

## CoMo nitride의 탈황 반응 특성에 관한 연구

김 도완, 권 오학, 임 선기, \*고 영찬  
한국과학기술원 화학공학과  
\*쌍용정유 기술연구소

### Characteristics of CoMo Bimetallic Nitride Catalysts for Thiophene HDS

Do-Woan Kim, O-Hak Kwon, Son-Ki Ihm and \*Young-Chan Ko  
Dept. of Chem. Eng., Korea Advanced Institute of Science and Technology  
\*R&D Center, Ssangyong Oil Refining Co., Ltd

#### 서론

기존의 상업용 촉매보다 활성이 뛰어난 탈황촉매를 개발하기 위한 많은 연구들 중에 metal nitride와 carbide를 이용하는 연구가 최근에 많이 보고되고 있다 [1,2,3,4]. 이런 metal nitride는 약 200 m<sup>2</sup>/g의 높은 표면적을 가지며, 특히 탈질반응에서는 상업용 NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 비슷한 활성을 보이며, C-N 결합을 제거하는데 있어서 보다 뛰어난 선택도를 보이며, aromatic ring을 수소화 시키지 않아 수소의 소모가 상업용 촉매보다 작은 장점이 있다. 일반적인 상업용 촉매인 CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매는 Co와 Mo의 두 금속이 함께 존재할 경우 반응활성이 증가하는 상승효과(synergistic effect)를 보이며, 이 특성을 규명하는 것이 현재까지 탈황 촉매 연구의 주요 목표가 되어 왔다. 본 연구에서는 CoMo bimetallic nitride를 제조하여 티오펜 탈황반응에서의 상승효과를 조사하였다. 먼저 여러 물비를 가지는 CoMo oxide를 제조한 다음 암모니아를 이용하여 승온 환원반응을 이용하여 CoMo nitride를 제조하였다. 제조한 bimetallic nitride는 XRD를 이용하여 결정구조를 조사하였고, 고압에서 티오펜 수소화 탈황반응을 통해 반응활성을 조사하였다. 이외에 SEM, ICP 등을 이용하여 제조된 촉매의 특성을 조사하였다.

#### 실험

##### Co-Mo oxide 제조

Co와 Mo의 몰비를 (1:0), (0.2:0.8), (0.5:0.5), (0.7:0.3), 그리고 (0:1)의 비율로 변화시키면서 Co-Mo oxide를 제조하였다. 제조방법은 Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O와 (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> · 4H<sub>2</sub>O의 전구체를 몰비에 맞춰 200 cc의 증류수에 녹인 다음, 두 용액을 혼합한 후 rotary evaporator에서 진공 · 건조하였다. XRD를 이용하여 제조된 CoMo oxide를 조사하여 그림 1에, ICP 분석결과를 표 1에 나타내었다. Co:Mo의 비가 5:5일 때는 대부분이 CoMoO<sub>4</sub>로 존재하며, (0.2:0.8)의 경우는 MoO<sub>3</sub>와 CoMoO<sub>4</sub>가 물리적으로 혼합되어 있고, (0.7:0.3)의 경우 CoMoO<sub>4</sub>와 Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 물리적으로 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

Table 1. Surface areas and ICP results of prepared CoMo oxide.

Oxide	Composition <sup>a</sup> , Co/(Co+Mo)	ICP results <sup>a</sup> , Co/(Co+Mo)	Surface area, m <sup>2</sup> /g
A	0.0	-	4
B	0.2	0.17	12
C	0.5	0.50	16
D	0.7	0.66	16
E	1.0	-	17

a: mol ratio

### CoMo nitride 및 sulfide의 제조

CoMo nitride의 제조는 quartz 반응기에 1.4g의 제조한 CoMo oxide를 채운 다음 고순도의 암모니아(99.999%)를 흘리면서 temperature-programmed-reduction (TPR)의 방법으로 제조하였다. 온도 승온방법은 상온에서 350 °C 까지 급속하게 온도를 올린 다음, 450 °C까지 150분간, 700 °C까지 75분 동안 그리고 700 °C 에서 60분을 유지한 다음 상온으로 온도를 낮추었다[4,5,6]. 제조한 Mo<sub>2</sub>N은 1% O<sub>2</sub>/He가스를 20 cc/min의 유속으로 흘리면서 천천히 passivation시켰다. 이때 암모니아의 유량은 160 cc/min으로 고정하였다. 제조된 CoMo nitride 는 표면적 측정, XRD, SEM 등을 이용하여 분석하였다.

