

Keggin형 헤테로폴리산 촉매를 이용한 선박용 경유의 산화 탈황

오현우, 우희철*

부경대학교 화학공학과
48547 부산광역시 남구 신선로 365

(2019년 2월 14일 접수; 2019년 2월 20일 수정본 접수; 2019년 2월 21일 채택)

Oxidative Desulfurization of Marine Diesel Using Keggin Type Heteropoly Acid Catalysts

Hyeonwoo Oh, and Hee Chul Woo*

Department of Chemical Engineering, Pukyong National University
365, Sinseon-ro, Nam-gu, Busan, 48547, Korea

(Received for review February 14, 2019; Revision received February 20, 2019; Accepted February 21, 2019)

요 약

산화탈황반응은 디벤조티오펜(dibenzothiophenes, DBTs)과 같이 제거하기 어려운 구조의 황화합물들을 선택적으로 산화하여 설펍사이드(sulfoxide)와 설펍(sulfone) 등의 형태로 전환하고, 이들을 추출과 흡착에 의해 제거할 수 있기 때문에 최근 많은 주목을 받고 있다. 본 연구에서는 선박용 경유의 산화탈황반응을 회분식반응기에서 산화제 과산화수소(H₂O₂)와 함께 다양한 헤테로폴리산 담지촉매에 의해 수행하였다. 제조 촉매들은 X-선 회절분석(XRD), X-선 형광분석(XRF), X-선 광전자 분광분석(XPS) 및 질소 흡착등온선 등의 기법에 의해 특성분석이 이루어졌다. 유망한 지지체인 실리카에 30 wt% 담지된 헤테로폴리산 촉매 활성 순위는 황 제거율 기준으로, 30 H₃PW₁₂/SiO₂ > 30 H₃PMo₁₂/SiO₂ > 30 H₄SiW₁₂/SiO₂ 순으로 나타났으며, 이는 헤테로폴리산의 고유 산세기에 기인한 것으로 판단된다. 30 H₃PW₁₂/SiO₂ 촉매는 반응 온도 30 °C, 촉매량 0.025 g mL⁻¹ (cat./oil), 반응 시간 1 h의 반응조건 하에서 약 66%의 가장 높은 초기 황 제거율을 보였다. 그러나 H₃PW₁₂/SiO₂ 촉매의 재사용성 실험을 통해 확연하게 활성이 저하됨을 확인하였으며 이는 활성 성분인 H₃PW₁₂의 용출에 기인한 것으로 보인다. H₃PW₁₂/SiO₂ 촉매로의 세슘 양이온(Cs⁺) 도입에 의한 용해도의 변화와 함께 촉매의 안정성이 개선되었으며, Cs⁺ 이온교환된 촉매는 최소 5회 이상 재사용이 가능함을 확인하였다.

주제어 : 산화탈황, 선박용 경유, 헤테로폴리산, 과산화수소, 담지 촉매

Abstract : Oxidative desulfurization (ODS) has received much attention in recent years because refractory sulfur compounds such as dibenzothiophenes can be oxidized selectively to their corresponding sulfoxides and sulfones, and these products can be removed by extraction and adsorption. In this work, The oxidative desulfurization of marine diesel fuel was performed in a batch reactor with hydrogen peroxide (H₂O₂) in the presence of various supported heteropoly acid catalysts. The catalysts were characterized by XRD, XRF, XPS and nitrogen adsorption isotherm techniques. Based on the sulfur removal efficiency of promising silica supported heteropoly acid catalysts, the ranking of catalytic activity was: 30 H₃PW₁₂/SiO₂ > 30 H₃PMo₁₂/SiO₂ > 30 H₄SiW₁₂/SiO₂, which appears to be related with their intrinsic acid strength. The 30 H₃PW₁₂/SiO₂ catalyst showed the highest initial sulfur removal efficiency of about 66% under reaction conditions of 30 °C, 0.025 g mL⁻¹ (cat./oil), 1 h reaction time. However, through the recycle test of the H₃PW₁₂/SiO₂ catalyst, significant deactivation was observed, which was attributed to the elution of the active component H₃PW₁₂. By introducing cesium cation (Cs⁺) into the H₃PW₁₂/SiO₂ catalyst, the stability of the catalyst was improved with changing the solubility, and the Cs⁺ ion exchanged catalyst could be recycled for at least five times without severe elution.

Keywords : Oxidative desulfurization, Marine diesel, Heteropoly acid (HPA), Hydrogen peroxide, Supported catalyst

* To whom correspondence should be addressed.
E-mail: woohc@pknu.ac.kr; Tel: +82-51-629-6436; Fax: +82-51-629-7487

doi: 10.7464/ksct.2019.25.1.091 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

1. 서론

원유의 정제 또는 업그레이딩 공정을 통해 얻을 수 있는 대표적인 운송용 탄화수소 액체연료에는 휘발유, 경유 그리고 중유 등이 있다[1]. 이 연료들에 존재하는 불순물 중, 특히 황 성분은 운송 수단에서 연소과정을 거치며 산성비와 대기 오염을 일으키는 주요 물질인 황산화물(SO_x)로 배출된다. 최근 발표에 따르면 전 세계에서 배출되는 이산화황(SO₂) 중, 선박에서의 배출량이 전체의 약 70%를 차지한다[2]. 이에 국제해사기구(international maritime organization, IMO)에서는 선박 운항 시 발생하는 고농도의 황산화물 배출로 인한 환경 오염을 줄이기 위해 선박 연료유의 황 함유량에 대한 규제를 발표하였다. 이는 기존에 사용하던 고유황연료 대신 저유황 연료의 사용을 의무화하는 규제로, 2020년 이후에는 모든 해역에서 현재 황 함유량 기준치인 3.5 wt% 이하 대신 0.5 wt% 이하의 선박 연료유만 허용된다[3,4]. 따라서 선박 연료유에 포함된 다량의 황화합물을 제거하기 위한 고심도 탈황 기술 및 공정 개발이 필요하다.

