

활성탄과 알루미나에 담지된 Mo 및 Co 촉매의 환원특성 연구

문상진·전경수·임선기

한국과학기술원 화학공학과

(1988년 4월 1일 접수, 1988년 9월 30일 채택)

Reduction Characteristics of Mo and Co Catalysts Supported on Activated Carbon and Alumina

Sang-Jin Moon, Gyung-Soo Jeon, and Son-Ki Ihm

Department of Chemical Engineering, KAIST

(Received 1 April 1988; accepted 30 September 1988)

요 약

활성탄과 알루미나에 담지된 Co와 Mo 산화물 촉매의 환원특성 연구를 Cahn Balance를 이용하여 수소분위기하에서 수행하였다. 승온환원실험 및 Elovich Mechanism 모델을 이용하여 해석된 환원속도실험 결과로부터, 활성탄에 담지된 Co, Mo 촉매계는 알루미나 담지계에 비해 담체와 약한 상호작용을 보이며, 보다 균일한 상태로 담지되어 있음을 제안하였다. X선 회절분석(XRD) 및 산란반사 스펙트럼(DRS)을 이용하여 분석된 산화물 상태의 촉매상태와, 부분적으로 환원된 촉매상에서의 수소 화학흡착 실험 및 에틸렌 수소화 반응 활성으로 나타난 촉매 특성은, 상기 환원특성 연구 결과와 잘 일치하였다.

Abstract—Reduction characteristics of Co or Mo oxide catalysts supported on activated carbon and alumina was studied under hydrogen atmosphere using a flow microbalance reactor. The results of TPR study and reduction kinetics study analyzed by the Elovich mechanism showed that the catalysts supported on the carbon had higher rate of reduction and lower variation of reduction activation energy with the extent of reduction. This suggested that the carbon support had less and more homogeneous interaction with the metal phases. The precursor oxide states examined by XRD and DRS and the reduced states investigated by ethylene hydrogenation and hydrogen chemisorption were in good correlation with the proposed explanation.

1. 서 론

석유자원의 점차적인 고갈과 함께 처리해야 할 원료유의 성질은 점점 저급화, 중질화되는 추세에 있다. 따라서 이들의 처리에 사용되는 수소화 처리 촉매(Hydrotreating Catalyst)도 기존의 유일한 CoMo/ Al_2O_3 시스템에서 나아가, 보다 활성과 기능성이 뛰어

난 효과적인 촉매 개발에 관심이 쏠리고 있다. 이와 더불어 최근의 몇몇 연구들은 활성탄에 담지된 Co, Mo 촉매계에서 수소화 탈황 반응에 대한 높은 활성과 우수한 coking 저항성 등을 보고하여 주목을 받고 있다[1, 2].

활성탄은 일반적으로 세공크기가 작고 기계적 강도가 약하여 촉매 담체로서는 많이 활용되어 오지 않았으나

최근들어 이런 단점들이 보완된 활성탄이 상업화됨에 따라 촉매 담체로서의 응용도 늘어나고 있다[3]. 특히 다른 무기 담체에 비해 넓은 표면적을 지니며 담지된 금속 성분들과의 상호작용이 가장 약한 무기 담체의 하나로 알려져 있어 담체의 영향이 배제된 금속성분만의 촉매 성질을 이해하는데 유효하다고도 보고되어 있다[4].

본 연구에서는 새로운 수소화 처리 촉매의 한 가능성으로서 활성탄 담지 Co, Mo 촉매계의 특성을 살펴보기 위해 활성탄과 알루미늄에 담지된 Co, Mo 촉매계상의 수소 환원 처리, 수소화 반응 연구 등을 수행함으로써 Co, Mo 금속성분의 양담체에서의 존재형상, 열적특성, 수소화 반응 거동 등을 비교 검토하였다.

2. 실험

2-1. 촉매제조

담체로 사용한 γ -알루미나(Strem 13-2500)는 표면적과 외형상 세공부피가 각각 $220\text{m}^2/\text{g}$, 0.25cc/g 이었으며 또한 활성탄(Darco G-60)은 각각 $582\text{m}^2/\text{g}$, 0.82cc/g 이었다. 촉매는, 만들고자 하는 중량 퍼센트에 해당하는 Ammonium Molybdate 혹은 Cobalt Nitrate(Kanto, GR grade)염을 증류수에 녹여 Incipient Wetness법에 의해 제조하였다. 제조된 Mo 촉매는 각 담체별로 약 2, 7, 15 wt%의 Mo를 함유하였으며 Co 촉매는 약 1, 2, 4, 2, 9.5 wt%의 함량으로 Mo 촉매와 촉매 중량당 대략 같은 수의 Metal Atom을 함유하였다. 촉매의 실제 함량은 제조후 Atomic Absorption Spectroscopy로 측정하였으며 표면적은 BET장치(질소)를 이용하여 측정하였다. 또한 실험에 사용한 bulk MoO_3 와 bulk Co_3O_4 는 Aldrich Chemical사의 제품이었으며 CoAl_2O_4 는 γ -알루미나와 코발트 수용액을 혼합하여 750°C 에서 소결시켜 제조하였다.

