

< 연구논문 >

## 황화된 Mo 단결정 표면에서 Furan의 흡착 및 분해반응 연구

이창섭 · Philip R. Watson\*

계명대학교 자연과학대학 화학과  
\*Department of Chemistry, Oregon State University  
(1995년 5월 17일 접수)

### The Study of Adsorption and Decomposition Reaction on the Sulfided Mo Single Crystal Surface

Chang-Seop Ri and Philip R. Watson

Department of Chemistry, Keimyung University, Taegu 704-701, Korea  
\*Department of Chemistry, Oregon State University, Corvallis, OR 97331, U.S.A.  
(Received May 17, 1995)

**요 약**— Mo 단결정 표면에 황을 흡착시켜 형성된 상층구조를 AES와 LEED로써 연구하였다. 황의 피복률은 sulfur gun으로부터 생성되는 S<sub>2</sub> flux로써 조절하였으며, 여러 가지 흡착된 황의 상층구조를 LEED로써 관찰하였다. 황화된 Mo 표면에서 탈산소반응(HDO)의 모델 분자로서, Furan의 흡착과 반응을 승온반응분광법(TPRS)으로 조사하였다. 낮은 온도에서 Furan 분자의 헤테로 원자는 직접 이탈하여 안정한 기체상의 반응 생성물인 일산화탄소를 형성하였으며, 이 반응은 Mo의 (100) 및 (110)면에서 각각 깨끗한 표면 및 황화된 표면에 관계없이 일어났다. 이를 바탕으로 Mo 표면에서 Furan의 분해반응에 대한 메카니즘을 제안하였다.

**Abstract**— Overlay structures formed by sulfur on Mo(100) crystal surface have been studied by Auger Electron Spectroscopy (AES), Low Energy Electron Diffraction (LEED) in the UHV condition. Various ordered structures have been observed by LEED for different values of S coverage controlled by S<sub>2</sub> flux streaming out of a sulfur gun. The adsorption and reactions of furan, as a model molecule for hydrodeoxygenation (HDO) reaction, on this sulfided Mo model catalyst have been investigated using Temperature Programmed Reaction Spectroscopy (TPRS). Low-temperature direct abstraction of the heteroatom from the furan molecule resulted to form a stable gas-phase reaction product: carbon monoxide. The reaction occurred on both the (100) and (110) surfaces of molybdenum, both clean and when sulfur overlayers are present. Mechanism for decomposition reaction of furan on this sulfided Mo crystal surface is proposed.

## 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 연소 후 SO<sub>x</sub> 및 NO<sub>x</sub>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.

일반적으로 탈황, 탈질소 반응은 연료를 촉매로써 가공하는 동안 탈산소 반응과 함께 동시에 일어나며, 대부분의 헤테로 원자의 제거반응은 황화물 형태로 만들어진 Mo 및 W 촉매에 의하여 이루어진다. 이 중 탈황과정에 대한 촉매연구는 주로 황화된 Mo 단결정이나[1-3], Alumina[4] 또는 Zeolite[5, 6]에 담지된 Mo를 황화시킨 모델촉매에 의하여 주로 이루어지고 있으며, 황포함 고리화합물에 대한 모델분자로서는 Thiophene이 주로 활용되고 있다. 최근 단결정 모델촉매에 흡착된 Thiophene에 대한 표면화학 연구는[7] 상압에서 Hydrodesulfurization(HDS)반응의 생성물이 주로 C4 탄화수소(butadiene, butene 및 butane) 및 H<sub>2</sub>S인 것으로 보고되었다. 또한 이 HDS반응 후에는 황과 탄소가 촉매결정 위에 남아 있으며, Mo<sub>2</sub>C도 Thiophene의 HDS반응에 촉매작용을 하는 것으로 나타났다. 이와 같은 결과는 Mo나 W와 같은 전이금속상에 형성된 황이나 탄소의 층이 HDS 촉매반응에 중요한 역할을 할 수 있다는 것을 암시한다. Mo 단결정 표면에서 일어나는 헤테로 원자 제거반응 중에서 황 및 질소의 제거에 관한 연구는 비교적 많이 이루어져 있으나, 상대적으로 산소제거에 관한 연구는 거의 시도되지 않은 실정이다. 그러나 화석연료 또는 Biomass source로부터 유도되어진 합성연료는 아주 많은 양의 산소를 함유하고 있으며, 또 산소의 함량은 황이나 질소보다 몇 단위 더 높게 나타나기 때문에 Hydroprocessing에서 특별히 흥미로운 분야라고 할 수 있다. 또한 이와 같은 합성연료는 불안정하고, 공기중에 노출되었을 때 색깔이 검게 변하며, 침전물을 형성하는 경향이 있기 때문에 상업적으로 안정한 합성연료를 생산하는데 있어서 산소의 제거는 필수적이라고 할 수 있다.

