

Co-Mo/Al₂O₃ 졸-겔 촉매의 수첨탈황 반응성

김유정 · 조일현 · 박승빈[†] · 임선기

한국과학기술원 화학공학과
(1994년 4월 19일 접수, 1994년 8월 27일 채택)

Hydrodesulfurization Activity of Co-Mo/Al₂O₃ Sol-Gel Catalyst

Yujeong Kim, Ihl Hyun Cho, Seung Bin Park[†] and Son-Ki Ihm

Dept. of Chem. Eng., KAIST, Taejeon 305-701, Korea
(Received 19 April 1994; accepted 27 August 1994)

요 약

졸-겔(sol-gel)법으로 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매를 제조하여 XRD, FTIR, BET, TEM, thiophene 수첨탈황(HDS)반응성 등으로 촉매의 구조 및 반응성을 관찰하고 일반적인 함침법으로 제조한 촉매와 비교하였다. Co-Mo 졸-겔 촉매는 Al(OR)₃을 증류수와 질산으로 해교한 졸에 cobalt acetylacetonate(Co-acac)와 molybdenum acetylacetonate(Mo-acac)를 혼합하거나, 건조 또는 소결한 겔에 Co-acac, Mo-acac를 함침하여 제조하였다. 반응성을 비교하기 위하여 γ -Al₂O₃에 Cobalt nitrate와 ammonium molybdate를 함침하여 촉매를 제조하였다. Co-, Mo-acac 전부를 한번에 알루미늄나 졸에 혼합한 촉매는, 금속염으로부터 제조한 촉매보다 HDS 반응성은 떨어졌다. 그러나 알루미늄나 졸에 일부 Co-, Mo-acac를 혼합하고, 건조 또는 소결한 겔에 나머지 Co-, Mo-acac를 함침한 촉매의 반응성은 크게 증가하였다. 알루미늄나 졸에 먼저 Mo-acac를 혼합하고 소결한 겔에 Co-acac를 함침하여 제조한 촉매가, 알루미늄나 졸에 먼저 Co-acac를 혼합하고 소결한 겔에 Mo-acac를 함침하여 제조한 촉매보다 HDS 반응성이 컸다. 이러한 결과는 알루미늄나 졸에 혼합된 코발트가 알루미늄나 매트릭스 속으로 들어가 상승 효과가 없는 반면, 소결한 겔에 함침된 코발트는 물리브덴 산화물 표면에 침적하여 상승효과를 나타냈기 때문이라고 보여진다. 그리고 졸-겔 촉매들이 γ -Al₂O₃에 금속염을 함침한 촉매보다 떨어진 것은, 졸-겔 촉매들의 경우 약 20 Å의 micropore가 생기는데 이 micropore에 의해 thiophene이 활성점에 접근하는데 장애를 받기 때문이라고 보여진다.

Abstract—Co-Mo/Al₂O₃ sol-gel catalysts have been investigated by X-ray diffraction(XRD) FTIR BET and TEM, and thiophene hydrodesulfurization(HDS) and their activities were compared with that of impregnated catalyst. A series of sol-gel catalysts were prepared by mixing Co-, Mo-acetylacetonate(Co-, Mo-acac) with alumina sol, or by impregnating dried gel or calcined gel with these precursors. The alumina sol was obtained from hydrolysis of Al(OR)₃ with excess water and peptization of the resultant hydrate with HNO₃. The reference catalyst was prepared by impregnating γ -Al₂O₃ with aqueous solution of cobalt nitrate and ammonium molybdate. For the sol-gel catalyst formed from mixing all Co- Mo-acac with alumina sol, the HDS activity was lower than that of reference catalyst. However, HDS activity was significantly increased to the activity of the reference catalyst, when the half of Co-, Mo-acac were mixed with alumina sol and the rest of them were impregnated into calcined gel. For the catalyst first formed from alumina sol mixed with only Co-acac, followed by impregnating a Mo-acac solution into the calcined gel, HDS activity was lower than that of catalyst prepared by reversing the order of adding Co-acac and Mo-acac. This reduction of activity

results from the absence of synergic effect due to the migration of cobalt into the alumina matrix during sol-gel process. The impregnated cobalt are, however, deposited on the surface of the preoccupied MoO₃ fine crystallite, so that HDS activity is increased due to the synergic effect. The sol-gel catalysts have a micropore of about 2 nm in radius which affects the access of thiophene reactants to active sites, thereby lowering the HDS activity of sol-gel catalysts than that of conventional cobalt-molybdenum on gamma alumina catalyst.

1. 서 론

수첨 탈황 반응이란 원유 중에 섞여 있는 유황 성분을 촉매상에서 수소와 반응시켜 유황성분을 황화 수소 형태로 제거하는 공정을 말한다. 경질유의 수첨 탈황 공정은 300-400°C, 35-70기압의 반응 조건에서 10년 정도의 수명을 가지는 상업용 촉매에 의해서 탈황되고, 중질유의 경우 340-425°C, 55-170기압의 조건에서 6개월에서 1년의 짧은 촉매 수명을 가져서[1], 중질유 탈황을 위한 반응 활성화와 선택성, 내구성이 뛰어난 촉매 개발이 요구되고 있다. 이러한 내구성이 뛰어난 담체 개발에 대한 보고가 있는데 Lin 등[2]에 의하면 알루미늄나 졸에 lanthanum nitrate를 혼합하거나 소결한 알루미늄나 겔에 함침했을 때 알루미늄나 기공 구조를 안정화시켜 소결로 인한 기공 크기의 급격한 증가를 막아 내구성을 증대시켰다고 보고하였다.