2-2. 승온환원실험(TPR) 및 환원속도실험

실험장치는 Cahn 2000 Electromicrobalance, 온도 프로그램어, 기록계, 히팅블럭으로 구성되어 있다(Fig. 1). Balance의 몸체는 석영과 진공 Stopcock을 이용하여 제작하였으며 샘플 Holder 바로 밑에 열전쌍 온도계를 설치하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 까지 온도를 조절하였다. TPR 실험은, 촉매(100-300mg)를 채우고 Balance 내부를 헬륨(Matheson, UHP grade) 분위기로 만든 후 시작하였다. 헬륨을 30cc/min 으로 흘리면서 25분

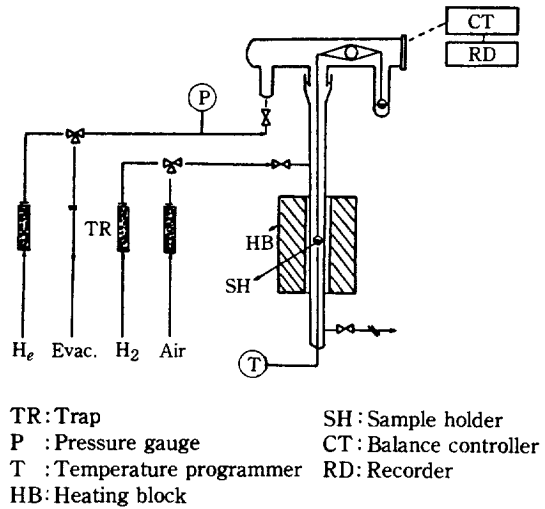


Fig. 1. Schematic diagram of the flow microbalance reactor.

간에 걸쳐 600°C 까지 승온한 뒤 600°C 에서 4-6시간 정도 유지시켜 촉매 무게가 일정하게 도달하면 상온으로 냉각하였다. 온도가 상온에 도달하면 헬륨 대신에 수소(Matheson UHP grade)를 60cc/min 유량으로 흘리면서 10°C/min 의 속도로 승온시켰다. 이 TPR 결과는 Strip-chart 기록계로 기록하였다. 사용한 수소와 헬륨은 Copper-Platinum Trap 및 액체 질소 Trap을 거쳐 미리 정화시켰으며 유량은 Gas-massflow Controller(Datametrics type 1511)로 조절하였다.

환원속도실험에서는 상기 TPR 실험과 같이 촉매를 전처리한 후 온도를 $400, 500, 600^\circ\text{C}$ 로 일정하게 유지하면서 시간에 따른 무게 감량을 측정하였다.

2-3. 반응실험 및 화학흡착실험

앞절(환원속도실험)과 동일한 조건하에서 환원된 각 촉매 site의 활성을 조사하기 위해 모델 반응으로 에틸렌 수소화 반응을 선택하였다. 미리 정화된 수소와 에틸렌을 Massflow Controller를 거쳐 반응기에 공급하였다. 반응기는 내경이 7.1mm 인 스테레스관을 사용하였으며 촉매층 위 아래로는 정제된 Carborandum을 채웠다. 반응온도는 200°C 로 선택하였는데, 반응중 수소에 의해 환원이 더 진전되지 않으며 반응속도가 에틸렌의 분압에 대해 1차로 가정할 수 있었기 때문에 택해졌다[5]. 수소는 에틸렌 유량의 9배로, 과량으로 존재하여 반응속도식에 영향을 미치지 않도록 조절하였다. 에틸렌의 유량은 $2.01-8.04 \times 10^{-4}\text{mol/min}$ 범위였다.

생성물 분석은 Chromosorb 102 칼럼이 내장된 Gas Chromatograph(HP 5710A, FID)를 이용하여 On-line으로 수행하였으며 면적 계산은 Numerical Integrator(HP 3380 A)를 이용하였다.

수소 화학흡착실험은 별도의 U자형 석영 반응기를 사용하여 BET 장치에서 행하였다. 환원속도 실험에서와 동일하게 전처리하여 환원시킨 촉매를 500°C에서 3 시간 동안 배기시킨 뒤, 상온에서 흡착량을 측정하였다. 화학흡착량은 먼저 구한 총흡착량에서 30분동안 상온에서 배기시킨 후 가역 흡착량을 구하여 이 양자의 차로써 구하였다.

2-4. XRD 및 DRS 분석 실험

XRD 분석은 Cu-K α X-ray 주사원을 이용한 Geigerflex CN 2013 X-Ray Diffractometer로 행하였다. DRS 분석은 Shimadzu 240 UV-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy로 수행하였는데, Scan Range는 190-850nm의 범위였고, 램프 교환은 약 330nm 근처에서 일어났다. 표준물질로는 γ -알루미나를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 산화물 촉매의 특성

3-1-1. Mo 촉매계

Mo 촉매계의 DRS 스펙트럼을 표준물질들의 스펙트럼과 함께 Fig. 2에 나타내었다. Octahedral Mo이 주종을 이루고 있는 것으로 여겨지는 bulk MoO₃와 Ammonium Molybdate의 스펙트럼은 325nm 근처에서 매우 발달된 Band를 보여주었으며, Tetrahedral Mo의 특성을 지니는 Al₂(MoO₄)₃의 스펙트럼은 220nm를 중심으로 특성 Band를 보여주고 있는데, 이는 다른 결과들과 잘 일치하고 있다[6, 7]. 따라서 알루미늄 담지촉매(이하에서 "Mo/Al"로 지칭함)중 2.0 wt% Mo/Al 촉매는 주로 Tetrahedral Mo이 주종을 이루며 함량이 증가함에 따라 Octahedral 형태의 Mo이 증가한다고 여겨진다. 한편 활성탄 담지촉매(이하에서 "Mo/C"로 지칭함)는 그 검은 색깔로 인해 가시광선 영역에서는 뚜렷한 특성 Band를 볼 수가 없었다. 또한 이 촉매계의 DRS 연구결과와는 거의 알려져 있지 않아서 절대적인 비교는 불가능하였지만, UV영역의 230nm를 중심으로 단일 Band가 발달하고 있음을 볼 수 있었다. Mo의 함량이 증가할수록 이 Band의 상대적인 세기는 증가하였는데 그 위치는 Tetrahe-

