

메탄의 균일 및 접촉부분산화에 의한 메탄올 합성

최우진 · 황재영 · 안성환 · 김명수 · 박홍수 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2004년 12월 10일 접수 ; 2004년 12월 30일 채택)

Homogeneous and Catalytic Methanol Synthesis by Partial Oxidation of Methane

Woo-Jin Choi · Jae-Young Hwang · Sung-Hwan Ahn · Myung-Soo Kim
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm[†]

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received December 10, 2004 ; Accepted December 30, 2004)

Abstract : Methanol was synthesized by homogeneous and catalytic reactions of partial oxidation of methane. The effect of pressure, temperature and oxygen concentration on methanol synthesis was investigated. The catalyst used was Bi-Cs-Mg-Cu-Mo mixed oxide. The partial oxidation reaction was carried out in a fixed bed reactor at 20~46 bar and 450~480°C and oxygen concentration of 5.3 ~7.7 mol%. The results were compared with results of homogeneous reaction performed at the same conditions. Methane conversions of the homogeneous and catalytic reactions increased with temperature. Methanol selectivity of the homogeneous reaction decreased with increasing temperature. However, the methanol selectivity of catalytic reaction increased with temperature. For both homogeneous and catalytic reactions, the methane conversions were around 5%. This may be due to the low oxygen concentration. Methanol selectivity of the catalytic reaction was higher than that of homogeneous one.

Keywords : partial oxidation of methane, mixed oxide catalysts, methanol synthesis.

1. 서 론

천연가스를 유용한 액상의 제품으로 전환하는 것은 산업적으로 매우 중요하다. 메탄의 부분산화에 의하여 메탄올을 직접 합성하려는 시도는 많이 시도되었으나 산업성이 확인된 공정은 아직 없는 상태이다[1]. 메탄올은 용제, 에너지원

등으로 매우 널리 이용되는 원료물질이다. 생산된 메탄올의 1/3 정도는 포름알데히드의 제조에 이용되고, 다음으로 초산의 제조, 그리고 가솔린 옥탄가 향상제인 MTBE의 제조 등에 주로 이용된다.

현재 메탄올은 3단계의 공정을 거쳐 메탄으로부터 합성된다[1]. 첫 단계는 메탄의 수증기 개질을 통한 합성가스를 제조하는 것으로 흡열반응이라서 에너지를 많이 사용하는 공정이다. 다

[†] 주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

음 단계는 원하는 CO와 H₂의 비를 얻기 위한 수성가스 전환반응이다. 마지막 단계는 두 번째 단계의 합성가스로부터 메탄올을 합성하는 공정이다. 만일 메탄으로부터 바로 메탄올을 합성한다면 위의 두 단계 공정을 없앨 수 있기 때문에 매우 경제적인 공정이 될 것이다. 메탄의 부분산화반응을 통하여 메탄올을 바로 합성하는 공정은 약간의 발열반응이라서 에너지측면에서도 매우 유리한 공정이라고 할 수 있다.

Yarlagadda[2]는 고압반응기를 이용하여 균일 기상반응을 수행하였다. 그 결과 메탄 전환율과 메탄올 선택도가 높게 나타났다. 그 이유로는 실험에서 pyrex-lined reactor를 이용했기 때문이다. 그러나 Hunter[3]는 균일반응에서 반응기의 종류(glass lined, teflon lined, stainless steel, silver, and copper)에 따른 영향을 조사하였다. 그 결과 반응기의 종류는 메탄올 선택도에 별 영향이 없다고 보고하였다. 그러나 대부분의 연구자들은 glass-lined 반응기를 이용하고 있다. 그 이유는 다른 반응기 보다 glass-lined 반응기에서 메탄올의 선택도가 크게 나타났기 때문이다.

Rytz[4]는 glass-lined tubular flow reactor에서 메탄의 부분산화 반응을 수행하였다. 그 결과 낮은 온도 및 높은 압력이 메탄올 생성에 유리하다고 보고하였다. 그는 또 반응기체 중 산소의 농도를 증가시켰을 때 메탄의 전환율이 증가하며 메탄올의 선택도가 감소한다고 보고하였다. 그 이유로는 산소가 많이 존재하면 생성된 메탄올이 산소와 반응하여 일산화탄소, 이산화탄소 및 에탄 등의 부산물로 추가 반응이 일어나기 때문이라고 설명하였다.