졸-겔 공정이란 화학적 방법에 의하여 무기 재료를 만드는 공정을 일컫는 말로서, 분자 단위의 혼합으로 균질도와 순도가 매우 높은 물질을 제조할 수 있고 물질의 미세구조를 조절할 수 있는 장점이 있다. 이를 촉매 제조에 응용한 경우 금속과 담체가 상호작용하여 종래의 함침에 의해 제조된 촉매와 다른 활성화와 구조를 가진다. 귀금속(예: Pt, Ru 등) 담지 촉매를 졸-겔법으로 제조하는 경우, 귀금속의 1-2 wt%는 담체 매트릭스 내부로 들어갈 정도로 분자 단위의 혼합이 이루어진다. 따라서 혼합하는 양에 따라 다양한 형태의 촉매 분포와 구조를 개발할 수 있는 장점이 있다. 졸-겔 법으로 제조한 촉매 입자들의 일부는 담체 매트릭스 내에 들어가 있고 나머지 일부는 담체 표면에 노출된 형태의 입자(emerged particles)가 형성될 경우, 특정 반응에 대한 선택도가 증가하거나 불활성화를 감소시킨다고 보고된 바 있다[3-6]. Ishiguro 등[7]은 졸-겔 법으로 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매를 제조하여 함침법으로 제조한 상업용 촉매와 thiophene 수첨 탈황 반응성을 서로 비교하였다. 그들은 상업용 촉매보다는 반응성이 떨어지지만 제조방법에 따라 물리적 특성 및 반응성이 크게 차이가 생긴다는 것을 보여주었다. 그들은 알루미늄나 졸에 cobalt nitrate와 ammonium molybdate를 혼합하여 제조한 촉매(Alk-1)의 thiophene 수첨 탈황 반응성이 Al(OC₃H₇)₃과 cobalt

nitrate와 ammonium molybdate를 혼합하여 동시에 수화반응시킨 촉매(Alk-2)보다 크다는 것을 보여주었다. Alk-1 촉매의 경우, MoO₃와 CoO의 작은 결정체가 알루미늄나 입자 표면에 고르게 분산되어 있는 반면, Alk-2 촉매의 경우, Co 이온의 일부가 알루미늄나 매트릭스로 들어가 Co-O-Al 결합을 형성하여 반응성이 떨어진다고 보고하였다.

졸-겔 공정에서 알루미늄나 졸에 Co, Mo 금속을 혼합할 경우, 앞에서 언급했던 귀금속의 예처럼, Co, Mo 금속이 알루미늄나 지지체 표면에 고정점 형태(anchor) 또는 파문된 형태(emerged)의 입자가 생성될 것으로 예측된다. 일반적으로 Co, Ni는 알루미늄나와 반응성이 크기 때문에 알루미늄나 lattice의 tetrahedral site에 자리하거나 CoAl₂O₄(NiAl₂O₄)를 형성하기도 한다[8-10]. 그러나 이러한 Co, Ni은 조촉매로서 HDS 반응성을 상승시킬 수 없다. 그러므로 졸-겔 법으로 CoMo/Al₂O₃ 촉매를 제조할 때, 알루미늄나 졸에 Mo만을 먼저 혼합하고 소결한 겔에 Co를 함침하는 방법이 유리하다. 이 방법의 경우, 미리 알루미늄나 표면에 고정화(anchoring)되어 있는 Mo 입자에 Co 이온들이 흡착되거나 Co 입자들이 형성된 후 물리적 접촉을 통하여 Co 조촉매에 의한 HDS 반응성이 증가할 것으로 판단된다. 그래서 본 연구에서는 이들 촉매를 제조함과 아울러 그 반대의 순서로 제조하였을 경우 반응성이 어떻게 달라지는지 알아보았다. 이외에도 알루미늄나 졸-겔 법으로 제조하는 단계에 여러 가지 방법으로 Co, Mo를 도입하여 HDS 반응성과 연관시켰다. 이러한 졸-겔 촉매와 일반적인 함침법으로 제조한 촉매와 thiophene 수첨 탈황 반응성을 비교하기 위하여 γ-Al₂O₃에 cobalt nitrate, ammonium molybdate를 함침하여 제조하였다. 그리고 BET 흡착으로부터 각 촉매의 평균 기공 크기, 표면적을 구하고 IR, X-선 회절, TEM 등으로 졸-겔 공정 각 단계마다 촉매 미세구조 변화를 관찰하였다.

2. 실험

2-1. 촉매 제조 및 분석

졸-겔 법에 의하여 Al₂O₃ 담체가 만들어지는 과정은 다음의 4개의 단계로 이루어져 있다. (1) 알루미늄나 알

록사이드의 가수 분해, (2) 해교에 의한 졸 형성, (3) 졸의 겔화, (4) 숙성, 건조, 소결이다. 본 연구에서 알루미늄은 Yoldas[11, 12]가 제안한 공정에 따라서 제조하였다. 즉, $Al(OR)_3$ (AIP)를 80°C 이상에서 과량의 물로 수화반응시킨 후, 산 또는 염기로 해교하면 투명한 보헤마이트 졸이 형성된다. 이 보헤마이트 졸에 Co-, Mo-acetylacetonate(acac)를 혼합하거나, 건조 또는 소결한 겔에 Co-, Mo-acac을 함침하여 촉매를 제조하였다. 또한 AIP, Co-, Mo-acac를 각각 용매에 녹여 혼합한 후 과량의 물로 수화반응시킨 촉매도 제조하였다. 이와 같이 졸-겔 공정 중 Co, Mo 금속을 도입하는 단계를 조정하여 촉매의 미세구조에 변화를 시도하였으며 미세구조에 따른 반응성의 변화를 관찰하고자 하였다.

다음에는, Co-acac와 Mo-acac를 알루미늄에 도입하는 단계에 따라서 (1) 모두 한번에 가수분해하는 방법, (2) 졸에 도입하는 법, (3) 졸과 소결한 겔에 반반씩 도입하는 법, (4) 졸과 건조한 겔에 반반씩 도입하는 법 등 5가지 종류의 촉매의 상세한 제조과정을 설명하였다. 촉매 제조방법에 관계없이 모든 촉매의 최종함량은 Al_2O_3 기준으로 3%의 CoO와 9%의 MoO_3 로 동일하다.

(1) AIP와 Co, Mo-acac를 동시에 같은 반응기 내에서 가수 분해하여 미세구조의 변화를 시도하였다. AIP 10 g을 50 ml의 2-butyl alcohol에 용해하여 85°C에서 1시간 교반한 용액과 Co-, Mo-acac를 35 ml의 2-butyl alcohol에 용해시킨 두 용액을 혼합하였다. 85°C에서 1시간 동안 계속 교반한 후 10 ml($H_2O/AIP=11$, 몰비)의 2차 증류수를 첨가하였다. 증류수를 첨가하자마자 겔이 형성되었으며 110°C에서 12시간 동안 건조하고 500°C에서 5시간 동안 소결하였다. 이 촉매를 A1(또는 AIP, Co, Mo, 모두를 같은 반응기에 넣어 가수분해했다는 의미로 ACoMo로 표시)이라 하고 제조방법을 Fig. 1에 정리하였다. 그리고 Co-, Mo-acac를 포함하지 않은 순수한 알루미늄 담체를 A1 촉매와 동일하게 제조하였는데 S1 알루미늄이라고 표시한다.

