

229 차 ACS 최근 연구 동향 및 주요 발표 논문

1.1. Fuel Session

제목: **An overview of catalytic fuel processing for hydrogen production and fuel cell applications**

연구자 : Chunshan Song

본 논문은 수소에너지 개발의 최신 경향, 수소 생산 방법, 수소를 위한 연료 가공, 연료 전지 응용등에 대한 개괄적인 내용이다. 21 세기의 에너지 이용에 대한 주요한 문제와 도전에 대하여 소개하였고, 특히 수소 에너지 개발의 장점, 수소 생산, 저장, 이용의 원리를 발표하였다. 여러가지 형태의 연료전지의 원리와 장점을 간략히 소개하였다. 또한 고온 연료전지와 저온 연료전지 모두에 대한 응용을 위한 연료 가공에 초점을 맞추었다. 탄화수소 연료와 알코올 연료는 on-site 나 on-board 에서 개질을 위한 연료로 사용될 수 있다. 알코올 연료는 낮은 온도에서 개질될 수 있으나 탄화수소 연료는 기존의 인프라 구조를 이용할 수 있다는 장점이 있다. 향상된 에너지 효율을 위한 연료 가공에 대한 연구가 필요하다. 또한 연료 개질 전후에 황의 고심도 개질을 위한 효과적인 방법이 개발되어야 한다. 특히 저온, 고온 연료전지를 위해 보다 에너지 효율이 높고 안정한 촉매와 개질 탄화수소 연료에 대한 공정이 필요하다. 추가로 수성가스 전환에 보다 활성적인, 저온에서 CO 산화에 선택적으로 활성이 있는, 그리고 보다 CO-tolerant anode 촉매를 개발하는 것이 저온 연료전지를 위해 중요하다.

제목: **Direct cracking of methane using an auto-catalytically reduced nickel catalyst**

연구자: S.L. Suib et al., University of Connecticut, USA

담지된 금속 촉매(Ni-Co-Cu)위에서 메탄의 직접 분해시 탄소 산화물의 생성 없이 순수한 수소가 생성된다. Nickel nitrate 는 메탄의 직접 분해를 위해 선호되는 니켈 원이다. 400°C 이상에서 nickel nitrate 의 열 분해는 NiO 를 생성한다. 니켈 산화물에서 니켈 금속으로 환원시키기 위하여 촉매의 전처리가 필요하다. 이때 조건은 500°C 이상의 고온에서 수소를 사용하여 최소 2 시간 이상 처리하는 것이다. 반대로 300°C 이상에서 nickel acetate 의 열 분해는 니켈 금속과 NiO 의 혼합물을 생성하였다. 본 연구에서는 Ni⁰/NiO 의 혼합 비가 실리카를 촉매 담체로 사용했을 때 메탄의 직접 분해에 의해 CO 가 없는 수소를 생산하는 가에 대해 어떠한 영향을 미치는 가에 대한 것이다. 또한 NiO 의 평균 입자 크기와 탄소 침적에 의한 촉매 비활성화의 상관관계도 제시하였다.

제목: **Ceria based nanosized water-gas shift catalysts for fuel cell applications**

연구자 정보: R.K. Pati et al., University of Maryland, USA

최근 나노결정 입자 세리아가 벌크 세리아 물질보다 향상된 물리적 화학적 성질로 인해

많은 관심을 끌고 있다. 공침, 수열, microemulsion, 졸-겔, 용액 연소, 전기화학법 등 다양한 용액 기반 기법들이 순수한 세리아와 전이 금속, 희토류 금속, 금속 이온이 도핑된 세리아 물질의 제조에 사용되고 있다. 이들 방법들은 다단계이고 시간이 많이 소모되거나 생성물 조성의 조절이 어렵다. Flame Spray 합성 방법이 고표면적의 순수한 세리아, 구리, 니켈, 코발트, 철, 망간, 크롬-세리아 등의 합성을 위해 사용되어 왔다. 합성된 입자들의 화학적 특성과 조성 분포들을 알아보기 위하여 TGA, XRD, XPS, FTIR, TEM 등을 사용하였다. 입자 크기와 BET 표면적은 각각 3-10 nm, 126-162m²/g 이었다. 수성가스 반응을 위해 합성된 촉매의 활성은 작은 플러그 흐름 반응기를 사용하여 조사하였다. 제조된 촉매는 전이 금속 산화물을 함유하고 있고 이것은 수성가스 반응 환경에서 금속 상태로 전환하였다. 수성가스 반응 속도는 Cu/CeO₂, Ni/CeO₂, Fe/CeO₂, Co/CeO₂, , Mn/CeO₂, Cr/CeO₂ 상에서 측정하였다. 막 제조된 Cu/CeO₂ 와 annealed 된 Cu/CeO₂ 가 순수한 세리아와 다른 세리아 물질들 보다도 높은 활성을 나타내었다.

