

동결건조법을 이용한 삼성분계 포스파이드의 제조

정종국, 김훈성, 천재기, 우희철*
 부경대학교 응용화학공학부
 (woohc@pknu.ac.kr*)

Preparation of Ternary Phosphide by Freeze Dry Method

Jong-Kook Chung, Hoon-Sung Kim, Jae-Kee Cheon, Hee-Chul Woo*
 Division of Applied Chemical Engineering, Pukyong National University
 (woohc@pknu.ac.kr*)

서론

석유제품 속에 포함된 황 혹은 질소 화합물에 대해 날로 엄격해지는 규제를 만족시키기 위해서는 보다 청정한 석유제품의 제조가 이루어져야 하며, 이를 위해 기존의 수침 탈황 혹은 탈질 촉매보다 우수한 성능의 신촉매가 요구되고 있다. 이런 관점에서 본 연구는 신촉매 재료로서 전이금속 포스파이드 물질에 관심을 가지고, 이를 수소화탈황(HDS) 및 탈질(HDN) 등에 적용할 수 있는 우수한 촉매의 제조에 초점을 두었다. 현재 수소화 공정과 관련해서는 기존의 황화물촉매의 개선과 이원금속 카바이드(carbides), 질화물(nitrides)과 같은 새로운 조성 그리고 귀금속 재료 등이 조사되고 있다. 이와 더불어 차세대 유망한 신촉매 재료로서 포스파이드(phosphides)가 보고되고 있으며, 이는 이례적인 수소화공정에 대한 반응성이 높고 구조적으로 안정하며, 유황에 대한 저항성을 가진 금속성 화합물이다. 이들에 대한 최근 수년간 미국, 유럽 연구팀들에 의한 연구 결과들로부터 MoP [1], WP [2], Ni₂P와 Co₂P [3] 등이 석유원료의 HDS와 HDN 반응들에서 기존의 CoMoS로 구성된 황화물 촉매보다 안정된 활성을 보임이 발표된 바 있다. 하지만 포스파이드 물질 자체가 촉매 분야에 적용된 것이 수년 밖에 되지 않았고, 적용된 대부분이 이성분계에 머물러 있다. 삼성분계의 경우엔 전혀 체계적인 연구가 되어 있지 않다. 삼성분계에 대한 이러한 연구의 미진은 이들의 합성이 전통적인 화학적 중화법에 의해 양론적 원소비의 포스파이드를 제조할 수 없다는데 기인한 것으로 판단된다. 따라서 보다 나은 활성과 안정성이 보장되는 촉매를 찾기 위해 3성분계의 포스파이드를 제조하기 위한 제법의 확립과 이들에 대한 기본적인 성질을 이해하는데 본 연구의 목적이 있다. 이에 보편적 질산염 혹은 암모늄염으로부터 보다 완화된 조건에서 쉽게 합성할 수 있는 새로운 제조법을 찾고자 하였다. 그 첫 번째 대상으로 양론비의 조성(Ni:Mo:P=1:1:1)을 갖는 3성분계 포스파이드 NiMoP를 선정하여 동결건조법 [4]으로 제조하였다.

실험

본 연구에 사용된 Ni과 Mo의 전구체는 각각 Nickel nitrate Ni(NO₃)₂·6H₂O (Aesar, 99%)와 Ammonium molybdate (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O (Aldrich, 99%)이며, P의 경우는 Ammonium phosphate (NH₄)₂HPO₄ (Aldrich, 99%)와 Phosphoric acid H₃PO₄ (Junsei Chemical co.)를 사용하였다. 또, 담체는 실리카 (Cabosil, M-5)를 사용하였다. 1 Step Method는 Ammonium molybdate와 Ammonium phosphate 혹은 Phosphoric acid를 물에 녹인 후에 Nickel nitrate를 첨가한다. Ammonium phosphate를 사용한 경우는 침전이 생기므로 Nitric acid를 사용하여 pH를 2로 맞추어 안정화를 시킨다. 이때 들어간 염들의 비는 Ni:Mo:P=1:1:1으로 양론비로 하였다. 여기에 실리카를 넣고 혼합·분산시킨 후에 액체 질소에 떨어뜨려 급냉시키고, unsupported sample의 경우에는 실리카를 넣지 않고 급냉을 시킨다. 급냉된 혼합 염들을 동결건조기(IL-Shin, FD-8512)에 넣어 수분 및 액체 질소를 제거시킴으로써 건조된 전구체를 얻었다. 2 Step Method는 Ammonium molybdate

