

## 금속 산화물 촉매를 이용한 메탄의 Oxidative Coupling 반응

김형진 · 편무실 · 박홍수 · 함현식

명지대학교 공과대학 화학공학과  
(1993년 7월 26일 접수, 1993년 9월 20일 채택)

### Oxidative Coupling of Methane by Metal Oxide Catalysts

Hyung-Jin Kim, Moo-Sil Pyun, Hong-Soo Park, and Hyun-Sik Hahm

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Myong Ji Univ., Seoul 120-728, Korea

(Received July 26, 1993, Accepted September 20, 1993)

**요 약 :** 메탄의 직접 전환 기술 중 하나인 OCM(oxidative coupling of methane) 반응을 수행하였다. 사용한 금속 산화물 촉매는 Li/MgO와 Pb/MgO이었다. 온도에 따른 촉매의 반응성을 알아보기 위해 600, 700, 800°C에서 반응을 행하였으며, 반응물 혼합비(메탄:산소)에 따른 반응성, 전환율 및 선택도를 알아보기 위해 700°C에서 혼합비를 2:1 및 1:1로 하여 실험을 하였다. 그 결과 7wt% Li/MgO 촉매의 경우 반응온도 700°C이고 혼합비가 2:1일 때 메탄의 전환율과 C<sub>2</sub>화합물의 선택도가 각각 20%, 65% 정도로서 우수한 반응성을 보임을 알 수 있었다. 7wt% Li/MgO 촉매의 경우 700°C에서 혼합비가 1:1일 때 메탄의 전환율은 30%로 증가했으나 C<sub>2</sub>화합물의 선택도는 45%로 감소하였다. Pb/MgO 촉매는 Li/MgO 보다 낮은 선택도를(25%) 나타내었다.

**Abstract:** Oxidative coupling of methane(OCM), one of the methods of direct methane conversion, was performed. Metal oxide catalysts used were Li/MgO and Pb/MgO. To investigate the reactivity of the catalysts with temperature, the reaction was carried out at 600, 700 and 800°C; and to investigate the effect of the feed ratio of the reactants(CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>) on reactivity, conversion, and selectivity the reaction was performed at 700°C with the feed ratio of 2:1 and 1:1. The results indicate that 7wt% Li/MgO catalyst is a good catalyst for OCM reaction with 20% conversion and 65% selectivity at 700°C with the feed ratio of 2:1. As feed ratio was 1:1, methane conversion was increased to 30% while C<sub>2</sub> selectivity decreased to 45% at 700°C with 7wt% Li/MgO catalyst. The Pb/MgO catalyst showed less selectivity(25%) than Li/MgO did.

#### 1. 서 론

메탄은 천연가스의 약 90%를 차지하는 매우 풍부한 화합물이다. 그러나 이 메탄은 주로 에너지원(LNG)으로서 사용되고 있다. 따라서 이 풍부한 화합물인 메탄으로부터 고부가 가치의 에탄이나 에틸렌을 합성하는 OCM(oxidative coupling of methane)

반응은 전세계적으로 집중적으로 연구되고 있는 분야 중의 하나이다[1-3]. 기존의 메탄 활성화 공정으로 가장 의미있는 것은 수증기 개질에 의하여 합성가스를 생산한 후 이로부터 다른 화학 원료를 제조하는 방법이다. 이 방법은 수소를 떼었다가 다시 붙이는 과정이 필요한 만큼 매우 값비싼 공정이다[4]. 그래서 메탄의 직접 전환에 의한 고부가 가치 화합물의