본 연구에서는 황화된 Mo(100) 및 (110) 단결정 표면을 탈산소 과정에 대한 모델촉매로 하여, Auger Electron Spectroscopy(AES) 및 Low Energy Electron Diffraction(LEED)로써 Mo/S계의 모델촉매 표면에 대한 특성을 조사하였다. 또한 Furan을 산소포함 화합물에 대한 모델분자로 선정하여 황화된 Mo 단결정 모델촉매 표면에 흡착시키고, 이 Furan 분자가 촉매 표면에서 분해되는 과정을 Temperature Programmed Reac-

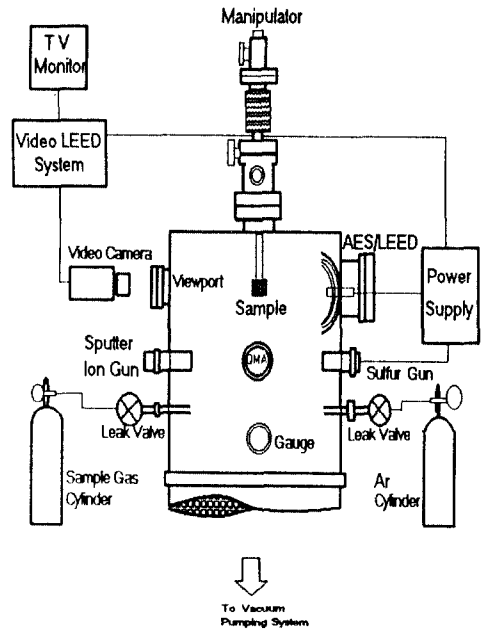


Fig. 1. Schematic diagram of the UHV chamber/facilities used in experiments.

tion Spectroscopy(TPRS)로써 조사하여, Furan의 HDO 촉매과정에 대한 메카니즘을 연구하였다.

## 2. 실험

본 실험은 AES, LEED 및 Residual Gas Analyzer (RGA)가 부착되어 있는 UHV chamber에서 수행하였으며, base pressure는  $2.0 \times 10^{-10}$  torr로 유지하였다. Fig. 1에 실험에서 사용한 UHV system의 개략적인 장치도를 나타내었다. 시료로서 사용한 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 정제하여 사용하였다. Mo 단결정은 sample holder의 Ta post에 spot welding하여 고정하였으며, 이 Ta post는 액체질소로 냉각되는 2개의 구리 block에 부착되었다. 시료의 가열은 e-beam heating 방식으로 하였으며, 결정의 측면에 chromel-Alumel thermocouple을 부착하여 온도를 측정하였고, 이와 같은 가열 및 냉각 방식으로 결정의 온도를 175 K에서 2100 K까지 조절할 수 있었

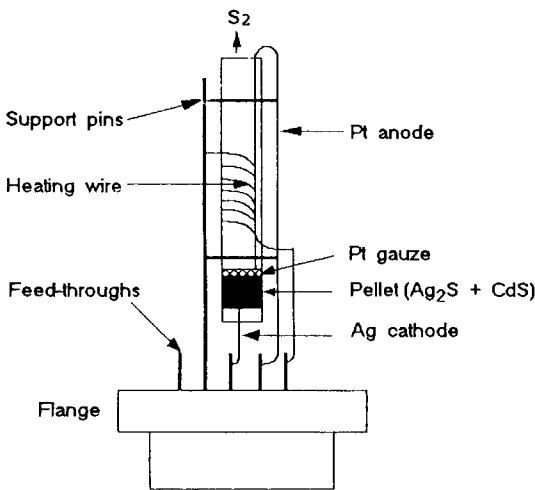


Fig. 2. Schematic diagram of sulfur gun used to generate molecular sulfur.

