

## 제올라이트담지 촉매상에서 이산화탄소의 산화제로의 활용 연구(I)

박민석, 장종산, 최지연, 박상언  
한국화학연구소 촉매연구부 공업촉매연구팀

### Utilization of Carbon Dioxide as an Oxidant over Zeolite Supported Catalysts(I)

M.S. Park, J.-S. Chang, J.Y. Choi, and S.-E. Park  
Industrial Catalysis Lab., Catalytic Div., KRICT

#### I. 서 론

Delmon 등은 이산화탄소에 의한 Greenhouse 효과를 줄이는 노력으로 에너지 절약 이외에 광합성과 원자력에너지 이용 및 촉매전환이 그 해결책으로 지적한 바 있으며, Somorjai [2]는 Greenhouse 효과를 줄이는 효과적인 방법으로 이산화탄소를 탄소원으로서 여러 화학공정에 활용하는 것이라고 언급한 바 있다. 이런 노력들의 일환으로 이산화탄소로부터 수소 등을 환원제로 한 유효화합물 제조 연구가 활발히 진행되고 있다. 이것은 대부분 환원에 의한 활용방법이나, 최근 이산화탄소를 산화제로 활용하는 개념이 도입되어 이에 대한 응용 연구가 시작되고 있다. Bartholomew [3]가 코크의 가스화에 있어서 산소와 물과 함께 이산화탄소도 산화력이 있음을 지적한 바와 같이 이산화탄소는 nontraditional, unusual 또는 mild oxidant 및 산소 전달물질로 간주되며, 특별히 탄화수소와의 반응에서 산화제로서의 역할이 중요시되고 있다.

본 연구에서는 메탄, 프로판의 이산화탄소 개질 반응, 프로판의 산화적 탈수소 반응, 에틸벤젠의 탈수소 반응 및 산소결합 산화물에서의 이산화탄소로부터 일산화탄소 제조 반응들을 조사하므로써 이산화탄소의 산화제로서의 활용과 역할에 대해 살펴보고자 하였다.

#### II. 실 험

실험에 사용된 금속 또는 금속산화물 담지 촉매는 ZSM-5 제올라이트 구조를 갖는 Silicalite (UOP S-115)와 NaY를 담체로 사용하였다. Ferrite 산화물을 담지한 경우를 제외하고 촉매의 각 금속성분은 질산염 형태로 제올라이트와 섞어서 고상 반응법으로 담지시켰으며, 소성로에서 600 - 800°C 온도로 소성하여 금속산화물 형태로 제조하였다. Ferrite의 담지는 침전-퇴적법으로 제조하였다. 그리고 반응 전에 필요에 따라 5% 수소로 환원시켜 반응들의 촉매활성을 조사하였다. 각 반응에 사용된 대표적인 촉매는 Table 1에 나타낸 바와 같다.

**Table 1. Utilization of CO<sub>2</sub> as an Oxidant and Zeolite-Supported Catalysts**

Reaction	Catalst	Reaction Temp.
Catalytic Reforming of CH <sub>4</sub> and C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	K <sub>0.08</sub> Ni <sub>1.0</sub> Ca <sub>0.2</sub> Ox(17.9wt.%) on Silicalite	700°C
Oxydehydrogenation of C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	Mn-Ca on Silicalite	800°C
Oxydehydrogenation of Ethylbenzene	Ferrites (2wt.%) on HZSM-5	600°C
CO <sub>2</sub> Dissociation	Ferrites (2wt.%) on NaY	400°C

### III. 결과 및 토론

#### 1) 이산화탄소 개질반응

이산화탄소에 의한 메탄의 개질반응에 대해 본 연구에서 설계한 Ni/ZSI와 KNiCa/ZSI 촉매상에서 평형에 근접하는 높은 활성을 얻은 바 있다[4,5]. 특히 KNiCa/ZSI에서는 활성이 높을 뿐 아니라 코크생성도 전혀 관찰되지 않았다. 메탄의 개질반응에 기존에 널리 사용되고 있는 수증기 대신에 이산화탄소를 산화제로 사용할 경우에 CO 함량이 보다 높은 CO/H<sub>2</sub>의 비가 1인 합성가스를 얻을 수 있다. 한편 이산화탄소에 의한 프로판의 개질반응의 경우에는 CO 함량이 메탄 개질반응에 비해 훨씬 높은 합성가스가 얻을 수 있다.