제목: Hydrogen production via the high-temperature water-gas shift reaction over chromium-free iron based catalysts

연구자 : L. Zhang et al., The Ohio State University

수소 생산 기술은 연료전지에 관련되어서 많은 관심을 끌고 있다. 수성가스 반응은 고온과 저온 shift 의 2 단계 반응으로 행해질 수 있고 고순도의 수소를 생산하기 위해 중요한 반응이다. 일반적으로 고온 수성가스 shift 반응은 Fe-Cr 촉매에서 수행되어진다. 그러나 이들 촉매는 저온에서의 낮은 활성, magnetite (Fe₃O₄)의 소결, pyrohporic 특성 같은 단점을 가지고 있다. 더구나 크롬의 사용은 인체에 유해한 Cr⁶⁺의 영향 등 부가적인 단점을 가지고 있다. 따라서 Cr 이 없는 철 기반의 촉매 개발이 필요하다. 본 논문은 크롬이 없는 철 기반 촉매에 first-low 전이금속으로 promotion 한 촉매를 제조하여 수성 가스 shift 반응에 적용하여 물리적, 화학적, 구조적 특징이 촉매 활성에 미치는 영향을 조사하였다.

기타 논문

제목: Hydrogen storage and delivery by reversible hydrogenation of liquid phase hydrogen carriers

연구자: A.C. Cooper et al., Air Products and Chemicals

제목: Hydrogen spillover modeling: Applications in hydrogen storage

연구자: A.D. Lueking, The Pennsylvania State University

제목: Investigation into the conversion of solar energy to chemical energy via long-lived charge separation

연구자: P.K. Dutta and Y. Kim, The Ohio State University

제목: Stability and activity of Au catalyst supported on functionalized oxide supports

연구자: S.H. Overbury et al., Oak Ridge National Laboratory

Au 입자는 특정한 크기에서 활성을 나타낸다. Au 에 대한 담체는 반응 메커니즘, 입자크기 안정화, 활성에서 중요한 역할을 한다. 본 논문에서는 담체의 특성을 변화시키고 나타나는 Au 촉매의 활성을 측정하였다. 네 가지 다른 형태의 티타니아 담체를 제조하였고 실리카에 Ti 와 Al 의 단일 혹은 이중 층의 기능을 부여하기 위하여 단분자 합성 방법을 사용하였다. 이들 담체를 사용한 Au 촉매를 열적 환원과 산화 처리를 거친 후 CO 산화반응에 적용하였다. 티타니아 담체중 brookite 형태가 가장 Au 성장을 안정화 시키는 것으로 나타났다. 실리카에 대한 Ti 의 단일 층이 활성이 좋았다. 활성이 우수한 Au 입자는 1 개 혹은 2 개의 층을 이루었다.

제목: Evaluation of Pt sulfite acid (PSA) as precursor for supported Pt catalysts

연구자: J.R. Regalbuto, University of Illinois

Pt sulfite acid 는 Pt/Carbon black fuel cell electrocatalyst 의 합성에 있어서 전형적인 전구체이다. 사용하기 쉽고 비싸지 않기 때문에 많은 다른 형태의 담지 촉매에 대해서도 좋은 전구체가 된다. 그러나 많은 응용에 있어서 궁극적인 유용성은 Pt 가 얼마만큼 분산되고 황이 제거되느냐에 달려있다. 이를 위해 알루미늄, 실리카, 지르코니아, 세리아, niobia, magnesia 같은 일련의 산화물이 PSA 용액을 사용하여 합성되었다. EXAFS, XANES 분석을 통하여 Pt 종들을 특성화 하였다. 그 결과 고온으로 소성하고 수소로 환원한 결과 대부분의 S 를 제거한 Pt 상을 얻을 수 있었다.

제목: Multifunctional mesoporous silica nanoparticle catalysts for conversions of bio-based feedstocks to biodiesel and other value-added products

연구자: V.S.Y. Lin et al., Iowa State University

본 논문은 일련의 다기능 메조포어 실리카 나노입자 물질의 메조포어 내부에 촉매활성 moieties 를 조절하여 넣는 새로운 합성법에 관한 것이다. 이 방법은 다른 기능기 그룹들간의 상대적인 비와 메조포어 실리카 나노입자의 입자 형상을 조절할 수 있게 하였다. 또한 이 방법으로 제조된 촉매를 사용하여 다양한 free fatty acid 를 함유한 기름 원료로부터 바이오디젤의 합성에 적용하였다. 다기능의 메조포어 실리카 나노입자 촉매의 선택성은 단순히 기공 표면에 붙어있는 이차 그룹의 물리화학적 특성을 변화시킴으로써 조직적으로 얻을 수 있었다. 이들 다양한 기능기 그룹들은 free fatty acid 의 에스테르화와 기름과 메탄올 등의 알코올의 전이에스테르화 반응을 모두 촉매 작용하여 바이오디젤을 형성하였다.

제목: Nanostructures in synthesis of heterogeneous catalysts

연구자: W. Xue et al., Northwestern University

제올라이트 같은 비균일계 촉매에서는 cage 와 유사한 구조가 많이 존재한다. Cage 구조는 활성점에 대한 접근성과 활성점의 환경에 많은 영향을 끼친다. 본 논문은 이처럼 나노 크기의 cage 같은 구조를 갖는 물질을 합성하였다. 예를 들면 내부에 기능화된 실리카

nanosphere 가 존재하는 물질을 합성하였다. 기능기 그룹은 촉매 활성점으로 작용한다. 또 다른 물질로 제올라이트 cage 를 모방한 siloxane cage 를 합성하였으며, 이때 cage 와 window size 를 제한없이 조절가능하였다.