선박 연료유에 포함된 황은 주로 메르캅탄(mercaptans), 티오에테르(thioethers), 이황화물(disulfides), 티오펜(thiophene)과 그 유도체로 이루어져 있으며 60% 이상이 디벤조티오펜(dibenzothiophenes, DBTs) 화합물과 같은 다환형 구조를 지닌 황화합물들로 존재한다[5]. 기존 연료유 제조를 위한 탈황 공정에서는 주로 CoMo/Al₂O₃ 또는 NiMo/Al₂O₃ 등의 불균일 촉매에 의한 수소첨가탈황(hydrodesulfurization, HDS)반응을 통해 황화합물의 황 성분을 황화수소(H₂S)로 전환하여 제거한다. 그러나, 이 반응은 DBTs 화합물이 지닌 특이한 다환형 구조로 말미암아 촉매 활성점과의 접근에 대한 입체장애가 존재하게 되어 분자 내의 황 성분 제거가 쉽지 않다[6]. 또한 HDS반응에는 다량의 수소가 사용되며 높은 온도와 압력이 요구된다는 단점이 있다. 이에 기존 HDS 공정에서 생산된 연료유로부터 강화되는 환경규제에 적합한 고심도 탈황공정에 의한 저유황 연료유의 제조를 위해서는 황 성분을 선택적으로 제거하는 새로운 탈황공정이 요구되며, 고심도 탈황공정을 위해 산화탈황(oxidative desulfurization, ODS)반응을 고려할 수 있다. 산화탈황반응은 산화제에 의한 산화반응을 통해 황화합물을 산소가 결합된 설폭사이드(sulfoxide) 혹은 설포네(sulfone) 등의 화합물로 전환하여 황화합물에 π-결합을 형성함으로써 극성을 증가시켜 이를 분리함으로써 제거가 어려운 다환형 황화합물들의 선택적 제거에 매우 유리하다[7]. 이는 HDS에 비해 보다 완화된 낮은 온도와 압력 하에서 수행 가능하다는 장점이 있다[8,9].

주로 산화탈황공정은 연료유 속에 포함된 황화합물의 선택적 산화반응과 이들 산화된 황화합물에 대한 용매추출인 두 단계로 이루어진다. 일반적으로 연구되고 있는 산화반응 시스템으로는 과산화수소(H₂O₂) 산화제와 함께 촉매로서 주로 이온성 액체, TS-1 분자체, 금속산화물(WO₃, MoO₃ 등), 헤테로폴리산 등이 적용되었다[10-14]. 특히, 헤테로폴리산은 높은 산도와 다양한 화학적 구조 및 특성으로 인해 다양한 분야에서

많은 연구가 이루어지고 있다[15-18]. 특히 keggin ([XM₁₂O₄₀]ⁿ⁻)형 구조를 지닌 헤테로폴리산은 강한 브뢴스테드(Brønsted) 산도를 지니고 있으며[19] 높은 산화력과 열안정성으로 인해 산화촉매로서 매우 적합하다[20,21].

본 연구는 인조 모델유의 탈황연구에서 벗어나 상업적으로 유통되는 선박용 경유에 포함된 황화합물에 대해 keggin형 헤테로폴리산 담지 촉매에 의한 산화탈황반응 연구를 수행하였다. 산화제로 과산화수소를 사용하였으며, 헤테로폴리산의 담지량, 촉매량, 반응 온도, 반응 시간 및 재사용성에 대해 변수 실험을 적용하였다. 산화된 황화합물은 용매추출을 통해 분리 제거하였고, 제조한 촉매의 성능은 황 제거율을 기준으로 평가하였다.

2. 실험방법

2.1. 촉매 제조

헤테로폴리산 촉매는 건식 함침법(incipient wetness impregnation, IWI)을 이용하여 제조하였다. 헤테로폴리산은 Sigma-Aldrich사의 포스포텅스텐산(H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O), 포스포몰리브덴산(H₃PMo₁₂O₄₀·xH₂O) 그리고 실리코텅스텐산(H₄SiW₁₂O₄₀·xH₂O)을 사용하였다. 지지체로는 Merck사의 무정형 실리카(SiO₂)와 Sigma-Aldrich사의 중형기공성 실리카, MCM-41과 알루미늄(γ-Al₂O₃)를 사용하였으며 촉매를 제조하기 전에 110 °C에서 24 h 동안 건조한 후 사용하였다. 촉매에 담지하고자 하는 헤테로폴리산의 담지량에 따라 농도를 조절하여 헤테로폴리산 수용액을 지지체의 기공부피에 상응하도록 담지하였다. 담지된 촉매는 110 °C에서 12 h 동안 건조한 후 300 °C에서 2 h 동안 소성하였다[21]. 이렇게 제조된 촉매들은 H₃PW₁₂/SiO₂, H₃PMo₁₂/SiO₂, H₄SiW₁₂/SiO₂으로 각각 명명하였다.

활성탄(activated carbon, Daejung)을 지지체로 한 촉매는 함침법(impregnation)을 이용하여 제조하였다. 먼저 포스포텅스텐산을 물에 용해시켜 수용액을 제조한 뒤 일정량의 활성탄을 넣어주고 1 h 동안 교반한 뒤 진공회전농축기(rotary evaporator)에서 진공 증류하였다. 그리고 110 °C에서 12 h 동안 건조한 뒤 300 °C의 온도에서 2 h 동안 소성하였다. 이 촉매는 H₃PW₁₂/AC으로 표시하였다.

그리고, H₃PW₁₂/SiO₂ 촉매에 세슘 양이온(Cs⁺) 교환된 Cs₃PW₁₂/SiO₂ 촉매는 두 번의 건식 함침법을 통해 제조하였다. 먼저 탄산세슘(Cs₂CO₃, Sigma-Aldrich, 99.9%) 수용액을 실리카에 담지한 뒤, 110 °C에서 12 h 동안 건조한 후 300 °C에서 2 h 동안 소성하여 Cs₂CO₃/SiO₂를 제조하였다. 여기에 H⁺/Cs⁺ = 1의 당량비가 되도록 포스포텅스텐산(H₃PW₁₂O₄₀·xH₂O, H₃PW₁₂)을 위와 같은 방법으로 담지하여 수소 양이온과 세슘 양이온과의 이온교환을 일으킨 뒤 동일한 조건에서 건조한 후 소성하였다.