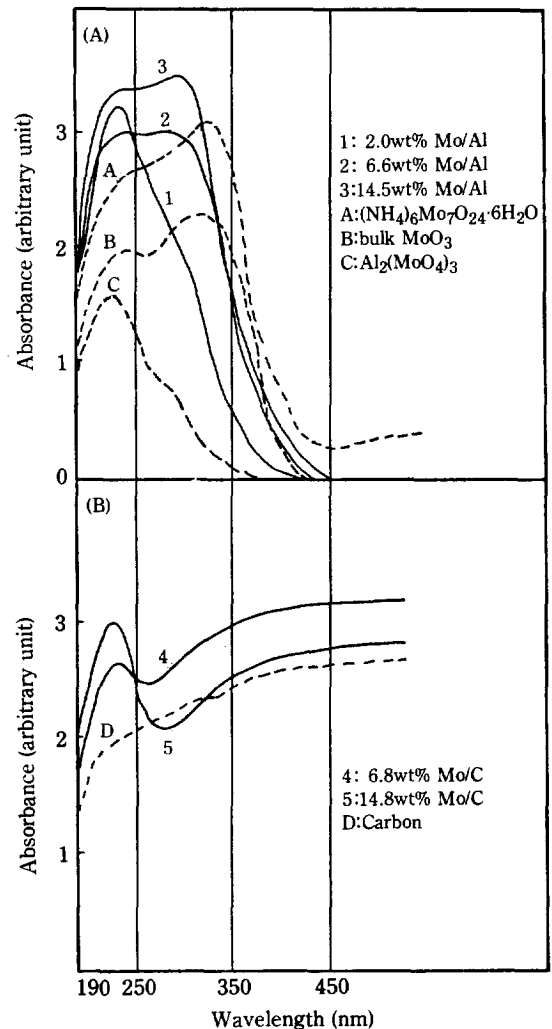


Fig. 2. Diffuse reflectance spectra of (A) Mo/Al and (B) Mo/C catalysts.

dral Mo의 Band와 유사하여, 활성탄 위에서의 Mo oxide가 높은 함량에서도 보다 균일한 형태로 잘 분산되어 있을 가능성을 예시하였다. 또한 XRD 분석에 의하면 2.0wt%, 6.6wt% Mo/Al 촉매에서는 담체의 특성 Peak만이 나타났으나 14.5wt% Mo/Al 촉매에서는 Low angle($11^\circ < 2\theta < 18^\circ$) 범위에서 bulk MoO₃와 유사한 Peak가 약하게 확인되었다. 활성탄 담지촉매계는 14.8wt% Mo/C에서도 어떠한 Peak도 나타나지 않아 위의 DRS 결과를 뒷받침하였다. 이 결과들을 Table 1에 정리하였는데 Mo/Al 촉매계에 대해서는 기존의 연구 결과들과 잘 일치함을 보여주고 있다[8, 9].

Table 1. Properties of Mo oxide catalysts

Catalyst	Colour ⁽¹⁾	DRS ⁽²⁾	XRD ⁽³⁾	α ⁽⁴⁾
2.0wt% Mo/Al	w	T(s)	—	0.103
6.6wt% Mo/Al	w	T(m), O(w)	—	0.221
14.5wt% Mo/Al	w,y	T(m), O(m)	MoO ₃ (w)	0.329
2.0wt% Mo/C	b	T'	—	0.176
6.8wt% Mo/C	b	T'	—	0.260
14.8wt% Mo/C	b	T'	—	0.372

(1) w; white, y; yellow, b; black.

(2) T; tetrahedral, O; octahedral,

T'; similar to tetrahedral position, but not identified, s; strong, m; moderate, w; weak.

(3) w; weak.

(4) α ; fractional extent of reduction measured on the catalyst reduced at 500 °C for 1 hour.

3-1-2. Co 촉매제

Co 촉매제의 DRS 스펙트럼을 bulk Co₃O₄, CoAl₂O₄와 함께 Fig. 3에 나타내었다. CoAl₂O₄에서 Co는 알루미나 결정구조의 Tetrahedral Site를 차지하며 최대 Peak가 590 nm 정도에 위치하는 Triplet

