

촉매 디자인의 최신 동향 I

한국에너지기술연구원

이승재

상업용 *hydrotreating catalysts*은 대개 니켈이나 코발트에 의해 촉진되는 폴리브덴이나 텅스텐 황화물의 황화물 활성상이 알루미늄에 담지된다. 최근 환경 규제가 심해지고 있어, 이러한 촉매들의 성질을 향상시키려는 연구가 매우 중요하다. 따라서 폴리브덴이나 텅스텐 황화물에 기반하는 촉매의 제조 방법과 활성화 방법을 개선하기 위한 연구들을 살펴보고자 한다.

1. Heteropolyanions

현재 *hydrotreating catalysts*를 제조하기 위해 산업적으로 사용되고 있는 모든 기술들은 산화물 전구체를 사용하여 활성 형태로 황화시키는 것이다. 이들 촉매들은 알루미늄 지지체 표면 위의 산성 화학종들의 분포와 성질이 활성화와 활성상태에서의 성능에 중요하다. 지지체에 Mo나 Co의 담지량이 높을 경우에는, 벌크 상태의 MoO_3 나 CoMoO_4 입자들의 존재하여 촉매적 활성을 저하시키는 것으로 알려져 있다. 그러므로 담지된 화학종들은 고립된 oxoanion으로 존재하여야 한다. 그러나 알루미늄은 활성상의 전구체에 대해 비활성 지지체가 아니어서, cobalt aluminate의 형성으로 Co의 손실이 일어난다. 또한 알루미늄이 반응하여 heteropolyanion (HPA)와 같은 $(\text{NH}_4)_3[\text{Al}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ 을 형성한다. 이같은 HPA의 형성 자체는 주요 문제가 되지 않는다. 그러나 Mo의 담지량이 3.5 Mo at/nm^2 이상 되는 경우 결정화가 일어나 활성상의 고분산에 부정적인 영향을 미친다. P, Si, Co와 같은 다른 heteroatom들이 HPA를 형성할 수도 있다. 촉진 상의 전구체로 이러한 형태의 HPA를 사용하여 체계적인 연구가 이루어졌다. Phosphomolybdate, silicium heteropolymolybdate, molybdocobaltate 등이 알루미늄에 담지되었을 때 촉매 성능에 대해 연구되었다. 이 같은 HPA 전구체를 이용하여 황화물 촉매를 제조하였을 때, 촉진 효과에 의해 thiophene의 전환이 향상되는 것으로 나타났다. 촉매 제조시 phosphorus가 사용되었을 때, 이들 화합물들이 알루미늄에 담지된 대표적인 산성 화학종들이다. 전체적으로 기존의 촉매 제조를 위해 heteropolyanion의 사용은 중요할 뿐만 아니라 새로운 촉매의 디자인을 위한 잠재성을 지니고 있다.

2. 비담지된 MoS_2 기초의 촉매 제조와 고담지된 MoS_2 에 대한 응용

고담지 혹은 벌크 황화물 촉매의 새로운 영역이 최근 시장에 떠오르고 있다 (NEBULA-type catalyst). 단위 부피당 활성점의 양이 매우 높은 이 같은 시스템은 기

존의 촉매에 비해 높은 수준의 HDS를 제공한다. 따라서 새로운 벌크 혹은 높은 담지량의 황화물 촉매 제조가 유망한 연구 방향인 것처럼 보인다. 이 같은 HDS 촉매들은 모두 주요 성분으로 Mo(W)S₂ 황화물 상을 가지고 있기 때문에, 이들 황화물 제조의 새로운 방법들이 주요 중요점이 된다. 대부분의 금속 황화물과 같이, MoS₂도 각 원소들을 직접 조합하여 만들 수 있다. 그러나 촉매적 응용을 위해서는 결과물이 고분산을 이루도록 하는 방법이 필요하며, 이들이 대개 “soft chemistry” 방법이다. 이러한 형태의 제조는 대응되는 고체 상태의 반응에 비해 훨씬 낮은 온도에 일어난다. 존재하는 기술들은 다음과 같이 여러 그룹으로 나눌 수 있다: thiomolybdate와 같은 황 함유 전구체의 열적 분해, hydrothermal과 solvo-thermal 제조, 용액 반응, surfactant-assisted 합성 등.