#### 2) 프로판의 산화적 탈수소화 반응

Table 2는 제올라이트 담체에 담지된 망간 계열의 촉매상에서 이산화탄소를 이용한 프로판 탈수소 반응의 결과를 나타내었다. Mn 만이 담지된 경우 이산화탄소는 반응에 관여하지 않고 프로판의 탈수소 반응만이 진행되었다. 그러나 Mn에 Ca, Cr 등으로 수식한 경우에 탈수소 반응에 의한 올레핀 생성 뿐만 아니라 CO를 비롯한 합성가스가 함께 관찰되었다. 수식된 망간촉매의 경우 이산화탄소에 의한 프로판의 산화적 탈수소가 일어남을 확인할 수 있었다.

#### 3) 에틸벤젠의 산화적 탈수소화 반응

공업적으로 Styrene은 에틸벤젠의 탈수소에 의해 제조되는데 본 연구에서는 HZSM-5 또는 NaY에 담지된 Ferrite 산화물 촉매상에서 이산화탄소를 이용하여 에틸벤젠 탈수소 반응에 대한 높은 활성을 얻었다. Table 3에 나타낸 바와 같이 NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/HZSM-5 촉매상에서 이산화탄소를 사용하지 않은 경우에 비해 높은 에틸벤젠 전환율과 Styrene 수율이 얻어졌으며, 이산화탄소를 사용한 경우 CO 생성물도 관찰되었다. 이러한 결과로부터 이산화탄소가 산화제로 작용하여 에틸벤젠의 산화적 탈수소화 반응에 기여하였음을 알 수 있었다.

#### 4) 이산화탄소 해리반응

Fig. 1은 환원된 KNiCa/ZSI 촉매상에서 CO<sub>2</sub> ----> CH<sub>4</sub> ----> CO<sub>2</sub>의 기체를 반복

Table 3. Dehydrogenation of Ethylbenzene with CO<sub>2</sub> over Zeolite-Supported Ferrite Catalysts at 600°C

Catalyst	Carrier gas	Ethylbenzene Conversion (%)	Styrene Yield (%)
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /HZSM-5	CO <sub>2</sub>	55.1	38.3
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /HZSM-5	N <sub>2</sub>	41.2	33.9
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaY <sup>a)</sup>	CO <sub>2</sub>	35.0	22.2
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /NaY	CO <sub>2</sub>	16.3	10.1
ZnFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaY	CO <sub>2</sub>	50.1	34.9
MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /NaY	CO <sub>2</sub>	30.5	19.2

<sup>a)</sup>W/F = 60 g-cat/h/mol; CO<sub>2</sub>/EB = 30 : 1 (mol/mol); Catalyst pretreatment: reduction at 500°C for 1h. <sup>b)</sup>reaction at 500°C.

Table 4. Amount of CO formed in the Dissociation of CO<sub>2</sub> Pulsated on Oxygen-Deficient or Reduced Catalysts

Catalyst	Temp. (°C)	Amount of CO formed (μmol)
KNiCa/ZSI	600	1.63
NiCa/ZSI	600	1.18
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> /gNaY*	400	0.22
NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>b</sup>	400	1.18
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> /gNaY*	400	6.24
La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1-x</sub> CoO <sub>3-y</sub> /HZSM-5*	400	0.61

\* after reduction at 500°C for 1h. <sup>b)</sup>One pulse contained 30.2 μmol of CO<sub>2</sub>.

Table 2. Conversion of CO<sub>2</sub> with Propane Supported Mn and Ni Catalysts<sup>a)</sup>

Catalyst	Conversion, %		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> Selectivity, %	Olefin Yield, %	CO/Olefin
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	CO <sub>2</sub>			
12%Mn-6%Cr/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	80.0	15.9	17.7	40.8	0.39
12%Mn/Silicalite	60.3	-	17.4	29.5	-
6%Mn-12%Ca/ZSI <sup>b)</sup>	89.8	19.8	19.0	50.1	0.40
KNiCa/ZSI <sup>b)</sup>	68.2	91.6	7.0	4.8	38.2

<sup>a)</sup>Reaction Condition: 800°C, P(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>) = 10 kPa, CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 3, GHSV = 2 x 10<sup>4</sup>h<sup>-1</sup>

<sup>b)</sup>Same as Condition (a) except CO<sub>2</sub>/C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> = 2

ZSI Support : Silicalite zeolite mixed with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (20 wt.%)