최종적으로, 제조한 헤테로폴리산 담지 촉매의 최종 명명은 담지량과 헤테로폴리산 종류 및 지지체를 고려하여 30 wt%의 H₃PW₁₂가 실리카에 담지된 촉매의 경우, 30 H₃PW₁₂/SiO₂으로 나타내었다.

2.2. 촉매 특성 분석

제조된 촉매의 결정상을 확인하기 위해 Philips사의 X'Pert-MPD System을 이용하여 XRD (X-ray diffraction) 분석을 수행하였다. 이 때 사용한 전압과 전류는 40 kV, 30 mA이고, 5 ~ 90°의 고각 범위 내에서 2° (2θ) min⁻¹의 스캔 속도로 0.02° 간격으로 기록하였다. 구성 성분의 조성을 확인하기 위해 Shimadzu사의 XRF-1800을 이용하여 XRF (X-ray fluorescence) 분석을 수행하였다. 4 kW 에너지의 Rh-Kα X-선 방사선원(radiation source)을 이용하였으며 가속전압 40 kV 및 전류 95 mA를 가하여 분석하였고, 구성 성분의 조성은 FP (fundamental parameter)법을 이용하여 계산하였다. 촉매의 비표면적을 확인하기 위해 Quantachrome사의 Autosorb-iQ 가스 흡착 분석기를 이용하여 120 °C에서 3 h 동안의 전처리 후 질소 흡착 실험을 수행하였다. 비표면적은 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 식을 이용하여 계산하였다. 활성물질의 담지량에 따른 촉매의 표면구조를 확인하기 위해 Thermo Scientific사의 MultiLab 2000을 이용하여 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석을 수행하였다. 개관 스펙트럼(survey spectra)의 통과 에너지(pass energy)는 50 eV, 분해능은 0.5 eV이며, 고분해능 스펙트럼에서의 통과 에너지는 20 eV, 분해능은 0.02 eV로 하였다.

2.3. 선박용 경유의 산화탈황반응

약 200 ppmw 농도의 황 성분을 함유한 선박용 경유의 산화탈황반응은 교반 및 가열 장치가 장착된 Radleys사의 Carousel 6 plus reaction station을 이용하여 회분식으로 수행하였으며, 250 mL 부피의 반응기를 사용하였다. 산화반응 수행을 위해 선박용 경유와 촉매의 비율을 0.005 ~ 0.05 g mL⁻¹ (cat./oil)의 범위로 하여 교반하며 일정한 반응 온도(30, 80 °C)까지 가열하였다. 반응기 내부 온도의 안정화를 위해 30 min 동안 반응 온도를 유지한 뒤 과산화수소(H₂O₂, Junsei, 30%) 산화제를 O/S 몰 비가 100이 되도록 도입하였으며, 1 h 또는 3 h 동안 교반한 뒤 상온에서 냉각하였다. 이를 추출공정을 이용하여 산화된 황화합물의 제거를 위해 아세토니트릴(acetonitrile, Junsei, 99.5%)을 추출용매로써 사용하였으며 선박용 경유와 동일한 부피만큼 첨가하여 30 min 동안 교반한 후 원심분리기를 이용하여 촉매를 분리하고 상분리를 통해 산화제의 생성물과 용매를 분리하였다. 산화탈황 처리된 선박용 경유의 황 농도 분석은 Mitsubishi Chemical Analytech사의 NSX-2100V를 이용하여 원유 및 석유제품-황분 시험 방법(KS M 2027 : 2010)의 자외선 형광 분광법을 통해 수행되었다. 촉매의 성능은 선박용 경유의 황 제거율을 기준으로 평가하였다. 황 제거율은 산화탈황반응 전-후의 선박용 경유의 황 농도로 계산하였으며, 이를 Equation (1)에 나타내었다.

Sulfur removal (%) =

$$\left(1 - \frac{\text{Concentration of sulfur (after reaction)}}{\text{Concentration of sulfur (before reaction)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1. 지지체의 영향

본 연구에서 촉매의 지지체를 선정하기 위해 다양한 지지체에 H₃PW₁₂를 30 wt% 담지시킨 촉매를 제조하였으며, 선박용 경유 1 mL 당 0.025 g의 촉매를 이용하여 30 °C에서 3 h 동안 산화탈황반응을 수행하였다. 지지체로는 무정형의 실리카, 중형기공성 실리카 물질인 MCM-41과 활성탄 그리고 표면이 산성을 띠는 알루미늄을 후보로 하였다. 그 결과를 Figure 1에 나타내었으며 각 촉매의 황 제거율은 실리카 ≈ MCM-41 >> 활성탄 > 알루미늄 순으로 나타났다. 비표면적 분석 결과, Table 1에서 보듯이 MCM-41 지지체 촉매의 비표면적은 648 m² g⁻¹으로서 무정형 실리카 지지체인 촉매의 비표면적 310 m² g⁻¹보다 약 2배로 나타났지만 탈황성능은 약 67.0%로 유사하게 나타났다. 이는 두 촉매에 담지된 활성물질인 H₃PW₁₂가 두 지지체의 넓은 비표면적으로 인하여 담지량 30 wt%에서는 단층 이하(submonolayer)로 잘 분산되어 있어 비표면적이 황 제거율에 영향을 거의 미치지 않는 것으로 판단된다. 반면 알루미늄과 활성탄을 지지체인 촉매의 황 제거율은 각각 48.6%, 58.4%로 나타났다. 활성탄 담지촉매의 경우에는 비표면적은 MCM-41의 것과 비견할 만큼 매우 크지만 활성탄의 표면과 경유의 탄화수소와의 흡착 친화성으로 인하여 활성성분 H₃PW₁₂

