톨루엔을 이용한 이산화탄소의 고정에서 금속촉매 환원의 영향

조재형, 신상훈, 송요순
전남대학교 공업화학과

Effect of Metal Reduction in Carbondioxide Fixation using Toluene

Jai-Hyoung Cho, Sang-Hun Shin, Yo Soon Song
Department of Chemical Technology, Chonnam National University,
Gwang-ju Korea 500-757

서론

일산화탄소(CO)를 촉매를 이용하여 탄화수소로 만드는 공정이 1920년부터 연구되어 CO의 전환반응을 C_1화학으로 불리다가, 온실효과 문제가 대두됨으로 인해서 일산화탄소보다 이산화탄소의 고정이 더 중요하게 되었다. 이산화탄소는 CO에 비해서 반응성이 월등 낮기 때문에 어려운 반응이긴 하나 그 동안에 CO와 수소의 반응에서 얻어진 경험이 있고, 산화제 반응물인 CO를 CO_2로 대체해 보자는 개념으로 연구가 시작되었다. CO_2-H_2 반응에서 원하는 생성물로서는 메탄올이 가장 유력하며 여러 가지 부반응이 있는데 궁극적으로는 탄화수가 여럿인 탄화수소까지 (특히 올레핀으로) 생성하는 연구를 목표로 진행되고 있다. 환원제로는 수소를 사용하다가 수소는 고가임으로 수소를 대체할 환원제로서는 지구상에 매장량이 풍부한 메탄이 가장 활발하게 시도되고 있다. 메탄을 사용하였을 때에 원하는 생성물은 CO와 H_2로 이는 C_1화학의 대표라고 할 수 있는 Fischer-Tropsch 공정의 출발물질이 됨으로 이 공정의 반응물로 이용할 수 있다. 또한 다른 환원제의 대안으로 프로판이 시도된 바도 있는데 이는 프로판이나 부탄은 LPG 생성물로 나오는데 이 두 파라핀은 연료 이외에는 특별하게 이용되지 않기 때문에 수소 대신 산화제로 이용하여 자원의 효율적인 이용으로 연구가치가 있다.

이산화탄소의 고정에서 환원제로 톨루엔으로 시도하고자 한다. 톨루엔은 원유의 촉매 분해공정에서 다량 생산되는데 전 세계적으로 수요보다는 공급이 많기 때문에 생산량의 대부분이 용매로 쓰이고 있다. 따라서 유럽 및 미국에서는 톨루엔을 수소화 함께 처리하여 벤젠을 생산하는 공정은 1960년대부터 정유산업에 있어서 전통적인 공정이었다. 또한 정유공장에서 부산물로 생성되는 고 비점 알킬 벤젠도 다량으로 생성되기 때문에 이 혼합물을 처리하여 벤젠으로 전환하는 효율적인 촉매 공정 개발이 계속 연구되고 있다. 이산화탄소를 톨루엔과 반응시켜 원하는 반응 생성물은 벤젠(C_6H_6)과 수소(H_2) 및 일산화탄소(CO)가 나온다. 이 중에서 벤젠은 다른 두 기체에 비해 비점이 월등히 높기 때문에 분리가 쉽다. 그리되면 CO와 H_2는 앞서 메탄이나 프로판의 연구와 같이 Fischer-Tropsch 공정의 출발 물질이 되어 경제적인 가치가 크다.

큐멘의 수소화 알킬기 제거 공정의 연구에서 금속의 환원정도에 따라서 벤젠의 선택도가 달라진다고 하였는데, 이는 큐멘의 흡착상태가 선택도에 중요한 영향을 미침으로 보고하였다. 이 반응에 사용할 수 있는 촉매는 금속촉매, 금속 산화물촉매 및 산촉매가 있다. 금속상태나 산화된 상태에 따라서 촉매의 역할이 달라지기 때문에 촉매적 기능도 다르다. 본 연구는 촉매의 환원도가 반응활성에 미치는 영향을 보고자 하였다.