(2) AIP 10 g을 85°C까지 가열한 과량의 2차 증류수에 첨가하여 6시간 동안 교반하면서 가수 분해하였다. 몰비로 $H_2O/AIP=100$ 이다. 6시간 후에 유-백색의 용액이 되었는데, 이 물질은 AIP가 고온에서 가수분해시 생성되는 보헤마이트이다[11, 12]. 이 용액에 질산을 0.45 ml ($HNO_3/AIP=0.2$, 몰비)를 첨가하여 12시간 동안 교반하여 해교하면, 유-백색에서 투명한 졸 용액으로 변화하였다. 투명한 졸 용액에 Co-acac(Aldrich)와 Mo-acac(Aldrich)를 에탄올에 녹인 용액을 첨가하였다. 혼합 용액이 충분히 섞이도록 85°C에서 6시간 동안 계속 교반한 후, 이 용액을 페트리 접시에 붓고 상온에서 24시간 숙성, 110°C에서 12시간 건조하였다. 가열로에서 0.78°C

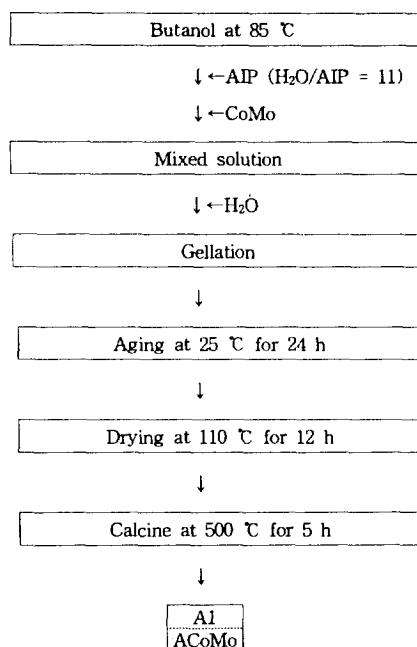


Fig. 1. Procedure for preparation of Al(ACoMo) catalyst.

min^{-1} 의 승온 속도로 500°C까지 올린 후 공기 분위기에서 5시간 소결하였다. 최종적으로 촉매의 색깔은 짙은 푸른 색이었다. 이 촉매는 A2(또는 Sol에 Co-acac와 Mo-acac를 넣었다는 의미로 SCoMo로 표시)라 하였다. Co-, Mo-acac를 혼합하지 않은 순수한 알루미늄 담체는 A2 촉매와 똑같은 방법으로 제조하였는데 S2 알루미늄이라고 표시한다.

(3) 보헤마이트 졸에 최종 함량의 1/2에 해당하는 Co, Mo-acac를 첨가하고 소결한 겔에 나머지 1/2의 Co, Mo-acac를 함침하였다. 이 촉매는 A3(또는 Sol에 Co-, Mo-acac를 혼합하고 소결한 겔에 Co-, Mo-acac를 함침했다는 의미로 SCoMoGCoMo로 표시)라 한다.

(4) 위의 (3)에서 소결한 겔 대신 건조한 겔에 Co-, Mo-acac를 함침하여 건조, 소결하였다. 이 촉매는 A4(특별히 Dried Gel을 의미하기 위해 SCoMoDGCоMo로 표시)라 한다.

(5) 건조한 알루미늄 겔에 Co, Mo-acac를 함침하였다. 이 촉매는 A5(또는 Dried Gel에 Co, Mo를 함침시켰다는 의미로 DGCоMo로 표시)라 한다. 이상의 A2-A5 촉매의 제조과정을 Fig. 2에 정리하였다.

Co, Mo 각각을 넣는 순서에 따른 반응성의 변화를 알아보기 위하여 다음과 같이 B1-B5 촉매를 제조하였다. 전체적인 제조과정은 Fig. 3에 정리해 놓았다.

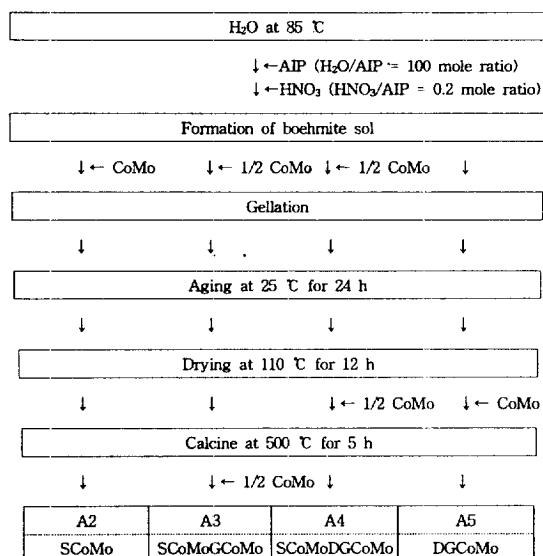


Fig. 2. Procedure for preparation of A2-A5 catalysts.

(1) 보헤마이트 졸에 Co-acac를 혼합하여 제조하였다. 이 촉매는 B1(또는 Sol에 Co-acac만을 넣었다는 의미로 SCo로 표시)이라 한다.

(2) 보헤마이트 졸에 Mo-acac를 혼합하여 제조하였다. 이 촉매는 B2(또는 Sol에 Mo-acac만을 넣었다는 의미로 SMO로 표시)라 한다.

(3) B1 촉매에 Mo-acac를 함침하여 제조하였다. 이 촉매는 B3(또는 Sol에 Co-acac만을 넣고 소결한 Gel에 Mo-acac만을 넣었다는 의미로 SCoGMo로 표시)라 한다.

(4) B2 촉매에 Co-acac를 함침하여 제조하였다. 이 촉매는 B4(또는 Sol에 Mo-acac만을 넣고 소결한 Gel에 Co-acac만을 넣었다는 의미로 SMOGCo로 표시)라 한다.

(5) 보헤마이트 졸에 H₂PtCl₆를 혼합하고 건조된 겔에 Co-, Mo-acac를 함침하여 건조, 소결하였다. 이 촉매는 B5(또는 Sol에 Pt를 넣고 건조한 겔에 Co-, Mo-acac를 함침했다는 의미로 SPtDGCoMo로 표시)라고 한다.