다.

결정의 표면에 존재하는 불순물들은 탄소를 제외하고는 대부분 Ar ion bombardment로 제거할 수 있었으며, 탄소는 낮은 압력의  $O_2$  분위기( $2 \times 10^{-7}$  torr)에서 1100 K로 가열함으로써 제거하였다. 표면에 남아있는 산소와 황은 표면을 2100 K까지 가열하였을 때 탈착되었다. 깨끗한 Mo 단결정 표면에 황을 흡착시켜서 Mo/S계의 모델축매로 사용하였으며, 흡착시킨 황은 자체제작한 sulfur gun을 UHV chamber안에 설치하여 발생시켰다. Fig. 2에 sulfur gun에 대한 개략적인 구성도를 나타내었다. 이 sulfur gun은 일정량의 전류를 통과시키면 이에 따라 상당한 양만큼의 분자상태의 황증기를 생성하는 고체상태의 전기화학 전지로서, Mo 단결정 시료표면을 이 sulfur gun 앞에 배향하고 sulfur gun에 전류를 통과시킴으로써 발생하는 황증기를 시료 표면에 흡착시켰다. 흡착물 Furan은 225 K에서 doser를 통하여 chamber로 도입하였으며, RGA system(Dycor M200)을 사용하여 축매 표면에 흡착된 Furan의 분해반응을 연구하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. Auger 결과

Mo(100) 단결정 표면에 sulfur gun으로 생성한 황을 흡착시켜서 Mo(100)/S의 overlayer structure를 형성하

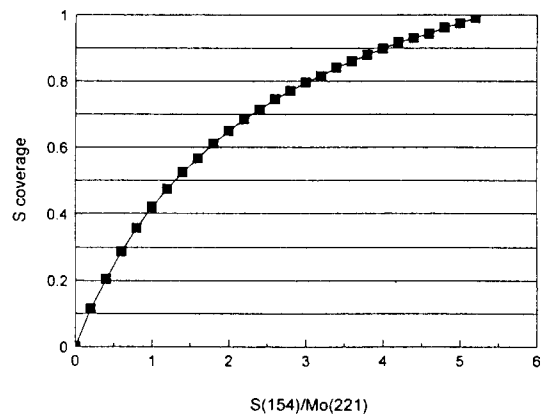


Fig. 3. Calibration curve for Mo(100)/S system. Sulfur coverage is plotted to the ratio of S(154)/Mo(221) of Auger peak heights.

였다. Sulfur gun에 통과시키는 전류의 양을 조절함으로써 Mo 단결정 표면에 노출되는  $S_2$  flux를 변화시켰으며, Auger spectrum에서 Mo 및 S의 peak 세기의 비로서 황의 피복률( $\theta$ )을 결정하였다. 이 sulfur gun을 사용함으로써 UHV chamber의 base pressure에 영향을 주지않고 시료 표면에만 국부적인 압력을 줄 수가 있었으며, gun에 통과시키는 전류의 양과 시간을 조절함으로써 발생하는 황증기의 양을 매우 용이하게 조절할 수 있었다. 황이 흡착된 Mo(100) 표면에 대한 Auger spectrum은 154 eV에서 황의 봉우리가, 120, 186 및 221 eV에서 Mo에 해당하는 봉우리가 나타났다. 황의 흡착량이 증가할수록 S(154)/Mo(221) 신호비가 증가하였으며, 이 비로써 Mo(100)/S계의 검정선을 작성하였고, 이를 Fig. 3에 나타내었다. 황이 포화된 상태에서 S(154)/Mo(221) 신호비는  $5.0 \pm 0.2$ 로 나타났다.