메탄의 부분산화에 의하여 메탄올을 생성하는 반응에서 주로 이용되는 촉매로는 molybdenum oxide와 vanadium oxide가 있다[5]. Khan과 Somorjai[6] molybdenum oxide 촉매가 흡착한 메탄으로부터 수소원자를 떼어내는 활성점으로 작용한다고 보고하였다. 따라서 본 반응에서는 Mo를 기본으로 하는 복합산화물 촉매를 반응에 이용하였다.

본 연구는 Mo를 기본으로 하는 복합산화물 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화에 의하여 메탄올을 합성할 때 온도, 압력 및 산소의 농도가 메탄 전환율 및 메탄올 선택도에 어떠한 영향을 미치는지 조사해 보았다. 아울러 촉매반응과 균일반응의 결과를 비교하여 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

촉매 제조를 위하여 다음과 같은 시약을 사용하였다. (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (Yakuri Co., 99%), Cu(NO₃)₂ · 3H₂O (Yakuri Co., 99%), Fe(NO₃)₃ · 9H₂O (Yakuri, 98.0%), CsNO₃ (Wako, 90.0%), Mg(NO₃)₂ · 6H₂O (Wako, 98.0%), Zn(NO₃)₂ · 6H₂O (Junsei, 95.0%), Ni(NO₃)₂ · 6H₂O (Junsei, 97.0%), Bi(NO₃)₃ · 5H₂O (Junsei, 98.0%), (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O (Junsei, 81.0%).

촉매는 공침법으로 제조하였다. 제조한 촉매는 393 K에서 12시간 동안 건조 시켰으며, 그 후 모든 촉매들은 873 K에서 5 시간 동안 공기 분위기 중에서 소성시켰다.

2.2. 실험

반응을 위하여 pyrex-lined 튜브 반응기를 이용하였다. 반응압력은 20 ~ 46 bar, 온도는 450 ~ 480°C 범위에서 반응실험을 행하였다. 반응온도, 압력, 산소 농도 및 유속의 영향을 조사하여 보았다. 메탄과 산소의 유속은 질량유속 조절기 (Brooks 5850 E)를 이용하여 조절하였다. 반응기는 50 cm의 스테인리스 스틸관 내에 pyrex tube를 넣어서 만들었다. 반응기의 압력은 back-pressure regulator (Tescom 26-1700 series)를 이용하여 조절하였다. 시료는 6-port sampling valve를 이용하여 샘플링 하였으며, 반응물과 생성물의 분석은 GC (Youngin 680 D)를 이용하였다. 생성물 중 CH₄, CO, CO₂ 및 O₂의 분석을 위하여 Carbosphere 칼럼과 TCD detector를 사용하였으며, 메탄올 분석을 위해서는 Porapak Q (1/8 inch × 8ft) 칼럼과 FID detector를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 메탄 전환율과 메탄올 선택도에 미치는 온도의 영향

반응조건을 바꾸어 가면서 메탄 전환율과 메탄올 선택도를 조사하여 보았다. 실험은 450 ~ 480°C, 33 bar 및 5.8% O₂ 조건에서 수행하였다. Fig. 1은 균일반응에서 세 개의 다른 온도에 따른 메탄 전환율을 보여준다. 메탄 전환율은

약 5% 정도이며 480°C의 경우, 세 온도 중 가장 높은 전환율을 보여주었다. 기대한 대로 온도가 증가할수록 메탄 전환율은 증가하였다[7].

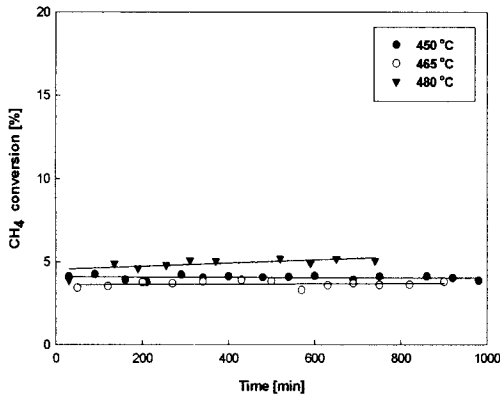


Fig. 1. Effect of temperature on methane conversion for homogeneous reaction at 33 bar and 5.8% O₂.