다음 촉매들은 위의 졸-겔법으로 제조한 촉매의 HDS 반응성을 일반적인 함침법으로 제조한 촉매와 비교하기 위하여 제조한 촉매들이다.

(1) γ-Al₂O₃(Johnson Matthey, 99.99%)에 cobalt nitrate(Aldrich)와 ammonium molybdate(Aldrich)를 함침하였다. 이 촉매는 R1(또는 γ-Al₂O₃에 함침했다는 의미로 γCoMo로 표시)이라 한다.

(2) 소결한 S2 알루미늄 겔에 Co, Mo-acac를 함침하였다. 이 촉매는 R2(또는 소결한 Gel에 Co, Mo를 함침시켰다는 의미로 GCoMo로 표시)라 한다.

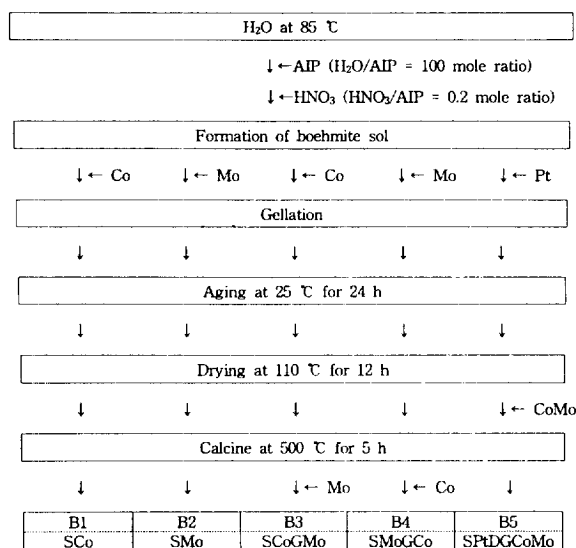


Fig. 3. Procedure for preparation of B1-B5 catalysts.

촉매들의 비표면적, 평균 기공 크기, 입자 크기, 미세구조, 결정성 등을 BET(AccuSorb 2100E), TEM(Philips, CM20), IR(Bomem, Michelson-102), X-ray diffraction(Rigaku, D/MAX-RB, CuKα) 등을 이용하여 관찰하였다.

2.2. Thiophene 수침 탈황 반응

약 0.30 g의 촉매를 흐름반응기에 충전한 후 10 vol% H₂S/H₂를 혼합한 가스를 109 cm³ min⁻¹의 유속으로 400 °C에서 2시간 황화(sulfidation)시켰다. 황화 반응 후 30분 동안 질소를 흘려주었다. 흐름반응기는 stainless steel tubing과 원통형 heater로 이루어져 있다. 촉매층을 지지하기 위해 양쪽에 세라믹 울을 채웠다. 반응기 온도는 thermocouple probe를 촉매층 바로 윗부분까지 설치하여 측정하였고 ±1.0°C 범위에서 조절하였다.

Thiophene 수침 탈황 반응은 5.9 vol%의 thiophene과 94.1 vol% 수소를 혼합한 반응물을 103 cm³ min⁻¹의 유속으로 400°C, 1 atm에서 수행하였다. 반응물 및 생성물은 자동 밸브로 sampling하여 on-line 연결된 가스 크로마토그래피(HP5890 SERIES II)의 TCD로 분석하였다. 사용한 컬럼은 OV101(1/8 in., 6 ft)이었다. Thiophene 용액은 주사기에 유입한 후 syringe pump(Sage Instrument, Model 341B)에 부착하여 일정 속도로 주사하면서 기화시켰다. 위의 반응장치는 임 등[13]과 비슷하게 제작하였다. 촉매 입자 크기는 48-100 mesh(0.15-0.30 mm)로 일정하게 하여 사용하였다. 각 촉매는 반응시작 후 약 30분 동안 정상상태 전환율의 ±10% 오

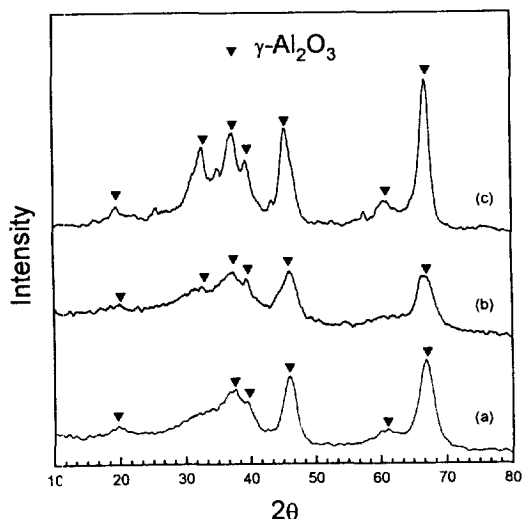


Fig. 4. XRD patterns of (a) S2, (b) S1 alumina support prepared by sol-gel method, and (c) γ - Al_2O_3 .

Table 1. Characterization data of a series of HDS catalysts and alumina prepared by sol-gel method

Catalysts	Surface area (m^2/g)	Mean pore size (nm)	Conversion (%)
A1(ACoMo)	259	2.0	0.21
A2(SCoMo)	189	1.9	0.25
A3(SCoMoGCoMo)	186	2.2	0.45
A4(SCoMoDGCoMo)	223	2.0	0.35
A5(DGCoMo)	177	-	0.15
B1(SCo)	191	2.3	0.18
B2(SMo)	217	-	0.26
B3(SCoGCoMo)	156	-	0.24
B4(SMoGCo)	180	-	0.33
B5(SPtDGCoMo)	176	-	0.23
R1(γ CoMo)	80	-	0.48
R2(GCoMo)	-	-	0.21
S1 alumina	188	-	
S2 alumina	159	2.0	

차를 보이다가 그 후부터는 $\pm 1\%$ 이내로 감소하여 일정한 전환율을 유지하였다. Thiophene의 평균 전환율은 정상상태 도달 후 3시간 동안을 평균하여 구하였고 반응조건 내에서 촉매의 비활성화는 보이지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 분석

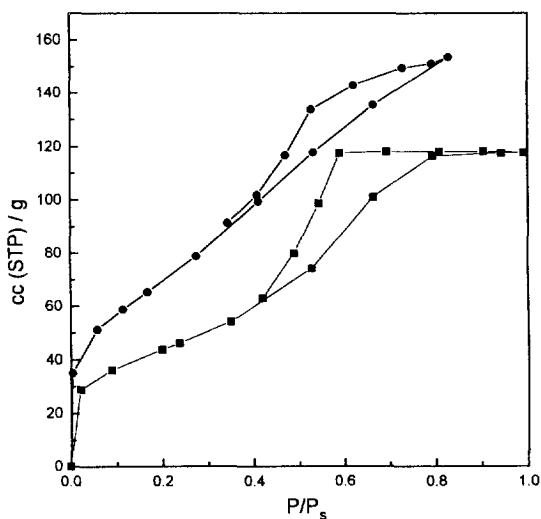


Fig. 5. Nitrogen gas adsorption-desorption isotherms of S2 alumina support(■), A1(●) catalyst at 77 K.

