

황화된 Mo 단결정 표면에서 Furan의 흡착 및 분해반응 연구

이창섭, 박종보, 조음필, 최정우, Philip R. Watson*

계명대학교 자연과학대학 화학과

*Department of Chemistry, Oregon State University

1. 서 론

헤테로고리 화합물에서 헤테로 원자를 촉매반응으로 제거하는 연구는 석탄이나 석유와 같은 화석연료를 부가가치가 높은 액체연료로 가공하는 석유산업에서 매우 중요하게 취급되어 왔다. 특히 천연에서 생산되는 원유에는 황, 질소 및 산소 등의 헤테로 원자가 포함된 화합물들이 다량 함유되어 있으며, 이와 같은 불순물들은 연소후 SO_x 및 NO_x 로 전환되어 산성비의 원인 물질로서 작용하고 있다. 따라서 석유의 품질향상 및 이들 대기오염 물질 방출량의 규제에 대응하기 위해서는, 화석연료 중에서 이러한 헤테로고리 화합물들을 분해 제거하여 석유를 이들 황, 질소 및 산소의 함량이 훨씬 적은 연료로 가공하여야 하며, 이러한 관점에서 Catalytic processing은 부가가치가 높은 합성연료의 생산과 환경문제 두 가지를 동시에 해결하는 가장 적절한 해결책이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 황화된 Mo(100) 및 (110) 단결정 표면을 탈산소 과정에 대한 모델촉매로 하여, AES 및 LEED로서 Mo/S 계의 모델촉매 표면에 대한 특성을 조사하였다. 또한 Furan을 산소포함 화합물에 대한 모델분자로 선정하여 황화된 Mo 단결정 모델촉매 표면에 흡착시키고, 이 Furan이 촉매 표면에 분해되는 과정을 Temperature Programmed Reaction Spectroscopy (TPRS)로서 조사하여, Furan의 HDO 촉매과정에 대한 메커니즘을 연구하였다.

2. 실 험

본 실험은 AES, LEED 및 RGA가 부착되어 있는 UHV chamber에서 수행하였으며, base pressure는 2.0×10^{-10} torr 였다. Mo 단결정은 (100) 및 (110) 면으로 배향된 단결정을 구입하여 (Materials Research Cooperation, Orangeburg, New York) 연마한 후 사용하였으며, 흡착물질로서 사용한 Furan은 Sigma(St. Louis, Mo, U.S.A.)제를 사용하였다. 시료의 가열은 e-beam heating 방식으로 하였으며, 냉각은 액체질소 냉각선을 사용하였다. 결정 측면에 chromel-Alumel thermocouple을 부착하여 온도를 측정하였으며, 이와 같은 방식으로 결정의 온도를 175 K 에서 2100 K 까지 조절할 수 있었다. 결정의 표면에 존재하는 불순물들은, Ar ion bombardment와 낮은 압력의 O_2 분위기(2×10^{-8} torr)에서 결정을 1100 K로 가열함으로써 제거하였다. 표면에 남아있는 산소와 황은 표면을 2100 K 까지 가열하였을 때 탈착되었다. 고체상태의 전기화학 전지를 사용하여 Mo 단결정 표면에 황을 흡착시켜 Mo/S계의 모델촉매를 형성하였으며, 흡착물 Furan은 225 K 에서 doser를 통하여 chamber로 도입하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Auger 결과

Mo(100) 단결정 표면에 sulfur gun으로 생성한 황을 흡착시킴으로써 Mo(100)/S의 overlayer structure를 형성하였다. Sulfur gun에 통과시키는 전류의 양을 조절함으로써 Mo 단결정 표면에 노출되는 Cl_2 flux를 변화시켰으며, Auger peak intensity로서 황의 피복률을 결정

하였다. 황이 흡착된 Mo(100) 표면에 대한 Auger spectrum은 154 eV에서 황이 봉우리가, 120, 186 및 221 eV에서 Mo에 해당하는 봉우리가 나타났다. 황의 흡착량이 증가할수록 S(154)/Mo(221) 신호비가 증가하였으며, 황이 포화된 상태에서 S(154)/Mo(221) 신호비는 5.0 ± 0.2 로 나타났다.