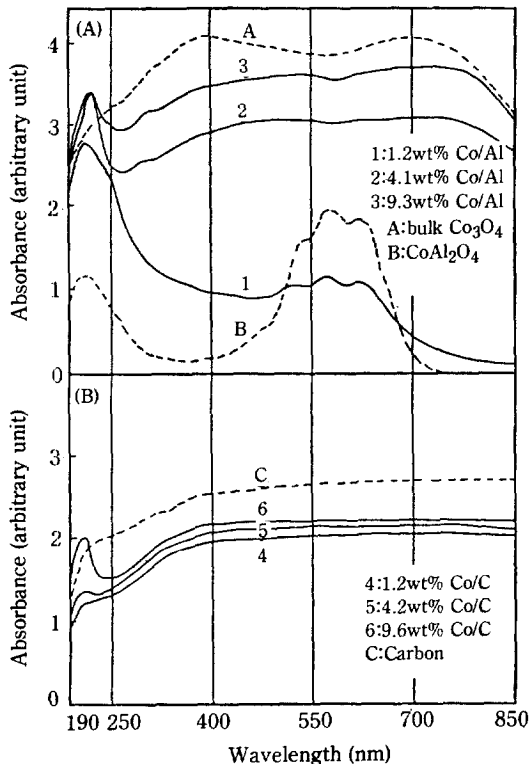


Fig. 3. Diffuse reflectance spectra of (A) Co/Al and (B) Co/C catalysts.

Table 2. Properties of Co oxide catalysts

Catalyst	Colour ⁽¹⁾	DRS ⁽²⁾	XRD ⁽³⁾	α ⁽⁴⁾
1.2wt% Co/Al	lb	T(s)	—	0.032
4.1wt% Co/Al	gb	O(m)	—	0.436
9.3wt% Co/Al	b	O(s)	Co ₃ O ₄ (w)	0.672
1.2wt% Co/C	b	U	—	0.102
4.2wt% Co/C	b	U	—	0.557
9.6wt% Co/C	b	U	Co ₃ O ₄ (w)	0.885

(1) lb; light blue, gb; grey black, b; black.

(2) T; tetrahedral, O; octahedral,

U; unidentified single peak centered at about 210 nm,

s; strong, m; moderate.

(3) w; weak.

(4) α ; fractional extent of reduction measured on the catalyst reduced at 500 °C for 1 hour.

Band를 보인다고 알려져 있다. 또한 CoO와 Co₃O₄의 스펙트럼은 유사하며 전형적인 Octahedral Co의 Broad한 Band를 나타낸다고 제안되고 있다[6, 9]. Fig. 3의 알루미나 담지제 ("Co/Al"로 지칭함)중 1.2 wt% Co/Al 촉매는 상당량의 Co가 CoAl₂O₄와 유사한 형태로 존재함을 보여주며, Co의 함량이 증가함에 따라 bulk Co₃O₄의 특성 Band와 비슷한 형태가 자라남을 볼 수 있었다. 이는 또한 함량증가에 따라 코발트 색에서 검은색으로의 촉매 색깔 변화에서도 유추할 수 있었다. 한편 활성탄 담지촉매제 ("Co/C"로 지칭함)는 Mo/C 촉매제에서와 마찬가지로 가시광선 영역에서는 뚜렷한 Band의 측정이 어려우며 Co의 특성 Band를 탐지할 수가 없었다. 그러나 약 210nm 위치에서 Co의 함량이 증가함에 따라 그 세기가 점점 증대되는 단일 Peak를 볼 수가 있었다. 이 Peak의 성질에 대해서는 아직 정확히 파악되어 있지 않은 상태이나 가장 높은 함량까지도 비례적인 세기의 증가를 보여줘 동일한 Co Phase에서 기인함을 추측케 하였다. XRD 분석에서는 Co함량이 가장 높은 9.3wt% Co/Al 촉매와 9.6 wt% Co/C 촉매에서 Co₃O₄의 특성 Peak와 유사한 매우 약한 Peak를 탐지할 수 있었다. 이 결과들은 Table 2에 정리하였다.

3-2. 승온환원 실험(TPR)

3-2-1. Mo 촉매제

환원정도는 Mo⁶⁺(MoO₃)에서 Mo⁰(금속 Mo)로의 완전한 환원을 기준으로 하여 그 상대적인 무게감소로부터 계산하였다.

$$\alpha_M = \frac{\Delta W_M}{\Delta W_M^*} \quad (1)$$

$$\Delta W_M^* = \frac{3 \times 16}{95.9} \times \frac{X_M}{100} \quad (2)$$

α_M : Mo 촉매의 환원정도

ΔW_M : 환원에 의해 생기는 Mo 촉매의 단위 g당 무게 감소량

ΔW_M^* : MoO_3 에서 완전히 금속 Mo으로 될 때의 촉매 단위 g당 이론적인 무게 감소량

X_M : 촉매의 Mo wt%

Fig. 4는 Mo 촉매의 TPR곡선을 나타낸 것이다. 전체적으로, Mo의 함량이 많을수록 환원이 쉽게 진행되었으며, 활성탄 담지계는 알루미늄 담지계에 비해 비슷한 함량에서 더 쉽게 환원이 됨을 볼 수 있었다. 알루미늄 담지계에 대한 결과는 Massoth[10]의 결과와도 잘 일치하는데, 그는 다음과 같은 이유로 함량 증대에 따라 환원이 용이해지는 현상을 Mo과 담체와의 상호작용에 의한 것이라고 해석하였다; ① Mo의 함량이 적을수록 MoO_3 의 입자 수는 같으나 보다 작은 입자가 생긴다면 위와는 반대의 경향을 보일 것이다. ② Mo의 함량이 적을수록 입자의 크기는 같고 입자의 개수가 적어진다면 속도의 변화는 일어나지 않을 것이다. 알루미늄 담지 Mo 촉매계에서의 Mo의 다양한 환원성은 Mo의 배위구조와도 밀접히 관련되어 있다. $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ 형태의 Tetrahedral Mo은 쉽게 환원이 일어나지 않는 반면, bulk MoO_3 의 Octahedral Mo은 아주 쉽게 환원이 가능한 것으로 알려져 있다[11, 12]. 또한 알루미늄 표면과 밀접히 접촉되어 있는

