

다공성 금속 촉매를 이용한 메틸사이클로헥산의 탈수소 반응

김종팔†

동의대학교 화학공학과

Dehydrogenation of methylcyclohexane over porous metals

Jong-Pal Kim†

Donggeui University, Chemical Engineering Department, Pusan, Korea

ABSTRACT

Hydrogen has been considered as an important and essential future energy source. But the storage of the hydrogen is a difficult problem and many studies were focused on this matter. However, the MTH-system (methylcyclohexane, toluene, hydrogen) was proposed for storage of hydrogen by Taube et al. and that is the reaction of hydrogen with toluene to give methylcyclohexane. One toluene molecule can store six hydrogen atoms to form methylcyclohexane. In this form the hydrogen can be easily stored in liquid organic hydrides and transported at ambient pressure in tanks. Hence, this study is focused on the catalytic dehydrogenation of methylcyclohexane. Since supported platinum and nickel were employed as catalysts in literature, in this study, porous Pt and Ni were prepared and tested for the dehydrogenation reaction. When the porous Pt catalyst was applied to the dehydrogenation it showed higher activity in the reaction and higher selectivity to toluene. Specially at higher pressure, it showed almost 100 % conversion and 100 % selectivity and hence porous platinum could be considered as best for the given reaction.

주요기술용어 : Hydrogen Storage(수소저장), Catalytic Dehydrogenation(탈수소반응), Porous Platinum(다공성백금), MTH cycle(MTH 사이클).

1. 서론

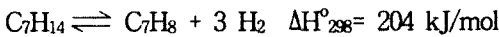
† Corresponding author : jpkim@deu.ac.kr

수소 에너지는 미래의 청정 에너지원 가운데 하나로 알려져 있다. 수소가 미래의 궁극적인 에너지 매체로서 꼽히고 있는 것은 현재의 석유나 원자력 등이 따를 수 없는 장점 때문이다. 즉,

수소는 연소시에 물을 생성하기 때문에 공해물질이 배출되지 않으며 또한 무한정한 물을 원료로 이용하여 쉽게 제조 할 수 있기 때문이다. 수소는 이렇게 에너지원으로 많은 장점을 갖고 있으나 가장 큰 걸림돌은 수소 생산의 경제적인 문제와 수소의 저장 문제이다.

수소는 여러 가지 방법으로 저장되어 질 수 있고 현재 수소 저장 기술 분야에서 많은 연구가 꾸준히 진행되고 있다. 이 수소 저장 중의 한가지 방법으로 유기화합물을 이용하는 것으로 수소를 톨루엔과 반응시켜 메틸사이클로hex산을 제조하는 것이다. 즉 한 분자의 톨루엔이 6 개의 수소 원자를 저장 할 수 있고 또한 원유와 같은 방법으로 수송 할 수 있어 수소의 수송 문제가 간단해 진다는 것이다. 그리고, 수소는 메틸사이클로hex산의 탈수소 반응에 의해 다시 재생 할 수 있다. 그래서 이를 MTH 사이클이라고¹⁻⁸⁾ 불리 우고, 반응 메카니즘과 반응열은 다음과 같다.

cat.



메틸사이클로hex산에서 수소 생산 반응에 주로 사용된 탈수소 반응의 촉매는 일반적으로 다공성 지지체에 금속을 담지한 형태였다.⁹⁻¹⁰⁾ 널리 이용되고 있는 촉매의 형태는 백금 혹은 니켈 금속을 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 등에 담지시킨 형태이다. 그러나 본 연구에서는 지지체를 이용하지 않고 금속 자체를 다공화 시켜 표면적을 넓힘으로 해서 촉매 활성을 증가시키는 형태이다. 새로운 형태인 다공화 된 금속 자체를 촉매로 이용해 봄으로서 반응에의 응용 등을 조사하고, 탈수소 반응의 촉매 활성과 생성물의 선택도 등을 조사하는데 초점을 두고 있다. 이 경우 금속 자체의 표면적이 넓어져 반응 활성이 높아 질 것으로 기대되고, 지지체의 효과를 제거한 반응 결과를 볼 수가 있다. 문헌에서 탈수소 반응에 주로 이용된 금속은 백금과 니켈 등이었으므로 본 연구에서도 다공화된 백금과 니켈을 이용하였다.

