

# 경질알칸의 탈수소 반응을 위한 산소활용기술 연구 동향

고형림

환경대학교 화학공학과  
(2016년 1월 7일 접수, 2016년 1월 19일 심사, 2016년 2월 2일 채택)

## Research Trends of Technology Using Oxygen for Dehydrogenation of Light Alkanes

Hyoung Lim Koh

Department of Chemical Engineering, RCCT, Hankyong National University, Anseong, Gyeonggi-do 17579, Republic of Korea  
(Received January 7, 2016; Revised January 19, 2016; Accepted February 2, 2016)

### 초 록

최근 셰일가스의 개발로 프로판, 부탄과 같은 경질알칸으로부터 프로필렌, 부텐, 부타디엔과 같은 올레핀을 제조하는 탈수소 공정에 대한 연구와 상용화가 많이 진행되었다. 특히 직접 탈수소화 반응의 열역학적 한계를 극복하고자 산화적 탈수소 또는 선택적 수소 산화 반응과 같이 산소를 활용한 기술의 연구개발이 진행되거나, 실제 공정에 적용된 사례들도 보고되고 있다. 이에 본 연구에서는 경질알칸의 탈수소 반응을 위한 산소활용기술의 최근 연구동향을 가스 상의 산소를 활용하는 방법과 고체산화물의 격자산소를 활용한 기술로 나누어 정리하고, 산소활용기술의 현황과 연구 개발 방향 및 향후 전망에 대해 고찰하였다. 반응물의 반응성에 따라 기체상 산소의 적용이 용이한 경우와 반응성의 조절을 위해 격자산소를 이용하는 기술로 분류할 수 있었고, 전환율을 높이면서 선택도를 낮추지 않는 기술의 개발이 주요한 목표가 되었다.

### Abstract

Due to the great development made in converting the shale gas into the more valuable products, research and commercialization for production technology of olefins like propylene, butenes, butadiene from light alkanes have been intensively investigated. Especially the technology using oxygen like oxidative dehydrogenation or selective hydrogen combustion to overcome thermodynamic limit of direct dehydrogenation conversion has been extensively studied and some cases of applying this technology to the plant scale was reported. In this review, we have categorized the technology into two parts; gas phase oxygen utilization technology and lattice oxygen utilization technology. The trends, results and future direction of the technology are discussed.

**Keywords:** dehydrogenation, olefin, oxygen, shale gas, lattice oxygen

## 1. 서 론

최근의 셰일가스 혁명은 미국과 OPEC, 그리고 비OPEC 국가 간의 시장주도권을 놓치지 않기 위한 3각 힘겨루기 속에서 저유가의 또 다른 상황을 맞이하면서도, 시장의 한 축으로 확실히 자리매김한 사실은 이제 더 이상 부인하기 어렵게 되었다. 셰일가스 및 오일 생산을 위한 시추공의 수는 적어지면서도 그 효율은 증가하고 있고, 미 에너지부 장관의 셰일오일 생산량 확대 공표는 셰일가스의 생산과 영향력 확대를 예상할 수 있는 상황이다. 셰일가스는 셰일오일에 동반되어 생산되며, 그 매장량이 현재의 천연가스 수준으로 알려져 있어 이의 활용기술이 각광받고 있다. 셰일가스는 Figure 1에서 보는 바와 같이, 주 성분인 메탄 외에 에탄, 프로판, 부탄 등의 경질알칸 성분이 주를

이루고 있어[1], 에탄, 프로판, 부탄 등을 활용한 올레핀 및 BTX 등의 화학원료전환기술 연구가 활발해지고 있다. 앞으로 나프타 유래 화학 원료시장이 에탄, 프로판, 부탄과 같은 좀 더 경질의 알칸을 활용한 원료물질의 제조가 필요한 시점이라고 할 수 있겠다. 경질알칸에서 올레핀을 생산하는 기술의 경우 기존에 몇 개의 탈수소공정이 개발되어 상용화되고 있으나, 최근 이의 효율을 증대하고자 하는 연구가 활발하고, 그중에서도 산소를 활용하여 전환율을 높이고, 발열반응의 에너지를 활용하고자 하는 개발 시도는 실제 몇몇 상용화 성공사례를 만들어 내기도 하였다. 또한 국내에서도 관련 연구가 산학연의 여러 분야에서도 활발히 이루어지고 있다.

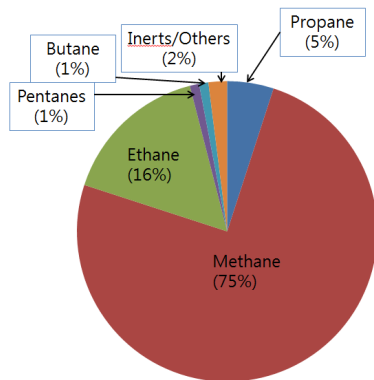
상용화된 알칸의 탈수소반응공정은 프로판의 탈수소에 의한 프로필렌의 제조, 아이소부탄의 탈수소에 의한 아이소부텐 제조, 그리고 부탄의 탈수소에 의한 부타디엔 제조를 들 수 있다. 알칸의 탈수소반응은 전통적으로 산소를 사용하지 않는 직접 탈수소반응이 상용화되고 있다. 직접 탈수소반응은 흡열반응으로서, 열역학적으로 높은 온도를 필요로 하고, 평형전환율이 제한적인 한계를 갖고 있다. 이렇게 제한된 평형전환율을 향상시키고, 반응열을 공급할 수 있는 가능성으로 산소를 도입하여 일부의 산화반응을 유도하고, 평형을 변화시켜 전환

Author: Hankyong National University,  
Department of Chemical Engineering, RCCT, Anseong, Gyeonggi-do 17579,  
Republic of Korea  
Tel: +82-31-670-5410 e-mail: hlkoh@hknu.ac.kr

**Table 1. Percentage Conversions at Equilibrium for Dehydrogenation and Oxydehydrogenation of Ethane and Propane at Atmospheric Pressure<sup>a</sup>[2]**

Temperature (K)	Ethane		Propane	
	Dehydrogenation	Oxydehydrogenation	Dehydrogenation	Oxydehydrogenation
400	< 1	100	< 1	100
600	< 1	100	1	100
800	7	100	25	100
1000	51	100	87	100

<sup>a</sup>Stoichiometric mixture of alkane and oxygen for oxydehydrogenation



**Figure 1. Marcellus shale gas composition[1].**

율을 높이는 연구개발이 많이 축적되어지고 있다. 이러한 산소의 이용기술은 기체상태의 분자산소를 이용하는 기술과 고체산화물의 격자산소를 이용하는 접근으로 나누어 볼 수 있다. 본고에서는 알칸의 탈수소 반응을 통한 올레핀 생성반응공정 및 촉매에서 기체 산소나 격자산소를 활용한 연구의 최근 동향과 실제 공정 적용 사례에 대하여 살펴보고, 향후의 개발 방향에 대하여 제언하고자 한다.