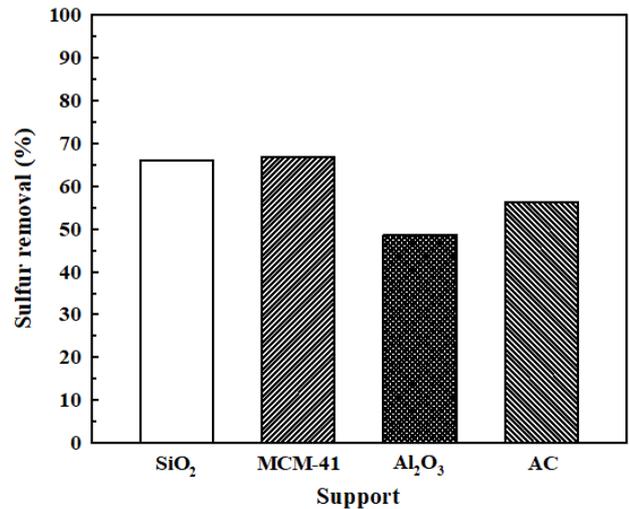


Figure 1. Effect of support on sulfur removal over H₃PW₁₂ catalysts. Reaction conditions: catalyst amount = 0.025 g mL⁻¹ (cat./oil), T = 30 °C, t = 3 h, O/S molar ratio = 100.

Table 1. BET surface area of H₃PW₁₂ supported on different supports

Sample	BET surface area, S _{BET} (m ² g ⁻¹)
30 H ₃ PW ₁₂ /SiO ₂	310
30 H ₃ PW ₁₂ /MCM-41	648
30 H ₃ PW ₁₂ /Al ₂ O ₃	113
30 H ₃ PW ₁₂ /AC	653

가 분산된 활성탄 표면적이 영향을 받은 것으로 보인다[22]. 알루미늄 담지 촉매의 경우, 실리카 담지 촉매에 비해 약 36%에 불과한 작은 비표면적을 제공함으로써 활성 물질의 분산도가 낮은 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 실리카를 헤테로폴리산 촉매의 유망한 지지체로 선정하였으며, 이에 3종의 keggin형 헤테로폴리산(H_3PW_{12} , H_3PMo_{12} , H_4SiW_{12})을 담지한 촉매의 활성을 비교 조사하였다.

3.2. Keggin형 헤테로폴리산 촉매의 활성 비교

유망한 지지체로 선정한 실리카에 3종의 keggin형 헤테로폴리산을 30 wt% 담지한 촉매를 제조하여 촉매량, 반응 온도와 반응 시간을 변수로 하여 각 촉매의 활성을 비교 조사하였다.

먼저 헤테로폴리산 촉매의 도입량이 산화탈황반응에 미치는 영향을 선박용 경유 1 mL당 0.005 ~ 0.05 g의 촉매량 범위 내에서 확인하였으며, 그 결과를 Figure 2에 나타냈다. 30 H_3PW_{12}/SiO_2 촉매의 경우, 0.005 ~ 0.01 g 범위의 촉매량에서는 황 제거율이 급격하게 증가하였으며, 그 이상의 촉매량에서는 황 제거율이 약간 증가함을 보였다. 반면에 30 H_3PMo_{12}/SiO_2 와 30 H_4SiW_{12}/SiO_2 촉매의 경우에는 0.005 ~ 0.025 g 촉매량 범위에서 황 제거율이 빠른 증가를 보였으나 그 이상의 촉매량에서는 일정한 황 제거율을 나타냈다. 다소 흥미롭게도 세 가지 촉매들은 선박용 경유 1 mL당 0.025 g의 촉매량 즉, 0.025 g mL^{-1} 지점에서 약 60% 부근의 비슷한 황 제거율의 활성을 보였다.

반응 온도가 황 제거율에 미치는 영향을 30 °C와 80 °C의 두 온도에서 확인하였으며 그 결과를 Figure 3에 나타내었다. 30 °C와 80 °C의 반응 온도에서 30 H_3PW_{12}/SiO_2 촉매의 황 제거율은 각각 62.3%, 63.3%로 비슷하게 나타났으며, 이 반응 온도 범위에서는 큰 영향을 받지 않는 것으로 판단된다. 반면에 30 H_3PMo_{12}/SiO_2 와 30 H_4SiW_{12}/SiO_2 촉매는 보다 높은 반응온도에서 황 제거율이 낮게 나타났으며, 이는 두 촉매가 30

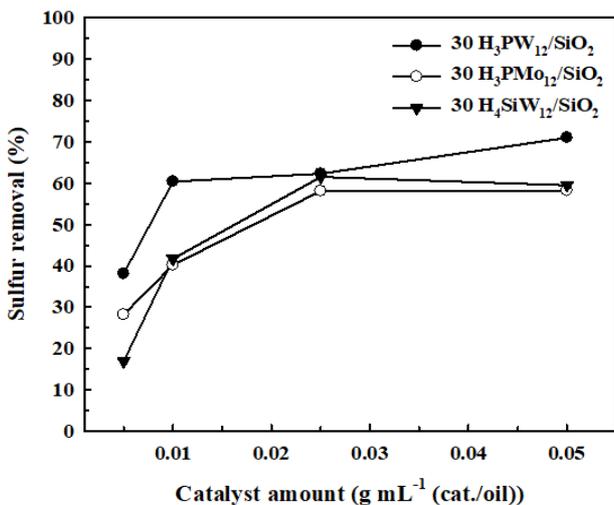


Figure 2. Effect of catalyst amount on sulfur removal over heteropoly acid catalysts. Reaction conditions: T = 30 °C, t = 3 h, O/S molar ratio = 100.

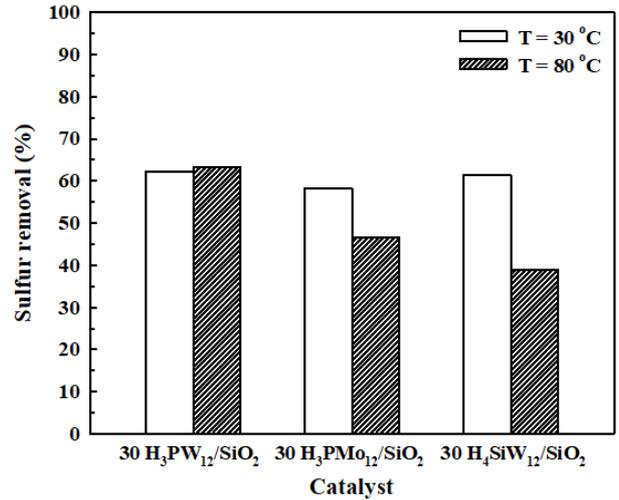


Figure 3. Effect of reaction temperature on sulfur removal over heteropoly acid catalysts. Reaction conditions: catalyst amount = 0.025 g mL^{-1} (cat./oil), t = 3 h, O/S molar ratio = 100.