제목: How to prevent the deactivation by coking of acid zeolite catalysts

연구자: M. Guisnet et al., University of Poitiers

석유화학산업에서 제올라이트 촉매의 비활성화는 주로 코크 같은 복잡한 물질들이 제올라이트의 micropore 를 막기 때문에 발생한다. 제올라이트 micropore 의 크기 때문에 코크 분자의 성장은 공간적으로 제한되어 있고 따라서 코크 조성을 결정하기가 상대적으로 쉽다. 본 논문에서는 micropore 의 크기, 모양, 산점의 강도, 산점 수 같은 제올라이트 특성과 운전 조건이 코크 조성에 미치는 영향에 대해서 보고하였다. 그 결과 제올라이트 촉매의 비활성화를 최소화하기 위한 지침을 다음과 같이 제시하였다. 1) trap cage 가 없는 삼차원 제올라이트를 선정할 것. 2) 산점의 밀도와 강도를 원하는 생성물을 얻을 수 있는 최소값으로 조절할 것. 3) 알켄이나 polyaromatics 같은 코크 유도 물질이 형성이 안 되는 운전조건을 사용할 것.

제목: Primary study on macro porous FCC catalysts prepared using the nano polystyrene particles as template

연구자: S.L. Chen et al., University of Petroleum

FCC 촉매 내부의 residue 분자들은 분자 크기가 크기 때문에 이들의 확산은 촉매 활성화와 선택성을 제한하는 중요한 요인이다. 이상적인 residue FCC 촉매는 macropore 를 가져야 한다. 촉매의 macropore 구조는 큰 탄화수소 분자의 일차 분해반응을 가능케 한다. 그 후 생성된 작은 분자들이 제올라이트 channel 로 이동하고 제올라이트 촉매의 활성점 위에서 가치 있는 물질로 전환한다. 본 논문은 폴리스티렌 입자를 template 로 사용하여 macro porous FCC 촉매를 합성하고 이를 residue 촉매 분해에 적용하는 것이다. 폴리스티렌 구를 template 로 도입하면 촉매 시스템에서 macropore 의 양을 향상시킬 수 있고 촉매 기공 내에서 분자 크기가 큰 탄화수소의 확산이 용이하게 된다. 촉매의 macropore 직경은 폴리스티렌 입자 크기에 의해 자세하게 조절될 수 있다. 촉매를 550°C 에서 공기 분위기로 태우면 폴리스티렌 입자는 제거된다. 제조된 FCC 촉매는 85wt% 실리카-알루미나와 15wt% ReUSY 로 이루어졌고 촉매 입자 크기는 0.3-0.45 nm 범위였다. 폴리스티렌 입자의 직경은 93 nm 이고 폴리스티렌 입자를 통하여 생성된 macropore 의 부피는 55%이다. 폴리스티렌을 사용하지 않고 제조된 촉매와 폴리스티렌을 사용하여 제조된 촉매의 활성을 비교한 결과 폴리스티렌을 사용하여 제조된 촉매의 활성과 선택도가 더 높았다.

기타논문

제목: Study of zeolite nucleation kinetics

연구자: M.W. Deem, Rice University

제목: Designing nanostructured materials for catalysis through multiscale growth and self-assembly

연구자: J. Liu, Sandia National Labs.

제목: Deep hydrodesulfurization on Ni-MoS₂, Co-MoS₂, and Pt-Pd catalysts on Al₂O₃ and ASA

연구자: R. Prins, Swiss Federal Institute of Technology

질소 함유 화합물은 황 함유 화합물의 수첨탈황을 억제한다. 10 ppm 의 낮은 황 수준에서 질소 화합물은 경쟁흡착으로 인해 해롭다. 따라서 4,6-dimethyl-dibenzothiophene (DM-DBT)과 4,6-dimethyl-tetrahydrodibenzothiophene (DM-TH-DBT)을 준비하고 Ni-MoS₂/Al₂O₃, Co-MoS₂/Al₂O₃, Pt, Pd, Pt-Pd/Al₂O₃, amorphous silica-alumina (ASA) 상에서 이 물질들의 수첨탈황반응을 자체로 혹은 2-methylpyridine 과 2-methylpiperidine 존재하에 수행하였다. DM-DBT 의 수첨탈황은 주로 DM-TH-DBT 로의 늦은 수소화 경로로 진행하였고 그 후 methylcyclohexyl-toluene 으로 탈황되었다. 촉매의 활성 순서는 Pt-Pd > Pd > Pt > Ni-MoS₂ > Co-MoS₂ 이었고 ASA 담지 촉매가 알루미나 담지 촉매보다 활성이 좋았다. 황화 촉매상에서, 오직 DM-DBT 의 tetrahydro intermediate 만 관찰되었다. 그러나 금속 촉매상에서 hexahydro 와 dodecahydro intermediate 가 관찰되었다. 완전히 수소화 된 최종 생산물인 dimethylbicyclohexyl 의 선택도는 Pd 와 Pt-Pd 촉매에 있어 제일 높았다. 생성물의 이성화와 분해반응이 ASA 담지 금속 촉매상에서 발생하였으며 이들 반응은 유기 아민의 존재시에 감소하였다. 아민은 Ni-MoS₂ 와 Co-MoS₂ 촉매상에서 수첨탈황 경로를 방해하였다. DM-TH-DBT 로부터 황의 제거는 아민에 의해 보다 더 억제되었다.