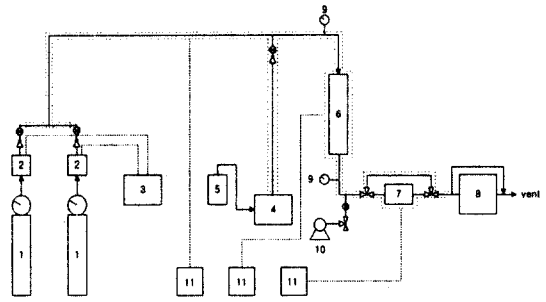


Fig. 1. Systematic flow diagram for the dehydrogenation of MCH

1. Gas vessel (He, H₂)
2. MFC (mass flow controller)
3. Processor control & Read out unit
4. HPLC pump 5. Liquid reactant vessel
6. Reactor 7. Pressure controller
8. GC (Gas Chromatograph) 9. Pressure gauge
10. Vacuum pump 11. Temperature controller

2. 실험

2.1 다공화된 금속 촉매의 제조

본 연구에서 다공화에 이용된 금속은 탈수소 반응에 널리 이용되는 백금과 니켈을 이용하였다. 금속의 다공화는 쉽게 말해 알루미늄 금속을 고온에서 열 처리하여 백금 및 니켈의 내부에 침투하도록 한 뒤에 이 침투된 알루미늄을 다시 녹여냄으로서 백금 혹은 니켈을 다공화된 형태로 만들었다. 자세한 제조 방법은 다음과 같다.^{11,12)} 20 wt%의 알루미늄 금속 분말과 79.5 wt%의 알루미늄 분말을 섞고 여기에 0.5 wt%의 알루미늄 클로라이드 분말을 섞는다. 이 혼합물을 철로 만들어진 용기에 채우고, 여기에 외경이 0.25에서 0.5 mm 정도의 백금선 혹은 니켈선을 넣고 용기를 닫는다. 사용된 알루미늄과 알루미늄은 400 mesh 정도의 가는 분말을 사용하였다. 이 용기에 수소 기체를 10-20 cc/min 정도의 속도로 흘리면서 공기를 제거한 후 수소를 계속 흘리면서 용기를 600 °C 까지 가열하고 이 온도에서 24 시간 정도 더 가열하여 알루미늄이 금속선 내부로 침투되도록 한다. 수소를 계속 흘리면서 용기를 상온으로 식

힌 후 알루미늄이 침투된 백금선 혹은 니켈선을 꺼내어 알칼리 용액에서, 즉 20 wt% 정도의 NaOH 수용액에 담구어 침투된 알루미늄을 용해시켜 내도록 하였다. 이 용해 과정은 80 °C 정도에서 18 시간정도 수행하였고 이렇게 하여 얻어진 다공화된 백금선 혹은 니켈선은 산화 방지를 위하여 증류수에 담구어 보관하였다, 반응 실험에 응용되기 전에 다시 한번 공기로 연소시키고 수소로 환원시킨 후 반응 실험에 응용하였다.

2.2 촉매반응장치

실험에서 사용된 탈수소 반응 장치는 고정층 반응기 형태로 되었다.¹³⁾ (그림 1) 직경은 6.35 mm (1/4 인치) 스테인레스 스틸 관이 이용되었고 반응기 이외는 모두 3.17 mm (1/8 인치) 스테인레스 스틸 관으로 연결되었다. 제조된 다공화된 금속촉매는 짧은 크기로 만들고 여기에 실리콘 카바이드 (SiC) 분말을 섞어 (SiC/Pt = 3) 반응기에 충전하였다. 여기에 1.59 mm (1/16 인치) 외경을 가진 열전쌍을 넣어 반응온도를 측정 및 조절할 수 있게 하였다. 기체 (He, Air, H₂) 등을 흘릴 때는 질량 유속 조절기(Brooks Instrument)를 이용하여 유속을 조절하였고 액체 반응물인 메틸사이클로hex산은 정밀한 고압 펌프를 이용하여 유속을 일정하게 유지하였다. 액체 반응물은 가열하여 반응기에 들어가기 전에 완전히 기화되도록 200 °C 이상으로 유지하였고 압력은 반응기 후미에 압력 조절 밸브를 이용하여 조절하였다. 반응기를 통과하여 나온 생성물은 6-port 밸브를 이용하여 가스크로마토그래피에 직접 주입하였고 주입한 생성물 기체의 양은 0.5 cc를 갖도록 하였다. 여기의 연결관도 생성물의 응축을 막기 위하여 200 °C 이상으로 가열되었다. TCD 검출기가 분석에 이용되었으며, 컬럼 물질로는 SE-30 이 이용되었다. 컬럼의 외경은 3.17 mm (1/8 인치), 길이는 6 m 로 하여 톨루엔과 메틸사이클로hex산이 완전히 분리가 이루어지도록 하였다.