제조에 관심을 갖게 되었고 따라서 메탄의 부분산화에 의한 포름 알데히드나 메탄올을 얻는 시도가 행하여졌다[5-6]. 그러나 이 공정은 생성물들이 쉽게 산화되므로 고압임에도 불구하고 수율이 낮고 따라서 경제성이 없다. 그 결과 집중적으로 연구되고 있는 분야가 바로 메탄의 산화성 짝지음(oxidative coupling)에 의한 에탄이나 에틸렌의 합성이고 이것으로부터 다른 연료나 화합물을 합성하는 것이다. 이 OCM 반응이 현재의 에너지 가격 기준에서 상업성(경제성)을 갖기 위해서는 메탄의 전환율이 35% 범위이고,  $C_2(C_2H_6 + C_2H_4)$  선택도가 85% 정도 되어야 한다[7-8]. OCM 반응의 성패는 바로 이 정도의 전환율과 선택도를 낼 수 있는 촉매의 개발에 있다고 하겠다. 현재 대부분 보고되는 전환율과 선택도는 여기에 미치지 못하고 있다. 따라서 이 분야의 최대 연구과제는 촉매의 개발에 있다. 또한 메탄은 간단한 화합물이고 반응계가 비교적 간단하기 때문에 기초 촉매 연구라는 측면에서도 큰 의미를 갖는다. OCM 반응은 순환식(Cyclic mode) 및 상호 유통식(Cofeed mode) 방법에 의해서 연구되고 있다. 순환식 방법에 의한 OCM반응은 1982년에 Union Carbide의 Keller와 Bhasin에 의해 처음 발표되었으며[9], 환원성 금속산화물 촉매상에서 상호 유통식 OCM반응은 1983년 Baerns그룹에서 처음 보고하였다[10].

본 연구는 풍부한 자원이면서도 그 효용성이 제한되어 있는 메탄의 효용성을 증대시키기 위한 촉매 연구의 기초 단계로서 상호 유통식 연속반응기에서 Lunsford 그룹에서 연구한 비환원성 금속산화물 중 가장 상세히 연구되고 또한, 촉매의 활성과 선택성이 뛰어나다고 제시한[11-14] Li-doped MgO(Li/MgO) 촉매와 환원성의 금속산화물 중 Keller와 Bhasin 그리고 Hinsien과 Baerns가 뛰어나다고 제시한[9, 10] Pb를 MgO에 doping시킨 Pb/MgO 촉매에 대해 OCM반응을 행하여 여러 온도에서 생성되는 에탄, 에틸렌의 선택도와 메탄의 전환율에 대해 조사하였다.

## 2. 실험

### 2. 1. 촉매 제조

촉매용 시약인 산화 마그네슘(MgO)은 Yakuri Pure Chem. Co.제 특급시약을 그대로 사용하였으며, 조촉매로서 사용한 염화 리튬(LiCl)은 1급 시약을, 질산 납(lead nitrate)은 Hayashi Pure Chem. Ind.

Ltd. 제 1급시약을 사용하였다.

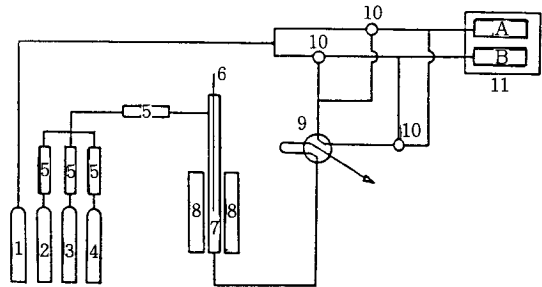
7wt% lithium-doped magnesium oxide를 만들기 위해 해당량의 염화 리튬을 과량의 물에 녹인 후 excess water 방식으로 산화 마그네슘에 담지시킨 후 물중탕으로 4~5시간 동안 건조시켜서 40메쉬로 만든 다음 실리카겔이 들어있는 데시케이터에 보관하였다. 7wt% lead-doped magnesium oxide도 위와 같은 방법으로 만든 후 데시케이터에 보관하였다.

### 2. 2. 실험장치

실험장치의 대략적인 도면은 Fig. 1에 나타내었다. 반응기는 충전층 형태로서  $\phi 10\text{mm}$  석영관을 사용하였으며, 촉매층 상하에는 세라믹 울을 채워서 고정시켰다. 반응 혼합물의 유속을 높여주기 위해서 불활성 가스인 질소가스를 사용하였으며, 반응기로 유입되는 가스의 유속은 볼 유량계(ball flow meter)를 사용하여 조절하였고, 출구 유속을 비누거품 유량계로 측정하여 유량계(flow meter)를 보정하였다. 이때 각 가스의 유입되는 압력은 24~26psig로 일정하게 유지시켰다.

반응물 및 생성물의 분석을 위해서 가스 크로마토그래피(Shimadzu GC-8A)를 사용하였으며, 캐리어 가스로는 He를 사용하였고, 가스 크로마토그래피에 부착된 압력 조절기를 사용하여  $3\text{kgf/cm}^2$ 로 유지하였다.

