

## BiOCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 촉매상에서 OCM반응에 대한 담체의 효과

박종걸, 김형진, 문세기  
한양대학교 공과대학 화학공학과

### The Effect of Supports in Oxidative Coupling of Methane over BiOCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Catalysts

J. G. Park, H. J. Kim, S. K. Moon  
Dept. of Chemical Engineering, HanYang University

#### 서론

석유 자원의 고갈에 대비해 여러가지 대체 자원 개발이 활발히 진행되고 있는데 대체 에너지원으로 천연가스를 이용, 저급 탄화수소로 전환시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 천연가스는 메탄이 주성분으로 석유나 석탄에 비견할 정도로 많은 양이 세계 도처에 매장되어 있어 값이 싸고 풍부한 에너지원이다.

그런데 천연가스는 매장지가 대개 소비지와 멀리 떨어져 있어서 수송과 저장에 어려움이 많으므로 수송이 용이한 액체 원료로 전환 하는 것이 요구되어 왔다. 메탄을 steam reforming 공정을 통해 합성 가스를 만들고 다시 메탄올을 만든 다음 가솔린을 만드는 MTG 공정이나 FTS 공정은 합성 가스를 만드는데 장치 비용이 거대하여 투자 비가 크며 효율이 떨어지므로 직접 전환시키는 공정을 개발하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다.

현재 알려져 있는 메탄의 직접 전환 기술은 부분 산화반응을 이용하여 메탄올이나 포름알데히드, 초강산 촉매를 이용한 Chloromethane생산 공정, 산화제를 이용 Coupling에 의한 C<sub>2</sub>탄화수소 생산 공정이 있다. 메탄은 공유결합을 가진 대칭적 구조로 이루어져 매우 안정한 물질이므로, 산화제와 촉매를 사용하며 Coupling을 수행함이 반응에 유리하므로 주로 사용되는 촉매는 Mn, Pb, Sn, Bi, Ti등의 저융점 환원성 금속 산화물 촉매, MgO, CaO등의 비환원성 금속 산화물 촉매, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Dy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>등을 이용한 희토류 금속 산화물 촉매가 주로 사용되고 있다.

본 연구에서는 BiOCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 각각의 담체에 조성과 담지 순서를 달리한 촉매를 사용하여 석유화학 공업의 주요 원료인 에틸렌 및 에탄 생성 반응을 주반응으로 OCM 반응을 수행하여 담체의 영향, 조성의 영향, 담지순서에 따른 C<sub>2</sub>탄화수소의 최대수율을 얻을 수 있는 최적 반응 조건을 찾아내고 반응 실험 및 기기 분석을 통해 반응인자 및 활성 인자를 규명하여 촉매 설계에 이용하고자 한다.

#### 실험

##### 1. 촉매 제조

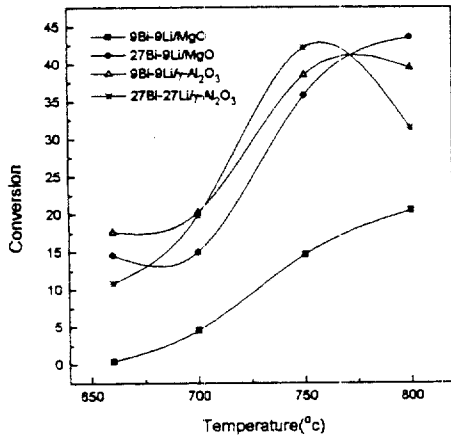


Fig 3. The effect of reaction temp. and con. at  $CH_4/O_2=1$  ( $P_{CH_4}=0.17$ ,  $P_{O_2}=0.17atm$ )

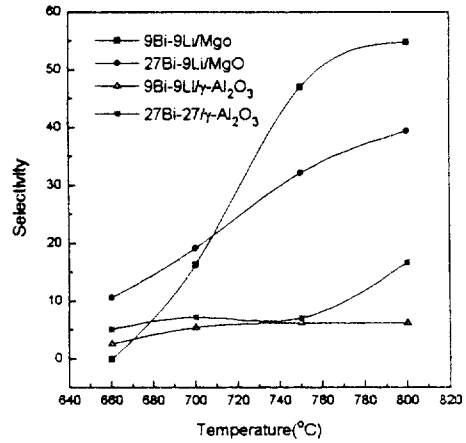


Fig 4. The effect of reaction temp. and con. at  $CH_4/O_2=1$  ( $P_{CH_4}=0.17$ ,  $P_{O_2}=0.17atm$ )

