

지오라이트 촉매를 이용한 메탄의 활성화 반응에서 일산화탄소/이산화탄소 첨가에 따른 영향

정 귀 영

홍익대학교 화학공학과
(2000년 6월 10일 접수, 2000년 7월 1일 채택)

Effects of CO/CO₂ Additives on The Reaction of Methane
Activation using The Zeolite Catalyst

Gui-Yung Chung

Department of Chemical Engineering, Hongik University, Seoul 121-791, Korea
(Received, June 10, 2000 ; Accepted July 1, 2000)

Abstract : There appeared enhancements of the conversion of methane by adding a small amount of CO in the aromatization reaction of methane using the Mo-zeolite catalyst. In case of adding CO₂, CO₂ changed to CO first, and then the conversion reaction occurred. It was observed by using isotopes as reactants that CO is related to the aromatization reaction of methane.

I. 서론

최근의 메탄변환에 관한 연구는 금속산화물에서 메탄의 산화성 짝지움 (oxidative coupling)에 의한 C2 탄화수소로의 변환과 HZSM-5 zeolite 지지체 위에 MoO₃와 같은 금속산화물을 첨가한 촉매에 의한 방향족으로의 변환에 집중되고 있다. 두 가지 방법 모두 제한적인 요소가 있다. 메탄의 산화성 짝지움은 추출된 수소를 선택적으로 물로 바꿈으로써 메탄 열분해의 열역학적 한계를 극복한 방법이다.¹⁾ 그러나 C2 탄화수소의 수율은 반응시에 사용되는 O₂ 때문에 CO₂가 많이 생성되어 전형적 반응기에서 25%정도로 제한되어 있다. 메탄의 벤젠으로의 비산화성 전환 역시 700°C 1기압에서 열역학적으로 최대 수율이 약 12%에 머물고 있다.²⁾ 여기서 수율을 높이기 위해 반응중에 생성물을 제거하는 방법이 연구되고 있다.

Mo/HZSM-5 촉매를 이용한 메탄의 벤젠으로의 비산화성 전환에 대해 그들의 반응성, 반응기구, 촉매특성에 대해 보고³⁻⁵⁾된 바가 있다. MoO₃가 증기나 표면확산을 통해 촉매 채널로 이동해 가서 촉매의 브룬스테드 산점의 수소이온들과 자리바꿈을 한

다. 그런 후 메탄에 의해 MoC_x이 되면서 촉매의 활성화가 이뤄지고, 메탄과 반응하여 MoC_{N+1}이 되면서 에틸렌이 형성되고, 이 에틸렌으로부터 벤젠, 톨루엔, 크실렌 등의 방향족 화합물이 생성되는 것이다. 또한 Fe나 Co로 수정된 Mo/HZSM-5 촉매는 높은 방향족으로의 전환율을 주며, 메탄에 CO/CO₂를 더하면 코크 형성을 줄이면서 촉매의 안정성을 높이는 것으로 보고되고 있다.^{6,7)} 이 연구의 목적은 CO와 CO₂ 첨가 효과의 반응기구적인 중요성을 연구하려는 것이다.

재순환 반응장치 (recirculating reaction unit, RRU)에서 최초 주입가스에 CO를 첨가하여 그 효과를 관찰하였고, CO의 양을 변화시킴에 따른 생성물의 선택도와 전환속도가 어떻게 변하는가를 관찰하였다. 또한 메탄에서 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌과 같은 방향족 화합물을 생성하는 반응경로를 판명하기 위하여 ¹³CH₄를 사용하였고, GC-MS에 의해 측정된 자료로 생성가스에서의 동위원소의 분율을 계산하였다. 또한 최초 주입가스에 CO₂를 첨가했을 때의 효과도 관찰하였다. 그리하여 CO₂를 첨가했을 때와 CO를 첨가했을 때의 차이를 비교하였다.