첫번째 예는 고함량의 담지와 비담지된 촉매의 제조를 위한 수용액 반응이다. MoS₂는 thiomolybdate 전구체와 hydrazine을 사용하여 수용액상태에서 직접 생산할 수 있다. pH와 반응 온도가 적절히 조절되면, 이러한 방법으로 높은 비표면적을 가지는 샘플 (100-150 m²/g)을 얻을 수 있다. 이 샘플의 촉매 테스트는 매우 높은 HDS 활성을 나타낸다. 또한 제조 방법이 적당한 지지체 슬러리 존재하에서 수행되면 매우 활성이 높은 hydrotreating catalyst를 얻을 수 있다. 이러한 경우, 몰리브덴 황화물 슬랩이 용액으로부터 지지체에 기계적으로 부착된다. 이런 접근법으로 기존의 방법의 함침법에 의한 한계를 극복할 수 있다. 고함량의 MoS₂/Al₂O₃ 촉매를 보다 더 촉진시키기 위해서는 코발트가 용해될 수 있는 염의 형태로 추가되어야 한다. Cobalt acetylacetonate를 mild reflux 시키면, HDS을 높은 수준으로 촉진시킬 수 있다. 이런 경우, 코발트는 solution reflux 동안 MoS₂ 가장자리 위에 선택적으로 graft 되어 CoMoS 같은 화학종이 쉽게 형성된다. 한가지 주목할 점은 최적의 코발트 함량은 Co/Mo 비가 0.08-0.15 정도로 이는 함침에 의한 경우에서 얻어지는 0.4-0.5에 비해 매우 낮음으로써, 대부분의 Co가 지지체와 상호작용을 갖는 것을 피할 수 있다.

고효율의 hydrotreating catalyst를 얻기 위한 다른 접근법으로는 surfactant-assisted 합성이 있다. 높은 활성을 가지는 hydrotreating catalysts를 제조하기 위해 이온성 혹은 비이온성 계면활성제가 첨가된다. Thiomolybdate가 hydrazine 전구체에 의해 환원되는 반응에 cetyltrimethylammonium bromide (CTBA)가 반응 혼합물에 첨가된다. 그 결과 MoS₂ 나노 입자들이 높은 비표면적 (up to 210 m²/g)을 가지는 것으로 나타났다. 정렬된 mesophase가 제조된 샘플에서 관찰되지 않음에 따라 계면활성제가 열적 활성화 단계 전, 후에서 뼈대 역할을 한 것으로 보인다. Co나 Ni에 의한 효과적인 촉진을 얻기 위해서는 tergitol 혹은 triton으로 알려진 alkyl-polyethylenglycol 그룹과 ethylene glycol (EG)의 비이온성 계면활성제가 사용된다. 이렇게 제조된 촉매의 thiophene 전환에 대한 촉매 활성을 산업용 CoMo 촉매의 것과 비교하여 보면, 두 배 가까이 증가되는 것으로 관찰된다. 이들 촉매들은 4,6-DMDBT 전환에 대해 높은 HDS 활성을 나타내며, 이는 산업용 촉매에 비해 5배 이상 높다.

3. 활성화의 새로운 방법

산화물 촉매를 활성있는 황화물 형태로 활성화시키는 단계는 HDT unit의 성능을 위해 중요한 부분이다. 여러 절차들과 황화시키기 위한 물질들이 촉매 제조사들로부터 제안되고 있다. 보다 안전하고 빠른 활성화 방법이 항상 요구된다. 기존의 과정에서는 dimethyl disulfide (DMDS)가 사용된다. 산업적으로는 단계적인 활성화 과정이 사용되며, 상대적으로 저온에서 머무르게 하는 것이 중요하다. 실험실 스케일에서는 H_2/H_2S 의 혼합물이 이러한 활성화 단계에서 사용되며, 속도론적 연구가 대기압이나 4MPa의 고압에서 수행되었다. 다른 산업적 황화 방법들이 제안되었다. 예를 들어, Eurecat SA는 IRC에서 수행한 기본적인 연구를 바탕으로 하는 TOTSUCAT라 불리는 공정을 개발하였다. 미리 gas oil이나 rapeseed oil로 함침된 촉매를 H_2S 로 *ex situ* 활성화한다. 이러한 촉매들의 성능은 *in situ* 황화시킨 후 얻어진 것과 유사하거나 높은 것으로 나타났다. 이러한 공정은 HDT 반응기의 loading에 대해 안전한 방법을 제공한다.