와 Nickel nitrate 를 물에 녹여 액체 질소 속에 떨어뜨려 급냉을 시킨후 소성을 하여 NiMoO₄ 를 만들었다. 여기에 P 의 전구체를 함침의 방법으로 양론비 (Ni:Mo:P=1:1:1) 대로 도입하여 제조 하였다. 이렇게 두 방법으로 제조된 NiMoPO_x 는 100% H₂ gas 를 사용하여 5°C/min 의 속도로 600°C 까지 승온하여 환원 시켰다. 환원된 Phosphide 는 Air 에 민감하여 자연발화 함으로 이를 막기 위하여 상온에서 0.5%O₂/He gas 으로 Passivation 하여 NiMoP/SiO₂ 를 제조 하였다.

결과

SiO₂ 에 담지하는 양을 6% Ni base 로 하고 P 전구체를 Ammonium phosphate 와 Phosphoric acid 로 달리 하여 위에서 언급한 1 step, 2 step 의 방법으로 각각 6% Ni base NiMoP/SiO₂ 를 제조 하였다. 이를 MS (mass spectrometer; Hyden/HPR-20) 를 사용하여 환원 진전결과를 살펴보고 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

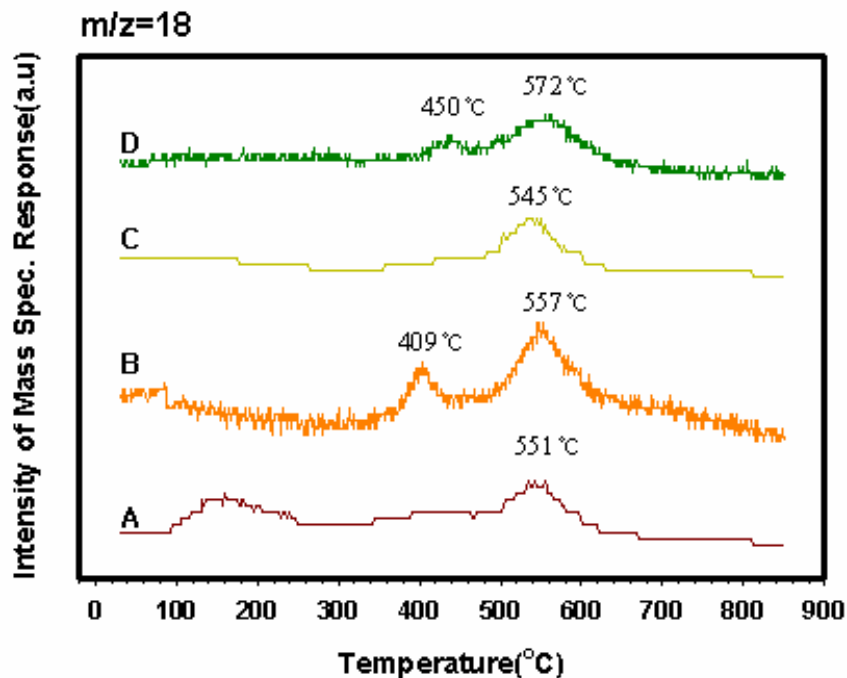


Fig. 1 TPR profiles of 6% Ni base NiMoP/SiO₂.