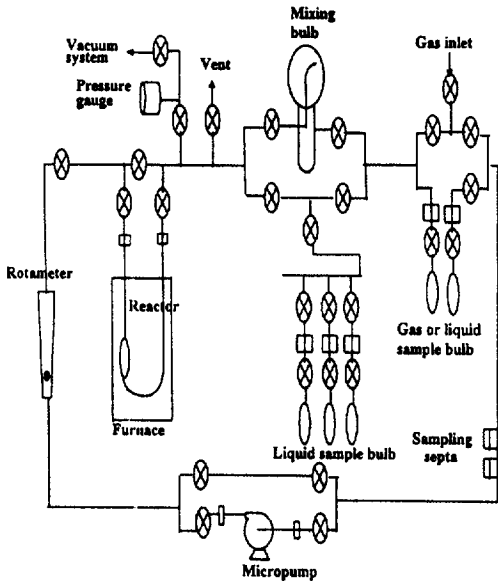


Figure 1. Schematic diagram of the recirculating reaction unit (RRU)

II. Experimental

실험에 사용한 재순환장치를 Fig. 1에 나타내었다. 전기로 속의 반응기에 촉매를 충전한 다음 반응장치를 진공으로 만들고 가스 주입구를 통해 일정 압력의 가스를 채움으로써 원하는 혼합비율의 가스를 충전할 수 있었다.

H-ZSM5는 Na/ZSM5(Zeochem: Si:Al=14.3)과 1M의 NH_4NO_3 용액을 섞어 Na를 H로 교체하여 제조하였다. 400K에서 24시간 건조하고, 773K에서 24시간 공기를 통과시켰다. $\text{MoO}_3/\text{H-ZSM5}$ 촉매는 상온에서 MoO_3 의 승화를 막기 위해 공기를 50 ml/min의 속도로 흘려보내고, 5°C/min의 승온 속도로 상온으로부터 675°C까지 가열시키면서 전처리 하였다.⁸⁾ 675°C에서 전처리 중에 생성된 $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2+}$ 이성체는 $\text{CH}_4/\text{Ar}=0.95:0.05$ 의 혼합가스를 50ml/min의 속도로 2 시간 동안 흘려보내 MoC_n 으로 탄화시켰다. 촉매 표면에 증착된 과잉의 탄소를 제거하기 위해 $\text{H}_2:\text{He}=1:4$ 의 혼합가스를 1시간동안 반응기에 흘려보냈다.

메탄의 전환반응과 측정이 끝난 후, 675°C에서 2 시간 동안 공기를 흘려보내 촉매상의 모든 탄소를 연소시킨 다음 앞 단락에서 서술한 방법으로 재처리하였다.

$\text{CH}_4/\text{Ar}/\text{He}$ 이 각각 150torr/150torr/650torr로 전체 압력이 950 torr인 가스를 재순환 반응기에 주입한

후에 675°C에서 메탄의 전환반응을 일으켰다.

CO 첨가 효과를 관찰하기 위하여 CO/CH_4 을 0.02, 0.10, 그리고 0.14로 변화시켰다. 생성물 가스는 Hewlett-Packard 6890 가스크로마토그래피로 측정하였다. 탄화수소 생성물은 HP-1 모세 칼럼 (10mx0.1mm, Hewlett-Packard)으로 분리하였고, FID로 분석하였다. H_2 , Ar, CO , CH_4 , CO_2 같은 가벼운 가스는 Carboxen 1000 충전 칼럼 (2mx3.2mm, Supelco, Inc.)으로 분리하였고, TCD로 분석하였다. 반응생성물내의 동위원소양은 HP-1 모세 칼럼 (10mx0.1mm, Hewlett-Packard)으로 분리한 후에 GC-MS (Hewlett Packard)로 분석하였다.

CO_2 첨가 효과를 관찰하기 위하여 CO_2/CH_4 를 0.02, 0.103, 그리고 0.21로 변화시켰다. 생성물 가스는 1 ml 크기의 공기 차단 실린지로 채취한 후에 Hewlett-Packard 6890 가스크로마토그래피로 분석하였다. 반응생성물내의 동위원소양은 HP-1 모세 칼럼 (10mx0.1mm, Hewlett-Packard)으로 분리한 후에 GC-MS(Hewlett Packard)로 분석하였다.