Fig. 2는 위와 같은 조건에서 메탄올의 선택도에 대한 결과를 보여준다. 메탄올 선택도는 실험한 세 온도 중에서는 온도가 낮을수록 높았으며 450°C에서 약 23% 정도였다.

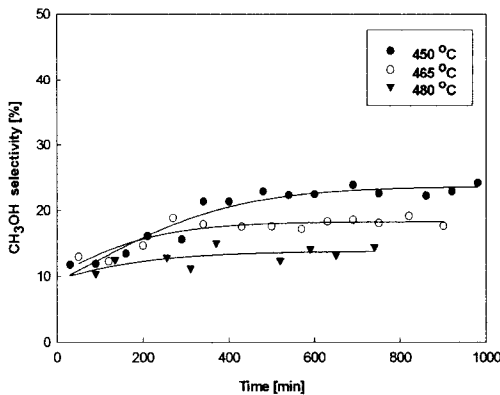


Fig. 2. Effect of temperature on methanol selectivity for homogeneous reaction at 33 bar and 5.8% O₂.

Fig. 3은 세 온도에서 Bi-Cs-Mg-Cu-Mo 촉매의 메탄 전환율을 나타낸 것이다. 메탄의 전환율은 균일반응의 결과와 비슷하였다. 이것은 산소의 양이 상대적으로 작기 때문에 두 경우 모두 산소가 한계성분이기 때문에 나타나는 현상으로 이해할 수 있다.

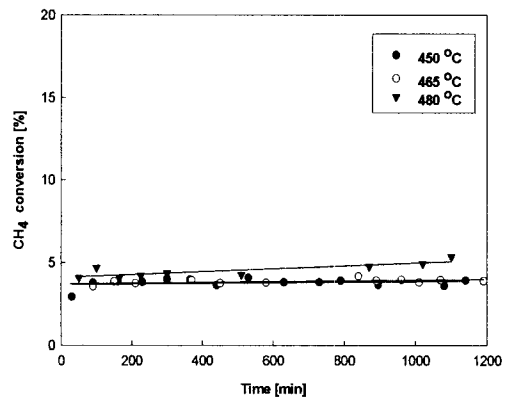


Fig. 3. Effect of temperature on methane conversion for Bi-Cs-Mg-Cu-Mo catalyst at 33 bar and 5.8% O₂.

Fig. 4는 세 온도에서 Bi-Cs-Mg-Cu-Mo 촉매의 메탄올 선택도를 나타낸 것이다. 균일반응과는 달리 온도가 높을수록 메탄올 선택도가 높았다. 이는 촉매가 존재하기 때문에 생기는 현상으로 판단된다. Hutchings and Taylor[8]의 보고에 의하면 MoO₃ 촉매 상에서 메탄올은 500°C 까지 안정하다고 발표했다. Rytz[4]는 낮은 메탄 전환율 하에서는 온도가 높을수록 메탄올 선택도가 증가한다고 발표하였다. 본 연구에서 메탄 전환율은 온도가 증가할수록 균일반응과 촉매반응에서 같이 증가하였다. 그러나 메탄올 선택도는 균일반응에서는 온도가 감소할수록, 촉매반응에서는 온도가 증가할수록 증가하였다.

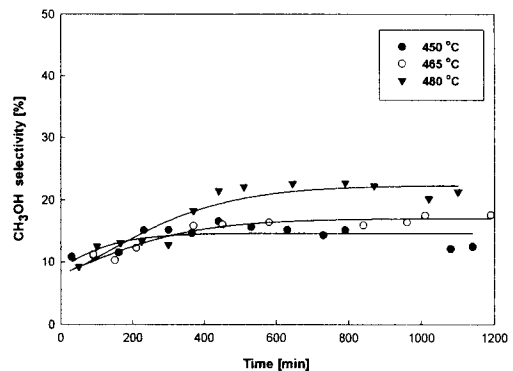


Fig. 4. Effect of temperature on methanol selectivity for Bi-Cs-Mg-Cu-Mo catalyst at 33 bar and 5.8% O₂.