### 참고문헌

1. 전학제 : 촉매개론, 260, 1992
2. Lane, G. S. and Wolf, E. E. : J. Catal., 113, 144 (1988)
3. Keller, G. E. and Bhasin, M. M. : J. Catal., 73(1982)
4. Korf, S. J., Roos, J. A. and Ross, J. R. H. : Applied Catal., 59(1990)
5. Tommy k. Chan and Kevin J. Smith, : Applied Catal., 60(1990)
6. Douglas M. Rosie and Eugene F. Barry, : Journal of Chromatographic Science, Vol. 11

-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매에서 촉매능이 우수함을 나타내어 예상과 실험이 일치함을 알 수 있었다. 위의 촉매에 다시 BiOCl, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 담지시킨 경우에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiOCl/MgO촉매에서는 BiOCl만 담지시킨 촉매보다는 전화율과 선택도가 모두 조금 증가하였으나, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>만 담지된 촉매보다는 전화율이 급격히 감소하여 수율이 낮아졌으며 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiOCl/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 BiOCl만 담지한 촉매보다는 전화율은 증가, 선택도는 거의 비슷하였고, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>만 담지한 촉매보다는 전화율은 조금 증가하나 선택도는 감소하였다.

촉매의 담지 순서를 바꾸어 실험한 결과를 보면 Bi-Li/MgO에서는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>만 담지한 촉매보다는 전화율은 조금 증가하고, 선택도는 감소함을 나타내었으며 BiOCl만 담지한 촉매에 비해서 전화율은 크게 증가, 전화율은 조금 증가하여서 담지순서에 따른 촉매능은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 먼저 담지한 Bi-Li/MgO촉매가 촉매능이 좋을 수 있으며, Bi-Li/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>만 담지한 촉매에 비해서 전화율은 증가하나, 선택도가 감소하여서 비슷한 수율을 나타내며 BiOCl만 담지한 촉매에 비해 전화율, 선택도 모두 증가하여 결국 BiOCl를 먼저 담지한 Li-Bi/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>촉매가 우수함을 보였다.

위의 실험을 통해서 메탄의 Coupling반응에 있어서 MgO담체에서는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>를 담지시 Mg<sup>2+</sup>의 격자점에 Li이온이 치환되어서 형성된 활성점이 메탄에서 H를 제거하여 CH<sub>3</sub>·을 생성하여 기상에서 Coupling하여 C<sub>2</sub>탄화수소를 생성하며, 973K이하에서는 거의 에틸렌이 측정되지 않다가 온도가 올라감에 따라 에탄의 경향과 같이 증가하는 현상은 에틸렌이 에탄의 탈 수소화에 의한 secondary reaction임을 추정 할 수 있다.

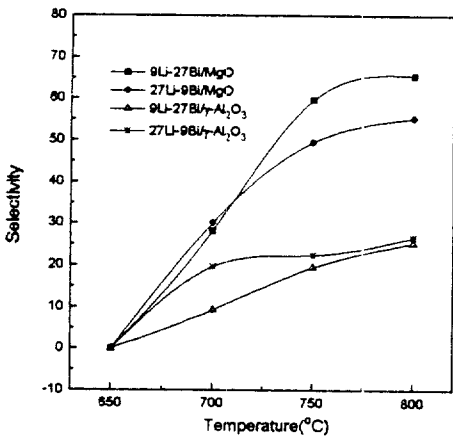


Fig 1. The effect of reaction temperature and selectivity at CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2 (P<sub>CH<sub>4</sub></sub>=0.29, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.14atm)

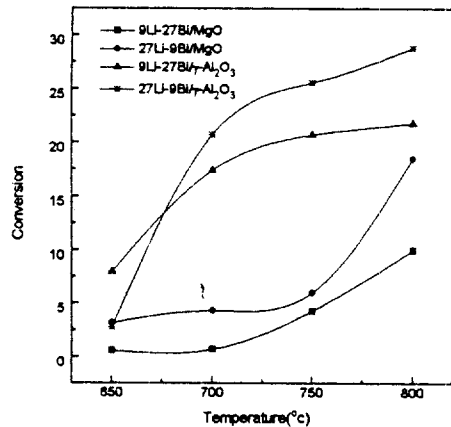


Fig 2. The effect of reaction temperature and conversion at CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=2 (P<sub>CH<sub>4</sub></sub>=0.29, P<sub>O<sub>2</sub></sub>=0.14atm)