A : AMP-1step, B : AMP-2step, C : PAC-1step, D : PAC-2step

AMP : Ammonium phosphate, PAC : Phosphoric acid

TPR Condition : 100% H₂ gas 100cc/min, 0.1g-cat,

Ramping speed 5°C/min

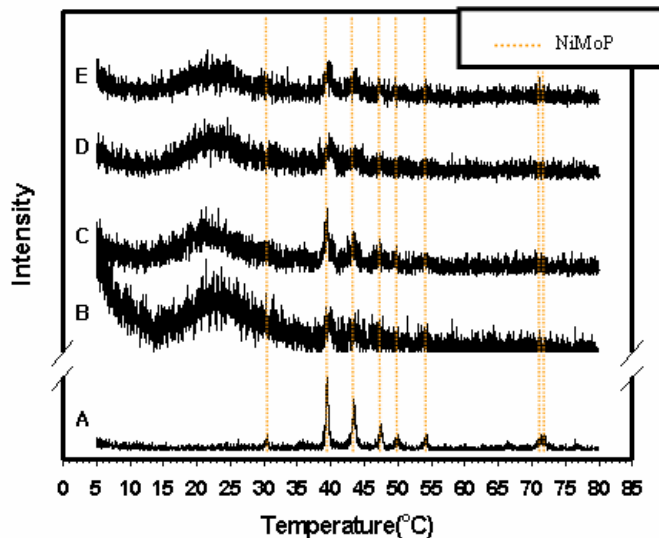


Fig. 2 XRD patterns of NiMoP/SiO₂ ; Effect of preparation method
 A : unsupported, B : AMP-1step, C : AMP-2step, D : PAC-1step, E : PAC-2step
 Reduction Condition : 100% H₂ gas 100cc/min, 0.1g-cat, Ramping speed 5°C/min
 reduction temperature → 600°C, maintaining 30min
 passivation → 0.5% O₂/He gas at room temp. for 2 hours

Fig. 1의 TPR 결과에서 T_{max} 가 550-570 °C 정도에서 나타남으로써 이 온도에서 환원이 모두 이루어지는 것을 알 수 있었다. 또한 2 step 의 방법으로 제조한 경우는 400-450 °C 정도에서 NiMoO₄ 가 먼저 환원이 되고 뒤에 550-570°C 정도에서 P 가 환원을 하는 것으로 보여 2 단계에 걸쳐서 환원이 일어남을 알 수가 있었다.

또한 이들을 환원이 모두 진행 되는 600 °C 에서 환원을 실시하고 passivation을 한 후에 XRD 를 분석하여 그 결과를 Fig. 2 에 나타내었다. Fig. 2 에서 모두 JCPDS 31-0873 와 일치 하여 Unsupported 나 SiO₂ supported NiMoP 가 양론비 (Ni:Mo:P=1:1:1) 대로 단일 상으로 만들어 졌음을 알 수가 있었다.

Ammonium phosphate 를 P 의 전구체로 사용을 하였을 경우에 1 step method 로 제조 하는 것보다는 2 step method 로 제조 하는 것이 NiMoP 결정성이 훨씬 우수 하였다. 그러나 Phosphoric acid 를 사용한 경우에 1 step method 이나 2 step method 에서 결정성에 크게 차이가 없었다. 이는 6% Ni base 가 로딩이 낮아 XRD peak 로 구분이 어려워 10, 15% Ni base 로 로딩을 올려 NiMoP/SiO₂ 를 제조 하였다. 그 XRD 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 로딩량이 증가 할 수록 결정성이 높아짐을 보였다. 로딩을 10, 15% Ni base 로 올린 XRD 결과에서 각각 제조 방법을 비교하여 보면 1 step method 로 제조 하였을 경우에 P 의 전구체로 Phosphoric acid 를 사용한 것이 Ammonium phosphate 로 사용한 것보다 결정성이 좋게 나왔으나 2 step method 로 제조 하였을 경우에는 오히려 Ammonium phosphate 로 제조 한 것이 Phosphoric acid 를 사용한 것이 보다 결정성이 우수하였다.

