상승 효과

조일현(학), 강윤찬(학), 박승빈(정)
한국과학기술원 화학공학과

Promotion Effect of Cobalt in Co-Mo/Alumina Prepared by Sol-Gel Method

Ihl Hyun Cho, Yun Chan Kang, and Seung Bin Park
Department of Chemical Engineering, KAIST

서론

졸-겔법은 알루미늄, 실리카 등 oxide-base 지지체에 Pt, Pd, Ru 등 금속 성분이 함유된 금속 지지 촉매를 제조하는 새로운 방법으로 사용되고 있다. 졸-겔법은 균일한 촉매성분의 분포, 기공 크기를 조절 가능, 강한 금속-지지체 상호작용에 의한 낮은 비활성화 속도 등의 장점을 가지고 있다. 그러나 졸-겔 촉매의 활성은 일반적인 함침법으로 제조한 함침촉매보다 비슷하거나 낮다. 그 이유는 일부 active species 가 졸-겔 공정에서 지지체의 framework 에 함유되어 반응물이 더이상 접근 불가능하기 때문이다.

Ishiguro 등은 졸-겔법으로 Co-Mo/Alumina 를 제조하였는데 cobalt 와 molybdenum 을 aluminum alkoxide 의 수화(hydrolysis) 후에 혼합하면 일부 cobalt 성분이 알루미늄 matrix 에 incorporation 되어 알루미늄 표면에 존재하는 Co/Mo 의 비가 달라지고 HDS 반응성에도 영향을 주었다고 발표하였다 [1]. Cho 등에 의하면, 졸-겔법으로 제조한 Mo/Alumina 에서 몰리브데늄 함량에 따라 molybdenum 성분의 분포를 ²⁷Al NMR 과 thiophene HDS 반응으로 조사하였는데 대부분의 molybdenum 성분이 알루미늄 지지체 기공에 존재하여, 함량에 따라 HDS 반응성이 선형적으로 증가하는 것으로 밝혀졌다[2].

그러나 아직까지 졸-겔법으로 제조한 Co-Mo/Alumina 촉매에서 cobalt 에 의한 상승효과는 잘 밝혀지지 않았다. 본 연구에서는 Co-Mo/Alumina 를 졸-겔법으로 제조하고 thiophene hydrodesulfurization (HDS) 반응에서 cobalt 에 의한 상승효과가 나타나는지를 밝히려고 한다. 또한 분무열분해법으로 순수한 Co-Mo 촉매를 제조하여 XRD, TEM, SEM 등을 이용하여 비담지 촉매에서 나타난 상승효과의 원인을 규명하고 그 결과를 Co-Mo/Alumina 담지 촉매에 적용하려고 한다.

일반적으로 담지 촉매에서는 금속-지지체간의 상호작용으로 Co 와 Mo 사이의 상호작용을 이해하는데 어려움이 있기 때문에 지지체에 의한 영향을 배제한 비담지 촉매를 제조하여 그 특성을 관찰하였다. 최근에 Kang 과 Park 에 의해 나노미터 크기의 fine powder 를 제조할 수 있는 filter expansion aerosol generator (FEAG) 장치를 개발하였다[3]. 그들에 의하면 FEAG 에 의해 분무된 액적들은 약 2μm 로서 서로 충돌을 거의 일으키지 않아 하나의 액적에서 하나의 입자로 발전하는 결과를 보여주었으며 나노미터 크기의 미세한 구조를 갖는 ZnO 등을 제조하는 것을 보여주었다.

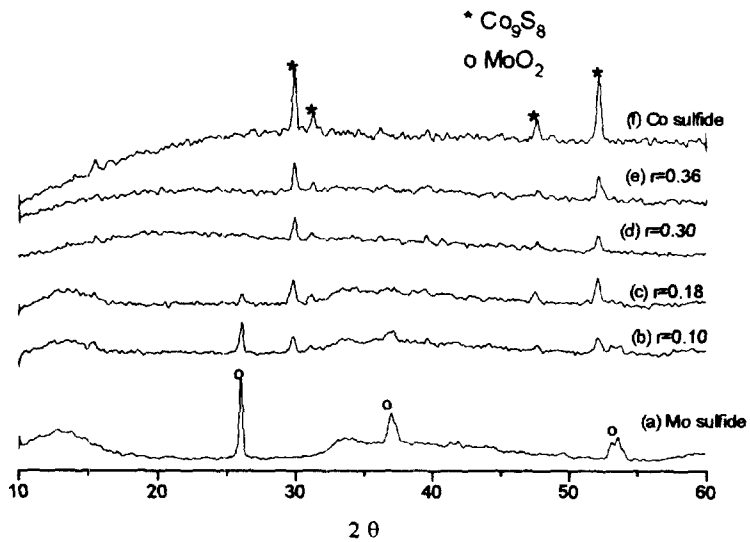


Fig. 2. XRD patterns of Co-Mo catalysts prepared by spray pyrolysis after thiophene HDS reaction.