제목: HDS & Deep HDS activity of Co/Mo/S-mesostructured synthetic clay catalysts

연구자: K.A. Carrado et al., Pennsylvania State University

최종 matrix 에 대한 sol 특성의 중요성을 확인하기 위하여 다른 실리카 sol 을 사용하여 합성 mesostructured clay 가 제조되었다. 물질의 특성분석을 위하여 XRD, TGA, N₂ porosimetry, TEM 등의 다양한 기법들이 적용되었다. 수첨탈황반응을 위하여, 400°C 에서 Co/Mo/S-loaded mesostructured clay 담체를 사용하여 DBT 의 biphenyl 로의 전환을 조사하였다. 가장 활성이 높은 clay 는 ludox silica sol AS-30 에서 얻어졌으며 이때 DBT 의 전환율은 65%였다. 고심도 수첨탈황을 위하여, DMDBT 의 전환이 325°C 와 350°C 에서 수행되어졌고 상업용 촉매인 Criterion 344 의 결과와 비교하였다. 325°C 에서 Cr344 는 11.4%의 전환율을 보였다. 이 수치는 거의 AM30 silica sol (10.5%)에서 유래된 Co/Mo/S-loaded mesostructured clay 에서 얻어진 값과 동일했다. 상업적으로 이용가능한 합성 hectorite (Laponite 라고 불린다)는 3%의 매우 낮은 활성을 보였으며 이는 mesostructured clay 의 독특한 morphology 가 중요하다는 것을 나타낸다.

제목: New synthesis method for metal phosphide hydrotreating catalysts

연구자: R. Prins, Swiss Federal Institute of Technology

연료의 황 수준을 상당히 감소하기 위하여 MoS₂ 에 기반을 둔 고전적인 수소처리 촉매와

는 다른 물질에 많은 관심들이 주어졌다. Metal carbide 와 nitride 가 초기에 활성이 높은 반면, 황이 함유된 분위기에서는 안정하지 않다. 반면 metal-phosphorus 결합은 metal-sulfur 결합보다 강하다. 따라서 metal phosphide 가 고심도 수첨탈황을 위한 유망한 수소처리 촉매로 간주되었다. 몇몇 연구 결과 금속 염과 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 를 수소로 환원하여 제조된 담지된 metal phosphide 가 매우 우수한 수소처리 활성을 나타내었다. 그러나 P-O 결합이 강해서 환원반응은 고온이 요구되고 그 결과 metal phosphide 입자의 분산도가 낮게 되었다. R. Prins 는 phosphine 을 함유한 담체 위에 있는 금속 입자를 환원시켜서 높은 분산도를 얻었다. 이 방법을 사용하면 고온이 필요치 않고 따라서 metal phosphide 입자의 크기는 금속 입자의 크기와 같고 작게 유지될 수 있다. 제조된 입자는 CO chemisorption, XRD, XPS, EXAFS, ^{31}P MAS NMR 등을 사용하여 특성 분석되었다. 담지된 metal phosphide 는 DBT 의 수첨탈황반응에서 매우 활성이 높았다.

제목: Making ethylene in the FCC

연구자: A. Chester et al., ExxonMobil Research and Eng.

ZSM-5 FCC 첨가제는 light olefin 의 제조에 널리 사용된다. 촉매 formulation 을 변경시키면 실제적인 FCC 조건하에서 에틸렌의 수율을 크게 증가시킬 수 있다. 1200°F 에서 ZSM-5 첨가제 촉매 그 자체는 60% 전환율에서 6-8%의 에틸렌을 생산하였으나 활성이 낮았다. 그러나 USY 촉매와 ZSM-5 촉매가 혼합되어 1200°F 에서 사용되면 에틸렌 수율의 감소 없이 높은 전환율을 얻을 수 있다. 수증기 처리가 안된 ZSM-5 촉매를 수증기 처리된 촉매와 비교했을 때, 활성과 에틸렌 수율은 50%까지 증가하였다. 이는 높은 에틸렌 수율이 열적 메커니즘보다는 촉매 메커니즘에 의존함을 나타낸다. 촉매, 공급물, 반응 인자들을 적절히 선정하면 에틸렌 수율을 10%까지 늘릴 수 있다.

제목: Hydrogenation of lower aldehydes over reduced and sulfide Ni-Mo/Al₂O₃ catalysts

연구자: X. Wang et al., Ohio State University

알데히드를 알코올로 수소화하는 반응이 환원과 황화처리된 NiMo 촉매상에서 연구되었다. TPD, XRD, XPS, DRIFTS, 화학흡착 기법 등이 반응전, 반응후, in-situ 분석에 적용되었다. NO 와 CO₂ 를 이용하여 anion vacancy 와 surface hydroxyl group 을 분석하였다. NO 와 SO₂ 는 각각 hexanol 과 heavy products 의 생성 속도와 연관되었다. 환원된 촉매가 반응조건에서 황에 노출되면 부분적인 황화가 일어났으나 촉매를 molybdenum sulfide phase 로 촉매를 변환시키지는 않았다. 대신 표면에서 산소-황의 교환은 oxysulfide species 를 남겨놓았다.