이론

톨루엔에 의한 이산화탄소의 반응은 다음과 같은 반응이 일어날 수 있다.

$$Toluene + CO_2 \rightarrow 2CO + H_2 + Benzene \quad (1)$$

$$CO_2 + H_2 = CO + H_2O \quad (2)$$

$$CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O \quad (3)$$

$$Toluene + H_2 \rightarrow Benzene + CH_4 \quad (4)$$

식 (1)은 원하는 반응으로서 생성물은 일산화탄소와 수소 벤젠이 나온다. 일산화탄소와 수소는 Fischer-Tropsch 반응의 출발 물질이고, 다른 생성물인 벤젠과 분리가 쉽다. 또한 벤젠과 톨루엔은 전 세계적으로 수급 현상이 불균형하다. 벤젠은 부족한 반면, 톨루엔은 항상 과잉으로 생성되어 있다. 그 외의 반응은 역 수성가스 반응(2), 일종의 Fischer-Tropsch(3), 기리고 톨루엔의 수소화 알킬기 제거 반응으로 일명 Hydel 공정이다. 이런 부반응은 수소의 농도가 커질 때나 CO의 농도가 커지면 일어 날 수 있다. 또한 촉매의 선정에 따라 부반응이 활발해 지기도 한다.

그 동안 CO_2 고정에서 많은 연구자들은 수소를 대체하는 환원제로서는 메탄을 가장 많이 사용하였다. 그리고 아주 드물게 프로판을 사용하기도 했다. 그동안 연구에 사용한 촉매를 보면 제올라이트나 알루미나에 여러 가지 금속/금속산화물을 담지시켜 사용하였다. Ni, Pd, Pt 등의 금속이나 Ba, Li, Ca, Mg 등의 알칼리 토금속 등을 사용해 왔다. 대부분의 반응은 어느 정도 일어나지만 담체의 종류 금속에 따라 반응식이 다르고 주로 코킹 현상이 부가되는 결과를 얻었다.

이 공정은 벤젠고리는 잘 보존되면서 메틸기의 탄소를 활성화시키고, 이산화탄소의 산소 하나가 메틸기의 탄소와 반응하여 벤젠과 수소 일산화탄소가 생성되려면 반응물의 흡착 형태, 또는 흡착 세기가 매우 중요할 것이라고 생각할 수 있다.

그러기 위해서는 톨루엔이 내부 확산이 잘 일어나야 하기 때문에 담체의 세공 크기도 하나의 변수로 작용하고, 금속 종류나 그의 환원 상태도 반응에 영향을 만이 미친다. 큐멘의 수소화 알킬기 제거 연구에서는 Ni-W 촉매의 환원 상태가 반응 선택도에 영향이 크고 텅스텐의 다양한 산화 상태에서 중간단계의 산화 상태가 수율이 제일 우수하다고 보고되었다.

실험

1. 촉매 제조:

촉매 제조는 $Ni(NO_3)$를 알루미나 또는 Y제올라이트 및 modernite에 incipient impregnation 법으로 담지시켜 사용하였다. 담지시킨 후 120 ℃에서 12시간 건조시키고, 550 ℃에서 5시간 소성하여 사용하였다. Pd와 Pt는 알루미나, 또는 Carbon에 담지되어 있는 상용촉매를(Merck Co.) 사용하였다.

2. TPD 및 TPR 실험

Micrmeritics Co의 TPD 실험장치를(PulseChemisorb 2704) 이용하여 촉매의 TPD 및 TPR 실험을 수행하였다. TPD는 100 ℃에서 촉매에 CO_2를 흡착시킨 후 He을 운반가스로 100 ml/min 유속으로 약 550 ℃까지, 10 ℃/min으로 올리면서 TPD 조사를 하였다. 촉매의 환원 거동을 알아보기 위해서 TPR 조사도 하였다. Ar에 수소가 5% 혼합된 가스로 촉매의 환원거동을 보았다. 생성되는 물을 제거하기 위해서 액체질소와 isopropyl 알콜을 혼합한 트랩을 설치하였다.

