

결정상과 분산도의 조절이 가능한 MoO₃/SiO₂ 촉매의 제조 및 탈황반응특성 연구

하진욱[†]

순천향대학교 공과대학 화학공학부
(1998년 8월 28일 접수, 1998년 12월 23일 채택)

Preparation and Catalytic Activity of Morphologically Controlled MoO₃/SiO₂ for Hydrodesulfurization

Jin-Wook Ha[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Soonchunhyang University, Asan 336-745, Korea
(Received August 28, 1998; accepted December 23, 1998)

요약: 결정상과 분산도가 조절된 MoO₃/SiO₂ 담지촉매를 제조하여 촉매의 표면특성과 디벤조티오펜 탈황반응의 활성도를 고찰하였다. Mo의 표면당지량은 4 atoms Mo/nm²이었으며, 실리카 표면 위에 형성된 MoO₃의 결정상은 sintered hexagonal, sintered orthorhombic, 및 dispersed hexagonal상이었다. XRD, Raman, 및 O₂ 흡착 결과 MoO₃의 표면분산도는 sintered hexagonal < sintered orthorhombic < dispersed hexagonal 순으로 증가하였다. TPR 결과 MoO₃ 결정은 650 °C에서 MoO₂로, 1000 °C에서 Mo로 환원됨을 알 수 있었다. 디벤조티오펜 탈황반응을 30기압, 350~500 °C 온도범위에서 수행하였으며, 실험 결과 활성도는 MoO₃ 결정체의 SiO₂ 표면에서의 분산도에 비례하여 증가함을 알 수 있었다.

Abstract: Several series of morphologically controlled MoO₃/SiO₂ catalysts were prepared, characterized, and tested for hydrodesulfurization (HDS) of dibenzothiophene (DBT) activity. Molybdenum surface loaded with 4.0 atoms Mo/nm² was prepared as sintered hexagonal and sintered orthorhombic, as well as a novel "well dispersed hexagonal" phase. Characterization by XRD, Raman, and O₂ chemisorption results reveals that the dispersion of MoO₃ over silica depends on the final MoO₃ phase in the order of: sintered hexagonal < sintered orthorhombic < dispersed hexagonal phase. Temperature programmed reduction (TPR) results show that both bulk and dispersed microcrystalline of MoO₃ reduce to MoO₂ at 650 °C and to Mo metal at 1000 °C. HDS of DBT was performed in a differential reactor at 30 atm over the temperature range 350~500 °C. Activity of MoO₃/SiO₂ toward HDS of DBT is proportional to dispersion.

Key words: MoO₃/SiO₂, HDS, XRD, Raman, TPR

1. 서론

탈황반응으로 많이 연구되고 있는 디벤조티오펜 (dibenzothiophene, DBT) 수첨 탈황반응의 생성물이 biphenyl (BP)이라는 주장과 cyclohexylbenzene (CHB)이라는 주장으로 양분[1-4]되어 왔으나 Landa 그룹[5]은 DBT의 수첨 탈황반응으로 BP 및 CHB의 생성물이 동시에 생성되며 반응온도를 상승시킬수록 BP의 생성은 감소되나 CHB의 생성은 급격히 증가한다고 발표하였다. 또한 Rollman[6]도 563~703 K, 20~100 기압에서 CoMo/γ-Al₂O₃ 촉매를 사용하여 연구한 결과 주생성물은 BP이며 소량의 CHB가 동시에 생성되는데 온도가 증가할수록 CHB가 증가하나 이는 BP의 수소화에 의해서 생성되는 것은 아니라고 발표하였다. Broderick[7]은 최근에 30~150 기압에서 DBT 수첨탈황에서 BP가 생성되는 한편 수소첨가에 의해 CHB가 생성되는 두 가지 경로를 제안하였으며 (Figure 1) 573 K 이상의 온도에서나 0.01 mole/L 이하의 H₂S 농도에서는 수소첨가반응보다 수소첨가 탈황분해반응이 더 빨리 진행되어 BP가 생기며 이와 반대로 300 K 이하나 0.01 mole/L 이상의 H₂S 농도에서는 수소첨가반응에 의해 CHB가 생성된다고 발표하였다.

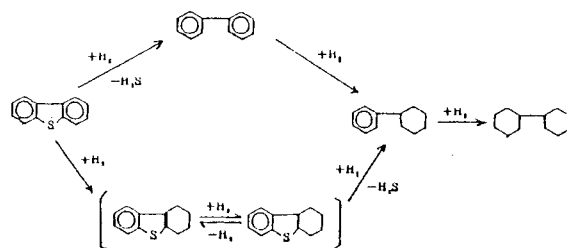


Figure 1. Proposed reaction network for hydrodesulfurization of dibenzothiophene.