3.2. 메탄 전환율과 메탄올 선택도에 미치는 압력의 영향

압력이 메탄 전환율과 메탄올 선택도에 미치는 영향을 조사해보기 위하여 20~46 bar 범위의 압력에서 본 실험을 수행하였다. 다른 반응 조건들은 전과 같이 일정하게 유지 되었다. Fig. 5는 균일반응에서 압력에 따른 메탄 전환율을 Fig. 6은 메탄올 선택도를 나타내었다. Fig. 5에서 볼 수 있는 것처럼 압력에 따른 메탄의 전환율에는 의미 있는 변화가 발견되지 않았다. 메탄올의 선택도는 Fig. 6에서 볼 수 있는 것처럼 20 bar에서 약 20%의 정도의 선택도를 나타내었다. 압력이 증가할수록 메탄올 선택도가 감소하는 예상과는 다른 결과가 나타났다. 이 결과를 해석하기 위하여 문헌을 조사해 보았다. Rytz[4]는 메탄올 선택도는 산소가 완전히 반응

할 때까지 압력과 함께 증가하다가 그 후에는 약간 감소한다고 발표하였다. Liu[9]는 압력이 증가할수록 메탄올 선택도가 감소한다고 보고하였다.

Fig. 7에 촉매반응의 메탄 전환율을 나타내었다. 메탄 전환율은 33 및 46 bar에서 압력의 영향을 거의 받지 않았지만 20 bar에서는 1%보다 낮았다. Foulds와 Gray [10]는 15 bar에서 30 bar로 갈수록 반응개시 온도가 420°C로부터 380°C로 낮아진다고 발표하였으며, 압력을 50 bar까지 높인 결과 370°C까지 떨어진다고 발표하였다. 따라서 압력의 증가는 반응을 낮은 온도에서 일어나게 한다. 본 연구에서 메탄올 선택도는 Fig. 8에서 볼 수 있는 것과 같이 압력이 감소할수록 증가하였다. 이는 고온의 반응 때문에 기인한 것으로 생각된다.

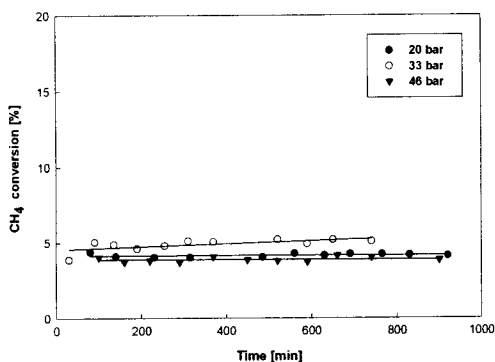


Fig. 5. Effect of pressure on methane conversion for homogeneous reaction at 480°C at 5.8% O₂.

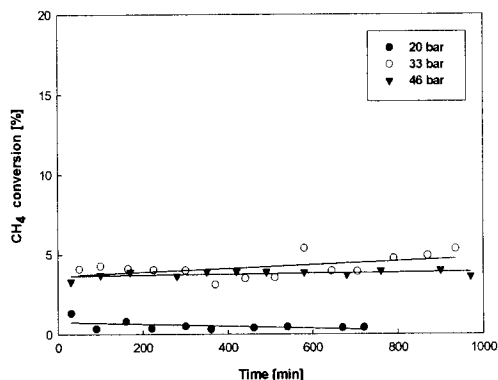


Fig. 7. Effect of pressure on methane conversion for Bi-Cs-Mg-Cu-Mo catalyst at 480°C and 5.8% O₂.

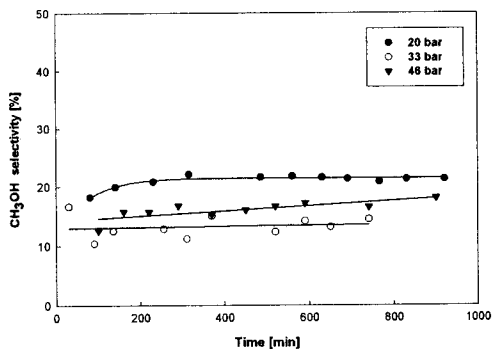


Fig. 6. Effect of pressure on methanol selectivity for homogeneous reaction at 480°C and 5.8% O₂.