CoMo sulfide는 quartz 반응기에 CoMo oxide 1.0g을 채운 다음 반응기의 온도를 400 °C로 헬륨을 흘리면서 승온시켰다. 400 °C에서 30분간 더 유지한 다음 400 °C에서 2시간동안 10 % H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 혼합가스를 60 cc/min의 유량으로 흘리면서 Co-Mo sulfide를 제조하였다.

### 반응 실험

촉매의 반응성을 조사하기 위하여 모델 반응으로 티오펜 탈황반응을 고압의 stainless steel로 만들어진 반응기에서 수행하였다. 반응을 수행하기 전에 각 촉매는 다음과 같은 일련의 과정을 통해 in-situ로 환원처리 하였다. 상온에서 400 °C까지 10 °C/min의 승온속도로 헬륨(60cc/min)을 흘리면서 온도를 올린 다음, 그 온도에서 30분간 유지하였다. 다음 고순도 수소(30cc/min)를 400 °C에서 2시간동안 흘리면서 환원 처리한 후, 다시 헬륨을 흘려 purging하였다. 전처리가 끝난 후 수소와 티오펜의 유량을 150 cc/min, 0.035 cc/min(액체유량)으로 고정하여 400 °C 에서 반응을 수행하였다. 수소와 티오펜의 몰 비는 15였으며 정상상태는 반응 시작 후 3시간 후에 이루어졌다. 이때 반응압력은 15기압이었다. 생성물은 OV-101로 채워진 컬럼을 이용하여 TCD가 장착된 가스 크로마토그래프를 통해 정량 분석하였다.

**특성분석**

제조된 CoMo oxide 및 nitride는 X-ray diffraction(Rigaku)을 이용하여 벌크 조성을 조사하여 확인하였으며, 제조 촉매의 표면적은 질소 흡착 장치(Areameter II)를 이용하여 측정하였다. 촉매의 morphology는 SEM(Philips)을 이용하여 확인하였다.

**결과 및 토론**

**제조촉매의 XRD 분석 결과**

제조된 CoMo nitride 촉매의 XRD 분석 결과를 그림 2에 나타내었다. Mo만 존재할 경우는 전형적인  $Mo_2N$ 의 결정구조를 보였지만, Co와 Mo의 몰비가 (0.5:0.5)의 경우는  $CoMoO_4$ 에서 다른 결정구조( $CoMoN$ )로 전환되었음을 확인할 수 있었다. Co만이 존재할 경우에도 기존의 알려진  $Co_2N$ 와는 다른 결정구조를 보였다. Co와 Mo의 몰비가 (0.2:0.8)일 경우에는  $Mo_2N$ 과  $CoMoN$ 가 혼합되어 있음을 확인할 수 있으며, Co와 Mo의 몰비가 (0.7:0.3)일 경우에는  $CoMoN$ 와  $CoN$ 가 서로 혼합되어 있음을 알 수 있었다.