Mo촉매는 공업적으로 탈황반응, 메탄올 산화반응 등에 사용되는 중요한 촉매이며, 특히 탈황반응을 통해 중질유분, 중질유, 그리고 합성연료유에 함유되어 있는 유황 성분을 제거해 대기오염의 주요 물질인 SO_x의 형성을 막는 역할을 한다. Mo촉매는 공침 또는 함침 등의 제조방법을 통하여 알루미늄 (Al₂O₃)나 실리카 (SiO₂)와 같은 다른 산화물과 혼합된 산화물의 형태 (MoO₃/Al₂O₃, MoO₃/SiO₂)로 많이 이용되어 왔다. Komaya와 그의 동료[8]는 MoO₃가 γ-Al₂O₃, SiO₂, 그리고 TiO₂ 등에 담지될 경우 산성도가 크게 증가한다고 보고했으며 pyridine의 흡착에 의한 IR분석 결과 Lewis acid

[†] 주저자 (e-mail: hcjwh@asan.sch.ac.kr)

site와 Brönsted acid site를 모두 발견하였다. Segawa[9]는 NO와 O₂의 흡착을 이용해 MoO₃/SiO₂의 표면에서 배위적으로 불포화 된 Mo이온 (Lewis acid site로 간주됨)에 대해 광범위하게 연구하였다. Regalbuto 그룹[10]에서는 MoO₃가 실리카 (SiO₂) 위에 담지되었을 때 MoO₃ 결정과 담체 (SiO₂) 상호간의 반응에 의하여 MoO₃ 결정이 분쇄되어 담체표면 위에 분산됨을 x-ray diffraction을 통하여 고찰하였으며, 주촉매 (MoO₃)를 담체 (SiO₂) 위에 담지시킬 때 주촉매와 담체 혼합에 사용되는 혼합용매의 pH에 따라 담체 (SiO₂) 위에 형성되는 MoO₃의 결정상 (orthorhombic phase 또는 hexagonal phase)과 분산도 (dispersion)가 변화하며, 담지된 촉매의 소성온도에 따라서도 MoO₃의 결정상이 변한다는 사실을 보고하였다. 최근에는 여러 분석기기의 발전에 힘입어 담지된 MoO₃의 형태가 더욱 심도있게 연구되고 있는 실정이다. 특히 CO나 NO를 흡착시켜서 in situ로 IR-spectra를 얻어서 Mo 표면의 상태를 더욱 정확히 분석하고 있다[11].

본 연구에서는 표면분석기기 (X-Ray Diffractometer, Laser Raman Spectroscopy) 및 표면분석실험 (Temperature Programmed Reduction, O₂ chemisorption)을 통해 실리카 (SiO₂) 담체 위에 담지된 Mo촉매의 표면특성 (표면의 결정구조 및 분산도)을 자세히 고찰하였으며, Mo 촉매의 표면특성 (표면의 결정구조 및 분산도)이 티오펜 탈황반응의 활성도에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험장치 및 방법

2.1. 담지촉매 (MoO₃/SiO₂) 제조

담체로 Degussa에서 제조된 표면적 380 m²/g의 Aerosil 380 실리카 (SiO₂)를 사용하였으며 Aldrich Chemical사에서 제조된 Ammonium hepta-molybdate(IV) tetrahydrate (AHM), (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O를 Precursor로 사용하였다. 먼저 원하는 표면 담지량 (surface loading)을 얻기 위하여 계산되어진 양의 담체와 precursor를 powder상태로 물리적인 혼합을 한 후 incipient wetness에 도달할 정도로 혼합용매를 첨가한다. 이때 혼합물의 pH를 변화하기 위하여 NH₄OH (5 N), HNO₃ (2.5 N), 및 증류수 (pH=5)를 혼합용매로 사용하였다. 혼합용매가 첨가된 혼합물(시료)은 watchglass에 잘 분산시켜서 상온의 공기 중에서 12시간 건조시킨다. 상온 건조 후 건조가 더 필요하다고 생각되면 muffle furnace를 사용하여 110 °C에서 2시간 더 건조시킨다. 건조가 끝난 시료는 muffle furnace를 사용하여 300 또는 500 °C에서 2시간 소성시켰다. 제조된 담지촉매의 표면담지량은 4 atoms Mo/nm² (26.7 wt % MoO₃/SiO₂)이었다. 촉매제조시 사용한 혼합용매 처리과정 및 최종적으로 제조된 촉매에서 MoO₃ 결정상에 대한 결과를 Table 1에 요약하였다.

2.2. X-Ray Powder Diffraction (XRD)

Siemens D 5000 x-ray diffractometer를 사용하여 제조된 촉매

의 결정상을 관찰하였다. 제조된 촉매를 미세한 분말로 만든 후 zero background sample holder에 약 50 mg을 넣어 XRD 실험을 행하였다. XRD 측정은 50 kV, 30 mA 조건에서 2θ step을 0.05° 하여 8°부터 33°까지 행하였으며 각 step간 count time은 3초이었다. XRD 측정에서 얻어진 peak은 Siemens D 5000 x-ray diffractometer에 부착된 VAX system에 저장하였다.