생성물을 분석하기 위해 두 개의 칼럼을 사용하였



- |                        |                        |
|------------------------|------------------------|
| 1. H <sub>2</sub> gas  | 7. Quartz reactor      |
| 2. CH <sub>4</sub> gas | 8. Furnace             |
| 3. O <sub>2</sub> gas  | 9. Sampling valve      |
| 4. N <sub>2</sub> gas  | 10. 3-way valve        |
| 5. Flowmeter           | 11. Gas Chromatography |
| 6. Thermocouple        |                        |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

으며, 각각의 내용물은 다음과 같다. 칼럼 1에는 에탄, 에틸렌 및 이산화탄소의 양을 측정하기 위해 Porapak Q를 충전시켰고, 메탄과 산소의 양을 알아보기 위해 칼럼 2에는 분자체(molecular sieve)를 충전시켰다. 또한, 매회 분석하는 시료의 양을 일정하게 유지하기 위해 반응기에서 가스 크로마토그래피로 가는 중간에 6-포트 샘플링 밸브(부피 1ml)를 설치하였고, 원하는 분석을 위한 칼럼으로의 시료의 이동을 위해 세 개의 삼방밸브를 설치하였다. 그리고 촉매층의 반응온도는 비례제어형 온도조절기를 이용해서 조절하였으며, 오차는  $\pm 1^\circ\text{C}$  이었다.

### 2.3. 실험방법 및 분석

7wt% Li/MgO 0.5g을 반응기에 채운 후 실험에 들어가기 전에  $150^\circ\text{C}$  하에서 질소가스를 30~40ml/min의 유속으로 흘려주면서 다시 한 번 촉매를 1시간 동안 건조시켜 주었다. 그리고 불순물을 없애고 금속 산화물 촉매의 활성을 높이기 위해  $400^\circ\text{C}$ 에서 산소를 22ml/min의 속도로 1시간 동안 흘려 주었다.

온도에 따른 반응성을 보기 위해서 반응은  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ 에서 행하였으며, 반응물의 혼합비에 따른 반응성을 보기 위해서  $700^\circ\text{C}$ 에서 메탄과 산소의 혼합비를 변화시켜서 반응을 행하였다.

반응물 및 생성물의 양을 분석하기 위해 가스 크로마토그래피를 사용하였고, 분석 횟수는 촉매의 활성 정도에 따라 15~20회 정도를 하여 실험을 끝마쳤다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. Li/MgO 촉매에서 온도에 따른 $\text{C}_2$ 화합물의 선택도와 메탄의 전환율

Li/MgO 촉매에서 온도에 따른  $\text{C}_2$ 화합물의 선택도와 메탄의 전환율에 대한 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 2에서 볼 수 있듯이 메탄의 전환율은  $600^\circ\text{C}$ 를 제외하고  $700^\circ\text{C}$ 와  $800^\circ\text{C}$ 에서 처음 얼마 동안은 감소하다가 일정해짐을 알 수 있다. 그런데  $600^\circ\text{C}$ 에서는 변화가 거의 없는 것을 볼 수 있다. 이는 이 온도에서 반응에 필요한 활성화 에너지를 충분히 제공하지 못해서 생기는 현상으로 추정된다.

다음으로 Fig. 3에서 보듯이  $600^\circ\text{C}$ 에서는  $\text{C}_2$ 화합물의 선택도가 10% 정도인 반면에  $700^\circ\text{C}$ 에서는 65%

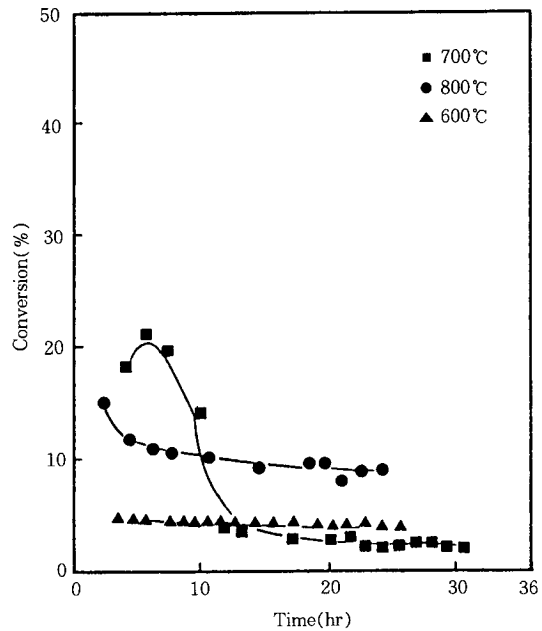


Fig. 2. Methane conversion for Li/MgO catalyst at various temperatures,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$ .