3. 결과 및 토론

3.1 다공성 금속의 특성 결과

촉매로 사용되어질 다공화된 금속선의 표면적과 세공부피 등이 측정 비교되었다. 측정에 사용되어진 장치는 Micrometric Pulse Chemisorb 2700 이었고 백금선과 니켈선이 분석되었다. 먼저 0.5 mm 외경의 니켈의 경우 600 °C에서 24 시간을 알루미늄화 시켰을 때 알루미늄의 침투가 낮아서 주로 니켈선의 표면 부근에서 일어났다. 침투한 알루미늄을 제거 한 후 BET 실험으로 전체 표면적을 측정하였을 때 단위 그램 당 11.2 m²/g 이었고, 다공화된 표면 부분만 측정하였을 때는 표면적이 17.3 m²/g 으로 증가하였다. 세공부피는 전체로 볼 때 0.024 cc/g 이었고 다공화된 부분은 0.036 cc/g 로 나타나 표면적이 매우 증가하였고 세공의 부피도 상당히 증가 한 것을 알 수 있었다.

백금의 경우에는 역시 동일 조건인 600 °C 에

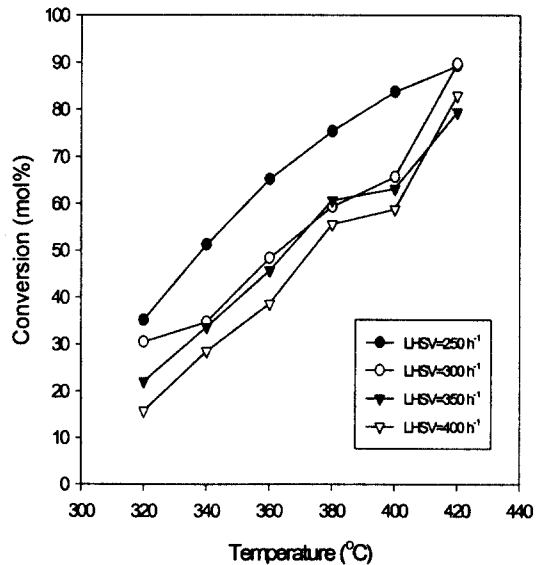


Fig. 2. Conversion of MCH according to reaction temperature for various space velocities over porous Pt catalyst

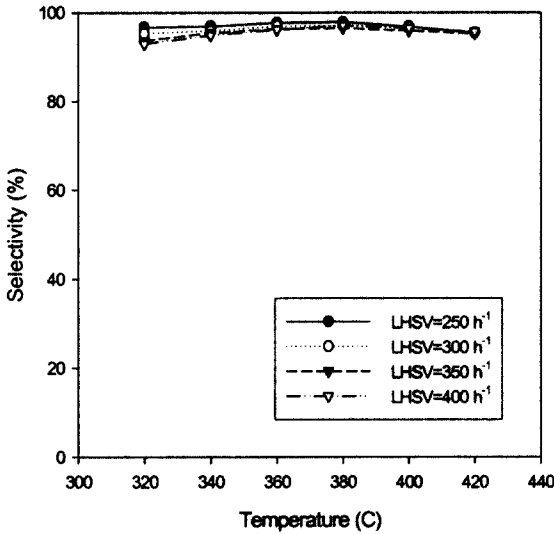


Fig. 3. Selectivity to toluene during dehydrogenation reaction over porous Pt catalyst