2.3. Laser Raman Spectroscopy(LRS)

LRS 측정을 위하여 Ar' laser (Spectra Physics Model 171)를 사용하였으며 incident laser line은 514.5 nm, 시료에 제공된 power는 10~20 mW이었다. 약 0.1~0.2 g의 powder 시료를 압축시켜 1 mm 정도의 두께를 가지는 wafer로 만들어 사용하였다. 측정에서 나오는 scattered radiation은 234 K로 냉각된 photodiode array detector가 설치된 Princeton Applied Research OMA III optical multichannel analyzer (model 1463)와 연결된 Spex Triplemate spectrometer (model 1877)를 이용하여 측정하였다.

2.4. Temperature Programmed Reduction(TPR)

TPR 실험은 4 vol % H₂/N₂의 reducing gas를 사용하여 온도범위 400~1000 °C까지 분당 5 °C씩 승온시키며 행하였다. Reducing gas의 유량은 16.8 cc/min이었고 사용된 시료의 양은 0.075 g이었다. 외경이 12 mm인 quartz tube를 반응기로 사용하였으며 powder 상태의 시료를 사용하기 위하여 tube 내부에 quartz wool을 넣었다. 사용된 가스들의 순도를 높이기 위하여 zeolite, oxygen trap, indicating oxygen trap등을 사용하였다. 실험 가스의 유량은 mass flowmeter를 사용하여 조절하였으며 thermal conductivity detector (TCD)를 사용하여 reducing gas (4 vol. % H₂/N₂ mixture)의 조성 변화를 측정하였다.

2.5. O₂ Chemisorption

O₂ 흡착 실험 (chemisorption)을 하기 위하여 먼저 시료를 지름 12 mm인 pyrex 반응기에 넣고 H₂ 가스 (flowing 40 cc/min)를 사용하여 상온에서 purge하였다. Purging된 시료는 10 vol. % H₂S/H₂ (flowing 40 cc/min) 혼합 가스에 의해 400 °C에서 2시간 동안 황화하였다. 황화과정 (sulfiding process)이 끝난 시료는 고순도 He 가스 (flowing 60 cc/min)를 사용하여 350 °C에서 6시간 동안 표면을 clean한 후 상온으로 온도를 내려 O₂ 가스를 이용하여 chemisorption 실험을 행하였다. Chemisorption 실험 중 소모되는 O₂의 양은 TCD (Thermal Conductivity Detector)를 사용하여 측정하였다.

2.6. 디벤조티오펜 (DBT) 탈황반응

본 연구에서 실행한 DBT 탈황반응의 반응조건 및 표준 반응조건은 Table 2, 사용된 고정층 고압 연속흐름식 반응장치는 Figure

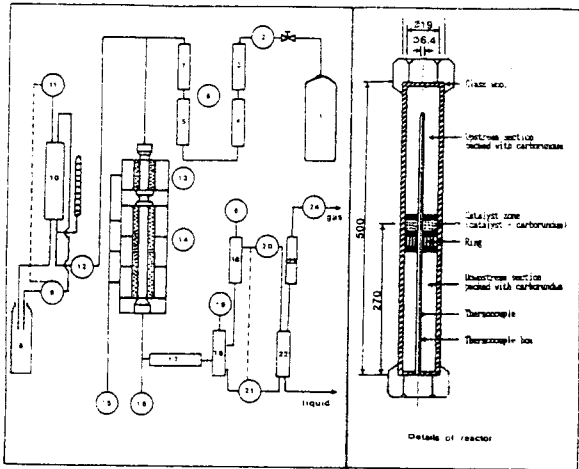
Table 1. Supported Precursor and MoO₃ Patterns Resulting from Various Preparation Conditions for Supported MoO₃/SiO₂.

Precursor	Impregnation (Drying T)	Phase of MoO ₃ Formed	Calcination Temp. (Time)	Phase of MoO ₃ Formed
AHM/SiO ₂	Acid ^a (25 °C)	Hexagonal (NH ₄) _{0.15} ·MoO ₃ ·0.5H ₂ O/SiO ₂	300 °C (2 h) in air	Hexagonal (sintered w.r.t. precursor)
AHM/SiO ₂	Water ^b (25 °C)	AHM (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O/SiO ₂	500 °C (2 h) in air	Orthorhombic (sintered w.r.t. precursor)
AHM/SiO ₂	Base ^c (25 °C)	Triclinic (NH ₄) ₂ Mo ₇ O ₂₇ /SiO ₂	300 °C (2 h) in air	Dispersed Hexagonal

^a Nitric acid, HNO₃ (2.5 N), ^b Deionized water, H₂O (pH = 5), ^c Ammonium hydroxide, NH₄OH (5 N).