기타 논문

제목: UV Raman spectroscopic study of V/delta-Al₂O₃ catalysts in butane dehydrogenation

연구자: Z. Wu et al., Northwestern University

제목: Hydrogenation of aromatics via RF plasma derived Ni catalysts

연구자: B. Jang et al., Texas A&M U-Commerce

제목: Transformation of ferrous sulfate-based catalysts during hydrogenation of coal

연구자: J. Yang et al., Institute of coal chemistry

제목: Studying sulfuration conditions of Ni catalysts for C₄ fraction to remove butadiene

제목: NO_x storage mechanism over Pt-Ba/Al₂O₃ lean NO_x trap

연구자: I. Nova et al., Politecnico di Milano

NO_x 흡착 촉매는 lean exhausts 에서 배출되는 NO_x 를 제거하기 위한 후처리 장치이다. Pt-Ba/Al₂O₃ 샘플에 NO_x 의 흡착 메커니즘의 이해를 목적으로 조직적인 연구를 행하였다. NO_x 저장 과정은 두개의 평행 경로에 의해 달성된다. 즉 산소의 존재 하에 단계적인 NO 의 산화 즉 nitrite ad-species 를 형성하고 점진적으로 nitrate 로 산화되는 nitrite 경로가 있다. 다른 경로는 nitrate 경로로 NO 가 NO₂ 로 산화하고 흡착해 nitrate 를 형성한다. 다양한 Ba 양을 갖는 샘플들과 Pt/Al₂O₃-Ba/Al₂O₃ 의 기계적 혼합물에 대한 NO_x/O₂ 의 흡착과 계속되는 저장된 NO_x 의 환원을 고려하였다. 또한 부가적인 정보를 transient NO_x 흡착에 대한 전산모사로부터 얻었다.

제목: Nature of nitrate species on BaO/Al₂O₃ NSR catalysts

연구자: J. Szanyi, Pacific Northwest National Laboratory

BaO/Al₂O₃ 기반의 NSR 촉매상에서 nitrate 종의 생성 메커니즘은 잘 이해되고 있다. 그러나 형성된 종의 특성은 상세히 연구되지 않고 있다. 예를 들어 nitrate 종의 분해동안 두개의 분명한 탈착 특징이 존재한다. 하나는 저온에서 NO₂ 가 유일한 분해 산물이라는 것이고, 다른 하나는 고온에서 NO+O₂ 가 동시에 탈착한다는 것이다. 본 논문에서는 NO₂ 가 알루미늄 기반의 BaO NSR 촉매에 흡착할 때 생성되는 nitrate 종들의 특성을 규명하기 위하여 여러가지 분광학적 기법을 사용하였다. FT-IR, ¹⁵N solid state NMR, TPD 결과에 기반을 두고 Al₂O₃ 위의 BaO 의 단분자층에 표면 nitrate 층이 형성되는 것을 제안하였다. BaO 는 NO₂ 흡착동안 BaNO₃O₂ 를 형성하였다. NO₂ 가 흡착하고 탈착하는 동안 morphology 가 변하였고 이는 XRD 와 TEM 으로 확인하였다.

제목: NMR studies of selective catalytic reduction of NO_x with ammonia on Ga-exchanged Ferrierites

연구자: M. Mecarova, New Mexico Tech

Ga³⁺가 이온 교환된 FER 제올라이트 상에서 암모니아를 환원제로 하여 NO_x 를 선택적으로 촉매 환원시키는 것은 높은 NO_x 전환 속도를 나타낸다. 반면 촉매 반응 메커니즘과 갈륨의 역할은 잘 이해되지 않고 있다. 본 논문은 촉매 구조의 특징과 NO_x 를 질소로 촉매 환원시키는 메커니즘을 NMR 을 사용하여 연구하였다. 비교를 위해 두개의 다른 FER 촉매를 사용하였다. 하나는 상당량의 K⁺와 Na⁺를 함유하였고 다른 것은 대부분 알칼리가 없었다. 갈륨 치환된 제올라이트와 원래 물질들은 NMR, TPD, 전환 실험등을 통하여 특성분석을 하

였다. 그 결과 제올라이트의 산도가 갈륨의 존재보다 촉매적 환원에 있어 더 중요하였다.

제목: Reformer-assisted lean NO_x catalysis for emissions control

연구자: R. Rozmiarek et al., Pacific Northwest National Laboratory

본 논문에서는 개선된 lean NO_x 촉매 접근법을 제시하였다. 즉 디젤이나 천연가스가 연료 개질기에서 처리되어 매우 활성이 있는 환원성 종을 NO_x 환원을 위해 제공하고, 이 개질된 혼합물들이 환원을 촉진시키기 위하여 lean NO_x 촉매의 배가스 upstream 으로 분사된다. 공정은 milisecond 의 접촉 시간을 이용하여 디젤이나 천연가스가 주로 합성가스 성분으로 전환시키고 이산화탄소 양을 최소화 시킨다. 합성가스는 그 후 200-300 psi 로 가압되고 Cu/Zn 촉매상을 240-280°C 에서 통과하여 DME, 메탄올, 수소, 일산화탄소, 이산화탄소, 질소 혼합물을 형성한다. 이 혼합물은 다시 lean NO_x 촉매의 배가스 upstream 으로 공급되어 NO_x 를 질소로 전환하는 것을 촉진한다.