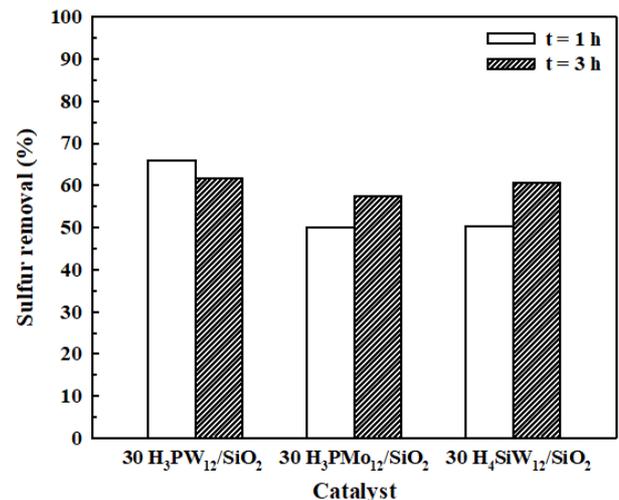


Figure 4. Effect of reaction time on sulfur removal over heteropoly acid catalysts. Reaction conditions: catalyst amount = 0.025 g mL^{-1} (cat./oil), T = 30 °C, O/S molar ratio = 100.

H_3PW_{12}/SiO_2 촉매에 비해 높은 온도에서는 안정하지 않는 것으로 판단된다.

반응 시간이 황 제거율에 미치는 영향을 확인하기 위해 30 °C에서 1 h 또는 3 h 동안 산화탈황반응을 수행하였으며, 그 결과를 Figure 4에 나타냈다. 30 H_3PW_{12}/SiO_2 촉매의 황 제거율은 1 h 반응 후 약 66%, 3 h 반응 후 약 62%이었다. 반면에 30 H_3PMo_{12}/SiO_2 와 30 H_4SiW_{12}/SiO_2 촉매의 황 제거율은 반응 시간이 1 h 일 때 약 50%, 3 h 일 때 약 60%를 보임에 따라 황 제거율이 반응 시간에 약간의 영향을 받는 것으로 보인다.

앞서 수행한 촉매량, 반응 온도, 반응 시간 등의 실험변수의 결과를 종합하였을 때, 황 제거율에 대한 촉매의 성능은 30 H_3PW_{12}/SiO_2 > 30 H_3PMo_{12}/SiO_2 > 30 H_4SiW_{12}/SiO_2 순이

며, 이는 헤테로폴리산의 산 세기에 기인하는 것으로 사료된다[23]. 즉, 보다 강한 산의 세기를 지닌 H_3PW_{12}/SiO_2 가 좋은 활성을 보인 것으로 파악되었다.

이상의 결과로부터 가장 적합한 산화탈황반응 조건은, 30 H_3PW_{12}/SiO_2 촉매가 0.025 g mL^{-1} (cat./oil)에 해당하는 촉매량과 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 보다 완화된 온도 그리고 1 h의 비교적 짧은 반응 시간에서 약 66% 높은 활성을 지닌 것으로 판단된다.

3.3. H_3PW_{12} 담지량의 영향

가장 유망한 촉매로 선정된 H_3PW_{12}/SiO_2 촉매에 대해 담지량의 영향을 10 ~ 50 wt% 범위에서 조사하였다.

H_3PW_{12} 담지량에 따라 제조한 촉매의 결정성을 확인하기 위해 XRD 분석을 수행하였으며 그 결과를 Figure 5에 나타냈다. JCPDS Card File 50-0657의 H_3PW_{12} 회절패턴과 비교 시, 30 wt% 이상의 담지량을 지닌 촉매의 회절패턴에서 H_3PW_{12} 의 결정성을 나타내는 주요 피크(peak)를 $2\theta = 10.3^\circ$ 와 25.4° 부근에서 확인할 수 있었으며 이는 각각 H_3PW_{12} 구조의 (110)면과 (222)면을 의미한다. 이를 통해, 촉매 제조 후에도 H_3PW_{12} 의 구조가 그대로 유지됨을 확인할 수 있으며, 담지량의 증가에도 불구하고 매우 낮은 회절 강도를 보임에 따라 실리카 담체에 활성물질이 매우 잘 분산된 것을 알 수 있다.

Table 2에는 XRF와 BET 분석을 통해 확인한 촉매의 구성 성분 조성과 비표면적을 나타내었다. H_3PW_{12} 의 실제 담지량은 이론 담지량에 비해 약 5 ~ 9% 높게 나타났으며, 담지량이 10 wt%에서 50 wt%까지 증가할수록 비표면적이 $415 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 에서 $192 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ 로 점차 감소하였다. 이는 담지량이 증가함에 따라 지지체의 기공에 활성물질이 분산됨과 동시에 기공 부피가 감소하며[24], 높은 담지량에서는 일부 기공의 막힘 현상이 일어나는 것으로 생각된다. 그러나, XRD결과에서 보듯이 활성성분의 침입에 의한 큰 결정성은 아직 이뤄지지 않은 것으로 보인다.

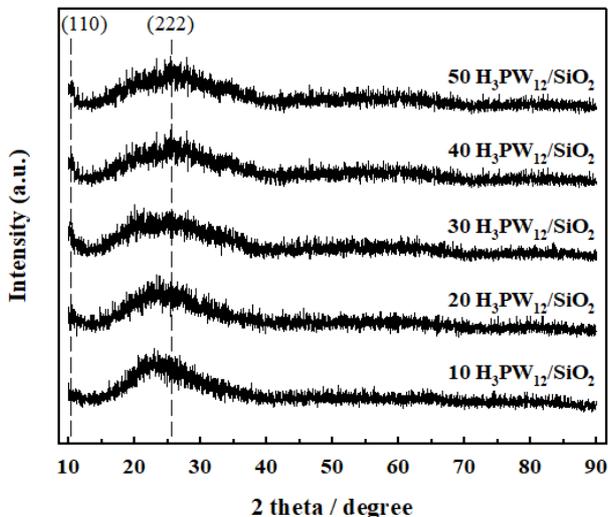


Figure 5. XRD patterns of H_3PW_{12}/SiO_2 catalysts with various H_3PW_{12} loading.