서 24 시간 정도 알루미늄화 시켰을 때 알루미늄의 침투가 사용된 백금선 내부 전체에서 일어났다. 이는 백금이 니켈보다 금속의 연성이 높음을 보여주고 있다. 역시 침투한 알루미늄을 제거한 후 실험을 수행한 결과 BET 표면적이 0.25 mm 외경의 백금선 경우에 28.1 m²/g 으로 매우 증가하였고 0.5 mm 외경의 경우에는 11.5 m²/g 으로 나타났다. 생성된 세공의 부피는 0.25 mm 백금선의 경우가 0.031 cc/g 정도로 높았고 0.5 mm 외경 경우는 0.011 m²/g 으로 나타났다. 그래서 이들

다공성 니켈과 백금이 촉매 반응에 응용될 수 있을 정도로 표면적과 세공이 증가한 것을 알 수 있었다.

3.2 반응온도에 따른 결과

0.5 mm 외경 백금으로 다공화 시켜 제조된 백금으로 메틸사이클로헥산의 탈수소 반응을 상압에서 반응온도를 변화시키면서 수행하였다. 실험 온도는 320 °C 에서 420 °C 의 범위에서 20 °C 의 간격으로 반응 실험을 하여 전환율을 구한 결과는 그림 2 에 나타내었다. 전환율은 주입하는 메틸사이클로헥산의 몰당 반응한 몰으로 표시하였다. 그림 2 에서 보듯이 전환율이 20 에서 90 몰퍼센트 정도의 범위에서 변화하였고, 온도가 상승함에 따라 반응물의 전환율이 증가하였다. 그러나 반응 실험에서 생성물중 톨루엔으로 전환한 선택도는 매우 높아 거의 모두 90 % 이상이였다.(그림 3) 메틸사이클로헥산의 공간속도를 나타내는 LHSV는 촉매 부피당메틸사이클로헥산의 부피속도로 나타내고 있는데 이 LHSV 의 값은 250 에서 400 h⁻¹ 범위에서 실험이 수행되었고 LHSV 값이 낮을수록 촉매 통과 시간 즉 반응시간이 늘어나기 때문에 전환율이 높아졌다.

3.3 수소 첨가 효과

많은 경우 탈수소 반응에서 촉매의 안정도를

Table 1. Reaction conversion and selectivity at high pressure and temperature during dehydrogenation of methylcyclohexane. over porous platinum catalyst. 0.25 mm OD platinum wire was used.

Time min	Temperature °C	LHSV h ⁻¹	Pressure psig	% H ₂ (inlet)	% MCH (Conversion)	Selectivity to Toluene
10	460	200	140	44	100	99.6
20	470	400	140	38	100	99.7
40	480	400	140	0	100	99.7
60	490	600	140	0	99.8	99.7
80	500	860	180	0	97.8	99.4
100	500	860	180	0	98.0	99.4
120	500	1120	180	0	100	99.8
150	500	1120	180	0	100	99.8
170	500	1120	180	0	100	99.6
200	500	1120	180	0	100	99.1
220	500	1120	180	0	100	99.7

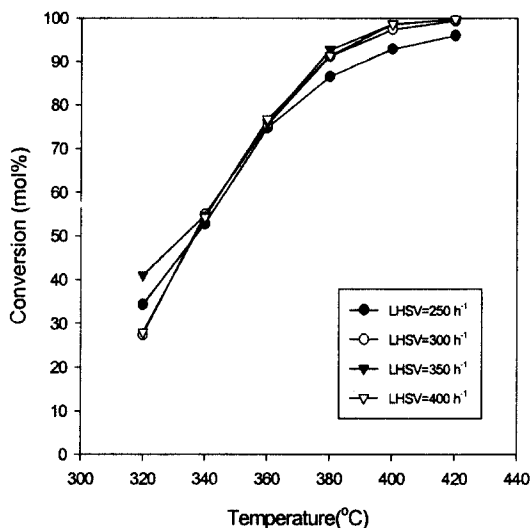


Fig. 4. Effect of added hydrogen on the conversion of MCH according to temperature over porous Pt catalyst. H₂/MCH mol ratio remained as 2

증가시키기 위하여 수소를 첨가시키는 경우가 있는데 본 반응 실험에서도 생성물 중의 하나인 수소를 반응물에 첨가시켜 반응을 수행하였고, 결과는 그림 4 에 나타내었다. 수소와 메틸사이클로헥산의 몰비는 2로 고정시켰다. 같은 실험온도 범위에서 실험한 결과, 그림 2 과 비교하면 알 수 있듯이, 수소를 첨가시킨 경우가 전환율이 모두 높게 나타났다. 즉, 반응 생성물인 수소가 반응물에 첨가

함으로써 반응이 더 잘 수행해주고 있었다. 그러나 생성물 중 톨루엔으로의 선택도는 오히려 많이 떨어져 80 % 이하로도 나타나기도 하였다.(그림 5) 생성된 부산물은 깨어진 탄화수소가 많이 나타났다.