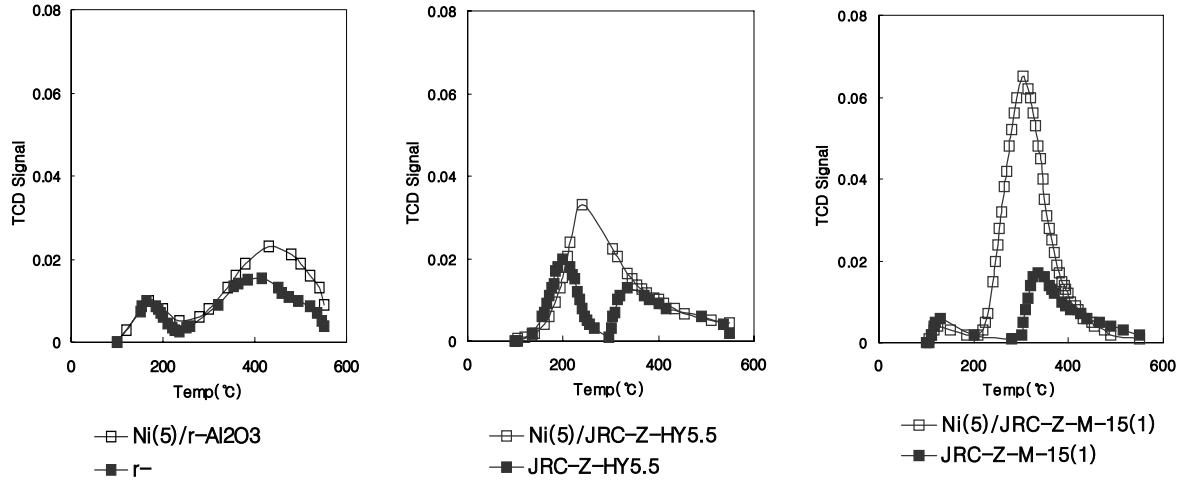
3. 펄스반응기에 의한 반응 실험

반응 특성을 알아보기 위하여 펄스 반응기로 촉매의 특성을 보았다. 온도는 반응 온도는 500, 550 ℃ 두 온도에서 3 cc 샘플링 루프 속에 들어있는 CO_2:Toluene 1:1의 혼합가

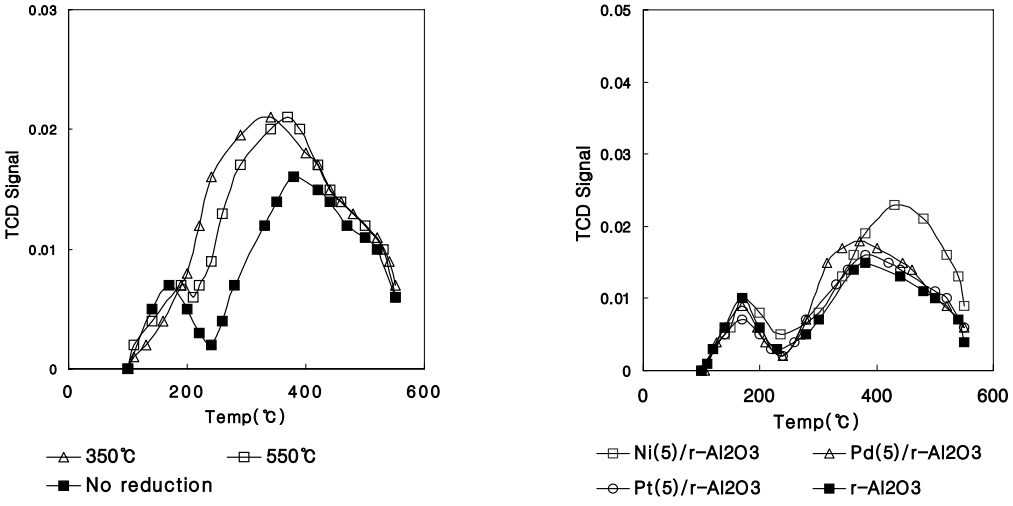
스를 반응기에 펄스로 보내서 나온 생성물을 바로 Gaskuropac 54가 장착된 G. C.로 보내서 분석하였다.