#### 3.2 LEED 결과

황의 피복률을 변화시킴에 따라 형성된 황의 overlayer structure를 LEED로서 관찰한 결과, 여러 가지 ordered structure를 관찰하였다. 이와 같은 구조들은 결정을 적당한 온도에서 annealing을 함으로써 얻을 수 있었으며, 이 결과들은 Mo(100)/S계에 대하여 보고된 다른 연구 결과들과 일치하였다. 여러 가지 황의 피복률에서 Mo(100)/S계에 대하여 관찰된 LEED pattern의 결과들을 다른 연구자들의 결과와 비교하여

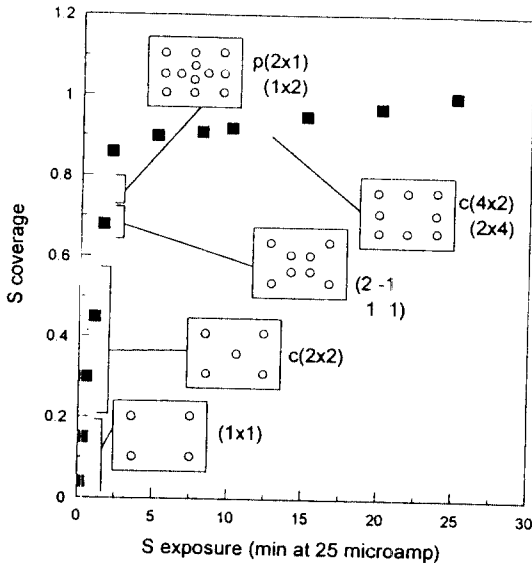


Fig. 4. AES/LEED data obtained for sulfided Mo(100) surface. Sulfur exposure corresponds to the total number of microcoulombs passed through the sulfur gun.

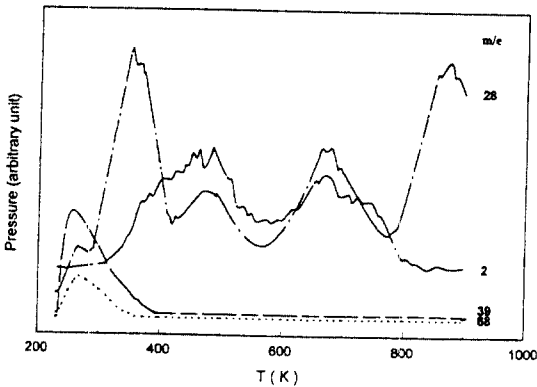


Fig. 5. Temperature-programmed reaction spectra resulting from the adsorption of a saturated furan on partially sulfided Mo(100) ( $\theta=0.2$  ML) surface.

Table 1에 나타내었다. 황의 피복률이 반단분자층 ( $\theta=0.5$ )일 때는 Mo 표면에  $c(2 \times 2)$  구조가,  $\theta=2/3$  일 때는  $(2-1 \ 1 \ 1)$  구조가, 그리고  $\theta=3/4$  일 때는  $c(4 \times 2)$  구조가 나타났으며, Mo 표면이 황의 단분자층으로 포화되었을 때는 ( $\theta=1.0$ )  $p(2 \times 1)$  구조가 나타났다. Fig. 4에는 sulfur gun에 통과시키는 전류의 양에 따라 황의 피복률이 표시되는 황의 uptake curve와, 여러 가지 황의 피복률에서 Mo 단결정에 흡착된 황의 ordered structure에 대한 LEED pattern을 함께 나타내었다.

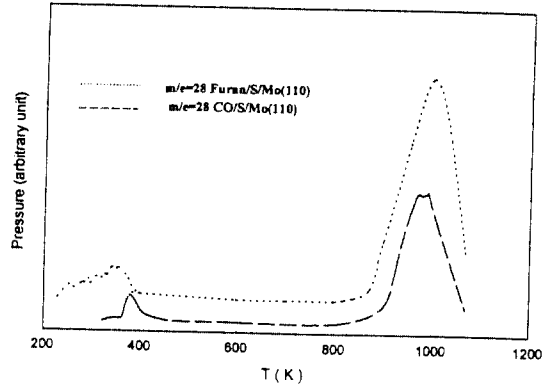


Fig. 6. Temperature-programmed reaction spectra for  $m/e=28$  resulting from the adsorption of furan and CO on partially sulfided Mo(110) ( $\theta=0.2$  ML) surface.