제목: Reactivity of Pt/BaO/Al₂O₃ for NO_x storage/reduction: Effects of Pt and Ba loading

연구자: J.H. Kwak et al., Pacific Northwest National Laboratory

lean NO_x trap 기술은 디젤 연료차의 엔진에서 나오는 NO_x 배출을 조절할 수 있는 유망한 방법이다. LNT 물질은 2 가지 촉매 기능을 갖는다. 1) NO 를 NO₂ 로 산화하고 lean 조건에서 BaO 같은 저장 물질에 nitrate 로 계속 저장한다. 2) rich 조건에서 배출된 NO_x 를 환원한다. 이들 공정 모두는 Pt 같은 귀금속에 의해 활성화된다. 그러나 Pt 와 BaO 간의 상호작용이 중요하지만 아직 이 상호작용이 반응성에 미치는 영향에 대해서는 불명확하다. 본 논문은 Pt 와 BaO 성분의 역할과 NO_x 저장/환원 공정동안 이들 두 성분간의 상호작용을 규명하는 것이다. 이를 위해 BaO 양을 달리하여 Pt-BaO/Al₂O₃ 촉매를 연구하였다. 또한 여러 가지 크기의 Pt 입자를 사용하였다.

기타논문

제목: Low temperature catalytic oxidation of Co over silica-supported Pd catalysts

연구자: A.C. Banerjee et al., Texas A&M University Commerce

제목: K and Pd doped CuMnZrO₂ catalysts for CO conversion

연구자: C. Yang et al., Institute of coal chemistry

제목: Evidence of dual active sites of Co/SiO₂ catalysis for Fischer-Tropsch synthesis

연구자: J. Chen, Institute of coal chemistry

제목: Selective oxidation of methane to methanol over WO₃/Co-Fe-Mo-O catalysts

연구자: X. Yang, Tsinghua University

1.2. Petroleum Session

제목: Role of rare earth cations in Y zeolite for hydrocarbon cracking

연구자: R.J. Madon et al., Engelhard Co.

유동층 촉매 분해 공정은 올레핀을 생산하는 주요한 연료 가공 정유공정이다. 희토류 양이온이 첨가된 Y 제올라이트를 이용하여 정유사들은 생성 혼합물을 조작하고 올레핀/파라핀 선택도를 변화시킨다. 기본적으로 hydride transfer 속도가 생성물의 올레핀 선택도를 결정한다. 본 논문에서는 희토류 양이온이 촉매 분해에서 하는 역할을 규명하고자 하였다. 이용된 모델 반응은 이소부탄 분해반응이고 온도 범위는 523-573K 이다. 이때 동시에 100-400 ppm의 이소부텐을 적절히 조절하여 동시에 첨가하였다. Hydride transfer 속도는 브뤼스테드 산점 밀도에 지수함수적으로 의존하였고 따라서 복합 활성화에너지는 산점 밀도에 직선 관계에 있었다. 희토류 양이온은 수열조건에서도 높은 브뤼스테드 산점 수를 보존하게 하였다. 따라서 hydride transfer 반응이 희토류 양이온의 존재하에서 높았고 FCC 반응에서 올레핀이 적은 가솔린 수율을 높였다.

제목: Improving distillate fuel quality

연구자: M. Daage, Exxonmobil Process Research

보다 엄격한 환경 규제는 운송 연료의 상당한 품질 개선을 요구한다. 주된 요구사항은 매우 낮은 황 함량과 낮은 방향족 농도이다. 이러한 사항은 고심도 수첨탈황과 방향족 포화에 의해서 달성될 수 있다. 품질에서 더 나은 개선은 naphthenic 분자를 파라핀으로 전환시킴으로써 세탄가를 증가시켜 달성할 수 있다. 본 논문은 Selective Ring Opening(SRO)과 Catalytically Assisted Sulfur Trap(CAST)의 발견으로 이끄는 기본적인 연구에 관한 것이다. 수첨 분해에서는 촉매의 금속 성분이 수소화/탈수소화 기능을 하고 산점은 C-C 결합의 분해에 관여한다. 반면 SRO에서는 산점은 오직 non-branching rearrangement 만 촉매 작용을 하고 금속은 hydrogenolysis 에 의해 고리내의 C-C 결합의 분해에 촉매 작용한다. Hydrogenolysis 가 황에 매우 민감하기 때문에 SRO 는 완전한 황의 제거가 필요하다. 난분해성 황성분의 완전한 탈황은 zinc oxide 와 혼합된 환원된 금속을 사용하여 달성할 수 있다. 이때 금속은 탈황 촉매로 작용하고 ZnO 가 황을 포획하는데 도움을 준다.