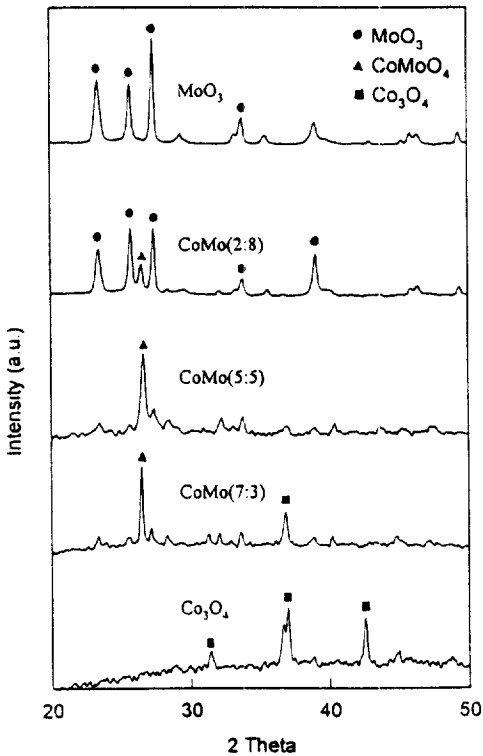


Fig. 1. XRD patterns of CoMo oxides.

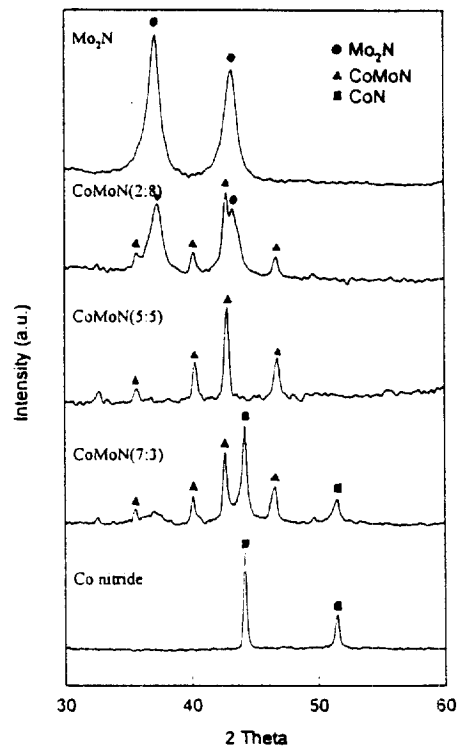


Fig. 2. XRD patterns of CoMo nitrides.

### 반응실험 결과

탈황 반응성을 조사하기 위해 고압의 반응장치에서 반응실험을 수행하였다. 표 2는 단위 표면적당 반응활성을 나타낸 것이다. 표에서 알 수 있듯이 단위 표면적당 반응활성은 (0.5:0.5)에서 최고의 활성을 보이는 상승효과를 보였으며, nitride의 활성이 sulfide에 비해 최고 2배까지 높음을 알 수 있었다.

Table 2. HDS activities of CoMo nitrides and sulfides.

Code	Composition Co/(Co+Mo)	Surface area, m <sup>2</sup> /g		HDS Conversion, %		Specific activity ( $\mu$ mol/m <sup>2</sup> · min)	
		Sulfide	Nitride	Sulfide	Nitride	Sulfide	Nitride
A	0.0	22	115	3.4	19.5	34	37
B	0.2	23	66	6.9	31.1	66	104
C	0.5	20	19	9.0	13.4	99	155
D	0.7	11	41	3.6	22.8	70	122
E	1.0	9	12	3.4	1.7	86	31

### 참고 문헌

1. J.C. Schlatter, S.T. Oyama, J.E. Metcalfe and J.M. Lambert, Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1648 (1988).
2. E.J. Markel and J.W. van Zee, *J. Catal.*, **126**, 643 (1990).
3. D.L. Sajkowski and S.T. Oyama, *Prepr-Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.*, **35(2)**, 233 (1990).
4. J.G. Choi, J.R. Brenner, C.W. Colling, B.G. Demczyk, J.L. Dunning and I.T. Thompson, *Catal. Today*, **15**, 201 (1992).
5. L. Volpe, S.T. Oyama and M. Boudart, in "Preparation of Catalysts III", p147, Elsevier, Amsterdam, 1983.
6. G.S. Ranhotra, G.W. Haddix, A.T. Bell and J.A. Reimer, *J. Catal.*, **108**, 24 (1987).