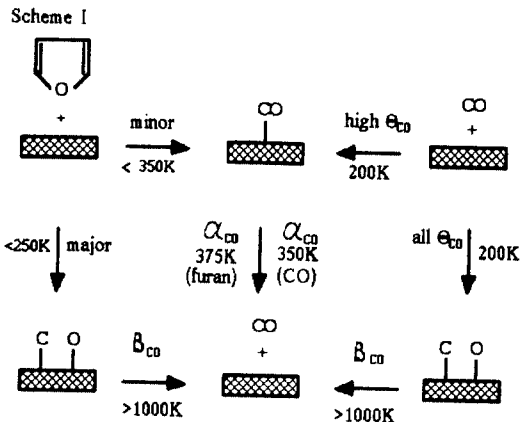


Fig. 7. Proposed mechanism for CO abstraction from the furan molecules adsorbed on Mo single crystal surface.

### 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( $\theta$ )이 0.5 이상인 범위에서는 이미 흡착된 황에 의해서 Furan의 흡착이 제한되었으나,  $\theta=0.5$  이하인 조건에서는 Furan의 흡착이 잘 이루어졌다.

0.2 ML의 황이 흡착된 Mo(100) 단결정 표면에 Furan을 포화시켜(0.5 L) TPRS 스펙트럼을 얻었으며, 이를 Fig. 5에 나타내었다. 이 스펙트럼에서  $m/e$  값 68, 39, 28 및 2에 해당하는 신호를 얻었는데, 이 중에서 275 K 부근에서 나타나는 39 amu 탈착 봉우리가 지배

적인 분해 생성물에 의한 것이고, 68 amu의 탈착 봉우리는 분자상태로 흡착된 Furan에 의한 것이다. 2 amu의 탈착 봉우리는 Furan 분해시 생성되는 H<sub>2</sub>의 신호로서, Mo(100) 표면에 흡착된 Thiophene으로부터 얻은 H<sub>2</sub>의 TPRS 스펙트럼과 유사하게 나타났으며[3, 11], 이는 Furan의 분해성 흡착이 일어난 후에, 화학흡착된 탄화수소 중간체의 단계적인 탈수소 반응에 기인하는 것으로 생각된다. 28 amu의 스펙트럼은 330 K 부근의 낮은 온도에서 봉우리가 나타나고, 이어서 2개의 작은 봉우리가 나타나며, 1000 K 근처에서 다시 큰 봉우리가 나타나는 것을 볼 수 있다. m/e값 28에서의 탈착 봉우리는 분자상태로 흡착된 Furan이 모두 탈착된 후에 나타나는 것으로, 이것은 표면에 생성된 일산화탄소와 에틸렌으로부터 얻어지는 신호임을 시사하고 있다. 이 물질로부터 얻어지는 모든 분해생성물에 해당하는 질량수들을 관찰해 보면, 이 m/e값 28 전체의 스펙트럼은 흡착된 Furan으로부터 생성된 CO에 기인한다는 것을 알 수 있다.