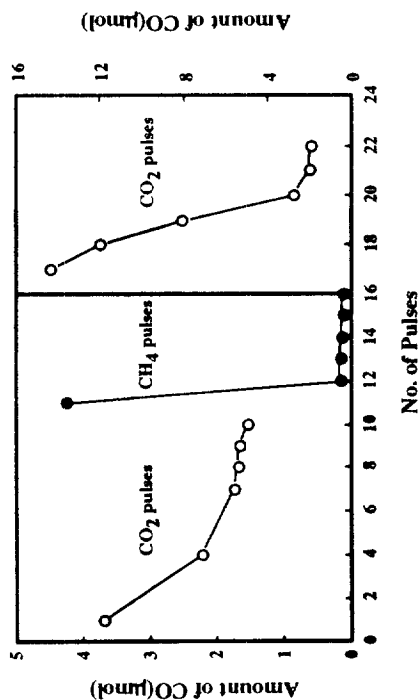


Fig. 1. The amount of CO formed in the dissociation of CO<sub>2</sub> and the oxidation of CH<sub>4</sub> on fully reduced K-Ni-Ca/ZSI catalyst via pulsed reaction at 600°C

적으로 첨가한 펄스반응 결과를 나타낸 것이다. 펄스반응으로 환원된 니켈 담지 촉매상에서 이산화탄소를 통과시킬 때 환원된 니켈표면에서 이산화탄소의 해리에 의해 일산화탄소가 생성됨을 관찰할 수 있다. 이산화탄소를 10회 펄스 후에 이산화탄소 해리로부터 흡착된 표면산소는 KNiCa/ZSI 촉매상에 동일한 조건에서 메탄의 펄스를 주입할 때 첫번째 펄스에서 물과 함께 다량의 CO가 생성되었다. 그리고 다시 여기에 이산화탄소 펄스를 주입했을 때 2번째 펄스까지 첫번째 cycle의 이산화탄소 펄스 주입에 비해 4배 이상 높은 다량의 CO ( $15.2 \mu \text{mol}$ )가 생성되었다. 이러한 반응 거동은 메탄과 이산화탄소의 반응이 니켈의 표면산소에 크게 의존하기 때문으로 생각된다. 즉, 메탄의 탄소화 반응은 부분적으로 산화된 니켈 표면보다는 보다 환원된 니켈 표면에서 촉진되며, 후자의 경우 니켈 표면에서의 코크 생성이 증대된다. 그에 따라 메탄 펄스 cycle 후 이산화탄소와 반응시킬 때 역 Boudouard 반응에 의해 이산화탄소의 흡착해리량보다 훨씬 높은 CO 생성이 일어나게 됨을 알 수 있다.

또한 제올라이트에 담지된 Ferrite 계열의 산화물상에서 CO<sub>2</sub> 해리반응을 통해 반응성을 살펴보았을 때 Table 4에 나타낸 바와 같이 사용된 산소결핍성 촉매들은 이산화탄소와의 반응시 탄소로 전환되기 보다는 CO로 해리되었다. 이러한 결과는 이산화탄소의 해리가 환원된 니켈촉매상에서 뿐만 아니라 산소결핍 산화물상에서 가능하며, 산소결핍도가 반응성과 밀접한 관련이 있음을 보여주는 결과라고 생각된다.

#### IV. 결론

본 연구에서는 메탄, 프로판의 이산화탄소 개질 반응, 프로판의 산화적 탈수소 반응, 에틸벤젠의 탈수소 반응 및 산소결함 산화물에서의 이산화탄소로부터 일산화탄소 제조 반응들을 조사하여 이산화탄소가 산화제로서 활용될 수 있음을 확인하였다. 또한 이산화탄소를 산화제로 이용한 이러한 반응에 제올라이트 담체에 담지된 금속 또는 금속산화물 촉매가 효과적으로 작용하였다.

#### IV. 참고문헌

- 1) Delmon, B.: *Appl. Catal. B*, **1**, 139 (1992).
- 2) Sormorjai, G.A.: *Catal. Today*, **18**, 113 (1993).
- 3) Bartholomew, C.H.: *Chem. Eng.*, Nov. 12, 96 (1984).
- 4) Chang, J.-S., Park, S.-E., Lee, K.-W. and Choi, M.J.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1587 (1994).
- 5) Chang, J.-S., Park, S.-E., H. Chon: *Appl. Catal.*, under revision (1996).