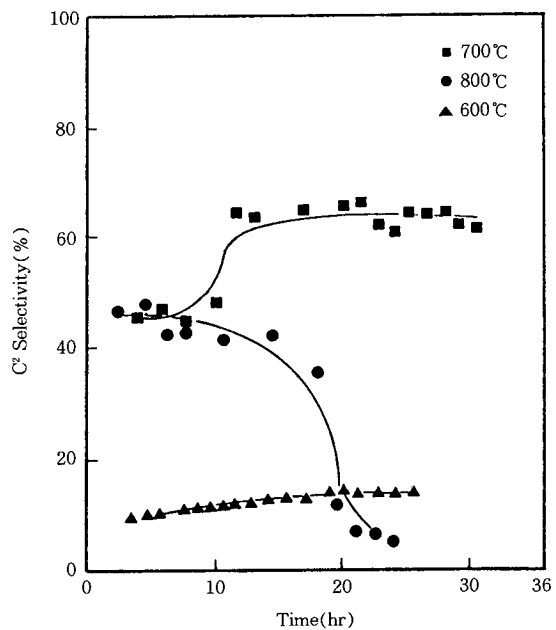


Fig. 3.  $\text{C}_2$  selectivity for Li/MgO catalyst at various temperatures,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 = 2:1$ .

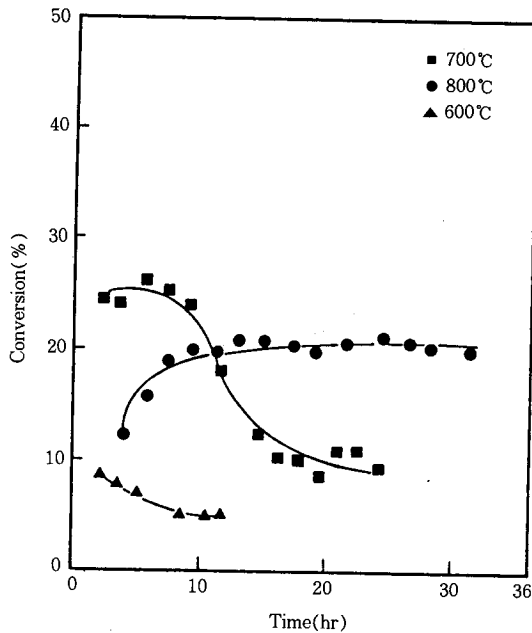


Fig. 4. Methane conversion for Pb/MgO catalyst at various temperatures,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ .

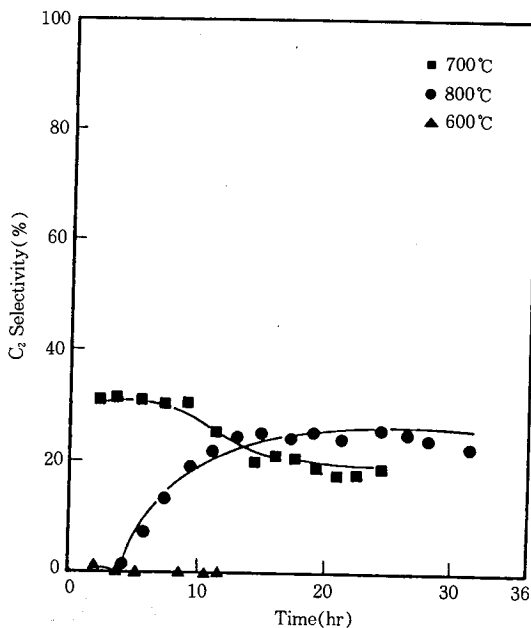


Fig. 5.  $\text{C}_2$  selectivity for Pb/MgO catalyst at various temperatures,  $\text{CH}_4:\text{O}_2=2:1$ .

정도로 높은 선택도를 보이고 있음을 알 수 있다. 그런데 800°C에서는 예상외로 선택도의 감소를 보이고 있다. 그 이유는 반응온도가 고온이라서 촉매 표면에서 조촉매인 Li가 감소되면서 이것이 선택도에 영향을 미친 것으로 생각된다. 결과적으로 Li/MgO 촉매의 경우 반응온도는 700°C가 적당한 온도임을 알 수 있었다.