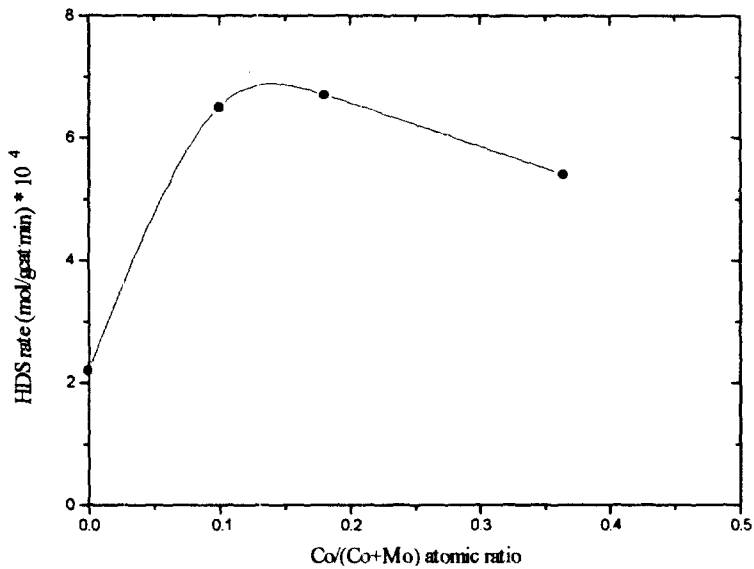


Fig. 3. Thiophene HDS reaction rate over Co-Mo/Alumina sol-gel catalysts at 400 °C.

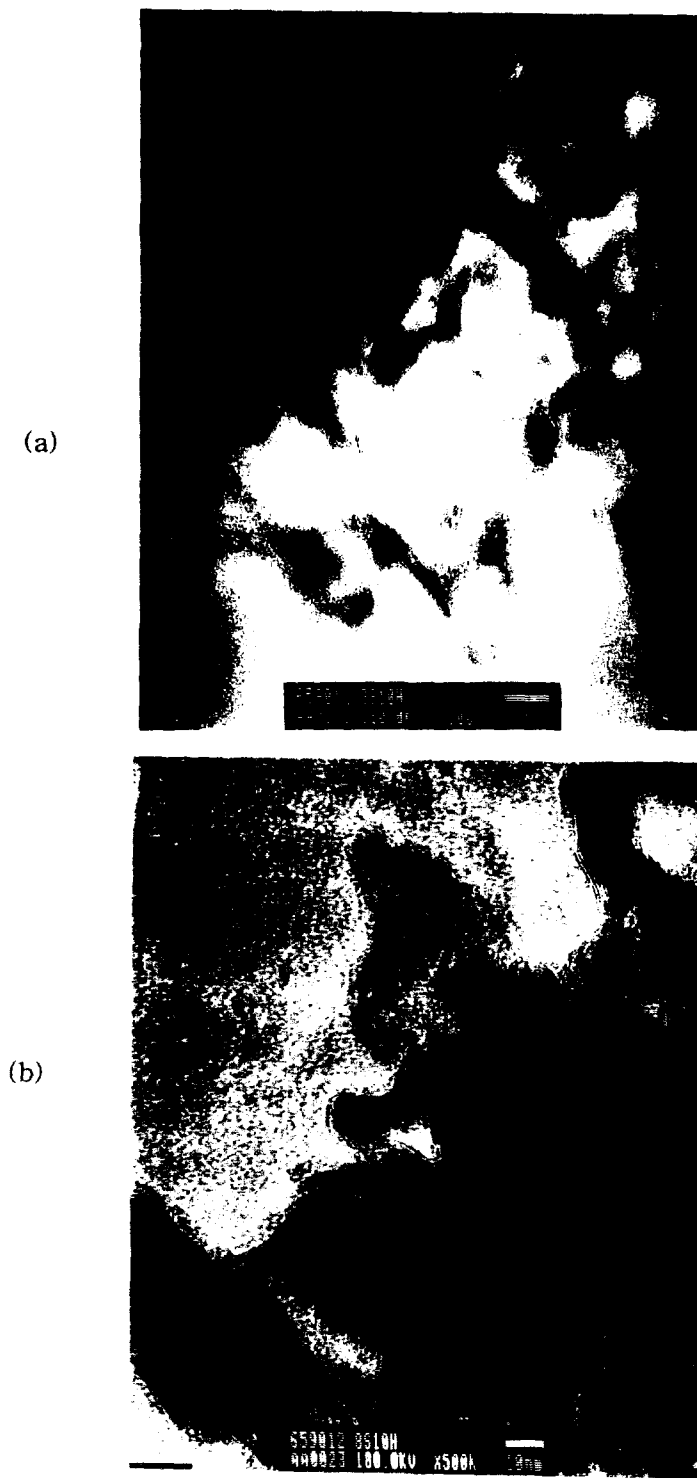


Fig. 1. TEM micrographs of Co-Mo catalysts after thiophene HDS reaction at 400 °C: (a) 15 % Mo/Alumina prepared by sol-gel method, (b) Co-Mo(Co/Mo=0.30) prepared by spray pyrolysis at 800 °C.

