

## 혼합촉매를 이용한 메탄의 산화성 짝지음 반응

김지수, 함현식  
명지대학교 공과대학 화학공학과

### Oxidative Coupling of Methane over Mixed Catalysts

J. S. Kim, H. S. Hahm  
Dept. of Chemical Engineering, Myong Ji University

#### 서론

천연가스는 인류가 가지고 있는 자원중에서 매장량이나 연간 생산량에 있어서 주에너지원인 석유에 뒤지지 않는 정도이며, 천연가스의 세계보유량도 약  $10^{14}$   $m^3$ 으로 보고되고 있다.

천연가스가 매장량이나 연간 생산량에 있어 석유에 뒤지지 않으면서도 크게 주목받지 못하는 이유를 몇가지 들 수 있다. 첫째로 산지가 소비지와 멀리 떨어진 관계로 원유가 산지로 부터 쉽게 소비지로 수송이 되는 것에 비해, 천연가스는 수송이 용이한 다른 액체 연료로 전환하여 수송하는 것이 바람직하며, 둘째로 천연가스의 주성분인 메탄은  $sp^3$ 혼성궤도에 의한 공유결합으로 이루어져 열적으로 매우 안정하여  $C_2$ 이상의 다른 물질로의 전환이 어렵고,  $C_2$ 이상의 다른 물질로 전환된다 하더라도 그 반응성이 메탄보다 높아서 불필요한 물질로 전환되어 버릴 수 있다. 이러한 이유로 원유채취시 많은 양의 천연가스가 그냥 태워져 버리거나 지하로 다시 되돌려지는 자원의 낭비가 있었으며, 최근에는 이 천연가스를 효율성이 높은 원료로 전환시키고자 하는 노력이 활발히 진행되고 있다.

천연가스는 90%이상이 메탄이며, 소량의 에탄, 프로판, 부탄 등과  $C_5$ 이상의 액체성분이 포함되어 있다. 이들 중 메탄외에 다른 물질들은 천연가스에서 쉽게 분리되어 산업에 적절히 이용되고 있으나, 메탄은 그렇지 못하다. 따라서 천연가스의 주된 이용은 메탄을 저장이나 운송가능한 제품으로의 효과적인 전환과 자원으로서의 효용가치를 높이는 것이라 하겠다. 이런 이유로 메탄으로부터 고부가가치의 탄화수소 생성에 대한 여러 경로가 조사되어 왔으며, 전환기술로 알려진 것은 메탄의 부분산화에 의한 methanol 혹은 formaldehyde생산, 초강산 촉매에 의한 chloromethane생산, Ni-촉매를 이용한 수증기 개질반응 등이 있다.

메탄의 부분산화에 의한 methanol 혹은 formaldehyde의 생산은 생성물들이 지극히 반응성이 높아 쉽게 산화되어 버린다는 단점이 있다. 또한 초강산 촉매에 의한 chloromethane의 생산의 경우는 다량의  $Cl_2$ 가 반응 중에 요구하게 되므로 발생하는 HCl의 처리문제가 생긴다. 그밖에 메탄으로부터 합성가스를 제조하고 이로부터 다른 화학원료를 제조하는 Ni-촉매를 이용한 수증기 개질반응은 수소를 떼었다가 다시 붙이는 과정이 매우 값비싼 공정이므로 경제성에 문제가 있다. 그러나 이같은 방법과 달리 coupling에 의한  $C_2$ 탄화수소의 생성은 메탄에서 에탄 및 에틸렌을 직접 생성하므로 경제성이라든지 생성공정상 이점을 지닌다.

본 연구에서는 풍부한 자원이면서 그 효율성이 떨어져 있는 메탄의 효율성을 증대시켜 고부가가치의  $C_2$ 탄화수소를 제조하기 위해 OCM반응을 수행하였다. 이번 연구에서는 현재까지 가장 상세히 연구된 Li/MgO촉매같은 촉매계가 아닌 여러가지 활성이 뛰어나다고 보고된 촉매들을 혼합하여 전형적인 함침법에 의한 제조방법이 아니라 solid state processing에 의해 고온에서 열처리하여 제조한 촉매계를 사용하였다.