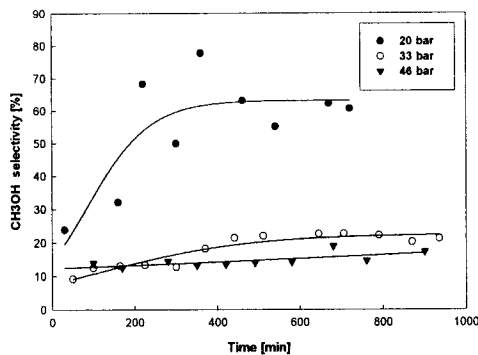


Fig. 8. Effect of pressure on methanol selectivity for Bi-Cs-Mg-Cu-Mo catalyst at 480°C and 5.8% O₂.

3.3. 메탄 전환율과 메탄올 선택도에 미치는 산소의 농도 영향

산소의 농도가 메탄의 전환율과 메탄올 선택도에 미치는 영향을 조사해 보았다. 산소의 농도는 5.3, 5.8 그리고 7.7 mol% 이었다. Fig. 9에서 메탄 전환율은 균일반응의 경우 산소의 농도가 증가할수록 증가하였다. 이것은 메탄과 반응할 수 있는 산소의 양이 증가함으로 생긴 현상으로 판단된다. Fig. 10은 산소 농도에 따른 메탄올 선택도를 나타내었다. 산소의 농도가 5.3%인 경우 가장 높은 20%정도의 메탄올 선택도를 나타내었다. 그리고 산소 농도 5.8 및 7.7%에서는 약 15% 정도의 메탄올 선택도를 나타내었다.

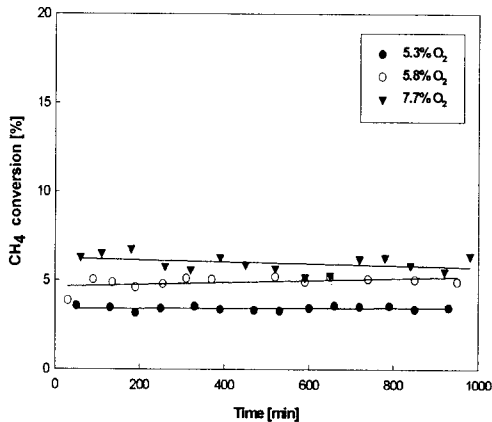


Fig. 9. Effect of O₂ concentration on methane conversion for homogeneous reaction.

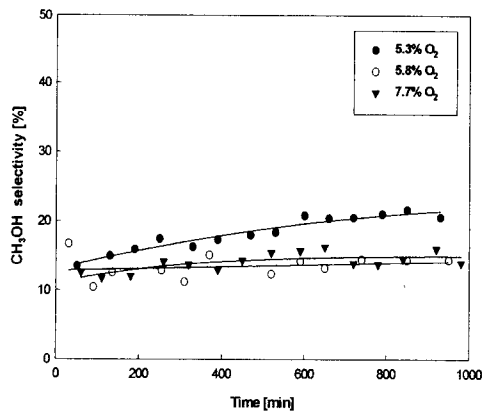


Fig. 10. Effect of O₂ concentration on methanol selectivity for homogeneous reaction.

촉매반응(Bi-Cs-Mg-Cu-Mo)의 경우 메탄 전환율을 Fig. 11에, 메탄올 선택도를 Fig. 12에 나타내었다. 메탄의 전환율은 균일반응과 마찬가지로 산소의 농도가 증가할수록 증가하였다. 메탄올 선택도도 균일반응과 같이 산소의 농도가 감소할수록 증가하였다. 이것은 산소가 많은 경우 생성물인 메탄올이 산소와 반응하여 결과적으로 메탄올 선택도를 낮추는 결과로 나타난다고 생각된다.