AIP를 2-butyl alcohol에 용해시킨 후 소량의 증류수를 첨가하여 가수분해시켜 제조한 S1 알루미나 지지체와 AIP를 물과 혼합해서 직접 가수분해시켜 제조한 S2 알루미나 지지체와 함침에 사용된 γ - Al_2O_3 각각의 XRD 패턴을 Fig. 4에 나타냈다. 알루미나 제조방법이 다르지만 S1, S2 알루미나 모두 결정성이 약한 γ - Al_2O_3 상이 형성되었다.

Table 1에 S1, S2 알루미나, 졸-겔 촉매, 함침 촉매의 표면적을 나타냈다. Table 1에서 보듯이 졸-겔 법으로 제조한 촉매(A1-A5, B1-B5)가 R1 촉매보다 약 2배 이상 큰 표면적을 가지고 있다. 그것은 Table 1의 기공 크기 결과에서 보듯이 졸-겔 촉매는 대부분 약 2 nm 정도의 작은 크기의 micropore를 가지고 있기 때문이다. 또한 A1 촉매와 똑같은 방법으로 제조한 S1 알루미나보다 A1 촉매의 표면적이 크게 나타났으며, S2 알루미나의 제조 단계에 Co-, Mo-acac를 도입하여 제조한 촉매들의 비표면적도 S2 알루미나보다 최소한 같거나 크게 나타났다. 이러한 결과는 알루미나 졸에 혼합 또는 함침한 Co, Mo가 세공 막힘 등에 의한 표면적의 감소는 일어나지 않았다는 것을 말해준다.

Fig. 5에 AIP를 물과 혼합해서 직접 가수분해시켜 제조한 S2 알루미나와 A1(ACoMo)의 77.5 K에서 질소 흡·탈착 등온선을 나타냈는데, 탈착 등온선의 히스테리시스가 약간 서로 다르다는 것을 볼 수 있다. 즉, S2 알루미나의 탈착등온선에서는 P/P_s 가 감소함에 따라 거의 탈착하지 않다가 $P/P_s=0.6$ 부터 탈착을 시작하며, A1 촉매의 경우는 $P/P_s=0.8$ 부터 탈착을 한다. A1 촉

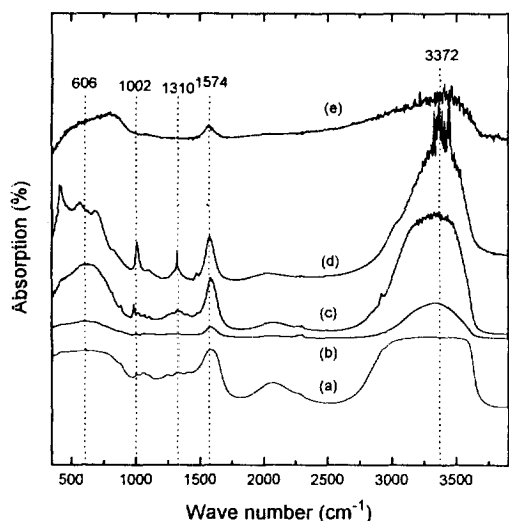


Fig. 6. FTIR spectra of (a) after hydrolysis of AIP with excess water, (b) alumina sol, (c) after addition of Co, Mo-acac into the alumina sol, (d) dried gel of sample (c), and (e) calcined A3 catalyst.

매는 AIP와 Co-, Mo-acac를 혼합한 후 동시에 가수분해하여 제조한 촉매로서, 졸-겔 공정 중에 Co, Mo와 알루미늄이 분자단위의 혼합이 이루어지면서 S2 알루미늄이나 다른 세공 구조가 형성되었다고 생각된다. S2 알루미늄의 흡·탈착 등온선은 일반적인 Type IV 등온선과 비슷하다. 이러한 Type IV 등온선은 졸-겔 법으로 제조한 알루미늄 무기막에서도 나타나는데, Leenaars 등[14]에 의하면, 졸-겔 법으로 제조한 알루미늄 막(membrane)의 미세구조는 판 모양의 결정들이 카드를 쌓아놓은 구조이며 그 결과 기공의 구조가 슬릿(slot)-모양이라고 발표하였다. S2 알루미늄의 제조 단계에 Co-, Mo-acac를 도입하여 제조한 촉매들의 흡·탈착 등온선도 S2 알루미늄과 마찬가지로 비슷한 흡·탈착 히스테리시스를 나타냈다. 그러므로 S2 알루미늄의 제조 단계에 Co-, Mo-acac를 도입하여 제조한 촉매들도 슬릿-모양의 세공 구조를 가졌다고 본다.

Fig. 6에 촉매의 제조 단계별로 FTIR 스펙트럼을 나타내었다. Fig. 6(a)는 AIP를 과량의 물로 가수분해시킨 후의 스펙트럼이며 Fig. 6(b)는 질산으로 해교한 후의 알루미늄 졸의 스펙트럼이다. AIP의 가수분해에 의해서 생기는 H-OH 신축 진동(stretching vibration)과 H-O-H 굽힘 진동(bending vibration)이 각각 3372 cm⁻¹, 1574 cm⁻¹ 피크에 나타났다. Fig. 6(c)는 보헤마이트 졸에 Co-, Mo-acac를 혼합한 후의 스펙트럼이고 Fig. 6(d)는 Co-, Mo-acac를 혼합한 후의 건조한 겔의 스펙

트럼이다. Fig. 6(c), (d)에서 보듯이 Fig. 6(a), (b)에 없는, 보헤마이트 구조를 나타내는 1002 cm⁻¹ 피크가 생겼다는 것을 알 수 있다[15, 16]. 한편 Fig. 6(c)에서, Al-O 진동 모드에 해당하는 400-1000 cm⁻¹ 피크가 Fig. 6(d)에서 3개로 갈라진 것을 볼 수 있다. 이것은 Co 또는 Mo 이온이 알루미늄과 반응하여 매트릭스 내부로 들어가서 생긴 결과라고 추측된다. 1310 cm⁻¹ 피크는 이소프로필 알콜(isopropyl alcohol)의 특성 피크인데 가수분해단계(Fig. 6(a), (b))에서는 나타나지 않았다. 일반적으로 Al(OR)₃가 가수분해 또는 겔화되면서 알코올 등이 배출되어 특성 피크가 나타날 것으로 예상되는데, 그 이유는 아직 확실하지 않고 그것에 대한 규명이 더 필요하다.