### 3.2. Pb/MgO 촉매에서 온도에 따른 $\text{C}_2$ 화합물의 선택도와 메탄의 전환율

Fig. 4에서 보듯이 Pb/MgO 촉매에서도 Li/MgO 촉매와 마찬가지로 메탄의 전환율이 온도의 증가에 따라 높은 값을 가짐을 알 수 있었다.

Fig. 5에서 보듯이  $\text{C}_2$ 화합물의 선택도는 700°C에서는 20~30%를 나타내며, 600°C에서는 거의 0에 접근함을 알 수 있다. 그런데 800°C에서 Li/MgO 촉매의 경우와는 달리 선택도가 초기에는 작은 값에서 서서히 증가하여 25% 정도로 일정한 선택도를 가짐을 볼 수 있다. 이는 Li/MgO 촉매에서와는 달리 800°C에서 Pb의 감소가 잘 일어나지 않기 때문에 Pb가 반응에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 결과적으로 Pb/MgO의 경우 본 실험조건 중 가장 좋은 반응성을 보이는 온도는 800°C임을 알 수 있었다.

### 3.3. Li/MgO와 Pb/MgO 촉매의 반응성 비교

Li/MgO와 Pb/MgO 두 촉매에서 반응 온도가 700°C, 800°C인 경우  $\text{C}_2$ 화합물의 선택도와 메탄의 전환율을 Fig. 6, Fig. 7에 각각 나타내었다.

두 그림을 종합해 보면, 반응성이 뛰어난 것으로는 두 가지를 선택할 수 있다. 첫 번째가 Pb/MgO 촉매에서 반응온도가 800°C인 경우이고, 두 번째가 Li/MgO 촉매에서 반응온도가 700°C인 경우이다. 전자의 경우 비록 메탄의 전환율이 높긴 하지만 반응온도가 800°C라는 고온이기 때문에 완전산화반응이 일어나기가 700°C보다 더 쉽고, 실제로 본 OCM반응 실험에서도 불필요한 이산화탄소가 많이 생성되어 전체적인 효율은 좋지 못했다. 반면에 후자인 경우는 비록 메탄의 전환율이 시간의 경과에 따라 감소하기는 하지만  $\text{C}_2$ 화합물에 대해 60%가 넘는 높은 선택도를 보이고 있으므로, 반응온도 700°C에서 Li/MgO 촉매가 그 반응성이 다른 것에 비해 우수함을 알 수 있었다.

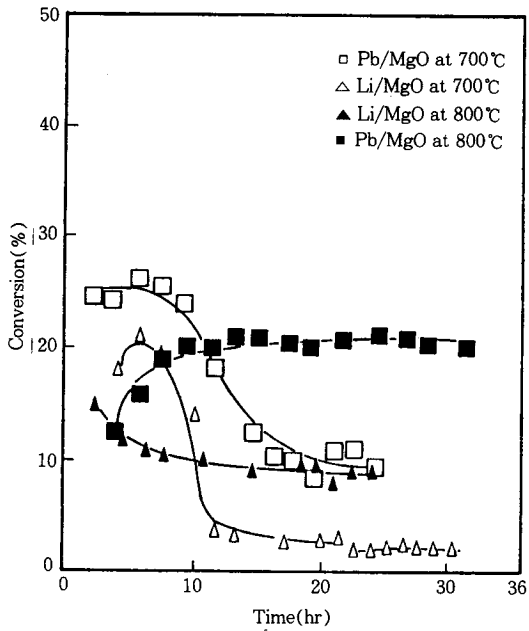


Fig. 6. Comparison of methane conversion for Pb/MgO and Li/MgO,  $CH_4:O_2=2:1$ .