## 2. 기체 산소 활용 탈수소 연구 동향

### 2.1. ODH (oxidative dehydrogenation : 산화탈수소) 반응공정

지난 수십 년간 직접탈수소반응 외에 가장 많이 연구되었던 탈수소 반응공정법은 산화탈수소반응공정이었다. 예를 들어, 프로판의 산화탈수소는 아래와 같은 식으로 나타낼 수 있다.



이러한 산화적 탈수소는 이중결합을 생성시키는 매력적인 대안으로 현재도 많은 관심을 받고 있다. 직접탈수소반응은 기본적으로 평형전환율에 좌우되는 제한된 반응인데, 산화적 탈수소반응은 이러한 제한을 제거시켜 이론적으로 100%의 전환율이 가능하다. Table 1에 에탄, 프로판의 산화적 탈수소반응에서의 계산된 평형전환율과 직접탈수소의 계산된 평형전환율을 비교하였다[2].

산화적 탈수소반응에서는 수소를 생성하는 대신 물이 생성됨으로써 촉매작용가능한 모든 온도범위에서 효율적으로 평형전환율의 제한을 제거할 수 있다. 동시에 프로판과 에탄의 산화적 탈수소는 상용화 규모에서 실행되기 어려운, 해결해야 되는 과제들도 존재한다. 파라핀과 산소의 혼합물을 다루어야 하는 점은 이 혼합물이 어떤 농도에서는 폭발성을 띌 수 있으므로 주의해야 할 부분이고, 다른 문제점

은 올레핀으로 적절한 선택성을 가지고 전환되어야 하는 점이다. 올레핀보다는 이산화탄소와 일산화탄소가 열역학적으로는 더욱 안정한 물질이기 때문에, 이러한 COx로 반응이 더욱 진행되기 전에 올레핀에서 반응이 멈추는 촉매를 찾아내야만 한다. 또한 에틸렌과 프로필렌의 경우, 상업적으로 스팀 크래킹 공정과 경쟁해야 하므로, 올레핀에 대한 선택도는 매우 높아야 한다. 스팀 크래킹 공정에서의 에탄 전환율 54%에서 에틸렌의 선택도는 84%를 (800 °C, 0.3 kg 스팀/kg feed, 0.79 s 체류시간, 그리고 154 kPa 탄화수소 부분압 조건), 그리고 78%의 선택도를 에탄전환율 69%에서 (833 °C, 0.3 kg 스팀/kg feed, 0.75s 체류시간, 154 kPa의 탄화수소 부분압 조건) 나타내는 것으로 보고되고 있어, 산화탈수소에서 달성해야 되는 선택도의 목표가 높음을 알 수 있다[3]. 산화적 탈수소기술의 현재까지 연구결과 및 동향에 대해 에탄의 산화적 탈수소와 프로판의 산화적 탈수소로 나누어 살펴보고자 한다.

#### 2.1.1. 에탄의 산화적 탈수소

에탄의 산화적 탈수소를 통한 에틸렌 생성반응에 대해서는 주로 300~500 °C의 온도범위에서는 환원될 수 있는 금속산화물을 사용하여, 그리고 600 °C 이상의 더 높은 온도에서는 대부분 비환원성 금속산화물과 일부 환원성 금속산화물을 촉매로 사용하여 연구개발이 이루어졌다. 높은 온도에서의 금속산화물촉매 대한 연구는 일차적으로 메탄 산화적 커플링(oxidative coupling of methane : OCM)반응의 관찰결과에서부터 비롯되었다[2-5]. 메탄의 산화적 커플링반응에서는 에탄과 에틸렌이 주요 생성물인데 에틸렌은 에탄으로부터 만들어지는 것으로 추정되어진다[2-5]. 그러므로 에탄의 산화적 탈수소에 의한 에틸렌의 생성 또는 직접탈수소에 의한 에틸렌의 생성반응은 이러한 촉매들 위에서 반드시 반응을 보인다고 할 수 있다. 그리고, OCM반응에 대한 최종 선택도가 높기 때문에 에틸렌에 대한 선택도도 높아야만 한다. 이러한 두 방향의 산화물 연구 외에 최근에는 매우 높은 온도에서 백금과 백금-주석을 모노리스 담체위에 담지한 촉매를 이용한 연구도 보고되었다.

300~400 °C의 낮은 온도 범위에서의 에탄 산화적 탈수소반응은 주로 바나듐을 함유한 환원성 금속산화물상에서 수행되어지고 연구되어진 반면에, 650~800 °C의 높은 온도 범위의 에탄 산화적 탈수소반응은 매우 다양한 재료를 사용하여 연구되었는데, 대부분은 바나듐이나 몰리브데늄을 포함하지는 않고 있다. 낮은 온도에서의 산화적 탈수소에서는 부반응물이 같이 생성되는 경향이 있는데 반하여, 높은 온도 공정에서는, 비록 일부 연구결과에서는 크래킹 반응에 의해 메탄이 생성되지만, 주로 탄소 2개인 생성물로는 에틸렌만이 생성된다. COx 외에 다른 산화 생성물은 거의 대부분 존재하지 않는데, 이것은 이러한 산화생성물이 이런 높은 온도에서 안정성이 낮기 때문이다. 특히 이 정도의 높은 온도에서 반응물은 산소와 촉매와 접촉을 하고 있기 때문에 COx가 아닌 산화생성물이 존재하기가 더욱 어렵다.