III. Results and Discussions

III-1. CO 첨가의 영향

CO/CH_4 비가 0, 0.02, 0.1, 0.14일 때의 시간에 따른 메탄의 전환을 변화를 측정하여 Fig. 2에 나타내었다. 메탄의 전환율은 CO/CH_4 의 비가 0.02일 때 CO 를 첨가하지 않았을 때보다 증가하였으며, CO/CH_4 의 비가 더욱 증가하면 감소하였다. CO 의 양이 적을 때는 메탄의 변환을 촉진시키지만 CO 의 양이 많게 되면 오히려 메탄의 변환을 방해하는 것을 보여주었다.

벤젠으로의 전환 또한 메탄의 전환과 유사한 경

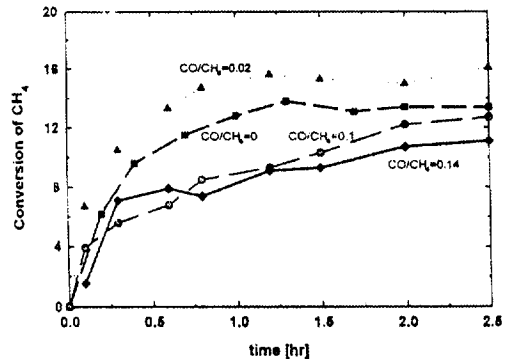


Figure 2. Changes of the conversion of CH_4 with time at different amounts of CO addition.

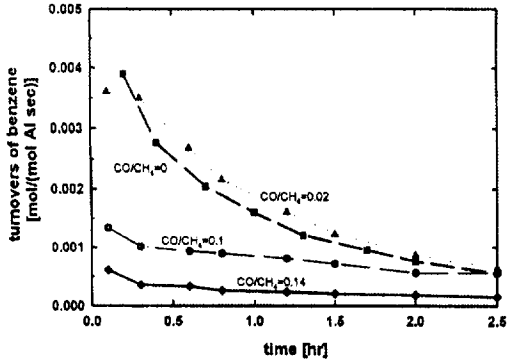


Figure 3. Changes of the turnover of benzene with time at different amounts of CO addition.

향을 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 CO/CH₄의 비가 증가함에 따라 벤젠으로의 전환속도는 처음에는 증가하다가 곧 감소하기 시작하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 에틸렌으로의 선택도는 약간 다른 방법으로 변화하였다. CO/CH₄의 비가 0.02로 적을 때는 에틸렌으로의 선택도는 CO를 첨가하지 않았을 때와 거의 비슷했다. 다시 말하면 Fig. 3에서와 같이 메탄으로부터 생성된 에틸렌으로부터 방향족으로의 전환속도가 증가하였음에도 불구하고 Fig. 4에서 처럼 에틸렌의 선택도는 비슷하므로 CO를 미량 첨가시에 메탄으로부터 더 많은 에틸렌이 생성된다는 것이다. 이것은 Fig. 2에서 미량의 CO를 첨가시에 메탄의 전환율이 증가한 것과 일치하는 결과이다. 그러나 CO의 양이 많을 때는 에틸렌의 선택도는 증가하였다. 많은 양의 CO를 첨가하면 에틸렌으로부터 벤젠으로의 전환을 제한한다고 하겠다. 이 결과는 CO₂를 첨가하였을 때 일단 CO₂가 CO로 바뀐 후의 양상과 비슷하였다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 메탄의 변환시 카본의

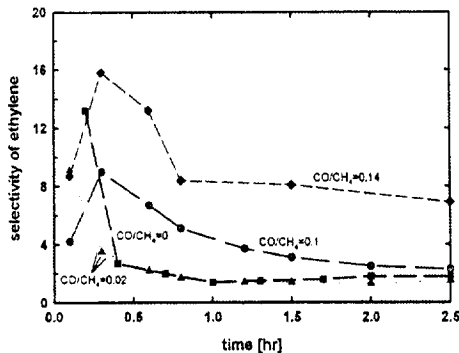


Figure 4. Changes of the selectivity of ethylene with time at different amounts of CO addition.