Table 2. Operation Ranges and Standard Conditions

Reaction Variation	Operation Ranges	Standard Condition
loading weight	0.5 g	0.5 g
particle size	50/80, 80/100, 100/120 mesh	80/100 mesh
temperature	623~773 K	600 K
pressure	30 atm.	30 atm.
contact time(W/F)	0.01~0.04 gcat:h/mL feed	0.02 gcat:h/mL feed
H ₂ /H.C. mole ratio	10~100	40
DBT mol. %	0.5 mol. %	0.5 mol. %



- | | |
|---|---------------------------------|
| 1 : H ₂ /H ₂ S gas cylinder | 13 : Preheater |
| 2 : Pressure regulator | 14 : Reactor |
| 3 : Deoxo unit | 15 : Temperature regulator |
| 4 : Drying column | 16 : Temperature recorder |
| 5 : Gas Mass flow meter | 17 : Condenser |
| 6 : Pressure gauge | 18 : H.P. separator |
| 7 : Capillary tube | 19 : H.P. sep. level controller |
| 8 : Supply tank | 20 : Back pressure regulator |
| 9 : Supply pump | 21 : Level control electrovalve |
| 10 : Feed tank | 22 : L.P. separator |
| 11 : Feed tank level controller | 23 : Gas sampler |
| 12 : Metering pump | 24 : Wet gas meter |

Figure 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

2에 나타내었다. Figure 2에 나타난 고정층 고압 연속흐름식 반응기의 촉매층 지름은 1.9 cm, 촉매층 높이는 6.0 cm, 촉매층 부피는 15 cm³이었고 총 반응기 높이는 50.5 cm, 부피는 125.7 cm³이었다. 제조촉매는 혼합기체 (5 vol. % H₂S/H₂)를 반응기내에서 in-situ로 350 °C에서 황화시켜 전처리한 후 반응실험을 행하였다. 반응물 및 생성물의 정량분석은 HP5890A GC의 FID (flame ionization detector)를 이용하여 행하였으며 사용된 column은 ultraperformance capillary column (50×0.32 ID, fused silica, 0.52 mm crosslinked methylsilicon 19091A-115)이었다. 생성물의 정량은 각 성분의 보정 곡선에 의해 보정되었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. X-Ray Powder Diffraction (XRD)

Precursor의 pH와 소성온도가 제조된 담지촉매 (MoO₃/SiO₂)의

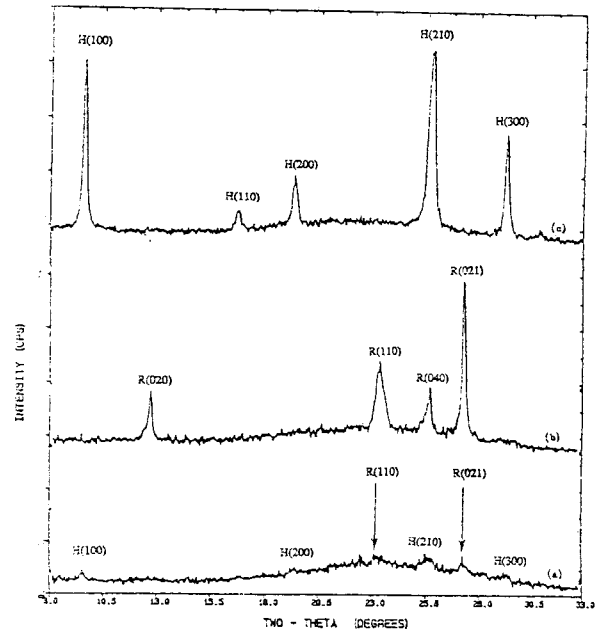


Figure 3. XRD patterns of calcined 4 atoms Mo/nm² supported MoO₃/SiO₂: (a) basic precursor, 300 °C calcined in air (DH); (b) neutral precursor, 500 °C calcined in air (SO); (c) acid precursor, 300 °C calcined in air (SH).