Table 2. Atomic composition and BET surface area of silica support and H_3PW_{12}/SiO_2 catalysts

Sample	Atomic composition ^{a)} (wt%)			H_3PW_{12} loading ^{a)} (wt%)	BET surface area, ^{b)} S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)
	P	W	Si		
SiO_2	-	-	-	0	472
10 H_3PW_{12}/SiO_2	0.346	23.7	75.2	16.6	415
20 H_3PW_{12}/SiO_2	0.544	39.9	59.2	28.5	360
30 H_3PW_{12}/SiO_2	0.681	51.6	47.4	38.4	310
40 H_3PW_{12}/SiO_2	0.784	58.6	40.4	45.8	256
50 H_3PW_{12}/SiO_2	0.737	73.7	25.6	55.6	192

^{a)} Determined and calculated by XRF analysis

^{b)} Specific surface area obtained by the BET method

촉매의 표면 구조를 확인하기 위해 수행된 XPS 분석 결과를 H_3PW_{12} 의 실제 담지량과 W와 Si 원자로부터 방출되는 광전자 신호의 세기에 대한 비($W(4f)/Si(2p)$)에 대해 도식하여 Figure 6에 나타내었다. H_3PW_{12} 의 담지량이 증가함에 따라 H_3PW_{12} 표면에서 방출되는 W의 광전자 신호의 세기가 증가하여 광전자 세기의 비, $W(4f)/Si(2p)$ 가 약 40 wt%의 담지량에 이르기까지 선형적으로 가파르게 증가함을 보이며, 그 이상의 담지량에서는 완만한 증가 양상을 보였다. 이 결과로부터 H_3PW_{12} 의 담지량 약 40 wt% 부근까지는 단층 이하를 형성하며, 그 이상의 담지량에서는 다층(multi-layer)의 벌크 구조가 이뤄지는 것으로 생각된다. 그러나, XRD결과로부터 40 wt% 이상의 담지량에서도 결정성 입자의 크기는 X-선 회절의 한계인 약 4 nm 부근으로 보여진다.

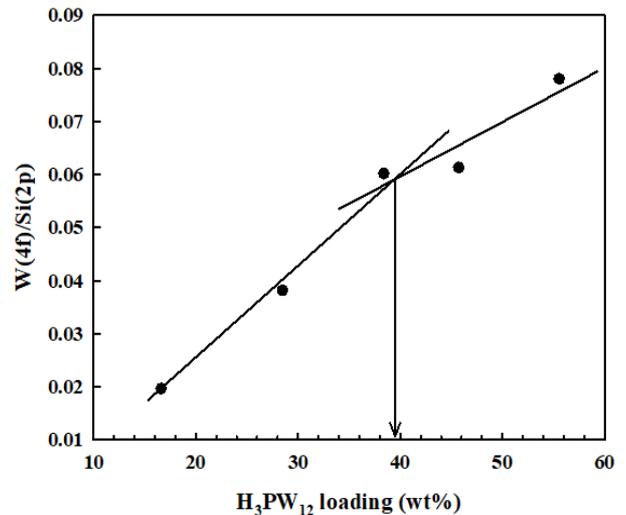


Figure 6. XPS analysis of H_3PW_{12}/SiO_2 catalysts with various H_3PW_{12} loading.

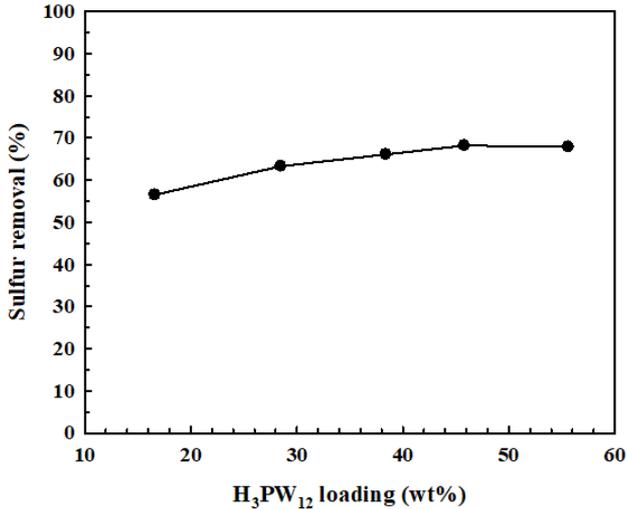


Figure 7. Effect of H_3PW_{12} loading on sulfur removal over H_3PW_{12}/SiO_2 catalysts. Reaction conditions: catalyst amount = 0.025 g mL^{-1} (cat./oil), $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 3 \text{ h}$, O/S molar ratio = 100.

Figure 7은 H_3PW_{12} 담지량에 따라 제조한 촉매의 산화탈황 반응에 대한 반응 활성 결과를 나타낸 것이다. H_3PW_{12} 의 담지량이 증가할수록 황 제거율도 증가하는 경향을 나타냈으며 담지량 38.4 wt%의 촉매($30 H_3PW_{12}/SiO_2$)부터는 황 제거율이 약 66 ~ 68%로 비슷하게 나타났다. XPS 분석(Figure 6)에서 알 수 있듯이 H_3PW_{12} 의 실제 담지율이 약 40% 이하의 촉매는 단층 이하를 이루고 있으므로 담지량이 증가할수록 표면에 존재하는 활성점의 수가 증가하여 황 제거율이 빠르게 증가하지만, 그 이상의 담지량에서는 다층을 형성함으로써 탈황 성능이 비슷하게 나타나는 것으로 사료된다.