Furan에서 생성되는 CO의 스펙트럼과 비교하기 위해, CO/Mo(110)계에 대한 TPRS 실험을 하였으며, 28 amu에 해당하는 스펙트럼을 Fig. 6에 나타내었다. 스펙트럼에서 2개의 봉우리를 관찰할 수 있는데, 낮은 온도에서의 봉우리는 CO의 피복률이 높을 때 나타났으며, 이는 분자상태로 흡착된  $\alpha$ -CO의 탈착에 의한 것으로서, 높은 온도에서 나타난  $\beta$  봉우리는 해리한 CO로부터 생성된 C 및 O 원자의 재결합에 의한 것으로 볼 수 있다[12, 13]. Furan/Mo계로부터 나타난 28 amu 스펙트럼은 CO/Mo계에서 나타난 스펙트럼과 매우 비슷한 특징을 보여주는데, 이는 Furan이 Mo 표면에 분해하여 원자상태의 C와 O를 생성하고 이들이  $\beta$ -CO로서 탈착되는 것으로 생각되며, CO의 직접적인 제거경로는 350 K 가까운 낮은 온도에서도 얻어진다. 이러한 과정 중에 Furan으로부터 유리되는 CO는 곧장 탈착되며, 탈착온도는 정상적인  $\alpha$ -CO 탈착온도보다 높다. Mo 단결정 표면에 CO가 유리되는 과정에 대한 메카니즘을 Fig. 7에 나타내었다. 낮은 온도에서 CO가 Furan 분자로부터 직접 제거되는 현상은 Mo 단결정 표면에 주반응은 아니지만, HDS 반응의 경우 동일한 Mo 표면에 Thiophen으로부터 황이 제거되어 Mo 표면에 완전히 남아있는 것과는 전혀 다른 결과로서, 지금까지 보고된 여러 가지의 유사한 실험에

서도 관찰되지 않았던 결과이다. 이와 같이 황화된 Mo 단결정 표면에서 Furan의 특이한 분해반응은 Thiophene의 경우와는 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. 단결정 표면에 흡착시킨 황은 UHV chamber 내에 설치된 sulfur gun으로부터 발생시켜 사용하였으며, 황의 피복률은 Auger spectrum에서 S(184)/Mo(221) 신호비로써 결정하였다. Mo결정 표면에 황의 피복률을 변화시켰을 때( $\theta$ , =0.5, 0.67, 0.75, 1.0),  $c(2 \times 2)$ , ( $1^2 \times 1$ ),  $c(4 \times 2)$  및  $p(2 \times 1)$ 와 같은 다양한 황의 overlayer structure를 LEED로써 관찰하였다.

탈산소 반응(HDO)에 대한 모델 분자로서 Furan을 황화된 Mo표면에 흡착시켜, TPRS로서 Furan의 분해 반응을 조사한 결과, Furan은 Mo표면에서 분해하여 탄소와 산소 및 탄화수소를 생성하며, 이들로부터 CO 분자가 탈착되는 특이한 결과가 관찰되었다. CO 분자의 직접적인 제거반응은 350 K 부근의 낮은 온도에서도 나타났으며, 이것은 HDO 반응에 의해 Furan으로부터 안정한 기체 생성물을 만들 수 있다는 가능성을 보여주었다.

## 감사의 글

본 연구는 1994년도 한국학술진흥재단의 지방대 육성과제 연구비에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. M. Salmeron, G. A. Somorjai and R. R. Chianelli, Surf. Sci. **127**, 526 (1983).
2. A. Gellman, W. T. Tysoc, F. Zaera and G. A. Somorjai, Surf. Sci. **191**, 271(1987).
3. M. E. Bussell, G. A. Somorjai, J. Catal. **106**, 93 (1987).
4. A. J. Gonzalez and D. Schmeisser, J. Catal. **130**, 332 (1991).
5. R. Cid, F. J. Gil Llambias, J. L. G. Fierro, A. L.

- Agudo and J. Villaseñor, *J. Catal.* **89**, 478 (1984).
6. A. L. Agudo, A. Benitez, J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, J. Neira and R. Cid, *J. C. S. Faraday Trans.* **88**(3), 385 (1992).
  7. P. J. Mangnus, A. Riezebos, A. D. Van Langeveld and J. A. Moulijn, *J. Catal.* **151**, 178 (1995).
  8. W. Heegeman, et al., *Surf. Sci.* **49**, 161 (1975).
  9. L. J. Clarke, *Surf. Sci.* **102**, 331 (1981).
  10. V. Maurice, L. Peralta, Y. Berthier and J. Oudar, *Surf. Sci.* **148**, 623 (1984).
  11. F. Zaera, E. B. Collin and J. L. Gland, *Surf. Sci.* **184**, 75(1987).
  12. F. Zaera, E. B. Collin and J. L. Gland, *Chem. Phys. Lett.* **121**, 464(1985).
  13. T. E. Felter, P. J. Estrup, *Surf. Sci.* **67**, 464 (1978).