MoO₃의 결정상과 분산도에 미치는 영향을 XRD를 통하여 고찰하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. XRD 결과 acid precursor [AHM와 SiO₂의 혼합용매로 HNO₃ (2.5 N)를 사용한 경우]를 사용하여 300 °C에서 소성시킨 담지촉매는 sintered hexagonal phase의 MoO₃ (Figure 3에 'H'로 표기, 이하 본문에 'SH'로 표기)가 형성되었고 [pattern(c) in Figure 3], neutral precursor [AHM와 SiO₂의 혼합용매로 H₂O (pH=5)를 사용한 경우]를 사용하여 500 °C에서 소성시키면 sintered orthorhombic phase의 MoO₃ (Figure 3에 'R'로 표기, 이하 본문에 'SO'로 표기)가 형성되었으며 [pattern(b) in Figure 3], basic precursor [AHM와 SiO₂의 혼합용매로 NH₄OH (5 N)를 사용한 경우]를 사용하여 300 °C에서 소성시킨 담지촉매는 dispersed hexagonal phase의 MoO₃ (이하 본문에 'DH'로 표기)가 형성됨 [pattern(a) in Figure 3]을 알 수 있었다. 이러한 XRD 결과를 볼때 담지촉매 제조시 사용된 precursor의 pH와 소성온도가 제조된 촉매상의 MoO₃ 결정체의 상에 영향을 준다는 사실을 알 수 있다. XRD에서 얻어진 peak 중 hexagonal (210)과 orthorhombic (110) phase의 FWHM (full width at half maximum)와 Bragg angle을 Scherrer식에 대입하여 형성된 MoO₃ 결정체의 크기를 계산한 결과 SH (4 atoms Mo/nm²)는 137 Å이었고, SO (4 atoms Mo/nm²)는 88 Å이었으며, DH는 SH나 SO에 비해 peak가 확실히 나타나지 않아서 결정체의 크기를 계산하지 않았다. 그러나, XRD 기법의 한계 (40 Å 이하의 결정체는 detect 하지 못함)를 고려해보면 DH는 40 Å 이하의 미세한 결정체가 형성되었음을 미루어 알 수 있다. 이러한 XRD 결과를 볼때 담지촉매 제조시 사용된 precursor의 pH가 제조된 촉매의 MoO₃ 결정체의 크기 (또는 분산도)에도 영향을 준다는 사실을 알 수 있다. 제조된 촉매의 분산도는 SH < SO < DH 순이었다.

3.2. Laser Raman Spectroscopy (LRS)

Precursor의 pH와 소성온도가 제조된 담지촉매 (MoO₃/SiO₂)의

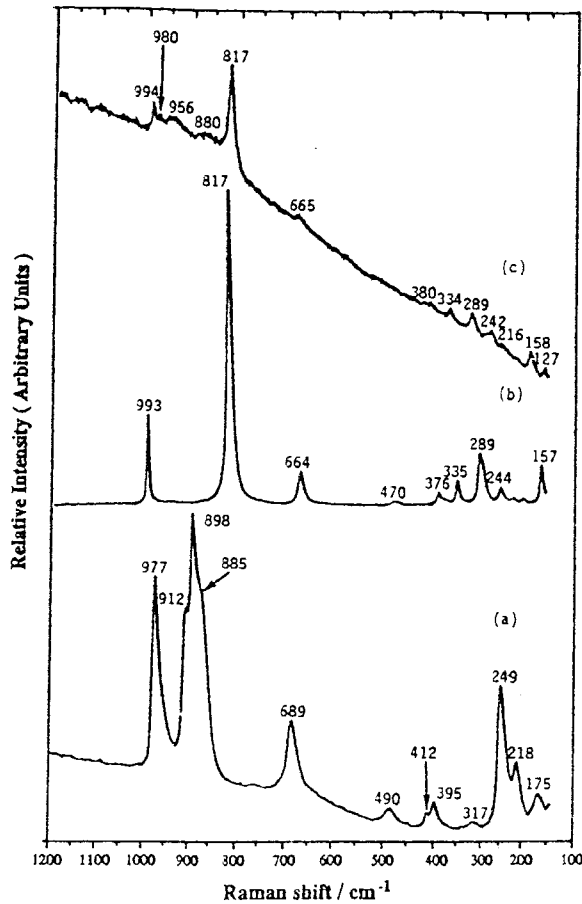


Figure 4. Raman spectra of calcined 4 atoms Mo/nm² supported MoO₃/SiO₂: (a) acid precursor, 300 °C calcined in air (SH); (b) neutral precursor, 500 °C calcined in air (SO); (c) basic precursor, 300 °C calcined in air (DH).

Table 3. Raman Frequencies of Molybdate Reference Compounds [12]

Compounds	Frequencies (cm ⁻¹)
(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ · 4H ₂ O (monoclinic)	933, 905, 886, 879, 858, 625, 547, 361, 332, 302, 248, 218
(NH ₄) ₂ Mo ₂ O ₇ (triclinic)	931, 906, 853, 842, 832, 718, 697, 460, 430, 395, 341, 311, 290
MoO ₃ (orthorhombic)	993, 817, 664, 470, 376, 335, 286, 244, 217, 196, 157
MoO ₃ (hexagonal)	977, 912, 898, 885, 689, 490, 412, 395, 317, 249, 218, 175
Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	965, 925, 903, 855, 750, 555, 450, 370, 362, 210, 170
Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	943, 903, 840, 790, 560, 422, 362, 219, 170
MoO ₄ ²⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	894, 841, 318

MoO₃의 결정상과 분산도에 미치는 영향을 LRS를 통하여 고찰하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타내었다. 측정된 Raman peak은 보고된 자료 (Table 3[12])에 의하여 assign하였다. LRS 결과 acid