3.4. 촉매 재사용성 평가

$30 H_3PW_{12}/SiO_2$ 촉매를 이용하여 재사용성을 평가하였으며 그 결과를 Figure 8에 나타냈다. 촉매 재사용성 실험에서 산화탈황반응은 총 5회 수행하였으며, 사용한 촉매를 원심분리를 통해 회수한 후 세척과정 없이 새로운 반응에 사용하였다. 초기 황 제거율은 약 70%로 높게 나타났으나 재사용 횟수가 증가함에 따라 황 제거율이 감소하는 경향을 나타냈으며 5회 재사용 시 황 제거율이 약 20%까지 감소함과 동시에 촉매 회수율이 76%로 나타났다. Li et al. [25]에 의하면, H_3PW_{12} 담지 촉매를 이용한 산화탈황연구에서는 촉매의 성분분석을 통해 활성성분인 H_3PW_{12} 의 담지량이 4회의 산화탈황반응 후 20.1 wt%에서 6.4 wt%로 반응물의 용출에 의해 크게 감소하였음을 보고하였다. 이와 같이 본 실험에서의 재사용 횟수의 증가에 따른 황 제거율과 촉매 회수율의 감소 원인은 반응 활성물질인 H_3PW_{12} 의 성분이 현 반응조건 하에서 용출되는 것으로 판단된다.

이러한 문제를 극복하고자 H_3PW_{12} 의 수소 양이온(H^+)을 세습 양이온(Cs^+)과의 이온교환을 통해 $30 Cs_3PW_{12}/SiO_2$ 촉매를

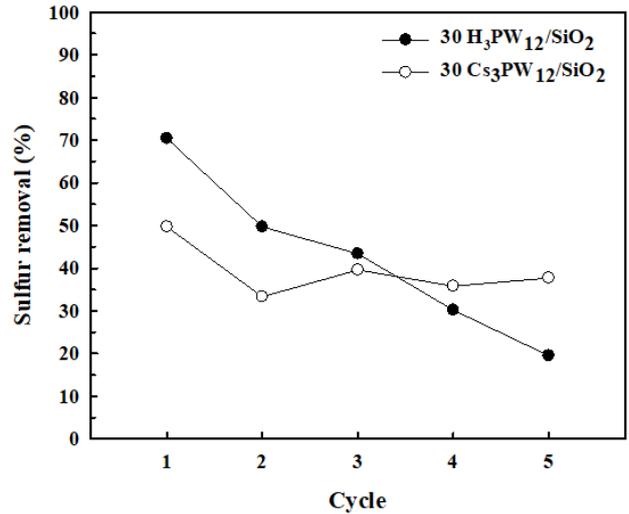


Figure 8. Reusability test of $30 H_3PW_{12}/SiO_2$ and $30 Cs_3PW_{12}/SiO_2$ catalysts. Reaction conditions: catalyst amount = 0.025 g mL^{-1} (cat./oil), $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $t = 1 \text{ h}$, O/S molar ratio = 100.

제조하였으며 재사용성을 평가하였다. 초기 황 제거율은 약 50%로 $30 H_3PW_{12}/SiO_2$ 촉매보다 낮게 나타났으며 이는 H_3PW_{12} 로의 세습 양이온 도입으로 인한 산 세기의 감소가 원인으로 판단된다[26]. 그러나 그 이후의 반응에서는 약 33 ~ 40% 범위 내에서 거의 일정한 황 제거율을 유지하며 $30 H_3PW_{12}/SiO_2$ 촉매보다 안정한 황 제거율을 나타냈다. 이는 Kozhevnikov [19]에 보고된 바와 같이 헤테로폴리산은 양이온의 종류에 따라 물성이 달라지며 NH_4^+ , K^+ , Cs^+ 등과 같은 양이온과 이온교환시 용해도가 매우 낮아진다는 특성에 의한 것으로 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 약 200 ppmw의 황화합물을 함유한 선박용 경유로부터 황화합물 제거를 위해 keggin형 헤테로폴리산 담지 촉매와 산화제로서 과산화수소를 사용하여 산화탈황반응 수행하였다. 제조된 헤테로폴리산 담지촉매들 가운데 실리카 지지체 촉매의 반응활성이 보다 우수하였으며, 실리카에 30 wt% 헤테로폴리산이 담지된 촉매의 반응활성은 $30 H_3PW_{12}/SiO_2 > 30 H_3PMo_{12}/SiO_2 > 30 H_4SiW_{12}/SiO_2$ 순으로 나타났다. 이는 담지된 헤테로폴리산의 산의 세기 순과 일치하는 경향을 보였다. 특히, $30 H_3PW_{12}/SiO_2$ 촉매는 반응 온도 $30 \text{ }^\circ\text{C}$, 반응 시간 1 h, 촉매량 0.025 g mL^{-1} (cat./oil) 반응조건 하에서 황 제거율 약 66%의 가장 뛰어난 초기 반응활성을 보였다. 그러나 촉매 재사용성 실험을 통해, 반응 회수에 따라 H_3PW_{12}/SiO_2 촉매의 성능 저하가 확인되었으며, 이는 산화탈황반응 중 H_3PW_{12} 성분의 용출에 기인한 것으로 판단된다. 이러한 재사용성에 대한 문제는 보다 낮은 용해도를 가진 세습 양이온을 도입한 Cs_3PW_{12}/SiO_2 촉매에 의해 재사용시의 용출에 의한 비활성화를 막고, 반응 활성의 안정성을 확보할 수 있었다. 다만, 이 촉매에 대한 활성의 극대화를 위한 최적화 연구는 필요한 것으로 생각된다.

감사

이 논문은 부경대학교 자율창의기술연구비(2017년)에 의하여 연구되었음.