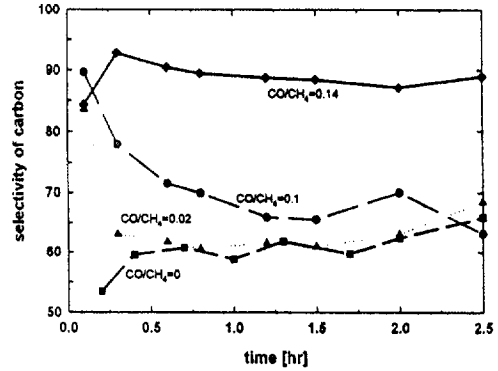


Figure 5. Changes of the carbon selectivity with time at different amounts of CO addition.

선택도는 CO/CH₄의 비가 적을 때는 CO를 첨가하지 않을 때와 유사하나, CO/CH₄의 비가 증가하면 증가하였다. 이 결과는 CO/CH₄의 비가 적을 때만 이 CO를 첨가하면 촉매의 안정도를 증가시키고, 카본의 생성을 줄인다는 결과 보고^{6,7)}와 유사하다고 하겠다. 즉 더 많은 메탄의 변환에도 불구하고 카본생성은 CO를 더하지 않았을 때와 유사하게 나타난 것이다.

III-2. CO₂ 첨가의 영향

CO₂/CH₄의 비가 0.021, 0.103, 0.21일 때 시간에 대한 CO₂와 CO의 전환속도를 Fig. 6에 나타내었다. CO₂는 소모되어 없어지고 CO는 생성되어 양이 증가하였다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 CO₂가 CO로 거의 완전히 전환한 후에 메탄의 전환율이 증가하였다. 즉 CO₂/CH₄의 비가 0.103일 때를 보면 메탄의 전환율은 CO₂가 고갈된 뒤에 시작하였다. CO₂/CH₄의 비가 0과 0.021일 때 메탄의 전환율 곡선은 크게 두 개의 기울기를 갖고 있는데 나중의 기울기가 CO₂가 CO로 완전 변환한 후의 곡선이다. 이 때의 기울기들을 비교하면 CO₂의 양이 증가할수록 기울기가 작다. 즉 CO₂의 양이 증가할수록 메탄의 전환속도는 감소하였다.

Fig. 8에서 보는 바와 같이 벤젠으로의 전환속도 또한 CO₂/CH₄의 비가 증가할수록 감소하였다. 실험에서 얻어진 자료상의 톨루엔과 나프탈렌의 전환속도 또한 유사하게 변화하였다. 즉 CO₂/CH₄의 비가 증가함에 따라 감소하였다. Fig. 9에서와 같이 메탄으로부터 에틸렌이나 프로필렌 같은 C2와 C3로의 전환속도도 앞에서 관찰된 현상과 유사하게 변화하였다. 즉 CO₂/CH₄의 비가 0.21로 낮을 때, CO₂가 CO로 거의 완전히 변환될 때까지는 방향족으로의 변환이 제한을 받으므로 C2와 C3로의 전환은 CO₂

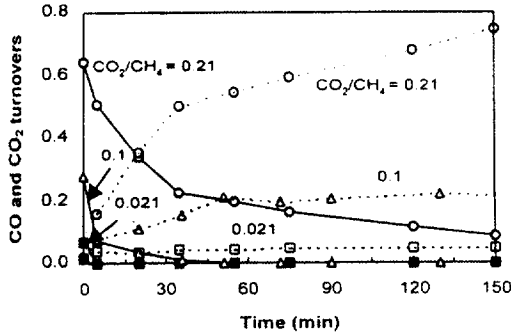


Figure 6. Changes of the turnover number of CO₂ and CO with time at different amounts of CO₂ addition. Solid symbols are turnover numbers of CO₂ and blank symbols are those of CO.

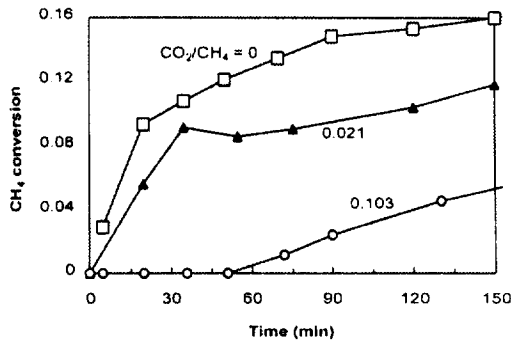


Figure 7. Changes of the conversion of methane with time at different amounts of CO₂ addition.