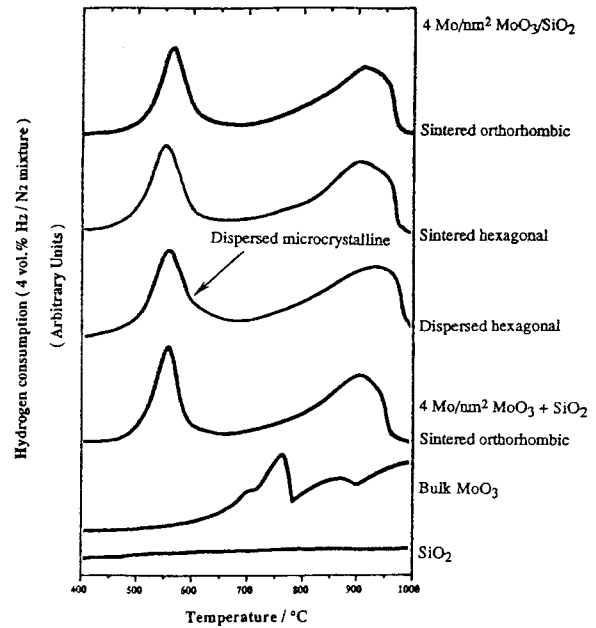
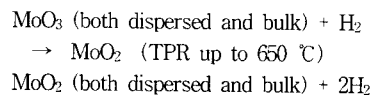


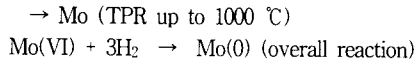
Figure 5. TPR profiles of both physically mixed and impregnated silica supported MoO₃.

precursor를 사용하여 300 °C에서 소성시킨 담지촉매는 SH가 형성되었고 [spectra(a) in Figure 4], neutral precursor를 사용하여 500 °C에서 소성시키면 SO가 형성되었으며 [spectra(b) in Figure 4], basic precursor를 사용하여 300 °C에서 소성시킨 담지촉매는 DH가 형성됨 [spectra(c) in Figure 4]을 알 수 있었다. 이러한 결과는 LRS 결과가 XRD 결과와 잘 일치한다는 것을 보여주며, precursor의 pH와 소성온도가 제조된 촉매상의 MoO₃ 결정체의 상과 분산도에 영향을 준다는 사실을 보여준다.

3.3. Temperature Programmed Reduction (TPR)

제조된 담지촉매의 TPR 실험 결과를 Figure 5에 나타내었다. Figure 5에는 담지촉매와 비 담지촉매의 표면특성을 비교하기 위하여 담지촉매의 TPR profile 뿐만 아니라 MoO₃와 담체 (SiO₂)의 물리적 혼합물 (physical mixture), 비 담지된 MoO₃, 담체 (SiO₂) 자체에 대한 TPR profile들도 실었다. 실험 결과 MoO₃는 750 °C에서 H₂와 반응하여 환원되었으며 담체 (SiO₂)는 본 실험 조건에서 전혀 환원되지 않았다. 반면에 MoO₃가 SiO₂와 섞이면 (both physical mixture and impregnation sample) MoO₃ 결정체의 환원온도가 540 °C로 낮아짐을 알 수 있었다. 또한 실리카 (SiO₂) 표면 위에 담지된 MoO₃는 형성된 MoO₃의 결정상에 관계없이 모두 두 개의 TPR peak을 보이며 환원되었으며, MoO₃ 결정체의 환원 mechanism을 살펴보기 위하여 TPR 실험을 650 °C (첫번째 TPR peak이 끝나는 온도)까지 실행한 후 XRD를 행한 결과 MoO₃ 결정체가 MoO₂ 결정체로 변했음을 확인하였고 1000 °C (두번째 TPR peak이 나타난 온도)까지의 TPR 실험을 행한 후 XRD를 행한 결과 MoO₃ 결정체가 Mo 결정체로 변했음을 확인하였다. 이는 MoO₃가 실리카 (SiO₂) 표면 위에서 아래와 같은 two step 환원 mechanism을 가지고 환원됨을 보여주는 결과이다.





TPR 실험에서 얻어진 첫번째 peak을 이용하여 MoO₃ 결정체의 분산도를 살펴보기 위하여 FWHM (full width at half maximum)를 계산하였다. FWHM의 계산 결과 SH (4 atoms Mo/nm²)는 60, SO (4 atoms Mo/nm²)는 56, DH (4 atoms Mo/nm²)는 75이었다. 이 결과는 앞에서 살펴본 XRD와 Raman의 결과와 잘 일치함을 알 수 있었다. 즉 담체 표면에서의 MoO₃ 결정체의 분산도는 DH가 가장 컸다 (TPR peak의 FWHM의 값이 큰 것은 표면분산도가 큼을 의미한다).