결과 및 고찰

1. TPD 실험



Al2O3
Ni촉매의 경우 담체에 담지되면 CO_2의 흡착량이 늘어났고, 알루미나 촉매는 변화가 크지 않았지만 제올라이트 촉매는 새로운 흡착점이 생성되었고 특히 M-15촉매는 흡착량이 매우 커졌다.



Pt를 알루미나에 담지시킨 경우 환원시키면 낮은 온도에서 새로운 흡착점이 생성되었고 흡착시간이 길어질수록 흡착량이 증가했다. 다른 금속을 담지시킬 때 보다 Ni을 담지하였을 때의 CO_2의 흡착량이 가장 많았고, Ni의 경우 담지량이 많으면 CO_2 흡착이 감소하는 경향이 나타났는데 이는 담체와 금속의 경계에 주로 흡착하는 것으로 생각되어 진다.

2. TPR 실험

니켈의 경우 알루미나에 담지된 경우가 제올라이트에 담지된 경우 보다 빨리 환원되었다. 백금의 경우 니켈보다 환원이 더 어려웠다.
Pd의 경우 니켈보다는 쉬우나 백금보다는 더 어려웠고, 또한 환원 상태의 구분은 쉽지 않았다.

3. 펄스반응기 실험

반응 전화율을 정리하면 다음과 같다.
담체 r-Al_2O_3만을 사용했을 때는 반응이 전혀 일어나지 않았고, r-Al_2O_3에 Ni, Pd, Pt를

		r-Al_2O_3	Pd(5)/r-Al_2O_3	Pt(5)/r-Al_2O_3	Ni(5)/r-Al_2O_3	Ni(10)/r-Al_2O_3
No Reduction	CO_2	0	79.12	75.12	38.24	42.36
	Toluene	0	92.62	88.64	49.21	54.29
Reduction (H_2,550℃)	CO_2	0	81.50	76.82	65.12	77.12
	Toluene	0	93.56	89.96	64.20	81.23

각각 5wt%씩 담지하면 반응 전화율이 크게 증가하였다. Ni은 담지량에 따라 증가하는 경향을 보였고 전체적으로 반응전 촉매를 H_2로 환원한 경우 전화율이 증가하였으며 그중 Ni은 그 영향이 더 크게 나타났다.
CO_2는 주로 CO로 전환되었고, Toluene은 주로 Benzene으로 전환되었는데, Toluene의 전화율이 CO_2보다 높게 나타나는데 이는 두 분자의 CO가 반응하여 CO_2와 C를 생성하는 Boudouard 반응의 영향이라 여겨진다.

참고 문헌

1. Nagaoka, K., Seshan, K., Aika, K. and Lercher, J. A.: *J of Catal.* **197,** 34 (2001).
2. Bradford., M. C., and Vannice., M. A.: *J of Catal.* **183,** 69 (1999).
3. Luo, J. Z., Yu, Z. L., Ng, C. F. and Au, C. T.: *J of Catal.* **194,** 198 (2000).
4. Bradford., M. C., and Vannice., M. A.: *Catalyst Today* **50,** 87 (1999).
5. Cheng, Z. X., Zhao, X. G., Li, J. L. and Zhu, Q. M.: *Applied Catalysis A; General* **205**, 31 (2001)
6. 홍경수, 양진섭, 김병기, 주창식, 이근대: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **8(4)**, 685 (1997)
7. 문광익, 김현철, 최재성, 이시훈, 김영걸, 이재성: *HWAHAK KONGHAK*, **35(6)**, 883 (1997)
8. 박대원, 김종화, 김경훈, 나석은, 박성훈, 박상욱: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **6(6)**, 1069 (1995)
9. 이관용, 김형욱, 김건중, 안화승: *J. of Korean Ind. & Eng. Chemistry*, **4(2)**, 365 (1993)
10. Song, Y. S., Seo, G. and Ihm, S-K.: *Applied Catalysis A; General* **83**, 75 (1992)