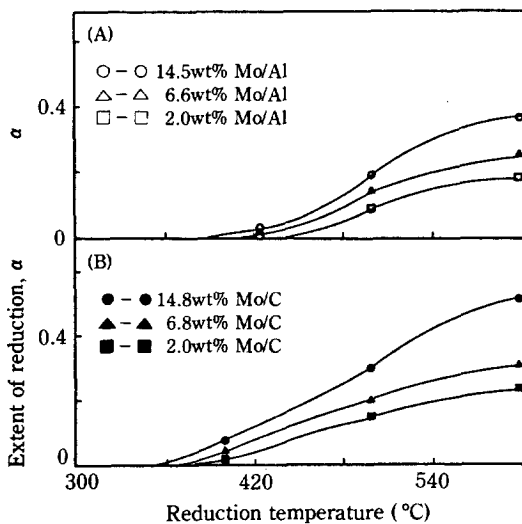


Fig. 4. TPR curves of (A) Mo/Al and (B) Mo/C catalysts.

Monolayer 형태의 Mo은 담체와의 상호작용 정도에 따라 다양한 환원성을 보이고 있다[10]. 한편 Table 1의 XRD 및 DRS 결과는 함량이 증가함에 따라 알루미늄 담체위에서 Octahedral Mo이 증가함을 보여주었다. 따라서 본 실험의 알루미늄에 대한 TPR 결과는 함량 증가에 따른 담체와의 직접적인 상호작용 감소 외에도 이런 Octahedral Mo Precursor의 존재에도 영향이 있다고 하겠다. 함량 증가에 따른 환원속도의 증가추세는 활성탄 담지촉매계에서도 보여줘, 활성탄 표면이 완전히 Inert하지는 않은 것을 나타내었다. 더구나 XRD 및 DRS의 결과(Table 2)는 높은 함량에서도 Octahedral Mo의 존재를 직접적으로 보여주지 않고 있어 알루미늄 담지촉매계에 비해 더 쉬운 환원성이 주로 담체와의 약한 상호작용에 기인한다고 생각되었다[13].

3-2-2. Co 촉매계

Fig. 5에 Co 촉매의 TPR곡선을 나타내었다. Co 촉매의 환원정도는 Co_3O_4 에서 금속 Co로의 환원을 기준으로 나타내었다.

$$\alpha_c = \frac{\Delta W_c}{\Delta W_c^*} \quad (3)$$

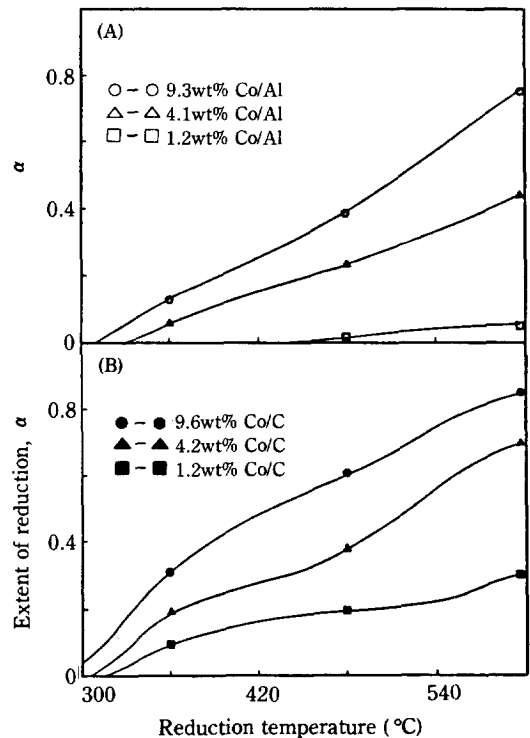


Fig. 5. TPR curves of (A) Co/Al and (B) Co/C catalysts.

$$\Delta W_c^* = \frac{4 \times 16}{3 \times 59} \times \frac{X_c}{100} \quad (4)$$

α_c : Co 촉매의 환원 정도

ΔW_c : 환원에 의해 생기는 Co 촉매의 단위 g당 무게 감소량

ΔW_c^* : Co_3O_4 에서 금속 Co로 될 때의 촉매 단위 g당 이론적인 무게감소량

X_c : 촉매의 Co wt%

Co_3O_4 를 기준으로 환원정도를 나타낸 것은 임의이며 CoO를 대신 사용할 수도 있다. 알루미늄 담지계의 환원특성에 대해서는 많은 연구가 되어 왔다. 알루미늄상에 존재하는 Co 산화물의 종류로는, 환원이 용이하지 않은 CoAl_2O_4 구조와 쉽게 환원이 가능한 bulk Co_3O_4 구조가 널리 알려져 있으며, 이밖에도 다양한 환원성을 갖는 Surface Co Complex가 가정되기도 한다[11]. Fig. 5에서 1.2wt% Co/Al 촉매는 거의 환원이 일어나지 않는데 이것은 DRS 결과에서 보듯이 상당량의 Co가 CoAl_2O_4 와 비슷한 구조로 존재하기 때문으로 생각되었다. 함량이 증가함에 따라 Co/Al 촉매계도 Mo/Al 촉매계에서와 같이 환원이 쉬워짐을 볼 수 있었다. 한편 Co/C 촉매계는 1.2wt% 함량에서도 환원이 상당히 진행되며, 함량이 증가함에 따라 역시 용이해짐을 볼 수 있었다. 대체로 Co/Al 촉매계 보다는 쉬우나 알루미늄 담지촉매의 CoAl_2O_4 구조를 고려한다면 Mo 촉매에서 보다는 담체의 영향이 작음을 알 수 있었다.