## 실 험

실험에 사용한 촉매는  $\text{BiOCl}$ 와 회토류 금속중  $\text{La}_2\text{O}_3$  및  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 와 알카리 금속 및 알카리 토금속을 혼합하여  $800^\circ\text{C}$ 에서 고체상태공정(solid state processing)으로 제조하였으며, 촉매제조에 있어 시약들의 혼합비는 시약들의 순도를 고려하여 물비를 기준으로 각각 1 : 1 씩 섞어 제조하였다. 대부분의 촉매용 시약들은 power 형태의 것을 선택하여 그대로 사용하였고, 그렇지 않은 것은 혼합하기전에 일정한 크기의 power로 분쇄하여 혼합하였다.

각 시료들의 균일한 혼합을 위해 메탄올을 혼합물 부피의 약 1.5배 정도 함께 섞어서 stirrer로 교반하면서  $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$  온도로 메탄올을 건조시켰다. 건조시킨 시약들은 깨끗이 긁어내어 알루미늄 도가니에 넣고 뚜껑을 덮고 sealing하였다. 이때 sealing material의 완전한 sealing을 위해 전기로 안에서  $800^\circ\text{C}$ 로 가열하기전  $60^\circ\text{C}$  온도에서 24시간 sealing material을 건조시킨 다음  $800^\circ\text{C}$ 로 20시간 가열하여 촉매를 제조하였다. 전기로를 상온으로 낮추고 제조된 촉매를 꺼내어 50 mesh 이하로 분쇄한 다음 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 넣고 보관하였다.

실험장치는 반응기를 고정층 미소반응기로 길이가 60cm, 지름이 10mm인 원통형 석영관을 사용하였으며, 촉매층은 촉매층 상하에 세라믹울을 채워서 고정시켰다.

반응기의 온도조절은 비례제어형 온도조절기를 사용하여 제어하였고 그 오차는  $\pm 1^\circ\text{C}$ 였다. 각 가스의 유입압력은 2atm으로 유지시켰다. 각 가스의 유속은 불유량계를 사용하여 조절하였고, 전체유속의 조절을 위해 희석기체로 He을 사용하였으며, 전체유속의 보정을 위해 반응기출구에 비누거품 유량계를 설치하였다. 반응기 출구에는 반응중 생성되는 물을 제거하기 위해 실리카겔을 채운 moisture trap을 설치하였다.

반응물 및 생성물의 분석을 위해서 반응기와 on-line으로 연결한 가스 크로마토그래피를 사용하였으며, 가스 크로마토그래피의 primary pressure는  $2 \text{ kgf/cm}^2$ 로 유지시켰다.

생성물 분석에 사용한 column은 carbosphere(Alltech,  $\phi 1/8\text{inch} \times 2\text{m}$ )를 사용하였으며, 매회 분석하는 생성물의 양을 일정하게 유지하기 위해 반응기와 가스 크로마토그래피 사이에 6-port의 sampling valve를 연결하였으며, 원하는 column으로 생성물을 이동을 시키기 위해 세개의 3-way valve를 설치하였다.

반응기에 촉매층을 채우고 thermocouple을 촉매층 안에 들어가도록 고정시켰다. 이때 각 실험마다 촉매는 1g씩을 사용하였다. 원하는 온도로 반응기 온도를 올리면서 약 10~15ml/min의 He을 흘러보내 주면서 촉매를 건조시켰다.

각 실험마다 반응물 혼합비는  $\text{O}_2:\text{CH}_4$ 를 1:2로 연속적으로 흘러보내 주었으며, He으로 전체유속을 보정하여 전체유속을 약 51~52ml/min으로 유지시켰다. 모든 실험은 상압하에서 실시했으며, 촉매활성에 대한 온도의 영향을 조사하기 위하여 온도  $750^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $850^\circ\text{C}$ 에서 실험을 수행하였고, 생성물 분석회수는 촉매에 따라 약 20~25회 정도 실시하였다.

촉매 제조시 촉매의 열적 변화를 알아보기 위해 프랑스 Setaram 사제(TG-DTA 92형)의 thermal analysis macroprocessor controller를 사용하여 열중량분석(TGA) 및 시차열분석(DTA)을 수행하였으며, 촉매의 구조를 확인하기 위해 분말법에 의한 X선 회절분석(XRD)을 이용하였다. 1 atm 조건하에서 고정층 미소반응기에서 OCM반응을 수행하였다.

## 결과 및 고찰

메탄의 산화성 짝지음 반응에서 연구된 많은 촉매들은 조촉매로써 알카리 금속을 사용하고 있으며, Lunsford는 MgO에 Li를 도입한 촉매가 가장 좋은 촉매활성을 나타냈다고 보고했다. 따라서 알카리금속을 도입한 촉매와 도입하지 않은 촉매의 반응성을 750°C에서 실험하였다. 그 결과 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매의 경우 전환율이 약 70%정도로서 가장 높았으며, BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매는 전환율이 약 60%로 비슷하였으며 실험한 범위내에서는 전환율이 모두 일정하게 유지되었다.