4. 새로운 활성상을 디자인하기 위한 고체 상태 화학

전이금속 황화물 (TMS: transition metal sulfide)의 활성이 “volcano” 곡선을 나타내는 것에서 새로운 활성상에 대한 연구가 시작되었다. 여러 TMS가 매우 높은 활성이나 특정 선택도를 나타내는 좋은 활성상 후보로 나타났다. 이러한 시스템에 대한 연구는 TMS의 나노 입자에 대한 지식으로 확장되어, 기존 상에 적용될 수 있는 여러 개념들이 개발되었다.

가장 최근 연구들에는 제올라이트에 담지된 Ru 황화물과 알루미나에 담지된 Re 황화물이 있다.

제올라이트에 담지된 RuS_2 는 독특한 성질을 나타내며, 이는 부분적으로 금속성의 Ru의 나노 영역이 존재하는 것에 기인하는 것으로 보인다. 이러한 가설은 최근 RuS_x/HYd 촉매에서 확인되었다. 여기서 이들 금속성의 영역이 방향족 분자들 (톨루엔)을 위한 화학 흡착점이 된다.

레늄 황화물은 volcano 곡선에서 높은 활성을 나타낸다. 그러나 몇몇 연구에서만 ReS_2 촉매의 활성화에 대한 역할과 촉매 활성화에 대한 영향에 대해 연구되었다. 최근에는 thiophene의 HDS를 위한 $Re/\gamma-Al_2O_3$ 의 활성이 주목 받고 있다. HDS의 활성이 소성에 의해서는 크게 변하지 않았으나, H_2S/H_2 대신 H_2S/N_2 로 황화시키면 크게 개선되는 것으로 나타났다. 이 같은 효과는 서로 다른 Re 함유량에 대해 확인되어, 높은 활성의 촉매를 얻을 수 있다. 3.3 at/nm^2 의 Re이 함유된 촉매의 활성은 산업용 $NiMo/Al_2O_3$ 촉매에 비해 1.6 배 더 높은 것으로 나타났다.

고체상의 전기적 성질을 개선하기 위해서는 고체 상태 화학에 기초한 체계적인 접근법을 사용하여 상승효과를 나타낼 수 있는 ternary 시스템을 선정한다. 이러한 시스템들은 고체 용액이나 새로운 ternary 화합물이 될 수도 있다. 이들의 본래 촉매

적 활성을 결정하기 위해서는 이들이 상대적으로 soft condition 하에서 합성됨으로써 moderate하거나 높은 비표면적이 얻어진다. 그러면, 이러한 혼합된 시스템은 다양한 지지체에 담지된다. 특성분석을 통해 이러한 ternary 상들이 담지된 상태에서도 유지되는 것으로 나타난다.

이론적 방법들이 크게 발전됨에 따라, 이성분계의 경우와 같이 이들 ternary 계에서도 촉매 활성을 E_{M-S} 결합 에너지와 같은 이론적 설명 인자와 관련 지을 수 있다. 따라서 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 와 같은 고체 용액에서 결합 강도 에너지를 연속적으로 조정할 수 있다. 이같은 $Mo_{1-x}W_xS_2$ 활성상 위에 Ni로 촉진시킴으로써 NiMoS나 NiWS 촉매보다 더 높은 활성을 가지는 촉매를 얻을 수 있다. 이러한 예는 고체 상태 화학과 이론적 계산이 조합되어 HDT 촉매를 디자인하는 데 예측 가능한 접근이 가능하다는 것을 보여준다.

참고문헌

M. Breysse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard and M. Vrinat, "Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts", *Catalysis Today* 130 (2008) 3-13.