3-3. 환원속도

담체에 담지된 산화물 상태의 Mo와 Co의 환원속도는 Elovich Equation[14]을 응용하여 나타낼 수 있다. 원래 이 식은 표면흡착에 널리 적용되어온 모델로서, 담체의 각 Site에 담지된 산화물의 산소원자가 수소원자와 반응하여 물로 떨어져 나가는 형태를, 각 흡착 Site에 흡착질이 흡착되는 속도형태와 동등하게 생각하여 나타낼 수 있다[10]. 이 모델은 흡착속도가 이미 흡착한 양에 대해 지수적으로 감소한다는 것을 나타내고 있는데, 경우에 따라, 흡착이 "Variable Site Mechanism"이나 "Variable Activation Energy Mechanism"중의 하나를 따르는 것에서 연유하는 것으로 해석되고 있다. 전자는, 흡착을 위한 각 Site의 활성화에너지는 일정하나 흡착에 이용될 수 있는 Site의 수가 이미 흡착된 Site의 수, 즉 흡착량에 비례해 지수적으로 감소한다는 것이며, 후자는, 각 Site마다의 이질성에 의해 흡착을 위한 활성화에너지가

Coverage에 따라 비례적으로 증가한다는 것이다.

따라서 산화물 촉매의 환원속도를 나타내기 위해서는 Massoth[17]에 의해 Mo/Al 촉매에 응용된 것처럼 표면 환원반응에 대해서 아래처럼 나타낼 수 있다.

$$\frac{d\alpha}{dt} = a \exp(-b\alpha) \quad (5)$$

여기서, α 는 시간 t 에서의 환원도이며, a , b 는 상수이다. 위 식의 적분형은 다음과 같다.

$$\alpha = -\left(\frac{1}{b}\right) \ln t' + \left(\frac{1}{b}\right) \ln(t + t') \quad (6)$$

$$t' = \frac{1}{ab}$$

$t \gg t'$ 인 영역에서 α 대 $\ln t$ 는 직선으로 나타낼 수 있다.

6.6wt% Mo/Al 촉매와 6.8wt% Mo/C 촉매에 대해 각각 위의 관계를 도시한 Fig. 6-(A), (B)는 $t > 5 \text{ min}$ ($t \gg t'$)에서 선형을 나타내며 Elovich Equation을 따름을 알 수 있었다. 또한 그림에서 환원온도에 따라 기울기가 변하는 것으로 보아 이 표면반응들은 "Variable Activation Energy Mechanism"을 따른다.

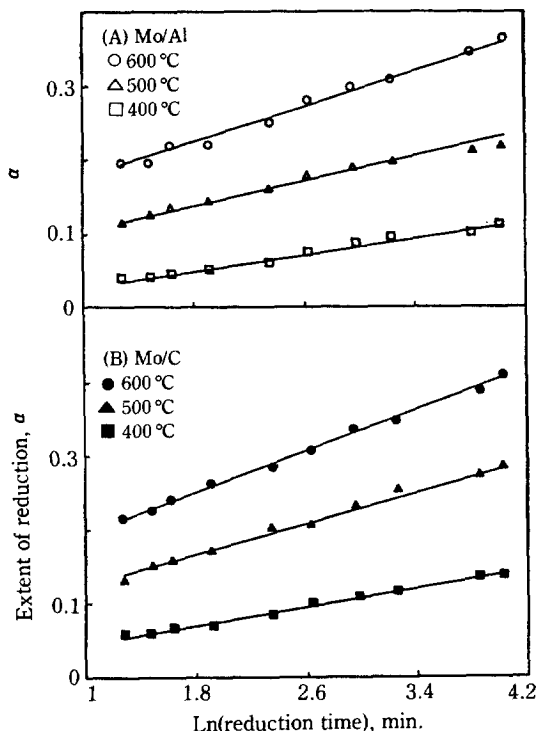


Fig. 6. Elovich plots for (A) Mo/Al and (B) Mo/C catalysts.

다고 생각하였다. 따라서 일반적으로 취급하는 것처럼 환원도에 따른 활성화에너지의 선형변화를 다음과 같이 가정하였다.

$$E_a = E_o + C\alpha \quad (7)$$

여기서, E_a 는 환원정도 α 에서의 활성화에너지이며, E_o 는 초기 활성화에너지이다. c 는 식 (3-5, 6)의 상수, a , b 와 다음의 관계를 가지는 상수이다[10, 14].

$$a = (kRT/c) \exp(-E_o/RT) \quad (8)$$

$$b = c/RT \quad (9)$$

k 는 압력의존성을 보이는 상수이며, R 는 기체상수, T 는 절대온도이다. 따라서 이 식들을 대입하여 \log 를 취하면 다음과 같다.