Table 2. Catalytic Performance for Selective Hydrogen Combustion Reported in Literature

Catalyst	Temperature (°C)	O <sub>2</sub> Conversion (%)	Selectivity for H <sub>2</sub> O (%)	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> selectivity to CO <sub>x</sub> (%)	Ref.
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	500	95	95	3	[14]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	500	95	100	0.9	[14]
PbO <sub>x</sub> /SiO <sub>2</sub>	500	25	75	40	[14]
In <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	500	24a	99	-	[16]
Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	500	14a	99	-	[16]
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	500	15a	11	-	[16]
Ce <sub>0.9</sub> W <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub>	600	23b	97	-	[17]
Ce <sub>0.9</sub> La <sub>0.1</sub> O <sub>y</sub>	600	44b	34	-	[17]
Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	500	99.6	-	4.1	[20]
Pt/SiO <sub>2</sub>	500	~100	-	7.6	[20]
Pt-Sn/Zn-Al-O	500	96	93	-	[21]
Au/TiO <sub>2</sub>	550	~100	85	10	[22]
PtSn/SiO <sub>2</sub>	550	97	100	0	[23]
Cu/ZSM-5	550	~100	86	-	[24]
SiCu/ZSM-5	550	~100	75	-	[24]

<sup>a</sup>actual maximum catalyst wt% loss of a given oxide upon reduction with hydrogen

<sup>b</sup>mol% fraction of lattice oxygen atoms available for oxidation, compared to the theoretical limit when all the cerium ions are reduced to Ce<sup>3+</sup>

### 2.1.2. 프로판의 산화적 탈수소

현재까지는 높은 전환율과 높은 선택도를 동시에 확보하는 프로판 산화적 탈수소반응을 구현하기가 어렵다는 것이 많은 실험과 연구결과로 확인되고 있다. 현재까지의 결과는 프로판의 산화적 탈수소를 통해 프로필렌을 생산하는 방법이 상용화되기는 어려운 수준이다. 문제점들 중에 하나는 프로필렌이 프로판보다 좀 더 쉽게 산화된다는 것이다. 그래서 전환율에 따라 선택도가 급격하게 하락하는 경향이 있다. 또 다른 문제는 약 700 °C 이상의 온도에서는 프로판 크래킹이 매우 심해져서 프로필렌 외에 많은 다양한 생성물들이 생성된다는 것이다. 프로필렌 선택도를 높이려는 노력은 700 °C 이하의 온도에서 더 선택적인 촉매를 찾으려는 실험에 집중되었고, 또한 더 높은 온도에서는 멤브레인 반응기와 주기적-운전 반응기들을 활용하려는 연구들이 있었다.

최근에 700 °C 이하에서 다양한 프로판 산화탈수소용 촉매가 연구되어졌다[6-12]. 이 중에서도 특히 프로필렌으로의 높은 선택도가 돋보이는 연구는 바나디아-실리카-지르코니아를 사용한 University of California, 버클리의 Rulkens와 Tilley의 결과이다. 이 연구자들은 분자 전조물 경로를 사용하여 18/36/46 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> 촉매를 제조하였는데, 이 촉매는 550 °C에서 8%의 프로판 전환율과 81.5%의 프로필렌 선택도를 나타내었다. 지르코늄의 존재는 고 선택성을 유지하는데 매우 중요한데, 이것은 바나디아의 분산성을 안정화시키는 것으로 보인다. Polytechnic University of Milan의 Ranzi와 동료들, 그리고 National chemical laboratory of India의 Choudhary와 동료들은 높은 온도에서 촉매를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 프로판 산화적 탈수소반응을 실험하였다. 에틸렌과 프로필렌을 합한 올레핀으로의 선택도는 50-80% 수준으로 얻을 수 있었다. 프로판의 전환율은 이 조건에서 90% 수준이었다. 그러나, 이러한 전환율과 선택도 수준은 아직 상업적으로 매력적인 수치와는 차이가 있다.

### 2.2. SHC 반응에 가스 산소 이용

선택적 수소 연소(SHC : Selective Hydrogen Combustion)반응은 탈수소반응 중에 생성되는 수소를 선택적으로 산소를 사용하여 연소시켜 탈수소반응의 평형을 정반응방향으로 유도하여 평형전환율을 높이고, 수소 연소시의 연소열을 반응열로 활용하여 에너지효율을 높이고자 하는 반응이다.



Table 2에 문헌에 보고된 선택적 수소 연소반응에 대한 여러 가지 촉매의 활성 결과를 정리하였다. 기상 가스 산소를 활용한 경우와 격자 산소를 활용한 실험들의 결과를 종합하였다. 적절한 산화물과 산소를 활용할 경우 CO나 CO<sub>2</sub>로의 부반응을 줄이면서 수소만 산화시킬 수 있음을 보여주고 있다.

최근에 독일의 Uhde사는 튜브형 탈수소 반응기를 통과한 생성물 흐름을 다시 SHC 반응기를 통과시켜 프로판의 전환율을 올리고, 발열반응을 활용하는 공정을 개발하여 상용화하고 있다. Figure 2는 Uhde사의 STAR공정을 나타내고 있는데, 주반응기가 oxyreactor와 연결되어 있는 것을 나타내고 있다[13]. oxyreactor란 수소를 산화시키는 목적과 이렇게 수소가 일정부분 제거된 반응물흐름이 계속해서 탈수소촉매층과 접촉하여 추가적으로 반응이 더욱 진행되어, 전환율을 높일 수 있는 반응기이다. 이러한 기술은 Uhde사의 암모니아 공장의 이차 리포머의 개념과도 유사한 기술이다.

이러한 선택적 수소 연소반응은 에틸벤젠의 탈수소반응에서 UOP와 Lummus가 SMART (styrene monomer advanced reheat technology)라는 이름으로 상용화한 공정에서도 적용된 기술로서, 백금촉매를 사용하여 수소를 선택적으로 산화시켜 에틸벤젠의 전환율을 기존대비 10% 이상 높일 수 있었다.

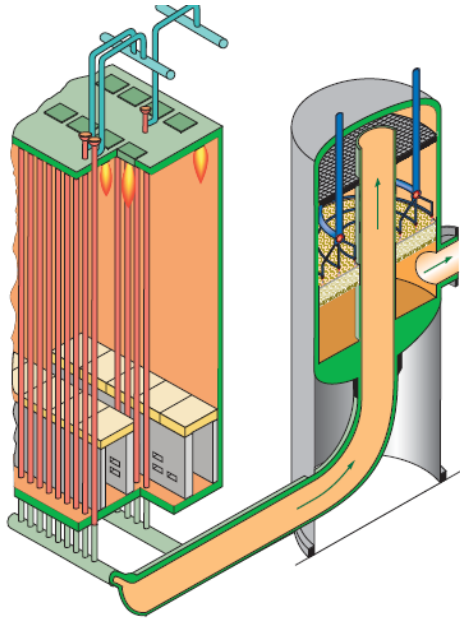


Figure 2. Diagram of main reactor for dehydrogenation and oxyreactor for SHC and additional dehydrogenation reaction in Uhde STAR process[13].