그래서 본 탈수소 반응에서 수소 첨가는 반응성을 높여주는 하나 톨루엔으로의 선택도는 낮추는 결과를 보였다.

3.4 압력효과

다공화된 백금을 촉매로 사용한 탈수소 반응 실험에서 반응조건을 고압으로 하여 실험을 수행하였다. 즉, 반응 압력을 높여 다공성 백금 촉매의 압력 상승의 반응에의 효과를 보는 것이었다. 반응실험 조건은, 반응온도를 500 °C 정도로 상승시켰고, 실험압력을 140 에서 180 psig 정도까지 상승시켰다. 다공화된 백금인 촉매는 실험 시작 전에 450 °C 부근에서 공기를 흘려 태운 후 역시 450 °C 에서 수소로 10 시간동안 환원시켰다. 반응에서 촉매의 안정성의 향상을 위하여 수소는 반응 초기에만 잠시 첨가시킨 후 첨가를 중지시켰다. 처음 백금선의 외경이 0.25 와 0.5 mm 인 두 가지의 다공성 백금 촉매가 실험에 이용되었는데 반응 시간에 따른 결과는 표 1 과 2 에 나타내었다. LHSV는 200에서 1200 h⁻¹ 의 범위까지 증가 시켜 실험을 하였다. 실험 결과로서 표 1

Table 2. Reaction conversion and selectivity at high pressure and temperature during dehydrogenation of methylcyclohexane. over porous platinum catalyst. 0.5 mm OD platinum wire was used.

Time min	Temperature °C	LHSV h-1	Pressure psig	% H2 (inlet)	% MCH (Conversion)	Selectivity to Toluene
10	450	200	140	85	100	99.6
20	450	200	140	85	100	99.6
40	460	400	140	51	100	99.6
60	490	400	140	0	100	99.7
80	490	400	120	0	100	99.7
100	490	580	140	0	90.2	99.6
120	490	580	140	0	100	99.7
150	490	580	150	0	87.8	99.7
170	500	580	150	0	89.9	98.1
200	500	1170	160	0	99.7	98.2
220	500	1170	160	0	99.8	98.2

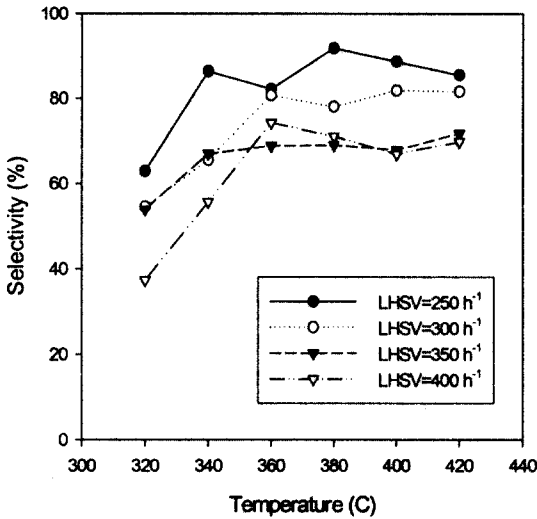


Fig. 5. Effect of added hydrogen on the selectivity to toluene according to temperature over porous Pt catalyst. H₂/MCH mole ratio remained as 2.

과 2 에서 볼 수 있듯이 높은 LHSV의 범위 임에도 불구하고 메틸사이클로hex산의 전환율이 거의 100 % 이었다. 그리고 톨루엔으로 전환한 생성물의 선택도도 99 % 이상으로 나타나서 수행한 실험조건에서는 매우 만족할 만한 결과를 나타내어 최고의 촉매로 보여졌다.