제목: Modeling propane aromatization over ZSM-5 based catalysts

연구자: W.N. Delgass, Purdue University

저급 알칸을 방향족과 수소로 선택적으로 전환하는 것은 잘 알려진 공정이다. ZSM-5 기반의 촉매가 비활성화에 높은 저항을 가지고 있기 때문에 이 공정에 주로 사용된다. 갈륨은 탈수소 기능을 향상시키기 위하여 첨가된다. 갈륨은 incipient wetness 함침법으로 첨가되었다. 촉매의 동력학적 평가는 순수한 프로판 원료로 시도되었다. 갈륨 촉매는 수소 분위기에서 재생되었다. 본 논문에서는 HZSM-5 와 Ga/HZSM-5 의 정량적인 모델링을 시도하였으며 주로 다음과 같은 사항에 초점을 맞추었다. 1) HZSM-5 의 브뤼스테드 산점과 연관된 동력학적 인자 2) 갈륨의 화학적 역할과 연관된 동력학 인자 3) HZSM-5 에서의 최적 갈륨 양

제목: Catalytic performance of cobalt catalyst and effect of reaction conditions in hydroformylation of mixed C8 olefins

연구자: D. He, Tshinghua University

최근 혼합 C₈ 올레핀을 diiso-nonyl phthalate 의 원료로 쓰이는 C₉-aldehyde 로 hydroformylation 하는데 많은 관심이 주어져 있다. 본 논문에서는 새로운 Co 기반의 촉매 시스템을 개발하여 혼합 C₈ 올레핀의 hydroformylation 에 적용하였다. Phosphine oxide (Ph₃PO) 리간드와 phosphine (Ph₃P) 리간드가 코발트에 의해 촉매작용되는 혼합 C₈ 올레핀의 hydroformylation 에 미치는 영향을 비교하였다. Co-Ph₃PO 촉매 시스템은 hydroformylation 에 높은 활성을 보였고 C₉-aldehyde 의 수율은 42-51% 였다. 반면 Co-Ph₃P 촉매 시스템의 활성은 매우 낮았다. 용매와 반응조건의 영향도 조사하였다. 메탄올과 에탄올 같은 극성 용매가 C₉-aldehyde 의 생성에 필요하였다. Co-Ph₃PO 시스템의 경우 적절한 반응 온도와 합성가스 압력은 160°C 와 8MPa 였다.

기타논문

제목: Biodesulfurization of DBT by immobilized cells of pseudomonas

연구자: S. Santos, UNAM

제목: Combined deep hydrogenation and ring opening of poly-aromatic hydrocarbons for diesel quality improvement

연구자: D.E. Resasco, University of Oklahoma

제목: Structure of active site and a-oxygen formation on Fe/ZSM-5

연구자: C. Li, Institute of Chemical Physics

기타 아래와 같은 심포지움이 Petroleum Chemistry 분야에서 열렸다.

- Symposium on Gas Hydrate and Clathrates
- International Symposium on Fischer-Tropsch Catalysts and Catalysis

1.3. Cellulose session

제목: Catalytic upgrading of bio-oil from cellulose pyrolysis over mesoporous MCM-41

연구자: J.K. Jeon et al., DongYang University

바이오매스 열분해는 대체 에너지를 제공하는데 있어 가장 유망한 방법중의 하나이다. 셀룰로오스는 바이오매스의 구성성분 중 상당부분을 차지하고 있기 때문에 셀룰로오스로부터 열분해오일을 개질하는 것은 중요한 일이다. 열분해오일은 완전히 휘발성이 아니고 높은 수준의 산소를 함유하고 있기 때문에, 이로 인해 높은 점도와 부식성을 갖게 된다. 따라서 열분해 오일의 개질이 필요하고 촉매에 의해 산소를 제거한다. 그러나 MCM-41 과 같은 메조기공의 물질들은 바이오오일의 개질에 적용되지 않았다. 본 논문에서는 Si/Al 비가 15, 30,

60 인 메조기공의 aluminosilicate 를 합성하였다. 합성된 물질은 XRD, BET, ICP, MAS NMR, FT-IR, NH₃-TPD 등 다양한 방법에 의해 특성분석을 하였다. 제조된 물질은 1000 m²/g 의 표면적을 갖는 MCM-41 의 결정 구조를 가졌다. 셀룰로오스의 촉매 열분해는 회분식이나 반회분식 반응기를 사용하여 수행하였다. 셀룰로오스가 회분식 반응기에서 반응이 수행된 후, 배출되는 열분해 오일 증기는 촉매 고정층을 통과시켜 개질하였다. 생성물은 액체, 기체, 좌의 세 가지 형태로 얻어졌다. 개질된 오일을 GC-MS, FT-IR, 원소 분석을 통하여 분석한 결과 오일 내의 산소를 Al-MCM-41 상에서 H₂O, CO, CO₂ 의 형태로 전환함으로써 보다 더 안정한 오일을 생성하였다.