이러한 SHC에서 분자 산소를 활용하는 기술은 산화적 탈수소화 기술에서처럼 프로판과 의 비율에 따른 폭발의 가능성에 대한 부담이 있다. 이에 비해 고체산화물의 격자산소를 활용할 경우 직접 기체산소를 적용하는 경우에 비해 훨씬 안전성이 향상되고 선택도도 높아질 가능성이 있기에 이러한 연구 분야에 대하여 다음 절에서 소개하고자 한다.

### 3. 격자 산소 활용 탈수소 연구 동향

#### 3.1. ODH 반응에 격자산소 활용

스웨덴의 Lulea University of Technology의 Creaser과 동료들은 V-Mg-O 촉매를 사용하여 주기적으로 반복되는 운전을 통한 프로판의 산화적 탈수소 반응을 연구하였다. 주기적 반응기에는 산소와 프로판이 교체되면서 촉매를 통과하여 흐르고, 이렇게 되면 산소와 프로판이 혼합되어 정상상태로 운전되는 경우에 비하여 프로필렌 선택도가 510 °C에서 상당히 향상된다. 주기적 반응기에서는 프로판과 산소의 비율이 1 : 1인 경우 4.3%의 프로판 전환율에서 프로필렌 선택도가 78%를 보이는 데 비해, 프로판과 산소를 혼합하여 주입하는 경우 프로판 전환율이 5.5%인 수준에서 프로필렌 선택도가 55%를 보여 주어 주기적 반응기의 선택도가 더 높다는 것을 보여주고 있다. 이러한 주기적 운전은 기체산소를 활용한다기보다는 반응중에는 바나듐의 격자산소를 활용하는 측면이 강하다. 이렇게 격자산소를 활용할 경우 프로판이나 프로필렌의 직접 산화의 가능성이 줄어들어 프로필렌 선택도가 높아진다고 할 수 있다.

#### 3.2. SHC 반응에 격자산소 활용

앞 절에서 설명한 선택적 수소 연소반응(SHC)에 기체 산소를 사용하지 않고, 고체산화물의 격자산소를 활용하는 연구들은 크게 금속산화물을 활용하는 연구와 복합금속산화물을 활용한 연구들로 나눌 수 있고, Table 2에 정리되어 있다.

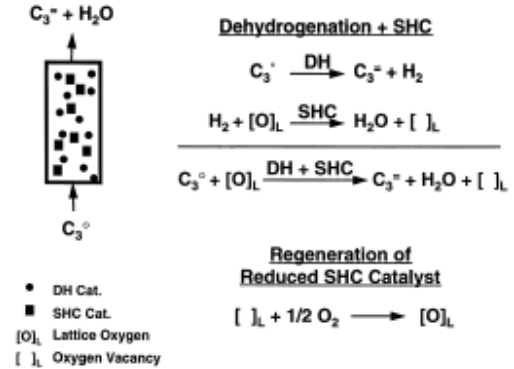


Figure 3. Schematic diagram of DH + SHC redox process mode operation[15].

#### 3.2.1. 금속산화물 계

Grasselli와 그 동료[14-16]들은 수소의 산화에 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 격자산소를 활용하여 백금촉매와 혼합하여 반응시킴으로써 초기 수율이 비약적으로 상승하는 것을 확인하였다. 그러나, 재생횟수를 늘림에 따라 그 상승폭은 줄어들고 있었다. Figure 3은 도식적으로 나타낸 Grasselli가 제안한 DH+SHC의 레독스 프로세스이다.

Grasselli는 이 연구에서 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>를 백금촉매와 1 : 1의 무게비율로 충전하고 반응온도 550 °C, 상압, WHSV 2h<sup>-1</sup>의 조건에서 초기 5 min의 성능을 측정하였다. 첫 사이클에서 전환율 44.4%를 보이고 있고, 이것은 DH반응만 이루어졌을 때의 수치 19.2%보다 월등히 높은 수치였다. 또한 이 값은 평형전환율 대비 130%의 수치였다. 수율계산상에 의하면 첫 5 min 동안 반응에 의해 85 cc의 수소가 생성되고, 이것을 물로 전환시키기 위해서는 3.8 mg의 원자격자산소를 필요로 하게 된다. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 촉매 1 g당 2.7 mg의 원자격자산소를 가지고 있으므로, 격자산소를 최대한 활용하더라도 2.7/3.8 즉 71%의 수소만이 격자산소에 의해 연소되는 것이다. 만약에 격자산소가 수소와 반응하지 않고, 탄화수소와 반응하여 COx를 생성하는 부반응이 일어난다면 수소연소비율은 71%보다 낮을 것이다. 이 실험을 레독스 사이클을 130 min으로 길게 하였을 때에는 초기의 수율상승 후에 수율감소가 일어났다. 이에 반해 레독스 사이클을 2.8 min으로 단축하고, 재생 후 반응 실험을 반복하는 두 번째 실험에서는 프로필렌 수율이 48.2%의 수치를 보였다. 이 수치는 레독스 사이클을 백금촉매와 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매를 물리적으로 혼합하지 않고, DH → SHC → DH의 순차적 시행을 통해 수율을 늘리는 실험대비 이론적으로 2내지 2.5배 높은 값에 해당하는 수치이다. 그러나, 이렇게 반응시간인 사이클 타임을 단축했음에도 재생이 반복될수록 활성은 감소하여 10번의 재생 후에는 수율이 33.0%로 회당 2.2%씩 감소하는 것으로 나타났다. 즉, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 환원은 약간의 비가역적인 재구조화를 완전히 멈추기에는 여전히 매우 심한 조건이 된다는 증거이고, 실리카 상에서 활성상 분산이 줄어들기 때문임을 보여준다고 할 수 있다. 비록 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> 시스템의 활성이 감소하더라도, 선택도는 크게 변하지 않고 있다. 추후에는 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 격자산소의 방출을 늦추어 주기 위한 도핑의 방법 또는 SHC/DH 촉매의 비율의 증가방법 등을 적용한다면 더 나은 접근이 될 수 있을 것으로 추정된다.