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \log \frac{kRT}{c} - \frac{E_o}{2.303RT} \quad (10)$$

실험으로부터 얻어진 시간에 따른 환원도 (α vs. t) Curve에서, 식 (3-10)에 따라 $\log(d\alpha/dt)$ 를 구하여 $1/T$ 과 도시한 다음, 각 기율기로부터 얻어진 활성화에너지의 값을 식 (3-7)에 따라 나타낸 것이 Fig. 7이다. 일반적으로 활성탄 담지촉매가 낮은 활성화에너지를 보이며 또한 환원도에 따른 기율기의 변화도 낮아서 활성탄표면의 약한 상호작용 및 각 담지 Site의 균질성을 나타낸다고 생각되었다. 6.6wt% Mo/Al 촉매의 경우, 환원정도가 0일 때 약 10 kcal/mol의 활성화에너지값을 나타내나 환원정도가 0.2일 때 약 25 kcal/mol로 급격히 증가함을 볼 수 있었다. 일반적으로 큰 표면적을 갖는 알루미늄의 표면이 매우 불균일하다는 것은 잘 알려진 사실이며[15], 본 연구의 결과도 이를 반영한다고 하겠다. 한편 동일한 과정을 거쳐 4.1 wt% Co/Al 촉매 및 4.2wt% Co/C 촉매에 대해 얻

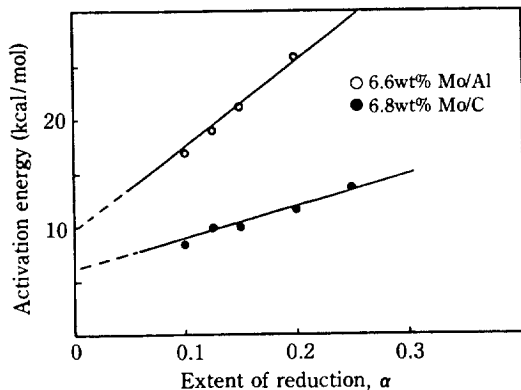


Fig. 7. Reduction activation energy for Mo catalysts.

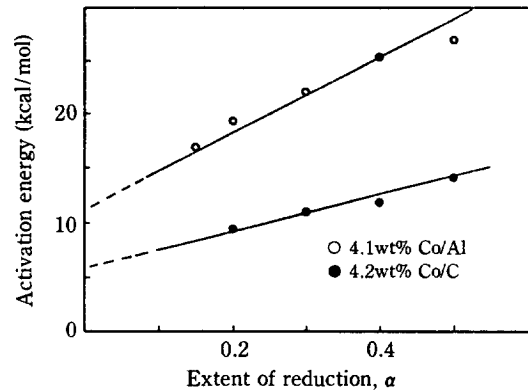


Fig. 8. Reduction activation energy for Co catalysts.

은 결과가 Fig. 8에 나타나 있다. 역시 Co/C 촉매는 Co/Al 촉매에 비해 낮은 활성화에너지값 및 낮은 변화 정도를 나타내 Mo 촉매에서와 같은 결과를 보여주었다. 그러나 대체로 Co 촉매는 Mo 촉매에 비해 약간 낮은 활성화에너지값을 나타내었다.

3-4. 촉매의 활성

부분적으로 환원된 Mo 산화물의 반응 활성을 측정함으로써 이들의 환원성에 미친 두 담체의 영향을 비교하였다. Table 3에 보이는 두 모델 촉매는 단위 질량 당 거의 같은 수의 금속원자를 가지고 있는데 대체로 볼 때 활성탄 담지 Mo 촉매가 높은 수소화 활성을 보여주었다. Mo/C 촉매는 Mo/Al 촉매에 비해 보다 낮은 환원온도(따라서 낮은 평균 환원도 α)에서 활성증가가 뚜렷하며, 환원온도 600°C에서는 활성이 급격히

Table 3. Catalytic activities of model catalysts

Catalyst	T ⁽¹⁾ (°C)	k ⁽²⁾	α ⁽³⁾	k/ α	β ⁽⁴⁾	k/ β ($\times 10^2$)
Mo/Al (6.6wt%)	400	0.012	0.121(+5.3)	0.099	3.24	0.37
	500	0.043	0.221(+4.7)	0.195	5.39	0.80
	600	0.413	0.364(+3.8)	1.135	6.88	6.00
Mo/C (6.8wt%)	400	0.248	0.135(+5.2)	1.837	6.84	3.63
	500	2.379	0.260(+4.4)	9.150	9.85	24.15
	600	0.335	0.405(+3.6)	0.827	3.89	8.61

- (1) The catalyst was reduced at the specified temperature for 1 hour.
- (2) First order rate constant in lit/gcat.min.
- (3) Apparent extent of reduction defined on the basis of $\text{MoO}_3 \rightarrow \text{Mo}$. The number in parenthesis indicates average oxidation number calculated from α .
- (4) Amount of hydrogen chemisorption in $\mu\text{mol/gcat}$.