제목: Characterization of pyrolytic lignin produced by fast pyrolysis

연구자: J.I. Dong et al., University of Seoul

급속 열분해 공정에서 온도조건을 달리하여 얻은 액상생성물로부터 고분자 형태의 목재 리그닌 분해물질을 분리, 회수하여 고분자적 특성 및 화학구조적 특성을 분석하였다. 이 실험을 통해 열분해 반응온도에 따른 리그닌의 화학구조 변화에 대한 정보를 얻고, 급속열분해 공정으로 얻어진 액상생성물에 대한 성분분석 결과와 비교 및 검토하는 과정을 거쳐 열분해 생성물에 대한 고찰을 통해 얻은 목재 열분해 반응 메커니즘에 대한 추론을 확인하고자 하였다. 온도에 따른 pyrolytic lignin 의 수율 변화는 액상생성물 중의 방향족 화합물 생성량 변화 경향과 유사한 양상을 보였다. 겔 투과 크로마토그래피로 측정된 pyrolytic lignin 의 평균 분자량 및 다분산도는 온도 증가에 따라 감소하다가 500°C 에서 증가하였는데, 이는 500°C 액상 생성물에서 방향족 화합물 축합체의 출현과 같은 맥락에서 이해할 수 있었다. Catechols 가 검출되었던 450°C 액상 생성물로부터 회수된 pyrolytic lignin 은 높은 농도의 phenolic hydroxyl 작용기를 포함하고 있었으며, 이는 450°C 조건에서 demethylation 및 hydrogenation 반응이 일어나는 것으로 추론한 반응 메커니즘과 일치하는 결과였다. Pyrolytic lignin 을 ¹³C-NMR 로 분석한 결과, methyl group 의 감소를 비롯한 화학구조적 변화양상이 급속 열분해 실험으로부터 나타난 결과와 상응하고 있었다. Pyrolytic lignin 의 특성 분석 결과를 종합할 때 급속 열분해 실험으로부터 도출된 목재 열분해 메커니즘은 타당한 것으로 판단할 수 있었다.

제목: Separation and characterization of value added chemicals from tar residue during wood carbonization process

연구자: S.H. Lee et al. Kwangwoon University

나무의 carbonization 은 charcoal, pyrolygneous liquid, 연소성 가스를 생산한다. 이들 생성물 중, pyrolygneous liquid 는 제초제, 의약품, 천연비료 같은 부가가치가 있는 응용성을 가지고 있기 때문에 많은 관심이 주어지고 있다. 그러나 pyrolygneous liquid 의 정제는 부산물로 tar residue 를 생성한다. 특히 tar residue 는 화학적 정보가 충분히 알려져 있지 않아 적절한 응용분야를 찾기가 어렵다. 본 논문에서는 몇 가지 tar residue 를 GC/MS 를 이용하여 분석하였고

69 가지 화학물질을 정성적으로 확인하였다. 이 중 20 개의 화학물질을 GC-FID 를 통하여 정량화하였고 이때 fluoroethane 을 내부 표준물질로 사용하였다. Tar residue 의 주요 성분은 syringol, guaiacol, furfural, catechol, cresol, eugenol 같은 페놀 유도체였다. 수증기 증류법을 이용하여 tar residue 로부터 syringol 을 분리하였으며 이때 순도는 90% 이상이였다.

제목: Development of cooling system with microencapsulated PCM slurries as a cold energy transporting media

연구자: S.H. Lee et al., Korea Institute of Energy Research

상변화 물질(phase change material, PCM)인 테트라데칸과 melamine-formation shell 로 이루어진 마이크로 캡슐이 60°C 에서 in-situ 로 중합되어 제조되었다. 5wt% Styrene Maleic Anhydride 용액이 emulsifier 로 사용되었고 균일한 에멀전을 위해 homo-mixer 가 이용되었다. Emulsifying 단계에서 rpm 을 증가시킴에 따라 캡슐의 크기는 작아지고 균일도는 향상되었다. 특정 농도의 Micro-PCM 에 대한 내구성과 화학적 저항성에 대한 테스트를 위하여 원심펌프, peristaltic pump, mono pump 등 3 가지 펌프를 사용하였다. Circulation 전후 마이크로 캡슐의 파손율은 10%(10000 사이클 동안의 내구성 테스트 시)와 2% (화학적 저항 테스트)미만이었다.

제목: Production of bio oil using agricultural wastes in a fluidized bed reactor

연구자: S.H. Lee et al., Korea Institute of Energy Research

유동층 열분해 장치(0.2m I.D., 2 m high)를 이용하여 톱밥, chaff, 목재 칩과 같은 농산 폐기물로부터 바이오오일을 생산하였다. 유동층 온도(350-600°C), 유동층 속도(1-4 U_{mf}), 공급속도 (1-3kg/h), 농산폐기물의 형태가 바이오 오일의 수율과 형태에 미치는 영향을 조사하였다. 바이오 오일의 수율은 반응온도를 증가시킴에 따라 감소하였는데 이는 가스로의 전환이 일어났고 산소와 유기 화합물간의 반응이 향상되었기 때문이다. Larch sawdust 의 바이오 오일은 aceto, furfural, cresol, phenol, vanillin, levoglucosan, acetosyringone 등으로 구성되었다. 반응온도가 증가함에 따라 페놀 같은 저 분자량 화합물에 비하여 고분자량 화합물의 peak intensity 가 감소하였다.