Fig. 7(a)-(c)는 소결 후의 B2(SMo), R1(γ CoMo), A3(SCoMoGCoMo)촉매의 산화물 상태의 TEM 사진이다. Fig. 7(a), (b)를 비교하면 보헤마이트 졸에 Mo-acac만을 혼합하여 제조한 B2(SMo) 촉매의 Mo 입자들의 크기가 R1(γ CoMo) 촉매보다 훨씬 작다는 것을 볼 수 있다. 그리고 졸에 총 담지량의 1/2의 Co-, Mo-acac를 혼합하고 소결한 겔에 나머지 1/2의 Co-, Mo-acac를 함침한 A3(SCoMoGCoMo) 촉매에서는 두 종류의 크기가 나타났다. 일부는 B2 촉매입자 크기와 비슷하며 일부는 R1 촉매의 입자와 비슷하다. 따라서 졸-겔 법만으로 제조한 촉매 입자가 함침법으로 제조한 촉매 입자보다 크기가 작다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7(d)는 보헤마이트 졸에 Co-acac를 혼합하고 소결한 겔에 Mo-acac를 함침한 B3(SCoGMo) 촉매의 thiophene 수첨 탈황 반응후의 TEM 사진이다. 길이가 약 10 nm인 서로 평행한 줄 무늬의 MoS₂층이 고르게 분산되어 있는 것을 볼 수 있다. 이러한 MoS₂층은 Sanders와 Pratt[17]가 발표한 NiO와 MoO₃를 동시침전법으로 제조한 촉매에서도 나타났다. 그들은 NiMoO₄ 결정이 황화 반응에 의해 박편 모양의 MoS₂가 형성되었으며, 이러한 MoS₂층은 1-6개로 이루어져 있고 담체 표면과 수직으로 위치한다고 하였다. Delannay 등[18]은 함침법으로 제조한 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매에서 원자비율이 Co/Mo=0.075일 때, 층간의 거리가 약 6.15 Å인 MoS₂층 구조가 생긴 것을 발표하였는데 산화물 상태의 Mo단층(monolayer)이 황화 반응에 의해 층을 이뤄 생긴 것이라고 보고하였다. 따라서 Fig. 7(d)에 나타난 수 개의 층으로 이루어진 MoS₂층은 산화물의 MoO₃가 황화반응에 의해 생긴 것이라고 보여진다.

3-2. Thiophene 수첨 탈황 반응

각 촉매들의 400°C에서 thiophene 수첨 탈황 반응의 평균 전환율 결과를 Table 1에 요약했다. 일반적인 합

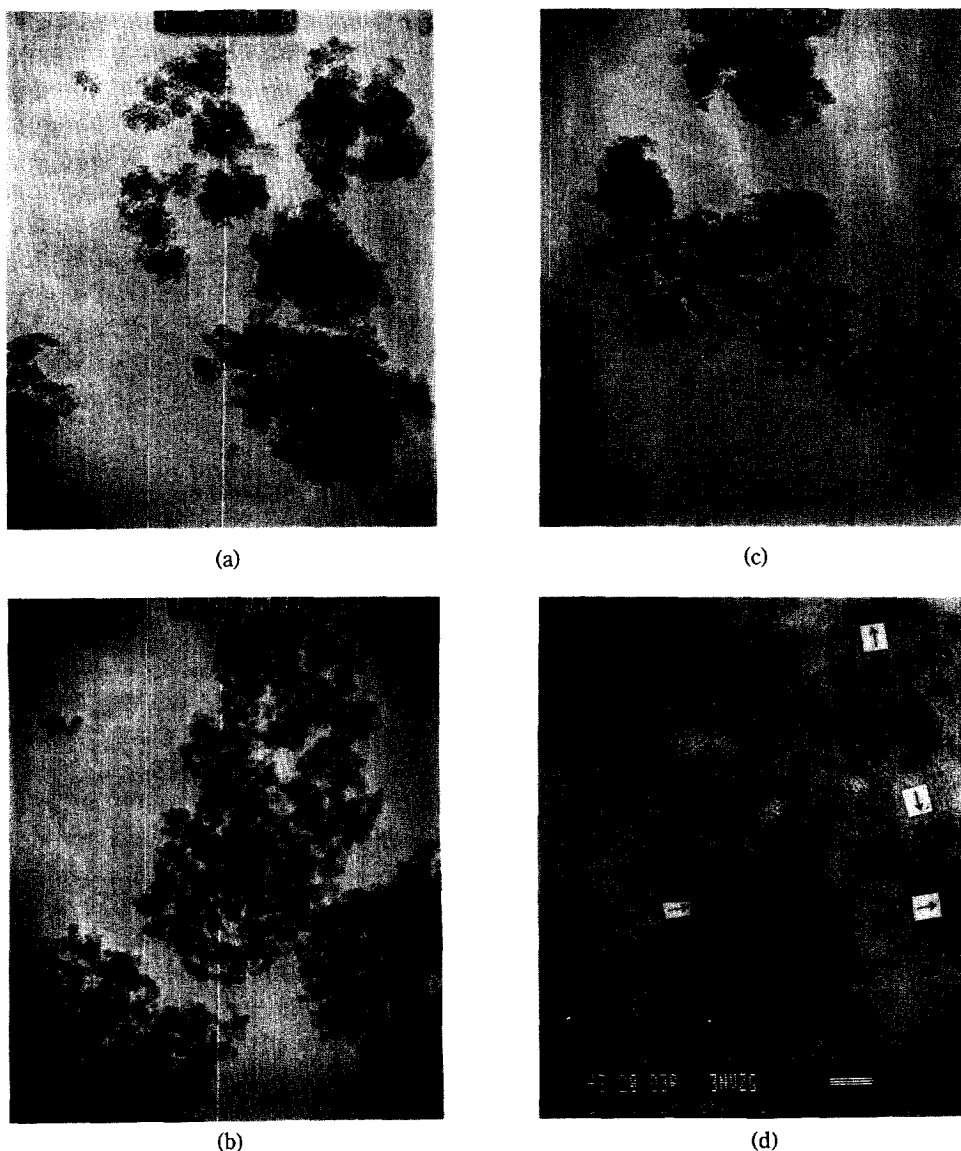


Fig. 7. Transmission electron micrographs of (a) B2, (b) R1, (c) A3, and (d) B3 catalysts, where (a)-(c) are oxide catalyst after calcined at 500°C and only (d) is sulfide catalyst after HDS reaction at 400°C.

