

NO TPD와 ESR을 이용한 활성탄 담지 CoMo 촉매의 특성 분석

김도완, 문영환, 문상진*, 임선기
한국과학기술원 화학공학과
*한국화학연구소

The Characterization of Carbon Supported CoMo Catalysts using NO TPD and ESR

Do-Woan Kim, Young-Hwan Moon, Sang-Jin Moon* and Son-Ki Ihm
Dept. of Chem. Eng., KAIST
*Korea Research Institute of Chemistry and Technology

서론

고활성의 탈황용 촉매를 개발하려는 여러 시도 중에서 활성탄을 담체로 할 경우 상업용 알루미늄 담지 CoMo 촉매보다 높은 활성을 보임을 보고하였다[1]. 활성탄은 높은 표면적과 금속과의 상호작용이 가장 작은 담체 중의 하나로 알려져 있다. 더욱이 비교적 약한 금속과의 상호작용으로 인해 cobalt와 molybdenum의 접촉으로 인해 생성되는 활성점의 연구에 용이하다. 현재 탈황용 촉매의 활성을 규명하기 위해 수많은 노력이 집중된 이래 많은 모델이 발표되었으나 Co의 역할에 대해서 많은 논란이 되고 있다. 여러 모델 중에서 Topsøe에 의해 CoMo 촉매의 반응활성은 Co와 Mo의 상호작용으로 생성되는 새로운 활성점에 기인한다고 제안된 CoMoS 모델이 가장 널리 인정받고 있다[2, 3]. 그러나 Vissers 등은 반응실험을 통해서 촉매의 활성은 완전히 Co에 기인하며, Mo는 담지 Co의 분산을 증가시키는 역할을 한다는 다른 견해를 보고하였다[4]. 그러므로 CoMo 촉매의 활성점을 규명하려는 체계적인 연구가 요구되었다.

본 연구에서는 활성탄에 담지된 CoMo 촉매의 활성점을 규명하기 위하여 NO(nitric oxide) TPD와 ESR을 이용하여 *in situ* 하에서 각 촉매의 특성을 분석하였다.

실험

촉매제조

본 연구에 사용된 촉매는 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 와 $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 의 수용액을 이용해 incipient wetness법으로 제조한 후 110 °C에서 건조하여 사용하였다. 이때 Co와 Mo의 총 원자수는 4.28×10^{20} atoms/gcat로 고정한 채 Co와 Mo의 원자비($r=\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$)를 0에서 1까지 변화하였다. 이 양은 Mo/C 촉매의 경우 6.8 wt.%, Co/C 촉매의 경우 4.2 wt.%에 해당한다.

HDS 반응실험

제조된 촉매의 티오펜 탈황 반응활성을 상압의 microreactor에서 측정하였다. 각 촉매는 10 vol% $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 가스를 이용하여 400 °C에서 2시간 황화 처리한 후 티오펜의 유량을 0.81×10^{-4} mol/min, $\text{H}_2/\text{thiophene}$ 을 16으로 유지하여 350 °C에서 반응하였다. 반응 후 정상상태는 3시간 후에 얻어 졌으며, 생성물은 FID가

장착된 G.C.를 이용하여 분석하였다.

NO TPD 실험

NO TPD(승온탈착실험)를 mass spectrometer(HP5971A)가 장착된 flow reactor에서 수행하였다. 각 촉매는 먼저 반응실험에 사용된 조건으로 황화처리한 후, NO를 30분간 30cc/min의 속도로 흘리면서 촉매를 완전히 포화시켰다. 그런 다음 고순도 헬륨을 25cc/min의 유량으로 흘리면서 상온에서 500℃까지 10℃/min의 승온속도로 반응기의 온도를 올리면서 승온탈착실험을 수행하였다. 승온탈착 실험 중 탈착가스(NO, N₂O, NO₂ 등)는 mass spectrometer를 이용하여 연속적으로 분석하였다.

ESR 분석

Cavity resonance frequency가 9.77 GHz에서 작용하는 Bruker spectrometer(ESP 300)을 이용하여 촉매의 황화 특성을 분석하였다. 모든 촉매는 5 mm 직경의 quartz tube로 된 side arm을 가진 quartz 반응기에서 *in situ*로 황화처리한 다음 공기의 접촉을 방지하면서 상온에서 측정하였다.

결과 및 토론

Co 와 Mo의 원자비에 따른 티오펜의 반응활성을 그림 1에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Co와 Mo를 함께 담지하여 제조한 촉매의 경우 반응활성의 상승효과(synergistic effect)가 존재함을 알 수 있다. 이런 상승효과는 알루미늄 담지 촉매에서 널리 알려져 있다[5]. 이런 상승효과는 황성탄 담체에서도 잘 적용되었으며, 원자비가 0.3 < r < 0.6 에서 최고의 활성을 보임을 알 수 있다.

황화온도에 따른 반응활성을 측정한 결과를 표 1에 나타내었다. Mo/C와 Co/C 촉매 모두 300 °C에서 최고의 활성을 보였으며, 잘 알려진 대로(1) 황성탄 담체에 담지될 경우 Co의 경우가 Mo 보다 반응 활성이 높았다. 황화온도가 증가함에 따라 반응활성의 감소는 활성성분의 sintering에 기인한다고 생각된다.

Table 1. Intrinsic HDS activities of model catalysts with the presulfiding temperature.