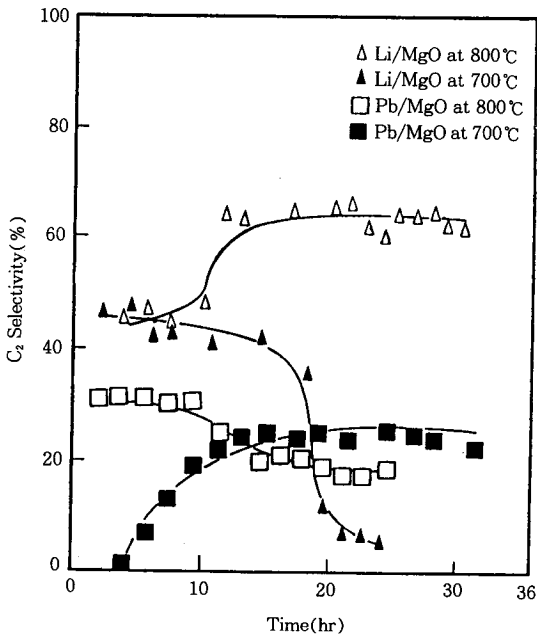


Fig. 7. Comparison of  $C_2$  selectivity for Pb/MgO and Li/MgO,  $CH_4:O_2=2:1$ .

### 3. 4. 700°C에서 메탄과 산소의 혼합비에 따른 반응성 검토

지금까지 살펴본 두 촉매에 대한 반응성은 반응물인 메탄과 산소의 혼합비가 2:1인 경우였으며, 여기에 더하여 이번에는 반응물의 혼합비를 1:1로 하여서 앞의 결과들과 비교해 보았으며 Fig. 8, Fig. 9에 나타내었다.

두 그림을 종합해 볼 때 Pb/MgO 촉매의 경우는 Li/MgO 촉매보다 메탄의 전환율은 높지만  $C_2$ 화합물의 선택도가 떨어지므로 효율성이 좋다고 볼 수 없다. 반면에 Li/MgO의 경우 메탄과 산소의 혼합비에 대해 그 반응성을 살펴보면, 우선 혼합비가 1:1인 경우 메탄의 전환율은 혼합비가 2:1인 경우보다 조금 높게 나타났다. 그러나  $C_2$ 화합물의 선택도는 혼합비가 2:1인 경우가 65% 정도를 나타내는데 비해 1:1인 경우는 약 45% 정도를 나타내고 있어 현저한 차이를 보이고 있다. 이는, 산소의 양이 많으면 반응물 및 생성된  $C_2$  화합물들이 완전산화반응을 하여 불필요한 이산화탄소와 물로 전환되는 양이 많기 때문에 생기는 현상으로 생각된다.

따라서 모든 것을 종합해 볼 때 완전산화반응의 억제와  $C_2$ 화합물의 선택도를 높이는 반응조건은 반응물

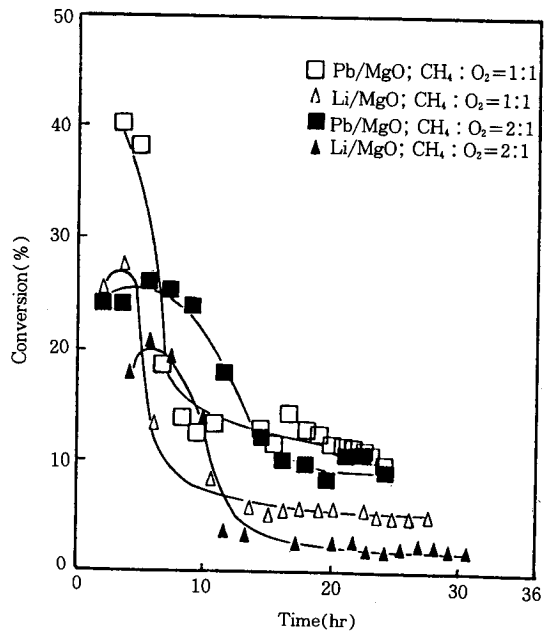


Fig. 8. Comparison of methane conversion for Pb/MgO and Li/MgO at 700°C.

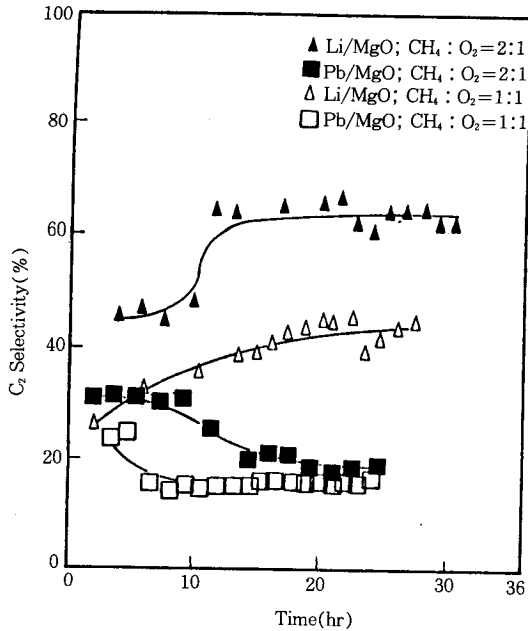


Fig. 9. Comparison of  $C_2$  selectivity for Pb/MgO and Li/MgO at 700°C.