감소하였다. 이에 반해 Mo/Al 촉매는 환원온도가 600°C일 경우 급격히 증가함을 보여주었다. 이런 상반된 경향은 Mo 산화물의 두 담체 위에서의 존재형상, 담체와의 상호작용 차이 등과 관련이 있어 보인다. 일반적으로 Mo 산화물 촉매의 여러 반응에 대한 활성점은 산소원자가 부분적으로 떨어져 나간 Mo^{5+} 나 Mo^{4+} Site와 같은 이른바, "Anion Vacancy Site"들이 제안되고 있다. MoO_3/Al_2O_3 촉매상에서, Liu 등[16]은 Cyclohexane 탈수소화 반응의 활성점을 Mo^{5+} 라고 제안하였으며, Lombardo 등[17]은 일산화질소 피독 실험과 관련된 프로필렌 수소화 반응에서 Mo^{5+} 와 Mo^{4+} Site의 일부분만이 활성점으로 작용한다고 제안하였다. 본 에틸렌 수소화 반응에 대한 활성점도 명확히 지적하기는 어려운 상태이나, 위의 결과들과, Mo 산화물이 완전히 금속 Mo까지 환원이 어려운 점[10] 등을 고려하여 Mo^{5+} 나 Mo^{4+} 중의 특정 Site로 가정한다면 관찰된 Table 3의 결과들을 설명할 수 있겠다. 앞의 DRS 및 TPR 실험에 근거하여, 알루미늄 위에서 많은 양의 Mo는 담체와의 상호작용에 의해 환원이 아주 어려우나 (Tetrahedral Mo), 일부분은 bulk MoO_3 의 성질을 띠어 쉽게 환원이 진행될 수 있다면 (Octahedral Mo), 환원이 진행됨에 따라 겉보기 평균 산화수는 +5나 +4에 접근한다 하더라도 실제 Mo^{5+} 나 Mo^{4+} Site의 수는 많은 양으로 존재하지 않을 것이다. 이에 반해 활성탄 위에서 대부분의 Mo이 보다 균일한 상태로 존재할 때 겉보기 평균 산화수에 일치하는 Site의 발달은 알루미늄 위에서 보다 훨씬 클 것으로 기대할 수 있을 것이다. 따라서 겉보기 산화수가 +4 이하로 되지 않는 환원조건에서는 활성점이 발달될 확률이 활성탄 위에서 훨씬 높아 보이며, 환원이 더 많이 진행되면 급격히 활성점의 수가 감소할 것으로 예상된다. 겉보기 산화수가 +4 이하인 환원온도 600°C에서 활성의 급격한 감소를 보이는 Table 3의 결과는 이런 맥락에서 이해될 수 있을 것이며, 알루미늄 담지촉매의 상반된 결과도 같은 맥락에서, 환원이 어렵던 많은 수의 Mo들이 서서히 환원된 것에 기인했다고 생각되었다. 비교적인 의미에서, 환원도와 분산도(수소 화학흡착량)로 보정된 각 Site당 고유활성(각각 k/α , k/β)도 정도의 차이는 줄여주지만 전체적인 경향은 변하지 않음을 보여주었다. 여기서 Mo/C 촉매는 환원온도가 500°C에서 600°C로 증가함에 따라 겉보기 환원도의 증가에도 불구하고

하고 수소 화학흡착량의 감소를 보여줘 알루미늄 담지계에 비해 열적 안정성이 낮음을 추측케 하였다.

4. 결 론

활성탄에 담지된 Co, Mo 촉매계는 알루미늄 담지계에 비해 담체와 낮은 상호작용을 유지하며, 보다 균일한 형태로 존재하여 금속 성분의 효율적인 사용 및 우수한 촉매 활성이 기대된다.

REFERENCES

1. Duchet, J.C., Van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., and Prins, R.: *J. Catal.*, **80**, 386 (1983).
2. Scaroni, A.W., Jenkins, R.G., and Walker, P.L.: *Appl. Catal.*, **14**, 173 (1985).
3. Daly, F.P., Brinen, J.S., and Schmidt, J.L.: *Appl. Catal.*, **11**, 161 (1984).
4. Vissers, J.P.R., Groot, C.K., Van Oers, E.M., de Beer, V.H.J., and Prins, R.: *Bull. Soc. Chim. Belg.*, **93**, 813 (1984).
5. Jeon, G.S.: Master Thesis, KAIST (1988).
6. Chung, K.S.: Ph.D. Thesis, University of Utah (1979).
7. Van der Aalst, M.J.M. and de Beer, V.H.J.: *J. Catal.*, **49**, 247 (1977).
8. Li Wang and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **77**, 232 (1982).
9. Bhaduri, M., Hernandez, J., and Thomas, W.J.: *Appl. Catal.*, **8**, 85 (1983).
10. Massoth, F.E.: *J. Catal.*, **15**, 179 (1973).
11. Ratnasamy, P., Ramaswamy, A.V., Banerjee, K., Sharma, D.K., and Ray, N.: *J. Catal.*, **38**, 19 (1975).
12. Medema, J., van Stam, C., de Beer, V.H.J., Konings, A.J.A., and Koningsberger, D.C.: *J. Catal.*, **53**, 386 (1978).
13. Moon, S.J. and Ihm, S.K.: *Appl. Catal.*, in press, (1988).
14. Aharoni, C. and Tompkins, F.C.: *Adv. Catal.*, **21**, 1 (1970).
15. Bachelier, J., Tilliette, M.J., Duchet, J.C., and Cornet, D.: *J. Catal.*, **76**, 300 (1982).
16. Liu, H.C. and Weller, S.W.: *J. Catal.*, **66**, 65 (1980).
17. Lombardo, E.A., LoJacono, M., and Hall, W.K.: *J. Catal.*, **64**, 150 (1980).