Zirconia에  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ , 및  $\text{CoSO}_4$  등의 황산염 촉매를 담지시킨후 여러 높은 온도에서 공기중에서 소성하여 산촉매를 제조하였다. 제조한 촉매의 표면적은 BET 방법에 따라 액체질소 온도에서 질소 기체의 흡착량을 측정하여 구하였다. 제조된 촉매의 특성을 알아보기위해 Mattson Galaxy-6030E FT-IR spectrometer를 사용하여 촉매 10 wt%가 되게 KBr과 섞어 tablet으로 만든뒤  $4000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ 의 범위에서 적외선 스펙트럼을 얻었다. 제조된 촉매의 구조 변화를 알기위한 X-선 회절 pattern은 Jeol model JDX-88 회절기로 800 cps와 30 kV에서 니켈 filter와 구리 target을 사용하여 얻었다. 제조된 촉매의 열적성질을 DSC, TGA 분석을 통하여 연구하였다. 촉매의 활성 반응은 Shimadzu Model 4A Gas Chromatography와 연결된 micro-pulse reactor로 수행하였으며 cumene dealkylation 반응에서의 생성물의 분석은 Bentone 34/chromosorb W column을 사용하였고 이때 column의 온도는  $50\text{--}130\text{ }^\circ\text{C}$ 까지 분당  $5\text{ }^\circ\text{C}$ 로 승온되었다.

### 결과 및 토론

Zirconia에  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{NiSO}_4$ , 및  $\text{CoSO}_4$  촉매를 함침시켜 지르코니아-황산염 촉매를 제조하였다.  $\text{ZrO}_2$ 에  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 첨가하면 표면적이 증가하여 6 Fe wt%에서 가장 큰 값을 나타내었다. 그러나 그 이상은 표면적이 오히려 조금씩 감소하였다.

$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 첨가하면 표면적이 증가하는 것은 황산기가  $\text{ZrO}_2$ 표면과 결합함으로써 높은 온도에서의  $\text{ZrO}_2$ 의 소결을 방지하기 때문이다. Fig.1은 제조된 촉매의 특성을 적외선 분광법을 이용하여 알아본 것이다. Fe 함량이 1.5 wt%인  $\text{ZrO}_2$ 에  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 를 담지시킨 1.5- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{ZrO}_2$  촉매의 여러 소성 온도에서의 IR spectra를 나타낸것이다. 1210-1272, 1126-1149, 1055-1072, 및 1026-1037  $\text{cm}^{-1}$ 등에 황산기에 의한 흡수 peak를 볼 수 있다. 황산기의 peak가 4곳에서 나타나는 것으로 보아 황산기가 촉매 표면에 두자리 ligand로 배위하고 있음을 알 수 있다. Fig.1에서  $700\text{ }^\circ\text{C}$ 의 소성온도까

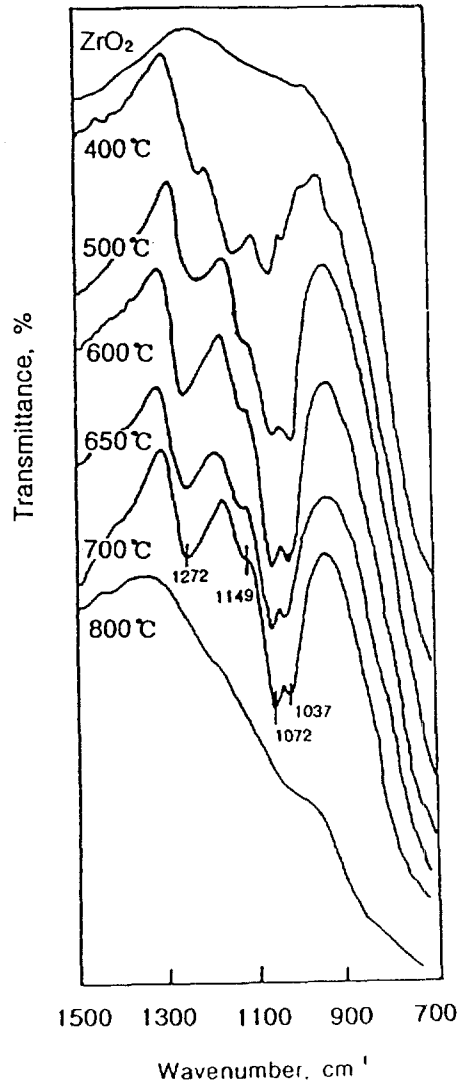


Fig 1 Infrared spectra of 1.5- $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{ZrO}_2$  at different calcination temperature