#### 3.2.2. 복합금속산화물계

Rothenberg와 그 동료들[17]은 연료전지에 사용되는 rechargeable solid oxygen reservoir를 수소의 산화반응에 이용하고자 하였다. 세륨산화물과 세륨계복합산화물(Ce<sub>x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>y</sub>)들은 다용도의 고체 산소교환



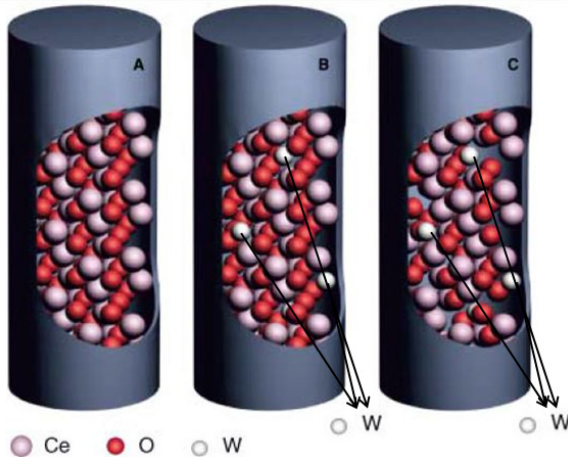


Figure 4. Schematic drawn to scale showing the fluorite structure of pure CeO<sub>2</sub> (A), and the vacancies present in the doped Ce<sub>0.9</sub>W<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> reservoirs when fully charged (B) and after releasing 30% of its oxygen atoms (C)[17].

자로 알려져 있다. 레독스 사이클  $Ce^{3+} \rightleftharpoons Ce^{4+} + e^-$ 은 결정의 형석구조(fluorite)에서 산소의 저장과 배출을 용이하게 한다. 이러한 특성이 물질들이 자동차 삼원촉매작용이나, 탄화수소 연료전지와 같은 직접 산화 응용에 이상적일 수 있음을 나타낸다. Figure 4는 세륨계 복합금속산화물을 사용한 SHC의 개념도를 나타내고 있다.

순수한 CeO<sub>2</sub>의 수소산화 선택도는 낮지만, 도핑된 세륨산화물의 레독스 특성은 결정결함과 밀접하게 관련되어 있고, 약간의 Ce이온들을 크기나 전하가 다른 이온들로 치환함으로써 조절할 수 있다. 위 연구자들은 CeO<sub>2</sub> 물질을 기본계로 하여 열 가지 원소들을 치환하여 복합금속산화물을 제조하고 이를 수소의 산화반응에 적용하여 격자산소의 활용성과 수소산화반응으로의 선택도를 측정하였다. 이렇게 테스트한 결과 세륨팅스텐산화물이 가장 높은 수소산화촉매로 밝혀졌고, 코크도 매우 적으며, 열적 안정성도 좋고, 수소산화에 대한 선택도도 97% 이상임을 알 수 있었다. 그들은 용매를 사용하는 침전법을 적용한 복합산화물의 제조방법을 대신하여, 몇 가지 복합산화물의 제조에서는 질산염의 전조물들을 갈아서 잘 혼합한 후, 진공에서 끓게 하여 직접 제조하는 방식을 채택하여 제조하였다. 그리고, 반응은 에탄 탈수소의 반응생성물을 모사하여 이 물질들에 feed로 주입한 후 수소산화 활성을 측정하였다. 에탄 탈수소 후의 배출물을 모사한 feed의 조성은 20% v/v C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, 20% C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, 5% H<sub>2</sub>, 그리고 He를 바탕가스로 활용하였다. 반응온도 600 °C에서 19번을 수소산화반응과 재생을 반복시키면서 성능의 안정성과 격자산소의 재충진율을 실험하였다. 그러나, 탈수소반응의 성능이 얼마나 향상되었는지는 나타내지 않았다.

제조된 Ce<sub>0.9</sub>W<sub>0.1</sub>O<sub>y</sub> 복합산화물의 격자산소는 수소산화에 대한 선택도가 다른 탄화수소의 산화선택도에 대해 97%의 높은 선택도를 보였다. 총 격자산소중에서 활용가능한 격자산소의 개수를 나타내는 평균활성은 23% 정도로 높지 않으나, 탈수소반응에서는 먼저 목적생성물에 대한 선택도가 중요한 면이 있기 때문에, 이 세륨팅스텐복합산화물이 더 선호될 수 있다고 하겠다.

Rothenberg는 그들의 앞선 연구에서 IIIA, IVA, 그리고 VA 족 금속들의 금속산화물을 담지시켜 에탄 탈수소에서의 수소 산화에 대한 잠재적인 촉매로서의 활성과 안정성, 선택도를 600 °C에서 테스트하였다. 그 결과 납,인듐, 탈리움 산화물이 가장 높은 선택도(99.9% 이

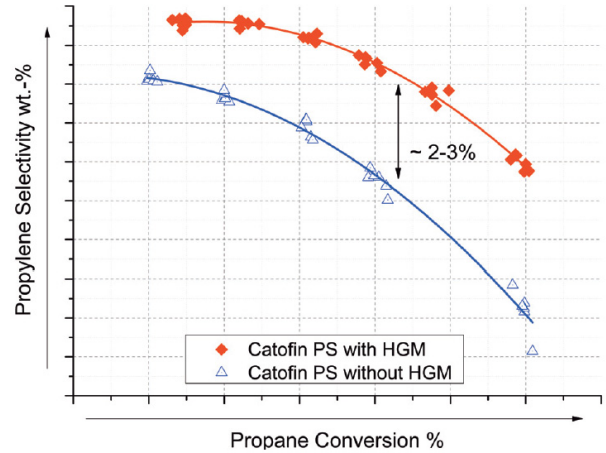


Figure 5. Propylene selectivity with HGM compared to without HGM in propane dehydrogenation process Catofin. PS means standard chromia catalyst for dehydrogenation[18].