다공성 니켈의 경우에는 LHSV가 300-700 h⁻¹ 범위에서, 400-500 °C 의 반응온도에서 반응 실험을 수행하였을 때, 70-90 % 의 메틸사이클로hex산이 반응하였으나 생성물 중 톨루엔은 나타나지 않고 모두 깨어진 형태의 탄화수소만 나타났다. 따라서 다공성 니켈은 메틸사이클로hex산의 탈수소 반응에서의 응용이 만족하지 못한 것으로 평가되었다.

4. 결론

본 연구는 수소의 저장에 응용될 수 있는 MTH-cycle 반응에서의 촉매연구에 초점을 맞추었다. 여기에 포함되는 수소화-탈수소화 반응중에 메틸사이클로hex산의 탈수소 반응의 연구에 새로운 형태의 촉매로 백금과 니켈을 다공성화 시

켜 반응에 응용해 보았다. 다공성 니켈의 경우는 생성물의 선택도가 낮아 촉매로서의 이용 가능성이 없어 보였다. 다공성 백금의 경우는 반응온도가 높아지면 반응 전환율이 높아졌고 반응물에 수소를 첨가하였을 때는 반응성은 증가하였으나 생성물의 선택도가 낮아졌다. 그러나 반응 압력을 상승시켜 실험을 수행하였을 때는 반응 활성이 거의 100 % 로 매우 높게 나타났고, 높은 반응온도 및 높은 공간속도에도 불구하고 선택도도 거의 100 %를 나타내었다. 결과로 본 메틸사이클로hex산의 탈수소 반응에서는 다공성 백금 촉매가 매우 효과적임을 알 수 있었다.

참고 문헌

- 1) M.Taube, D.W.T. Rippin, D.L. Cressell and W. Knecht : "A System of Hydrogen-Powered Vehicles with Liquid Organic Hydrides", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 8, No 3, 1983, p213
- 2) K. Andreassen, U.H Buenger, N. Henriksen, A. Oyvann and O. Ullmann : "Norwegian Hydro Energy in Germany", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 18 No 4, 1993, p325.
- 3) G. Eklund and O. Krusenstierna : "Storage and Transportation of Merchant Hydrogen", Int.J. Hydrogen Energy, Vol 8, No 6, 1983, p463
- 4) N.F. Grunenfelder and T.T. Schucan : "Seasonal Storage of Hydrogen in Liquid Organic Hydrides", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 14, No 8, 1989, p579
- 5) C.J. Winter, H. Klais and J. Nitsch : "Hydrogen as an Energy Carrier", Int. J. Hydrogen Energy, Vol 15, No 2, 1990, p79
- 6) K. Jawad, D.W. Ali, T. Rippin and A. Baiker : "Improving Methylcyclohexane Dehydrogenation with ex-Situ Hydrogen

- Separation in a Reactor-Interstaged Membrane System” , I&EC. Res., Vol 34, 1995, p2940.
- 7) D. Klvana, A. Touzani, J. Chaouki and G. Belanger : “Dehydrogenation of Methylcyclohexane in a Reactor Coupled to a Hydrogen Engine”, Int. J. Hydrogen Energy, Vol 16, No 1, 1991, p55.
- 8) J.K. Ali and A. Baiker, : “Dehydrogenation of Methylcyclohexane to Toluene in a Pilot-Scale Membrane Reactor”, Appl. Catal. A, Vol 155, 1997, p41.
- 9) S. Tschudin, T. Shido, R. Prins and A. WoKaun : “Characterization of Catalysts Used in Wall Reactors for the Catalytic Dehydrogenation of Methylcyclohexane”, J. Catal., Vol 113, 1999, p181
- 10) C. Xu, B.E. Koel, M.A. Newton, N.A. Frei and C.T. Campbell : “Dehydrogenation of Methylcyclohexane on Pt(111)” , J. Phys. Chem., vol 99, 1995, p1670
- 11) A.L. Baldi and P. Wynnewood : “Metal Web” , US Patent, 1982, p456.
- 12) A.L. Baldi, P. Wynnewood, V.V. Damiano and N.J. Pennsauken : “Diffusion Coating Combination” , US Patent, 1981, p687
- 13) J.W. Park, J.H. Chung, W.R. Yoon, Y.W. Lee, Tran. of the Korea Hydrogen and New Energy Society, Vol 14, No 2, 2003, p155.