인 메탄과 산소의 혼합비가 2:1이고, 반응온도는 700°C 그리고 Li/MgO 촉매를 사용할 경우라는 것을 알 수 있었다.

OCM 반응에 있어서 Lunsford 그룹은 7wt% Li/MgO 촉매에서 반응온도가 720°C일 때 29%의 메탄 전환율과 58%의  $C_2$ 화합물의 선택도를 나타내며, 온도가 떨어질수록 전환율은 감소하는 반면 선택도의 증가가 나타난다고 하였다[15].

본 실험은 700°C에서 혼합비를 2:1로 하여 20%에서 4%로 감소하는 메탄의 전환율과 65%의  $C_2$ 화합물의 선택도를 얻었다. 이를 Lunsford 그룹의 결과와 비교해 볼 때 Li/MgO 촉매가 알려진대로  $C_2$ 화합물의 생성에 유리한 촉매임을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

금속 산화물 MgO 촉매에 조촉매로서 Li와 Pb를 이용한 경우 OCM 반응에 의해서  $C_2$ 화합물을 제조하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응 혼합물인 메탄과 산소의 혼합비가 2:1인 경우 반응온도가 Li/MgO는 700°C, Pb/MgO는 800°C일 때  $C_2$  화합물의 생성에 유리함을 알 수 있었다.

Li/MgO의 경우 20%의 메탄 전환율에 65%의 선택도를 보였고, Pb/MgO의 경우 20%의 전환율에 25%의 선택도를 보였다.

2. 혼합비가 2:1인 경우 Li/MgO와 Pb/MgO 촉매를 비교해 볼 때 Li/MgO 촉매가  $C_2$ 화합물의 생성에 더 유리함을 알 수 있었다.

3. 반응온도가 700°C일 때, 메탄과 산소의 혼합비는 2:1인 경우(65%의 선택도)가 1:1인 경우(25%)보다  $C_2$ 화합물 생성에 더 유리함을 알 수 있었다. 그 이유는 1:1의 혼합비인 경우 산소의 양이 많아 완전산화반응이 혼합비가 2:1인 경우 보다 더 잘 일어나서 불필요한 이산화탄소와 물의 생성이 많기 때문으로 생각된다.

4. 따라서 모든 것을 종합해 볼 때 완전산화반응의 억제와  $C_2$ 화합물의 선택도를 높이는 반응조건은 반응물인 메탄과 산소의 혼합비가 2:1이고, 반응온도는 700°C 그리고 Li/MgO 촉매를 사용할 경우라는 것을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

1. L. V. MacDougall, *Catalysis Today*, **8**, 337 (1991).
2. M. Baerns and J. R. H. Ross, "Perspectives in Catalysis", The IUPAC Monograph (1991).
3. 박상언, 장종산, 촉매, **7**, 32(1991).
4. J. H. Edwards, K. T. Do, and R. J. Tyler, "Methane Conversion by Oxidative Processes", pp. 429~462, New York(1992).
5. N. R. Foster, *Appl. Catal.*, **19**, 1(1985).
6. R. Pitchai and K. Klier, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **28**, 13(1986).
7. E. E. Wolf, "Methane Conversion by Oxidative Processes", pp. 527~540, New York(1992).
8. J. C. W. Kuo, "Engineering Evaluation of Direct Methane Conversion Processes, Methane Conversion by Oxidative Processes", pp. 483~526, New York(1992).
9. G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.*, **73**, 9 (1982).
10. W. Hinsen and M. Baerns, *Chem. Ztg.*, **107**, 223 (1983).
11. T. Ito and J. H. Lunsford, *Nature*, **314**, 721

- (1985).
12. D. J. Driscoll and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **87**, 301(1983).
  13. D. J. Driscoll and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **89**, 4415(1985).
  14. T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062(1985).
  15. K. C. C. Kharas and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2336(1989).