상)를 보이는 것을 확인하였다. 담지량이 낮을수록 더 높은 산소 교환 능력을 나타냄을 알 수 있었다. 이러한 금속들의 담지되지 않은 벌크 형태의 산화물은 600 °C의 온도에서 액체로 변할 가능성이 있다. 그리고, 이들의 활성은 소결현상에 의해 급격하게 소멸될 가능성이 있다. 또한 비표면적이 낮은 단점을 극복하기 위하여, Rothenberg 등은 이 산화물들을 실리카 등의 담체에 담지하여 수소산화반응을 관찰하였다. 앞에서 Grasselli는 그들의 연구에서 활성금속점은 그들의 산화 상태에서 고립전자쌍을 통해 수소분자와 상호작용한다는 가설을 세웠었다[15]. IIIA-VIA족의 후-전이금속들을 모두 이러한 조건을 만족하지만 이 세트 중의 몇 개의 원소들은 방사능을 가지고 있거나(Po : 폴로늄), 녹는점이 매우 낮거나(Al, Ga, Ge, Sn, cf : 반응온도 450~650 °C 수준), 또는 후보로 검토하기에 매우 독성이 있는 비소(As)와 같은 원소들이 있어서 Rothenberg 등은 이들을 제외하고 In, Sb, Tl, Pb 그리고 Bi의 다섯 개 금속들을 후보로 하여 알루미늄과 실리카 담체 위에 담지하여 실험하였다. 이들은 초기습식침침법을 좀 더 시간 효율적이며, 재현성 있게 제조하기 위하여 랩에서 인-하우스의 초기 습식침침법 제조장치를 만들어서 촉매를 제조하여 적용하였다. 이러한 SHC 반응에 격자산소를 이용하는 접근법은 기체산소를 사용하는 방법에 비해 안전성이 높아지고 선택도도 확보할 수 있는 장점이 있어 계속적인 연구개발이 이루어질 것으로 기대된다.

### 3.3. 격자산소를 열발생에 활용

최근에 독일의 Sud-Chemie社는 탈수소반응에 HGM(heat generating material)이라는 기술을 개발, 적용하였다고 발표하였다[18]. Figure 5에서와 같이 이 기술을 적용할 경우 반응온도를 낮추어 줄 수 있어, 같은 전환율에서 더 높은 선택도를 얻을 수 있다고 주장하고 있다. 이 기술이 적용되는 Catofin 공정에는 환원단계와 코크의 산화단계가 탈수소반응단계와 함께 주기적으로 운전되는데, 환원단계동안 아래의 식 (1)과 같은 반응에 의해 금속산화물이 환원되면서 열이 발생하고, 촉매의 재생단계에서 코크가 산화되면서, 식 (2)와 같은 반응이 동시에 일어나서, 환원된 금속이 금속산화물의 형태로 다시 바뀌어지면서 추가적인 열이 발생하게 된다.





## References

Catofin공정의 경우 탈수소반응에 필요한 많은 양의 반응열을 촉매의 코크를 산화시키면서 얻고, 또한 추가적으로 촉매를 재가열하게 되는데, 촉매층이 부피가 많아질수록 촉매가열이 용이하지 않은 점이 문제점으로 보여진다. 즉, 재생단계 동안에 촉매의 코크제거 후 뜨거운 공기를 촉매에 불어넣어 주어 열이 공급되는데, 이러한 재생단계의 시간이 비교적 짧아서, 층의 유입부가 층의 방출부보다 훨씬 뜨거운 경향이 있으나, Catofin 공정에서 전체 사이클 타임의 밸런스를 위해서 촉매층의 열 평형을 이룰 시간이 없게 된다. 따라서, 반응물 탄화수소가 다시 반응기로 공급될 때 촉매층의 방출구역은 촉매층의 유입 구역보다 온도가 더 낮은 채로 유지된다. 이렇게 형성되는 촉매층의 유입부에서의 너무 높은 온도는 부반응을 증가시켜 부산물의 형성이 증가하고, 반응이 목적인 올레핀의 선택도 및 수율을 감소시키게 된다. 또한, 촉매층 출구에서의 너무 낮은 온도는 평형전환율의 감소를 야기하여, 또한 올레핀 수율이 줄어들게 된다. 이러한 공정상의 단점을 해결하기 위하여 열발생물질을 적용하고자 하고 있다. Figure 5에서 열발생물질을 탈수소촉매와 혼합한 경우에 선택도가 상승하는 경우를 설명하고 있다. 반응온도를 낮출 수 있기 때문에, 같은 전환율에서 프로필렌 선택도가 2~3% 높아지고 있음을 알 수 있다.

열발생물질의 개념은 아니지만, Catofin공정에 사용되는 크롬촉매와 같이 사용하여 전환율을 향상시켜줄 수 있는 물질로서, 수소수용체(hydrogen acceptor)의 기능을 수행하기 위한 intermetallic compound의 연구가 수행되어졌다[19].  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ 를 사용하여 크롬촉매와 함께 470 °C에서 이소부틸렌의 탈수소반응을 수행하였을 때, 초기 수율이 45%까지 상승하여, 이론 평형전환율인 25%의 거의 두 배에 가까운 증가를 보이고 있었다.  $\text{Zr}_2\text{Fe}$ 는 수소와 결합하여  $\text{Zr}_2\text{FeH}_2$ 의 안정한 수소화물을 형성하는 것을 알 수 있었다. 그러나, 인터메탈릭 컴파운드가 수소화물로 전환된 후에는 이소부탄의 전환율이 20% 정도로 떨어지고 있었다. 이러한 물질은 격자산소를 활용하는 것은 아니지만, 격자산소를 수소의 제거에 이용하듯이 수소제거의 전환율 상승의 장점을 이용한 기술이라 할 수 있겠다.

## 4. 결론과 전망

본 논문에서는 탈수소반응공정에서 최근 많이 연구되고 있는 산소를 활용한 연구동향과 개발현황에 대하여 자세히 살펴보았다. 기체상태의 산소나 고체산화물의 격자산소를 탈수소반응에 활용하여 전환율의 상승을 도모하거나, 발열반응의 반응열을 이용하고자 하는 연구는 최근의 성과뿐만 아니라, 향후의 성과가 더욱 기대되는 분야이다. 특히, 기체산소를 직접 이용하는 기술 외에도 고체산화물의 격자산소를 이용하는 기술은 기체산소를 직접 이용하는 기술에 비해 안전성이 높고, 반응성이 좀 더 마일드하여 반응의 선택성이 높은 측면이 있어 격자산소의 이용기술에 대한 연구와 활용이 높아질 것으로 전망된다. 최근의 해외에서의 적용사례 외에도 국내에서도 일부 기업과 연구소, 학교를 중심으로 연구가 진행되고 있어 성과를 기대해 볼 만하다.

## 감 사

이 총설은 산업통상자원부의 산업핵심기술개발사업 “세일가스 대용 고수율 프로필렌 제조 공정 기술 개발”과제(과제번호 10052754 : 산업기술평가원)의 지원을 받았습니다.