3.4. O₂ Chemisorption

산화 상태의 MoO₃/SiO₂ 촉매를 이용하면 MoO₃ 결정체의 MoO₂로의 환원과정 (650 °C 이상의 온도에서 행하여짐) 중 Hexagonal phase MoO₃가 Orthorhombic phase MoO₃로 상 변화가 이루어지기 때문에 (Hexagonal phase MoO₃는 400 °C 미만에서만 열적으로 안정함) MoO₃ 상 (phase)에 따른 O₂ 흡착량의 변화를 측정하기가 어렵기 때문에 황화된 MoO₃/SiO₂ 촉매를 사용하여 O₂ 흡착 실험 (chemisorption)을 행하였다. 촉매의 황화과정은 일반적으로 400 °C에서 H₂S/H₂ 혼합가스에 의하여 행해지므로 MoO₃ 결정체의 상 변화 (Hexagonal 상에서 Orthorhombic으로의 전이)가 일어나지 않기 때문이다. 또한 황화된 MoO₃ 결정체 (MoS₂)의 O₂ 흡착 mechanism과 환원된 MoO₃ 결정체 (MoO₂)의 O₂ 흡착 mechanism이 유사하다고 문헌[13,14]에 보고되어 있기 때문에 황화된 MoS₂ 결정체의 O₂ 흡착량을 측정하여 환원된 MoO₂ 결정체의 O₂ 흡착량을 계산할 수 있다고 본다. 황화된 MoO₃/SiO₂ 담지촉매 표면에 흡착된 O₂의 양을 O₂/MoS₂와 O₂/Mo로 표준화 한 값을 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보듯이 세 가지 다른 상 (SH, SO, DH)의 황화된 MoO₃/SiO₂ 촉매의 O₂ 흡착량은 다음 순이었다; SH < SO < DH MoO₃/SiO₂. O₂ 흡착량이 상대적으로 많다는 것은 MoO₃ 결정체가 SiO₂ 담체표면에 작은 crystalline으로 잘 분산되어 있음을 의미한다. 그러므로 O₂ chemisorption 결과로부터 MoO₃ 결정체의 SiO₂ 표면에서의 분산도 (dispersion)는 dispersed hexagonal 상의 MoO₃ 결정체가 다른 두 상 (sintered hexagonal and orthorhombic phases)보다 큼을 알 수 있다.

3.5. 디벤조티오펜 (DBT) 탈황반응

제조된 촉매의 DBT (dibenzothiophene) 탈황반응에 대한 결과를 Table 5와 6에 요약하였다. 반응실험은 온도는 350 °C부터 500 °C까지 50 °C 간격으로 행하였고 반응압력은 30 atm이었으며 반응물 유속 (1/LHSV)은 0.02 g cat · h/mL feed이었다. 실험결과 (Table 6)에서 보듯이 낮은 온도범위 (350~400 °C)에서는 DBT 탈황반응의 주생성물이 BP (biphenyl)이었으며 부생성물로 CHB (cyclohexyl benzene)가 소량 생성되었다. 그러나 반응온도가 증가할수록 BP의 선택도(selectivity)는 100%에 가까워졌다. 같은 반응조건에서 표면 분산도가 서로 다른 촉매를 사용하여 반응실험을 행한 결과 반응물의 전환율 (conversion)과 주생성물인 BP의 선택도

Table 4. O₂ Uptake of 4 Atoms Mo/nm² Supported Sulfided MoO₃/SiO₂ Catalysts

Catalysts	O ₂ /MoS ₂ (mol/g)	O ₂ /Mo (mol/mol)
SH MoO ₃ /SiO ₂	93.86	0.0150
SO MoO ₃ /SiO ₂	163.61	0.0262
DH MoO ₃ /SiO ₂	289.60	0.0464

Table 5. The Effect of Temperature on DBT Conversion and O₂ Uptake over MoO₃/SiO₂

Catalyst	Conversion (%)				O ₂ Uptake O ₂ /Mo (mol/mol)
	623K	673K	723K	773K	
SH MoO ₃ /SiO ₂	24	27	36	47	0.018
SO MoO ₃ /SiO ₂	28	30	42	55	0.027
DH MoO ₃ /SiO ₂	32	48	54	74	0.048

Table 6. The Effect of Temperature on Selectivity of BP and CHB over MoO₃/SiO₂

Catalyst	Selectivity (%)							
	BP(biphenyl)				CHB(cyclohexyl benzene)			
	623K	673K	723K	773K	623K	673K	723K	773K
SH MoO ₃ /SiO ₂	79	80	85	91	21	20	15	9
SO MoO ₃ /SiO ₂	81	83	92	98	19	17	8	2
DH MoO ₃ /SiO ₂	82	85	96	99	18	15	4	1