2) 유증가스분석실험

유증가스 분석에는 Torricelli 방식, Toepler 펌프방식등 진공탈기법이 사용되나 본연구에서는 bubbling 방식의 가스추출법을 사용하였다. 가스추출 장치를 Fig. 2에 도시하였다. 추출탑안에 73 ml의 절연유를 넣어 유면위 공간과 같은 부피가 되도록 설계하였다. 공기를 carrier 가스로 사용하여 순환펌프로 300 ml/min의 유량으로 15분간 순환시켜 유증가스를 추출하였다. 추출된 가스는 Gas Sampler를 이용하여 GC로 분석하였다. CH₄, C₂H₆, C₂H₄, C₂H₂는 FID로, CO와 CO₂는 TCD로 분석하였다.

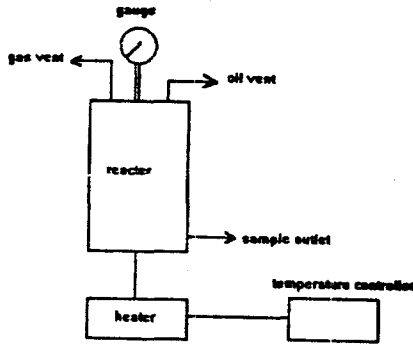


Fig. 1 Schematic diagram of accelerating age test apparatus

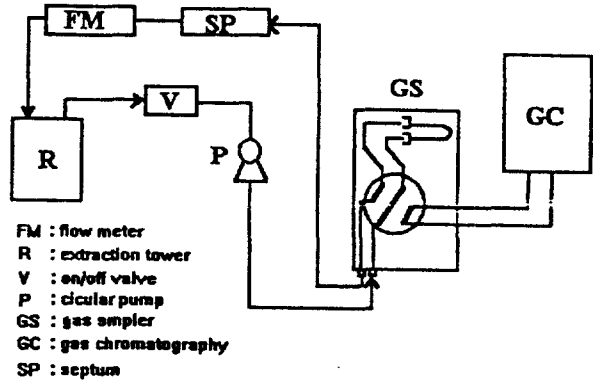


Fig. 2 Schematic diagram of Bubbling gas extraction unit

실험결과

1. UV/Visible 분광분석

절연유는 경년 열화되면 분해산물이 유중에 축적되어 절연유의 색상이 변하는 특성이 있다. 절연유의 경년열화정도를 비색법으로 추정할 수 있을 것으로 판단되어 UV/Visible 분광분석을 수행하였다.

Table 1에 380 nm 파장에서 측정된 신유와, 주상변압기에서 채취한 8년, 10년, 13년 경과한 열화유의 흡광도값을 비교하여 수록하였다. 절연유의 경년열화에 의하여 흡광도가 선형으로 증가함이 관찰된다. Table 2는 200°C에서 가속열화시킨 시료의 흡광도이며 20일 경과 시료의 흡광도가 8년 경년열화유의 흡광도와 거의 일치함이 관찰된다. 변압기의 이상진단에 사용되고 있는 유증가스 판정법이나 절연유의 역률판정법의 이상, 요주의 판정 level과 가속열화실험 결과를 이용하면 흡광도를 이용한 변압기 이상진단법을 확립할 수 있을 것으로 생각되며 현재 연구가 진행중이다. 분광 분석법의 장점은 휴대용 UV/Visible 분광광도계를 이용하여 주상변압기의 절연유를 현장에서 소량 채취하면 분석이 가능하므로, 현재와 같이 8년 경과한 변압기를 무조건 수거하여 검사하는 방법과 비교하면 시간과 비용면에서 상당히 효율적인 검사법이 될 것이다.

2. 유증 가스 분석

가속열화시료의 유증가스 분석결과를 Fig. 3에 도시하였다. Craft지가 분해된 CO₂와 CO가 많이 검출되었고 TCG(총 가연성 가스, CO+H₂+CH₄+C₂H₆+C₂H₄+C₂H₂)의 농도가 20일 열화시료에서 955ppm으로 요주의 수준에 도달해 있다. 대용량 변압기에서는 TCG의 총량이 600ppm 이상이면 요주의, 1200ppm 이상이면 이상으로 판정한다.

경년 열화된 8년, 10년, 13년 경과 주상변압기 시료는 신유의 유증가스 농도와