침법으로 제조한 R1(γ CoMo) 촉매의 반응성이, AIP와 Co-, Mo-acac를 모두 동시에 가수분해한 A1(ACoMo) 졸-겔 촉매 또는 보헤마이트 졸에 Co-, Mo-acac를 모두 혼합한 A2(SCoMo) 촉매보다 2배 정도 크다는 것을 볼 수 있다. Ishiguro 등[7]은 Auger electron spectroscopy로 깊이에 따라 촉매의 Mo/Al, Co/Al 세기 비율을 관찰하였는데, A1 촉매의 경우, 세공 표면에서 담체 안 쪽으로 들어갈수록 Co의 농도는 증가하고 Mo의 농도는 감소한다고 보고한 바 있다. 따라서 A1, A2 촉매의 경우,

졸-겔 공정 중 코발트 이온의 상당량이 알루미늄과 반응하여 알루미늄 매트릭스로 들어가 HDS 반응성이 떨어졌다고 보여진다. 그러나 Co-acac를 분산하여 혼합하거나 함침하면, 그만큼 알루미늄 매트릭스로 들어가는 코발트 이온의 양이 줄어들어 반응성이 향상되었다. 즉, 보헤마이트 졸에 Co-, Mo-acac를 혼합하고 건조 또는 소결한 겔에 Co-, Mo-acac를 함침한 A3(SCoMoGCoMo), A4(SCoMoDGCoMo) 촉매의 반응성은 A1 또는 A2 촉매에 비해 증가하였다. 이상의 결과를 요약하면,

알루미나 졸에 혼합된 Co 이온의 일부는 알루미나 매트릭스와 반응하여 알루미나 네트워크로 들어가 Co에 의한 상승효과가 없다.

Co-, Mo-acac를 건조된 알루미나 겔에 모두 함침한 A5(DGCoMo) 촉매의 경우 순수하게 졸-겔 법만으로 제조한 A1(ACoMo), A2(SCoMo) 촉매보다도 HDS 반응성이 떨어졌다. 이것은 분산도의 차이로 설명할 수 있다. 즉, Fig. 7(a)에서도 관찰하였듯이 B2 촉매와 마찬가지로 순수하게 졸-겔 법으로 제조한 A1, A2 촉매의 경우, 분자단위의 혼합으로 미세한 MoO₃와 CoO 결정들이 소결 후 알루미나에 고르게 분산된다. 그러나 A5 촉매는 건조한 알루미나 겔에 Co-, Mo-acac를 함침하였기 때문에 Co, Mo 금속의 분산도가 A1, A2 촉매보다 떨어진다. 여기서 알루미나 졸에 혼합된 Co, Mo 금속은 알루미나에 고르게 분산이 되면서 고정점(anchor) 역할도 수행한다. 그것은 A4(SCoMoDGCoMo) 촉매와 A5(DGCoMo) 촉매의 반응성의 차이를 보면 알 수 있다.

건조한 겔에 Co-Mo-acac를 모두 함침한 A5 촉매는, 미리 총량의 1/2의 Co-Mo-acac를 졸에 혼합하고 건조한 겔에 나머지 1/2을 함침시킨 A4 촉매보다 반응성이 떨어진다. 그것은 미리 졸에 혼합된 Co-acac와 Mo-acac는 졸-겔 공정 중에 알루미나에 잘 분산되어, 후에 함침되는 Co-acac와 Mo-acac와 상호작용하여 분산이 잘 되도록 도와주는 고정점(anchor) 역할을 하기 때문이다. 이러한 고정점 효과는 B계열 촉매에서도 나타났다.

B1-B5 촉매는 Mo-acac와 Co-acac를 각각 도입하는 순서에 따라서 촉매의 활성이 어떻게 변하는가를 알기 위해 수행한 실험이다. Co-acac를 알루미나 졸에 혼합하고 소결한 촉매에 Mo-acac를 함침한 B3(SCoGMo) 촉매가, Co-acac만을 알루미나 졸에 혼합하여 제조한 B1(SCo) 촉매보다 HDS 반응성이 크다. 또한 Mo-acac를 알루미나 졸에 혼합하고 소결한 촉매에 Co-acac를 함침한 B4(SMoGCo) 촉매가 Mo-acac만을 알루미나 졸에 혼합하여 제조한 B2(SMo) 촉매보다 HDS 반응성이 크다. 그것은 Co, Mo 금속이 독립적으로 존재하는 것보다 Co, Mo 금속이 함께 존재할 때 상승효과에 의해 HDS 반응성이 증가한다는 것을 보여주고 있다. 즉, 알루미나 졸에 혼합된 Co 또는 Mo 금속은 소결 후에 함침되는 Co 또는 Mo 금속에 대해 고정점 역할을 하여 두 금속이 각각 분리되지 않고 물리적 접촉을 통하여 상승효과를 나타냈다고 볼 수 있다[19].

한편, Co-Mo-acac를 모두 졸에 혼합한 A2(SCoMo) 촉매가 B2 촉매(SMo)와 반응성이 비슷하다. 이것은 졸에 혼합한 Co, Mo 금속이 각각 분리되어 상승효과가 나타나지 않았다고 추측된다. 그러나 보헤마이트 졸에 Mo-acac만을 첨가하고 소결한 겔에 Co-acac를 함침하여

제조한 B4(SMoGCo) 촉매의 반응성은, 앞에서도 언급했듯이 보헤마이트 졸에 Mo-acac만을 혼합한 B2(SMo) 촉매보다 크며, B4와 반대의 순서로 제조한 B3(SCoGMo) 촉매보다 크다. 결론적으로 보헤마이트 졸에 혼합한 Co 이온은 알루미나 매트릭스로 들어가 촉매 제조단계 또는 반응단계에서 상승효과를 주지 못하며, 소결한 후에 함침된 Co 만이 Mo 산화물 표면에 침착하여 조촉매로서의 역할을 한다는 것을 말해준다.