References

- Chandra Srivastava, V., "An Evaluation of Desulfurization Technologies for Sulfur Removal from Liquid Fuels," *RSC Adv.*, **2**(3), 759-783 (2012).
- Eyring, V., Köhler, H. W., Van Aardenne, J., and Lauer, A., "Emissions from International Shipping: 1. The Last 50 Years," *J. Geophys. Res. Atmos.*, **110**(D17) (2005).
- Partanen, A. I., Laakso, A., Schmidt, A., Kokkola, H., Kuokkanen, T., Pietikäinen, J. P., Kerminen, V. M., Lehtinen, K. E. J., Laakso, L., and Korhonen, H., "Climate and Air Quality Trade-Offs in Altering Ship Fuel Sulfur Content," *Atmos. Chem. Phys.*, **13**(23), 12059-12071 (2013).
- Kim, A. R., and Seo, Y.-J., "The Reduction of SO_x Emissions in the Shipping Industry: The Case of Korean Companies," *Mar. Policy*, **100**, 98-106 (2019).
- Yang, Y.-z., Liu, X.-g., and Xu, B.-s., "Recent Advances in Molecular Imprinting Technology for the Deep Desulfurization of Fuel Oils," *New Carbon Mater.*, **29**(1), 1-14 (2014).
- de Souza, W. F., Guimarães, I. R., Guerreiro, M. C., and Oliveira, L. C. A., "Catalytic Oxidation of Sulfur and Nitrogen Compounds from Diesel Fuel," *Appl. Catal., A*, **360**(2), 205-209 (2009).
- Oh, H., Kim, J. M., Huh, K.-S., and Woo, H. C., "Oxidative Desulfurization of Marine Diesel Using WO_x/SBA-15 Catalyst and Hydrogen Peroxide," *Korean Chem. Eng. Res.*, **55**(4), 567-573 (2017).
- Dooley, K. M., Liu, D., Madrid, A. M., and Knopf, F. C., "Oxidative Desulfurization of Diesel with Oxygen: Reaction Pathways on Supported Metal and Metal Oxide Catalysts," *Appl. Catal., A*, **468**, 143-149 (2013).
- Kim, H., Jeong, K.-E., Jeong, S.-Y., Park, Y.-K., and Jeon, J.-K., "Decomposition of Dibenzothiophene Sulfone over KF/MgO Catalysts," *Clean Technol.*, **16**(1), 12-18 (2010).
- Bhutto, A. W., Abro, R., Gao, S., Abbas, T., Chen, X., and Yu, G., "Oxidative Desulfurization of Fuel Oils Using Ionic Liquids: A Review," *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **62**, 84-97 (2016).
- Serrano, D. P., Sanz, R., Pizarro, P., Moreno, I., and Medina, S., "Hierarchical TS-1 Zeolite as an Efficient Catalyst for Oxidative Desulfurization of Hydrocarbon Fractions," *Appl. Catal., B*, **146**, 35-42 (2014).
- Jia, Y., Li, G., and Ning, G., "Efficient Oxidative Desulfurization (ODS) of Model Fuel with H₂O₂ Catalyzed by MoO₃/γ-Al₂O₃ Under Mild and Solvent Free Conditions," *Fuel Proc. Technol.*, **92**(1), 106-111 (2011).
- Xiao, X., Zhong, H., Zheng, C., Lu, M., Zuo, X., and Nan, J., "Deep Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene Using a Flower-Like WO₃·H₂O Catalyst in an Organic Biphasic System," *Chem. Eng. J.*, **304**, 908-916 (2016).
- Komintarachat, C., and Trakarnpruk, W., "Oxidative Desulfurization Using Polyoxometalates," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **45**(6), 1853-1856 (2006).
- Rafiee, E., and Nobakht, N., "Keggin Type Heteropoly Acid, Encapsulated in Metal-Organic Framework: A Heterogeneous and Recyclable Nanocatalyst for Selective Oxidation of Sulfides and Deep Desulfurization of Model Fuels," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **398**, 17-25 (2015).
- Timofeeva, M. N., "Acid Catalysis by Heteropoly Acids," *Appl. Catal., A*, **256**(1), 19-35 (2003).
- Long, D.-L., Burkholder, E., and Cronin, L., "Polyoxometalate Clusters, Nanostructures and Materials: From Self Assembly to Designer Materials and Devices," *Chem. Soc. Rev.*, **36**(1), 105-121 (2007).
- Hill, C. L., "Progress and Challenges in Polyoxometalate-Based Catalysis and Catalytic Materials Chemistry," *J. Mol. Catal. A: Chem.*, **262**(1), 2-6 (2007).
- Kozhevnikov, I. V., "Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions," *Chem. Rev.*, **98**(1), 171-198 (1998).
- Richard, F., Célérier, S., Vilette, M., Comparot, J.-D., and Montouillout, V., "Alkylation of Thiophenic Compounds over Heteropoly Acid H₃PW₁₂O₄₀ Supported on MgF₂," *Appl. Catal., B*, **152-153**, 241-249 (2014).
- Chamack, M., Mahjoub, A. R., and Aghayan, H., "Cesium Salts of Tungsten-Substituted Molybdophosphoric Acid Immobilized onto Platelet Mesoporous Silica: Efficient Catalysts for Oxidative Desulfurization of Dibenzothiophene," *Chem. Eng. J.*, **255**, 686-694 (2014).
- Jeirani, Z., Niu Catherine, H., and Soltan, J., "Adsorption of Emerging Pollutants on Activated Carbon," *Rev. Chem. Eng.*, **33**, 491-522 (2017).
- Chon, H., and Seo, G., "Introduction of Catalysis, 4th Edition," Hanrimwon, Seoul, (2002).
- Khder, A. E. R. S., Hassan, H. M. A., and El-Shall, M. S., "Acid Catalyzed Organic Transformations by Heteropoly Tungstophosphoric Acid Supported on MCM-41," *Appl. Catal., A*, **411-412**, 77-86 (2012).
- Li, B., Ma, W., Liu, J., Han, C., Zuo, S., and Li, X., "Synthesis of the Well-Ordered Hexagonal Mesoporous Silicate Incorporated with Phosphotungstic Acid through a Novel Method and its Catalytic Performance on the Oxidative Desulfurization Reaction," *Catal. Commun.*, **13**(1), 101-105 (2011).
- Shiju, N. R., Williams, H. M., and Brown, D. R., "Cs Exchanged Phosphotungstic Acid as an Efficient Catalyst for Liquid-Phase Beckmann Rearrangement of Oximes," *Appl. Catal., B*, **90**(3), 451-457 (2009).