Catalyst	Presulfiding temperature	
	(°C)	k _{HDS} (× 10 ⁵ mol/gcat · min)
Mo(6.8wt%)/C	300	9.28
	400	6.48
	500	5.41
Co(4.2wt%)/C	300	44.30
	400	18.61
	500	10.22

Mo(6.8wt%)/C의 황화온도(300, 400, 500 °C)에 따른 NO TPD 결과를 그림 2에 나타내었다. Mo/C의 경우 황성탄에서 기인하는 AC peak와 Mo에서 기인하

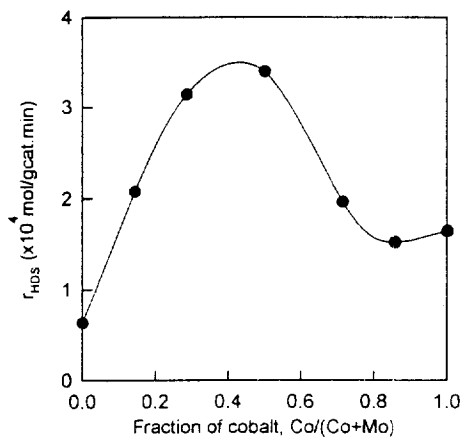


Fig. 1. Variation of HDS activity with relative atomic ratio at 350 °C.

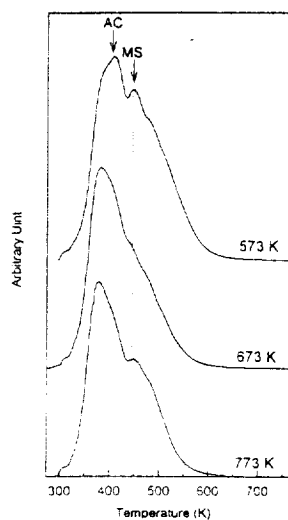


Fig. 2. NO TPD with different presulfiding temperature for Mo/C catalyst.

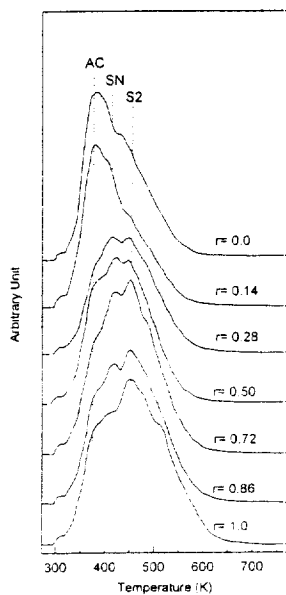


Fig. 3. NO TPD curves with relative atomic ratio(r).

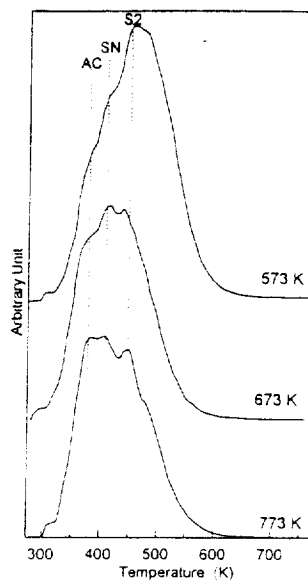


Fig. 4. NO TPD curves with different presulfiding temperature for CoMo/C catalyst.

는 MS peak를 보였다. Mo에서 기인하는 MS peak는 황화온도가 증가함에 따라 peak의 감소로 보아 sintering이 일어남을 알 수 있다[6]. Vissers 등은 TPS 실험을 통해서 Mo/C 촉매의 경우 287 °C 이상에서 완전 황화 상태로 됨을 보고하였다[4].

Co와 Mo의 원자비(r)에 따른 NO TPD 결과를 그림 3에 나타내었다. 이때 Co와 Mo의 총 원자수는 4.2×10^{20} atoms/gcat로 서로 같다. r이 증가함에 따라 SN peak는 r=0.5에서 최고를 보였고, S2 peak는 단순 증가하였다. 이 SN peak를 반응활성과 연관시켜 본 결과 SN/S2 peak의 비와 티오펜 반응활성은 아주 잘 연관이 됨을 알 수 있었다. NO TPD를 사용한 결과 SN/S2 peak의 비가 최고일 경우 반응활성이 최대를 보이는 것은 재미있는 점이다. 즉 CoMo/C 촉매의 반응활성점은 SN site로 추측할 수 있다.

CoMo/C 촉매의 황화온도에 따른 TPD 결과를 그림 4에 나타내었다. 황화온도가 증가함에 따라 SN peak는 거의 그대로 유지되며, S2와 S3 peak는 감소함으로 보아 반응활성점인 SN site는 황화온도에 잘 저항함을 알 수 있다.

참고문헌

1. V.H.J. De Beer, J.C. Duchet and R. Prins, J. Catal., 72, 369 (1981)
2. H. Topsøe and B.S. Clausen, Catal. Rev.-Sci. Eng., 21(1), 135 (1984)
3. H. Topsøe, B.S. Clausen, N.Y. Topsøe and E. Pederson, Ind. Eng. Chem. Fundam., 25, 25 (1986)
4. J.P.R. Vissers, V.H.J. De Beer and R. Prins, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 83, 2145 (1987)
5. G.C.A. Schuit and B.C. Gates, AIChE J., 19, 417 (1973)
6. P. Arnoldy, J.A.M. Van Den Heijkant, G.D.De Bok and J.A. Moulijn, J. Catal., 92, 35 (1985)