1. R. J. Hill, D. M. Jarvie, J. Zumberge, M. Henry, and R. M. Pollastro, Oil and gas geochemistry and petroleum system of the Fort Worth Basin, *AAPG Bull.*, **91**(4), 445-474 (2007).
2. M. M. Bhasin, J. H. McCain, B. B. Vora, T. Imai, and P. R. Pujado, Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins, *Appl. Catal. A-Gen.*, **221**, 397 (2001).
3. G. E. Keller and M. M. Bhasin, Synthesis of ethylene via oxidative coupling of methane. 1. Determination of active catalysts, *J. Catal.*, **73**, 9-19 (1999).
4. M. M. Bhasin, Feasibility of ethylene synthesis via catalytic oxidative coupling of methane, in: paper presented at the Methane Conversion Symposium, Auckland, New Zealand, 27 April to 1 May (1987).
5. M. M. Bhasin, Feasibility of Ethylene Synthesis via Oxidative Coupling of Methane, Elsevier, Amsterdam, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 343-357 (1988).
6. H. Jachow, Polymetallic oxide materials, *World Patent* 99/42404 (1999).
7. G. Descat, Procédé d'oxydeshydrogenation d'alcanes en alcenes, *World Patent* 98/24742 (1998).
8. S. Wang, K. Murata, T. S. Hamakawa, K. Suzuki, Dehydrogenation of Ethane into Ethylene by Carbon Dioxide over Chromium Supported on Sulfated Silica, *Chem. Lett.*, **28**, 569-570 (1999).
9. P. Viparelli, P. Ciambelli, L. Lisi, G. Ruppoppo, G. Russo, and J. C. Volta, Oxidative dehydrogenation of propane over vanadium and niobium oxides supported catalysts, *Appl. Catal. A*, **184**, 291-301 (1999).
10. D. Creaser, B. Andersson, R. R. Hudgins, and P. L. Silverston, Oxygen partial pressure effects on the oxidative dehydrogenation of propane, *Chem. Eng. Sci.*, **54**, 4365-4370 (1999).
11. Z. M. Fang, Q. Hong, Z. H. Zhou, S. J. Dai, W. Z. Weng, and H. L. Wan, Oxidative dehydrogenation of propane over a series of low temperature rare earth orthovanadate catalysts prepared by the nitrate method, *Catal. Lett.*, **61**, 39-44 (1999).
12. R. Rulkens and T. D. Tilley, A Molecular precursor route to active and selective vanadia-silica-zirconia heterogeneous catalysts for the oxidative dehydrogenation of propane, *J. Am. Chem. Soc.*, **120**, 9959-9960 (1998).
13. [http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/fileadmin/documents/brochures/TKIS\\_STAR\\_Process.pdf](http://www.thyssenkrupp-industrial-solutions.com/fileadmin/documents/brochures/TKIS_STAR_Process.pdf).
14. R. K. Grasselli, D. L. Stern, and J. G. Tsikoyiannis, Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC): I. DH → SHC → DH catalysts in series (co-fed process mode), *Appl. Catal. A-Gen.*, **189**, 1-8 (1999).
15. R. K. Grasselli, D. L. Stern, and J. G. Tsikoyiannis, Catalytic dehydrogenation (DH) of light paraffins combined with selective hydrogen combustion (SHC) II. DH+SHC catalysis physically mixed (redox process mode), *Appl. Catal. A-Gen.*, **189**, 9-14 (1999).
16. J. G. Tsikoyiannis, D. L. Stern, and R. K. Grasselli, Metal oxides as selective hydrogen combustion (SHC) catalysts and their potential in light paraffin dehydrogenation, *J. Catal.*, **184**, 77-86 (1999).
17. G. Rothenberg, E. A. de Graaf, and A. Blik, Solvent-Free Synthesis of Rechargeable Solid Oxygen Reservoirs for Clean Hydrogen Oxidation, *Angew. Chem.*, **115**, 3487-3490 (2003).
18. L. Oviol, M. Bruns, V. Fridman, J. Merriam, and M. Urbancic, Mind the Gap, *Hydrocarbon Eng.*, September (2012).
19. V. V. Lunin and O. V. Chetina, *Neftekhimiya*, **30**, 202-206 (1990).
20. R. Liu, Y. Zhu, Z. Suk, H. Wang, and X. Zhou, Support effects