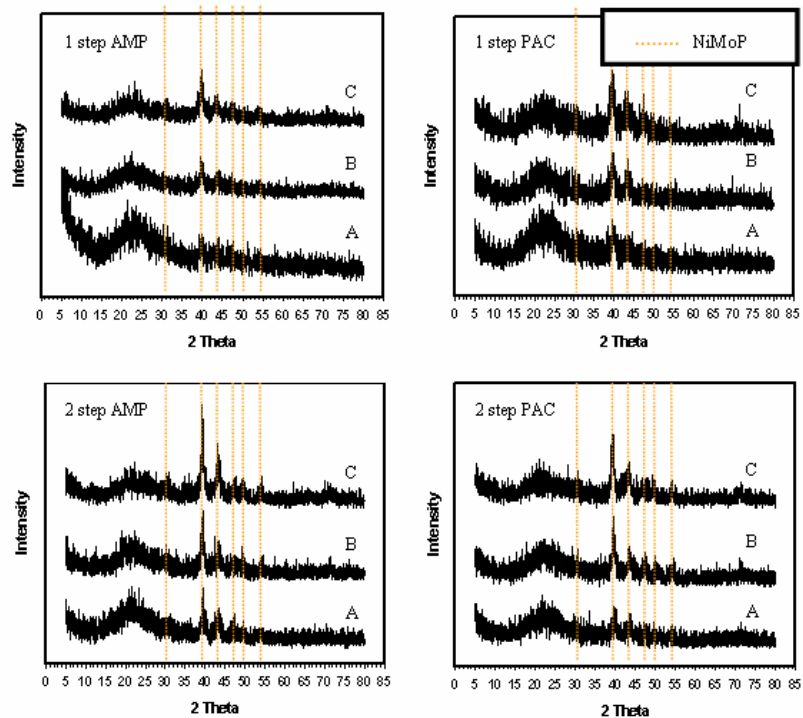


Fig. 3 XRD pattern of NiMoP/SiO₂ ; Effect of Ni base loading

A : 6%, B : 10% , C : 15% Ni base

Reduction Condition : 100% H₂ gas 100cc/min, 0.1g-cat, Ramping speed 5°C/min
 reduction temperature → 600°C, maintaining 30min
 passivation → 0.5% O₂/He gas at room temp. for 2 hours

결론

전통적인 화학적 중화법에 의해 양론적 원소비의 NiMoP 를 제조하기가 어려웠으나, 동결건조법으로 Ni:Mo:P = 1:1:1 양론비의 NiMoP/SiO₂ 를 비교적 쉽게 제조 할 수 있었다. 또한 Ni:Mo=1:1 로 금속염을 혼합하여 동결건조를 한 후, Ammonium phosphate 를 P 의 전구체로 하여 함침법으로 제조하는 2 step 방법이 가장 결정성이 좋은 NiMoP/SiO₂ 를 합성하는데 더 선호되는 방법이다.

참고문헌

1. C. Stinner, R. Prins and T. Weber, "Formation, Structure, and HDN Activity of Unsupported Molybdenum Phosphide", *J. Catal.*, **191**, 438(2000).
2. P. Clark, W. Li and S. T. Oyama, "Synthesis and Activity of a New Catalyst for Hydroprocessing: Tungsten Phosphide", *J. Catal.*, **200**, 140(2001).
4. X. Wang, P. Clark and S. T. Oyama, "Synthesis, Characterization, and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides", *J. Catal.*, **208**, 321(2002).
5. D. Vie, N. Valero, E. Martinez, F. Sapina, J.-V. Folgado and A. Beltra, "A New Approach to the Synthesis of Intermetallic Compounds: Mild Synthesis of Submicrometric Co_xM_y(M=Mo,W;x:y= 3:1 and 7:6) Particles by Direct Reduction of Freeze-dried Precursors", *J. Mater. Chem.*, **12**, 1017(2002).