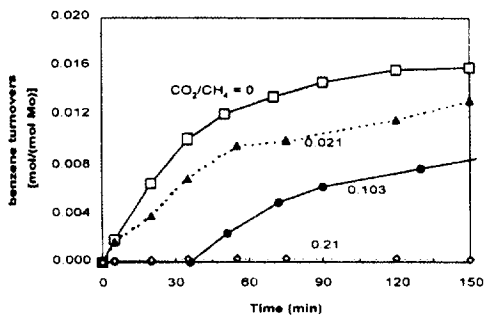


Figure 8. Changes of the turnover number of benzene with time at different amounts of CO₂ addition.

를 첨가하지 않을 때 보다 더 높았다. CO를 첨가했을 때와 마찬가지로 CO₂를 첨가하면 에틸렌으로부터 벤젠으로 천천히 변화하였다. CO₂/CH₄의 비가 0.21일 때는 실험에서 측정된 시간인 160분까지 아직 CO₂가 존재하므로 C₂의 생성이 제한 받고 있는

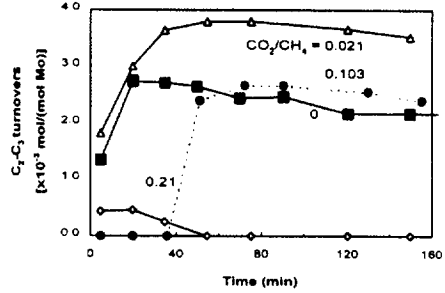


Figure 9. Changes of the turnover number of C₂ and C₃ products with time at different amounts of CO₂ addition.

것을 보여주고 있다. 즉 C₂와 C₃의 전환은 CO₂의 양이 많을 때에 감소하였다.

¹³CH₄/¹²CO₂ 혼합물로부터 생성된 벤젠분자의 동소체의 양을 Fig. 10에 나타내었다. ¹³C은 메탄으로부터 온 것이고, ¹²C는 CO₂로부터 온 것이 된다. 벤젠분자내의 ¹²C의 양은 반응시간이 증가함에 따라 감소하고, ¹³C의 양은 증가하였다. 이것은 CO₂가 있는 동안에는 CO₂의 카본이 벤젠으로 갈 수 있다는 것을 의미한다.

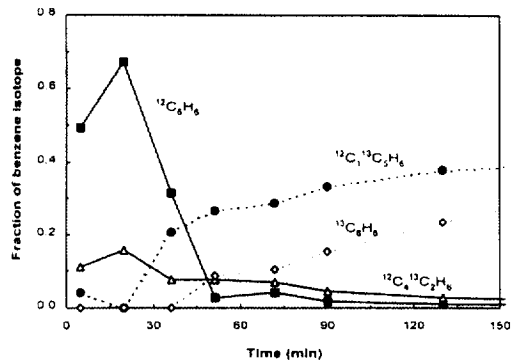


Figure 10. Changes of the fraction of ¹³C in the isotopes of benzene products with time at the value of ¹²CO₂/¹³CH₄=0.103.

여러 CO₂/CH₄ 값에서의 생성된 벤젠내의 ¹³C양이 Fig. 11에 나타나 있다. CO₂를 첨가하지 않았을 때는 생성된 벤젠내 C의 90%는 메탄으로부터 왔고, 벤젠내 C의 10%는 반응전에 ¹²CH₄으로 촉매를 활성화시킬 때 만들어진 촉매표면 위의 ¹²C로부터 온 것이다. 그러나 CO₂/CH₄의 비가 0.21일 때, 벤젠내 카본의 15%는 메탄으로부터 온 것이고, 나머지 카본은 표면 카본이나 CO₂로부터 온 것이다. 이 그래

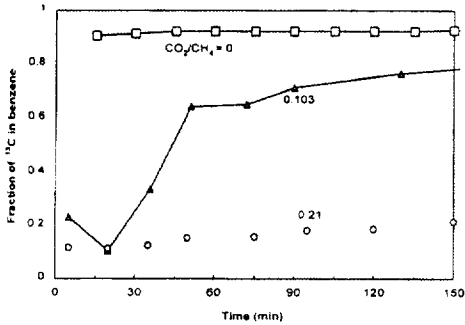


Figure 11. Changes of the fraction of all ^{13}C in the benzene products with time at different amounts of CO_2 addition.