- on catalytic performance for selective combustion of hydrogen in the presence of propene, *Fuel Process. Technol.*, **108**, 82-88 (2013).
21. S. Kaneko, T. Arakawa, M. Ohshima, H. Kurokawa, and H. Miura, Dehydrogenation of propane combined with selective hydrogen combustion over Pt-Sn bimetallic catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, **356**, 80-87 (2009).
  22. H. Dyrbeck, N. Hammer, M. Ronning, and E. A. Blekkan, Catalytic oxidation of hydrogen over Au/TiO<sub>2</sub> catalysts, *Top. Catal.*, **45**, 21-24 (2007).
  23. L. Late, J.-I. Rundereim, and E. A. Blekkan, Selective combustion of hydrogen in the presence of hydrocarbons I. Pt-based catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, **262**, 53-61 (2004).
  24. C.-H. Lin, K.-C. Lee, B.-Z. Wan, Development of catalyst system for selective combustion of hydrogen, *Appl. Catal. A-Gen.*, **164**, 59-67 (1997).
  25. L. Late, W. Thelin, and E. A. Blekkan, Selective combustion of hydrogen in the presence of hydrocarbons Part 2. Metal oxide based catalysts, *Appl. Catal. A-Gen.*, **262**, 63-68 (2004).
  26. L. M. van der Zande, E. A. de Graaf, and G. Rothenberg, Design and parallel synthesis of novel selective hydrogen oxidation catalysts and their application in alkane dehydrogenation, *Adv. Synth. Catal.*, **344**, 884-889 (2002).
  27. N. V. Testova, A. S. Shalygin, V. V. Kaichev, T. S. Glazneva, E. A. Paukshtis, and V. N. Parmon, Oxidative dehydrogenation of propane by molecular chlorine, *Appl. Catal. A-Gen.*, **505**, 441-446 (2015).
  28. M. D. Putra, S. M. Al-Zahrani, and A. E. Abasaheed, Effect of Sr loading on oxydehydrogenation of propane to propylene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported V-Mo catalysts, *J. Energy Chem.*, **22**, 778-782 (2013).
  29. B. Chua, H. Ana, T. A. Nijhuis, J. C. Schoutenb, and Y. Cheng, A self-redox pure-phase M1 MoVNbTeOx/CeO<sub>2</sub> nanocomposite as a highly active catalyst for oxidative dehydrogenation of ethane, *J. Catal.*, **329**, 471-478 (2015).
  30. G. C. -Galicía, R. S. Ruiz-Martínez, F. López-Isunza, and C. O. Castillo-Araiza, Modeling of oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene on a MoVTeNbO/TiO<sub>2</sub> catalyst in an industrial-scale packed bed catalytic reactor, *Chem. Eng. J.*, **280**(15), 682-694 (2015).
  31. B. Chu, L. Truter, T. A. Nijhuis, and Y. Cheng, Performance of phase-pure M1 MoVNbTeOx catalysts by hydrothermal synthesis with different post-treatments for the oxidative dehydrogenation of ethane, *Appl. Catal. A-Gen.*, **498**(5), 99-106 (2015).
  32. E. V. Ishchenko, T. Yu. Kardash, R. V. Gulyaev, A. V. Ishchenko, V. I. Sobolev, and V. M. Bondareva, Effect of K and Bi doping on the M1 phase in MoVTeNbO catalysts for ethane oxidative conversion to ethylene, *Appl. Catal. A-Gen.*, **514**(25), 1-13 (2016).
  33. J. Santander, E. López, A. Diez, M. Dennehy, M. Pedernera, and G. Tonetto, Ni-Nb mixed oxides: One-pot synthesis and catalytic activity for oxidative dehydrogenation of ethane, *Chem. Eng. J.*, **255**, 185-194 (2014).
  34. G. Xiong and J. Sang, Oxidative dehydrogenation of propane over nanodiamond modified by molybdenum oxide, *J. Mol. Catal. A-Chem.*, **392**, 315-320 (2014).
  35. M. Fattahi, M. Kazemeini, F. Khorasheh, and A. Rashidi, An investigation of the oxidative dehydrogenation of propane kinetics over a vanadium-graphene catalyst aiming at minimizing of the COx species, *Chem. Eng. J.*, **250**(15), 14-24 (2014).
  36. S. A. Al-Ghamdi, H. I. de Lasa, Propylene production via propane oxidative dehydrogenation over VOx/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, *Fuel*, **128**(15), 120-140 (2014).
  37. M. Fattahi, M. Kazemeini, F. Khorasheh, and A. Rashidi, Kinetic modeling of oxidative dehydrogenation of propane (ODHP) over a vanadium-graphene catalyst: Application of the DOE and ANN methodologies, *J. Ind. Eng. Chem.*, **20**(4), 2236-2247 (2014).
  38. K. H. Kang, T. H. Kim, W. C. Choi, Y.-K. Park, U. G. Hong, D. S. Park, C.-J. Kim, and I. K. Song, Dehydrogenation of propane to propylene over CrOy-CeO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Effect of cerium content, *Catal. Comm.*, **72**(5), 68-72 (2015).
  39. A. H. S. Kootenaei, J. Towfighi, A. Khodadadi, and Y. Mortazavi, Stability and catalytic performance of vanadia supported on nano-structured titania catalyst in oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Surf. Sci.*, **298**(15), 26-35 (2014).
  40. A. Węgrzyniak, S. Jarczewski, A. Wach, E. Hędrzak, P. Kuśtrowski, and P. Michorczyk, Catalytic behaviour of chromium oxide supported on CMK-3 carbon replica in the dehydrogenation propane to propene, *Appl. Catal. A-Gen.*, **508**, 1-9 (2015).
  41. Y. Shan, Z. Sui, Y. Zhu, De Chen, and X. Zhou, Effect of steam addition on the structure and activity of Pt-Sn catalysts in propane dehydrogenation, *Chem. Eng. J.*, **278**(15), 240-248 (2015).
  42. G. Wu, F. Hei, N. Zhang, N. Guan, L. Li, and W. Grünert, Oxidative dehydrogenation of propane with nitrous oxide over Fe-ZSM-5 prepared by grafting: Characterization and performance, *Appl. Catal. A-Gen.*, **468**(5), 230-239 (2013).
  43. M. Høj, A. D. Jensen, and J.-D. Grunwaldt, Structure of alumina supported vanadia catalysts for oxidative dehydrogenation of propane prepared by flame spray pyrolysis, *Appl. Catal. A-Gen.*, **451**(31), 207-215 (2013).
  44. Decavanadate-intercalated Ni-Al hydrotalcites as precursors of mixed oxides for the oxidative dehydrogenation of propane, *Catal. Today*, **192**(1), **30**, 36-43 (2012).
  45. F. Ma, S. Chen, Y. Wang, F. Chen, and W. Lu, Characterization of redox and acid properties of mesoporous Cr-TiO<sub>2</sub> and its efficient performance for oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Catal. A-Gen.*, **427-428**(15), 145-154 (2012).
  46. L. Kong, J. Li, Z. Zhao, Q. Liu, Q. Sun, J. Liu, and Y. Wei, Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene over Mo-incorporated mesoporous SBA-16 catalysts: The effect of MoOx dispersion, *Appl. Catal. A-Gen.*, **510**(25), 84-97 (2016).
  47. L. Wang, W. Chu, C. Jiang, Y. Liu, J. Wen, and Z. Xie, Oxidative dehydrogenation of propane over Ni-Mo-Mg-O catalysts, *J. Natural Gas Chem.*, **21**(1), 43-48 (2012).
  48. M. D. Putra, S. M. Al-Zahrani, and A. E. Abasaheed, Oxidative dehydrogenation of propane to propylene over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-supported Sr-V-Mo catalysts, *Catal. Comm.*, **14**(1), 107-110 (2011).
  49. A. Ates, C. Hardacre, and A. Goguet, Oxidative dehydrogenation of propane with N<sub>2</sub>O over Fe-ZSM-5 and Fe-SiO<sub>2</sub>: Influence of the iron species and acid sites, *Appl. Catal. A-Gen.*, **441-442**(28), 30-41 (2012).
  50. N. I. Kuznetsova, G. Y. Popova, L. I. Kuznetsova, V. I. Zaikovskii, S. V. Koscheev, T. V. Andrushkevich, A. S. Lisitsyn, V. A. Likhobov, and S. Han, Improving the performance of Pt-H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> catalysts in the selective dehydrogenation of propane with O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>, *Catal. Today*, **245**(1), 179-185 (2015).
  51. A. Löfberg, T. Giornelli, S. Paul, and E. B.-Richard, Catalytic coatings for structured supports and reactors: VOx/TiO<sub>2</sub> catalyst coated on stainless steel in the oxidative dehydrogenation of propane, *Appl. Catal. A-Gen.*, **391**(1-2), 43-51 (2011).