H₂PtCl₆를 보헤마이트 졸에 혼합하고 건조한 겔에 Co-, Mo-acac를 함침한 B5(SPtDGCoMo) 촉매는 Co-, Mo-acac의 전부를 건조된 알루미나 겔에 함침한 A5(DGCoMo) 촉매보다 반응성이 크다. 이것은 Pt 금속이 알루미나 비표면적을 증대시켜[2, 3] Co, Mo 금속의 분산도를 좋게 하여 활성이 증가하였다고 본다.

소결한 S2 알루미나 겔에 cobalt nitrate와 ammonium molybdate를 함침시킨 R2(GCoMo) 촉매가 γ -Al₂O₃에 같은 Co, Mo 금속 염을 함침시킨 R1(γ CoMo) 촉매보다 HDS 반응성이 떨어졌다. 중질유 탈황 공정에서 촉매 활성에 영향을 주는 중요한 요소는 기공 크기 분포이다. 4-10 nm의 mesopore와 50-300 nm의 macropore의 bimodal 기공 크기 분포를 갖는 담체에서 높은 활성을 얻을 수 있고 급속한 불활성화를 막을 수 있다고 한다[20]. 그런데 졸-겔 법으로 제조한 S2 알루미나는 Table 1에서 보듯이 약 2 nm 정도의 micropore가 형성된다. 따라서 S2 알루미나에 금속염을 함침한 R2 촉매는 이 micropore에 의한 확산 저항으로 반응물들이 활성점에 접근하는데 장애를 받아 R1 촉매보다 반응성이 떨어졌다고 보여진다.

4. 결 론

지금까지의 결과를 종합해 보면 다음과 같다.

(1) AIP를 부탄올에 용해한 후 가수분해하여 제조한 알루미나와 AIP를 과량의 물로 가수분해하여 제조한 알루미나는 모두 500°C 소결후에 γ -Al₂O₃ 결정이 형성된다.

(2) 순수하게 졸-겔 법만으로 제조한 Co-Mo/Al₂O₃ 촉매의 thiophene HDS 반응성은 일반적인 함침법으로 제조한 촉매보다 떨어진다. 그러나 알루미나 졸에 총 담지량의 1/2이 되는 CoMo를 혼합하고 건조 또는 소결한 겔에 나머지 1/2의 CoMo를 함침한 촉매의 반응성은 순수하게 졸-겔 법만으로 제조한 촉매보다 크고 함침 촉매와 비슷하다(γ CoMo \geq (SCoMoGCoMo, SCoMoDGCoMo) $>$ (SCoMo, ACoMo)).

(4) 보헤마이트 졸에 Mo를 혼합하고 소결한 겔에 Co를 함침한 촉매가 반대의 순서로 제조한 촉매 또는

보헤마이트 졸에 Mo만을 혼합한 촉매보다 HDS 반응성이 크다[SMoGCo > (SMo, SCoGMo)]. 즉, Co를 졸에 먼저 혼합하는 경우 상승효과가 없다.

(5) γ - Al_2O_3 대신 졸-겔로 제조한 알루미나를 담체로 했을 때 HDS 반응성은 떨어졌다($\gamma\text{CoMo} > \text{GCoMo}$). 이것은 졸-겔 법으로 제조하는 알루미나는 탈황반응에 효과적인 mesopore나 macropore보다 micropore가 더 많기 때문이다.

결론적으로 알루미나 졸에 혼합된 Co, Mo 금속은 알루미나에 고르게 분산이 되어 HDS 반응성을 향상시키지만 Co의 일부는 알루미나 매트릭스와 반응하여 알루미나 네트워크로 들어가 조촉매로서의 역할을 하지 못한다.

참고문헌

- Gates, B. C., Katzer, J. R. and Schuit, G. C. A.: "Chemistry of Catalytic Processes", p. 394, McGraw-Hill, New York(1980).
- Lin, Y. S., de Vries, K. J. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci.*, **26**, 715(1991).
- Lopez, T., Romero, A. and Gomez, R.: *J. Non-Cryst. Solids*, **127**, 105(1991).
- Lopez, T., Bosch, P., Moran, M. and Gomez, R.: *J. Phys. Chem.*, **97**, 1671(1993).
- Bosch, P., Lopez, T., Lara, V.-H. and Gomez, R.: *J. Mol. Catal.*, **80**, 299(1993).
- Lopez, T., Bosch, P., Asomoza, M. and Gomez, R.: *J. Catal.*, **133**, 247(1992).
- Ishiguro, K., Ishikawa, T., Kakuta, N., Ueno, A., Mitarai, Y. and Kamo, T.: *J. Catal.*, **123**, 523(1990).
- Breysse, M., Portefaix, J. L. and Vrinat, M.: *Catal. Today*, **10**, 489(1991).
- Chin, R. L. and Hercules, D. M.: *J. Phys. Chem.*, **86**, 360(1982).
- Wu, M. and Hercules, D. M.: *J. Phys. Chem.*, **83**, 2003(1979).
- Yoldas, B. E.: *Ceram. Bull.*, **54**, 286(1975).
- Yoldas, B. E.: *Ceram. Bull.*, **54**, 289(1975).
- Ihm, S.-K., Moon, S.-J. and Choi, H.-J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **29**, 1147(1990).
- Leenaars, A. F. M., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077(1984).
- Chane-Ching, J.-Y. and Klein, L.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, 86(1988).
- Saraswati, V., Rao, G. V. N. and Rao, R.: *J. Mat. Sci.*, **22**, 2529(1987).
- Sanders, J. V. and Pratt, K. C.: *J. Catal.*, **67**, 331(1981); **124**, 416(1990).
- Delannay, F., Gajardo, P., Grange, P. and Delmon, B.: *J. C. S. Faraday I*, **76**, 988(1980).
- Sharma, R. and Davis, B. H.: *Catal. Lett.*, **17**, 363(1993).
- Walendziewski, J. and Tranwczynski, J.: *Appl. Catal. A*, **96**, 163(1993) and references therein.