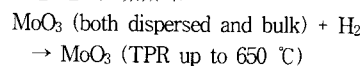
(selectivity)는 촉매의 분산도 (dispersion)가 큰 순 (SH < SO < DH)에 따라 커졌으며 촉매표면 O₂ uptake량도 촉매 분산도 (dispersion)에 비례하여 증가하였다. 이와 같은 결과는 DBT 탈황반응의 활성도 (activity)에 영향을 주는 주요인자는 MoO₃ 결정체의 SiO₂ 표면에서의 분산도임을 보여주는 결과이다. 이 결과는 MoO₃/SiO₂ 촉매를 이용하여 메탄을 산화반응을 행하였을 때의 결과[15]와 잘 일치하는 결과이다. MoO₃/SiO₂ 촉매를 이용하여 MoO₃ 결정체의 분산도와 메탄을 산화반응의 활성도 (activity)와의 상관 관계를 고찰한 결과, SiO₂ 표면에서 MoO₃ 결정체의 분산도 (dispersion)가 증가함에 따라 MoO₃-SiO₂ 결정체들의 상호작용에 의해 adlineation site (활성점과 동일)를 증가시키며 이 활성점 (adlineation site)의 증가로 인해 메탄을 산화반응의 활성도 (activity)가 증가한다는 사실을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 표면분석기기 (XRD, LRS) 및 표면분석실험 (TPR, O₂ chemisorption)을 통해 실리카 (SiO₂) 담체 위에 담지된 Mo촉매의 표면특성 (표면의 결정구조 및 분산도)을 자세히 고찰하였으며, Mo 촉매의 표면특성 (표면의 결정구조 및 분산도)이 디벤조티오펜 탈황반응(hydrodesulfurization of DBT)의 활성도에 미치는 영향을 고찰하였다. 실험결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) XRD와 LRS 결과 acid precursor를 사용하여 300 °C에서 소성 시킨 담지촉매는 sintered hexagonal phase의 MoO₃가 형성되었고, neutral precursor를 사용하여 500 °C에서 소성시키면 sintered orthorhombic phase의 MoO₃가 형성되었으며, basic precursor를 사용하여 300 °C에서 소성시킨 담지촉매는 dispersed hexagonal phase의 MoO₃가 형성됨을 알 수 있었다.

2) TPR 결과 MoO₃ 결정체는 SiO₂ 표면 위에서 아래와 같은 two step 환원 mechanism을 가지고 MoO₃ → MoO₂ → Mo로 환원됨을 알 수 있었다.



MoO₂ (both dispersed and bulk) + 2H₂

- Mo₂ (TPR up to 1000 °C)

3) O₂ chemisorption 결과 O₂ 흡착량은 SH < SO < DH 순으로 증가하였다.

4) MoO₃/SiO₂ 촉매의 표면특성 (XRD, LRS, BET, TPR, O₂ chemisorption) 결과 MoO₃ 결정체의 SiO₂ 표면에서의 분산도 (dispersion)는 SH < SO < DH 순으로 커졌다.

5) DBT 탈황반응 결과 반응 활성도 (activity)와 주 생성물인 BP의 선택도 (selectivity)는 MoO₃ 결정체의 SiO₂ 표면에서의 분산도 (dispersion)에 비례하여 증가함을 알 수 있었다.

감 사

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제 연구비에 의하여 연구되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Hoog, *Rec. Trav. Chem. Phys. Bas.*, **69**, 1289(1950).
2. C. M. Cawley, *Proc. 3rd World Petrol. Cong. Sect. IV*, Hague, 294(1951).
3. R. O. Obolentsev and A. V. Mashkina, *Akad. Nauk. SSR*, **2**, 228(1959).
4. R. Bartsch and C. Tanelia, *J. Catal.*, **35**, 353(1974).
5. S. Landa and A. Mrnkova, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **31**, 2202(1966).
6. L. D. Rollman, *J. Catal.*, **46**, 243(1977).
7. D. H. Broderick, G. C. A. Schuit, and B. C. Gates, *J. Catal.*, **54**, 94(1973).
8. T. Komaya, J. Take, and Y. Yoneda, *Catal. Sic. Jpn.*, **2**, 16 (1981).
9. K. Segawa and W. S. Millman, *J. Catal.*, **77**, 221(1982).
10. A. Datta, J.-W. Ha, and J. R. Regalbuto, *J. Catal.*, **133**, 55 (1992).
11. S. J. Moon and S. K. Ihm, *Appl. Catal.*, **42**, 307(1988).
12. L. Wang and W. K. Hall, *J. Catal.*, **77**, 232(1982).
13. G. C. A. Schuit, *Int. J. Quantum Chem.*, **12**, Suppl. 2, 43 (1977).
14. R. Candia, B. S. Clausen, J. Bartholdy, N. Topsøe, B. Lengeler, and H. Topsøe, *Proceedings, 8th International Congress on Catalysis, Berlin(west)*, (1984).
15. J.-W. Ha, *J. of Ind. & Eng. Chemistry*, **2**, 137(1996).