프 역시 반응기내에 CO_2 가 남아 있을 때는 CO_2 의 카본이 벤젠에 포함될 수 있다는 것을 보여주는 것이다.

IV. Conclusions

Mo/HZSM-5 촉매를 이용한 메탄의 방향족으로의 비산화성 전환시 CO 나 CO_2 를 첨가하였을 때의 영향을 재순환반응장치에서 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 재순환 반응장치 내에 초기 충전가스로 메탄, 아르곤 및 헬륨에 CO 를 첨가하였을 때, CO 의 양이 적을 때는 메탄의 전환율이 높고 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌 같은 방향족 생성물의 생성속도도 증가하나, CO 의 양이 더욱 증가하면 방향족 생성은 제한을 받으며 에틸렌 생성은 증가하였다. 또한 CO 의 양이 증가할수록 탄소의 생성이 증가하였다.
- 재순환 반응장치 내에 CO 대신에 CO_2 가스를 사용하면 먼저 CO_2 는 CO 로 전환되고, 그 후에 메탄의 변환이 일어났다. CO_2 가 고갈된 후에도 생성된 CO 의 양은 거의 일정하였다.
- CO_2 가스를 첨가시에 벤젠, 톨루엔, 나프탈렌 같은 방향족 생성물은 CO_2/CH_4 의 비를 증가시키에 따라 감소하였다.
- $^{12}\text{CH}_4/^{12}\text{CO}_2$ 대신에 메탄의 동소체인 $^{13}\text{CH}_4/^{12}\text{CO}_2$ 를 사용하여 방향족 생성물내의 이성체의 분율을 분석하였다. 벤젠내 ^{13}C 의 양은 반응시간이 증가함에 따라 증가하였다. (CO_2/CH_4)의 비가 높을

때에 벤젠내 ^{13}C 의 분율은 낮았다. 이것은 CO_2 가 반응기안에 있는 동안은 CO_2 가 벤젠으로 변환될 수 있음을 의미한다.

폴리브데늄-지오라이트 촉매를 이용한 메탄의 방향족화 반응시에 일산화탄소를 극미량 첨가하면 메탄의 전환율에 향상이 있었다. 이산화탄소를 첨가하면 이산화탄소가 일산화탄소로 전환한 후 반응이 일어났다. 동위원소 반응에 의해 이산화탄소가 방향족화 반응에 관여함이 관찰되었다.

감사

본 논문은 홍익대학교 교수연구기간(1998.9~1999.8)중 연구되었음. 본 연구의 기회를 제공해 주신 버클리 대학의 E. Iglesia 교수에 감사드립니다.

참고문헌

1. Keller, G.E. and Bhasing, M.M., *J. Cat.* 73, 9 (1982).
2. Lunsford, J.H., M.P. Rosynek, D. Wang, Non-oxidative conversion of methane to benzene over a Mo/ZSM-5 catalyst, 4th International Natural Gas Symposium Kruger National Park, South Africa, 1995.
3. Y. Xu, S. Liu, L. Wang, M. Xie, X. Guo, Methane activation without using oxidants over Mo/HZSM-5 catalyst, *Catal. Lett.*, 30, 135-149 (1995).
4. Solymosi, F., J. Cserenyi, A. Szoke, T. Bansagi, A. Oszko, *J. Catal.*, 165, 156, (1997).
5. Wang, D., J.H. Lunsford, M.P. Rosynek, *J. Catal.*, 169, 347(1997).
6. Liu, S., Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *J.C.S. Chem. Commun.*, 1455 (1997).
7. Liu, S., L. Wang, Q. Dong, R. Ohnishi, M. Ichikawa, Catalytic dehydroaromatization of methane with CO/CO_2 towards benzene and naphthalene on bimetallic Mo/Zelite catalysts: Bifunctional catalysis and dynamic mechanism, *Natural Gas Conversion V, Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 119, A. Parmaliana, et al. ed., Elsevier Science, pp241-246 (1998).
8. Biscardi J.A. and E. Iglesia, *Catalysis Today*, 31, 207(1996).