선택도에 있어서는 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매와 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매가 18~19% 정도로 비슷한 수준을 나타내고 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 가장 낮은 값을 나타낸다.

수율에 있어서는 메탄 전환율과 C<sub>2</sub>선택도에서 모두 높았던 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매가 13% 정도로 가장 높았으며, 그 다음으로 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl, BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 나타났다.

BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl, BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매에 대한 전환율, 선택도 및 수율을 보면, 전환율에 있어 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매가 가장 높은 값을 갖는데, 반응초기에는 약 80% 정도의 높은 전환율을 가지며 차츰 감소하여 70% 정도로 일정하게 유지되고 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매가 40% 정도로 가장 낮은 값을 가지며, 선택도에 있어서는 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매가 18% 정도로 가장 높고, BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매와 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매가 각각 11%와 9% 정도를 나타내고 있다.

수율에 있어서는 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매가 10%정도로 가장 높고, 그 다음이 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl과 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 나타났다.

위의 결과로 보아 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 및 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 LiCl 또는 NaCl이 도입된 촉매가 LiCl 또는 NaCl이 도입되지 않은 촉매보다 촉매활성이 모두 높게 나타났으며, 특히 LiCl이 도입된 촉매가 가장 뛰어났다. 이는 Otsuka의 결과와 비슷한 것으로 볼 수 있는데 Otsuka는 희토류 금속산화물에 여러 알카리 금속을 도입한 결과, LiCl이 도입된 촉매에서 가장 좋은 촉매활성을 얻었다고 보고했다.

반응온도에 따른 각 촉매의 반응성을 보면 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매가 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매보다 모든 온도에서 높은 수율을 가지며, 800°C에서 특히 높은 반응성을 나타내었다. BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서 전환율은 750°C에서 약 70%로 가장 높고 800°C와 850°C에서 다소 떨어지지만 선택도에 있어서는 800°C에서 가장 높은 값을 가지며, 850°C에서 다시 떨어짐을 볼 수 있다. 또한 수율은 가장 높은 선택도를 보이는 온도인 800°C에서 15%로 가장 높은 값을 가지는데, 이는 원하는 반응에 대한 최적의 활성화에너지를 제공하는 온도가 800°C라고 볼 수 있다.

OCM반응에서 chlorine의 영향을 조사해 본 결과 chlorine이 존재시 에틸렌 대 에탄의 비는 chlorine이 존재하는 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-NaCl 촉매의 경우 2.7이었으며, 존재하지 않는 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 촉매의 경우 0.9로써 chlorine이 존재시 에틸렌 대 에탄비가 상승됨을 알 수 있었다.

알카리 및 알카리 토금속을 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 동시에 첨가한 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl-NaCl, BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl-BaCl<sub>2</sub> 및 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl-CaCl<sub>2</sub> 촉매와 알카리금속만 첨가한 BiOCl-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl와 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl 촉매들의 선택도 및 수율을 비교해 본 결과 알카리 금속 또는 알카리 토금속을 동시에 첨가한 촉매에서 더 높게 나타났다. 특히 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-LiCl-CaCl<sub>2</sub> 촉매에서 선택도와 수율이 40%와 21%로 본 연구에서 사용한 촉매중 가장 높은 촉매활성을 보였다.

XRD 분석결과 촉매제조 상태의 구조는 알 수 없었으나 촉매제조 전과 촉매제조 후의 XRD pattern을 비교해 본 결과 촉매제조 후에 열처리에 의한 상변화가 일어났다는 것을 예상할 수 있었고 이는 열분석 결과와 일치한 것이며, 반응후에 촉매 반응 전후의 XRD pattern을 비교해 본 결과 반응 전후 상변화가 일어나지 않고 안정한 상태로 남아있음을 알 수 있었다.

### 참고문헌

1. Poirier, M. G., Sanger, A. R. and Smith, K. J., "Direct catalytic conversion of methane", *Canadian J. Chem. Eng.*, **69**(8), 1027~1035(1991).
2. Parkyns, N. D., "Methane conversion-a Challenge to the Industrial Chemist", *Chem. Britain.*, **26**, 841(1990)
3. Anderson, J. R., "Methane to Higher Hydrocarbons", *Appl. Catal.*, **47**, 177-196(1989)