3.2 LEED 결과

황의 피복률을 변화함에 따라 형성된 황의 overlayer structure를 LEED로서 관찰한 결과, 여러 가지 ordered structure를 관찰할 수 있었다. 이와 같은 구조들은 결정을 적당한 온도에서 annealing을 함으로써 얻을 수 있었다. 피복률이 반단분자층 ($\theta=0.5$)일 때는 Mo표면에 $c(2 \times 2)$ 구조가, $\theta=2/3$ 일 때는 $(\sqrt{2} \times \sqrt{2})$ 구조가, 그리고 $\theta=3/4$ 일 때는 $c(4 \times 2)$ 구조가 나타났으며, Mo표면이 단분자층으로 포화되었을 때는 ($\theta=1.0$) $p(2 \times 1)$ 구조가 나타났다.

3.3 황화된 Mo 표면에서 Furan의 반응

황을 여러 가지 피복률로 흡착시킨 Mo 단결정 표면에 Furan을 흡착시켜서 수소가 없는 상태에서 Furan의 분해반응을 조사하였다. Furan은 황의 피복률(θ_s)이 0.5 이상인 범위에서는 이미 흡착된 황에 의해서 Furan의 흡착이 제한되었으나, $\theta_s=0.5$ 이하인 조건에서는 Furan의 흡착이 잘 이루어졌다. 약 0.2 ML의 황이 흡착된 Mo(100) 단결정 표면에 Furan을 포화시켜(0.5 L) TPRS 스펙트럼을 얻었다. 이 스펙트럼에서 m/e 값 68, 39, 28 및 2에 해당하는 신호를 얻었는데, 이 중에서 275 K 부근에서 나타나는 39 amu 탈착 봉우리가 지배적인 분해 생성물에 의한 것이고, 68 amu의 탈착 봉우리는 분자상태로 흡착된 Furan에 의한 것이다. 2 amu의 탈착 봉우리는 Furan 분해시 생성되는 H_2 의 신호로서, Mo(100)표면에 흡착된 Thiophene으로부터 얻은 H_2 의 TPRS 스펙트럼과 유사하게 나타났으며, 이는 Furan의 분해성 흡착이 일어난 후에, 화학 흡착된 탄화수소 중간체의 단계적인 탈수소 반응에 기인하는 것으로 생각된다. 28 amu의 스펙트럼은 330 K 부근의 낮은 온도에서 봉우리가 나타나고, 이어서 2 개의 작은 봉우리가 나타나며, 1000 K 근처에서 다시 큰 봉우리가 나타나는 것을 볼 수 있었으며, 이것은 흡착된 Furan으로부터 생성된 CO에 기인하는 것으로 생각된다.

Furan에서 생성되는 CO의 스펙트럼과 비교하기 위해, CO/Mo(110) 계에 대한 TPRS 실험을 하였으며, 28 amu에 해당하는 스펙트럼을 조사하였다. 스펙트럼에서 2 개의 봉우리를 관찰할 수 있는데, 낮은 온도에서의 봉우리는 CO의 피복률이 높을 때 나타나며, 이는 분자상태로 흡착된 α -CO의 탈락에 의한 것이며, 높은 온도의 β 봉우리는 해리한 CO로부터 생성된 C 및 O 원자의 재결합에 의한 것으로 볼 수 있다. 낮은 온도에서 Furan 분자로부터 CO가 직접적으로 제거되는 현상은 Mo 단결정 표면에서 주반응은 아니지만, HDS 반응의 경우 동일한 Mo 표면에서 Thiophene으로부터 황이 제거되어 Mo 표면에 완전히 남아있는 것과는 좋은 대조를 이룬다. 이와 같이 특이한 반응은 Thiophene의 경우와 달리 Furan으로부터 안정한 기체 생성물을 만들 수 있다는 가능성을 보여주고 있다.

4. 결 론

Mo(100) 및 Mo(110) 단결정 표면에 황을 흡착시켜 형성된 overlayer structure를 AES 및 LEED로서 조사하였다. sulfur gun을 사용하여 Mo 단결정 표면에 황을 흡착시켰으며, 황의 피복률은 Auger spectrum에서 S(184)/Mo(221) 신호비로서 결정하였다. Mo결정 표면에서 황의 피복률을 변화시켰을 때 다양한 황의 overlayer structure를 LEED로서 관찰하였다.

탈산소 반응(HDO)에 대한 모델 분자로서 Furan을 황화된 Mo표면에 흡착시켜, TPRS로서 Furan의 분해반응을 조사한 결과, Furan은 Mo표면에서 분해하여 탄소와 산소 및 탄화수소를 생성하며, 이 들로부터 CO 분자의 탈착이 관찰되었다. CO 분자의 직접적인 제거반응은 350 K 부근의 낮은 온도에서도 나타나며, 이것은 HDO 반응에 의해 Furan 으로부터 안정한 기체 생성물을 만들 수 있다는 가능성을 보여주었다.