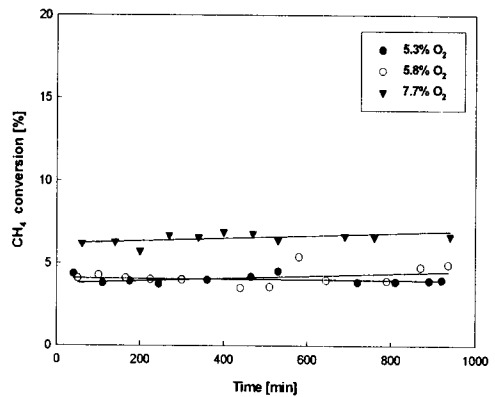


Fig. 11. Effect of O₂ concentration on methane conversion for Bi-Cs-Mg-Cu-Mo catalyst.

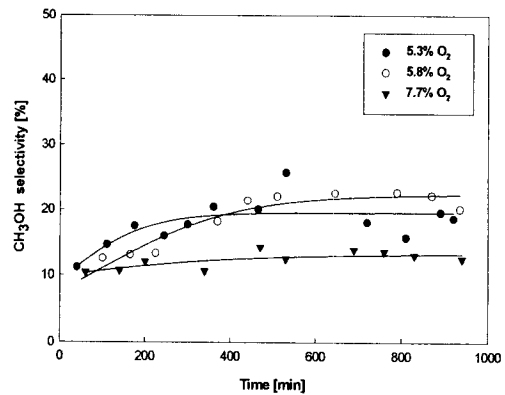


Fig. 12. Effect of O₂ concentration on methanol selectivity for Bi-Cs-Mg-Cu-Mo catalyst.

이상의 결과들을 종합해 볼 때 메탄의 부분산화에 의하여 메탄올을 합성하는 경우 메탄올 선택도는 낮은 산소 농도에서 유리함을 알 수 있다. 문헌에 따르면 높은 메탄올 선택도는 산소

의 농도가 5%보다 낮은 경우 유리한 것으로 알려져 있다[11-13]. 그러나 본 실험에서는 산소의 농도가 5% 이상이었기 때문에 메탄을 선택도가 비교적 낮게 나왔다.

4. 결 론

메탄의 부분산화에 의하여 메탄올을 합성하는 반응을 균일반응과 촉매반응으로 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다. Bi-Cs-Mg-Cu-Mo 촉매 상에서 메탄 전환율 5%, 메탄올 선택도 60%를 얻을 수 있었다. 메탄의 전환율은 균일반응과 촉매반응에서 공히 온도가 증가할수록 증가하였으며, 메탄올 선택도는 균일반응에서는 온도가 감소할수록, 촉매반응에서는 온도가 증가할수록 증가하였다. 균일반응과 촉매반응 공히 약 5% 정도의 메탄전환율을 나타내었다. 이것은 산소가 제한성분이기 때문에 생긴 현상으로 생각된다. 그러나 메탄올 선택도는 촉매반응의 경우 균일반응보다 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 지정 경기도 후원의 명지대학교 천연신기능성소재연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. W. Geerts and J. H. Hoebink, Methanol from Natural Gas, *Catalysis Today*, **6**, 613 (1990).
2. P. S. Yarlagadda, L. A. Morton, N. R. Hunter, and H. D. Gesser, Direct Conversion of Methane to Methanol in a Flow Reactor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 252 (1988).
3. N. R. Hunter, H. D. Gesser, L. A. Morton, and P. S. Yarlagadda, Methanol Formation at High Pressure by The Catalyzed Oxidation of Natural Gas and by The Sensitized Oxidation of Methane, *Appl. Catal.*, **57**, 45 (1990).
4. D. W. Rytz and A. Baiker, Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Flow Reactor at Elevated Pressure, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2287 (1991).
5. J. W. Chun and R. G. Anthony, Catalytic Oxidation of Methane to Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 259 (1993).
6. M. M. Khan and G. A. Somorjai, A Kinetic Study of Partial Oxidation of Methane With Nitrous Oxide on a Molybdena-Silica Catalyst, *J. Catal.*, **91**, 263 (1985).
7. R. Lodeng and O. A. Lindvag, Experimental and Modeling Study of The Selective Homogeneous Gas Phase Oxidation of Methane to Methanol, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1044 (1995).
8. G. J. Hutchings and S. H. Taylor, Designing Oxidation Catalysts, *Catalysis Today*, **49**, 105 (1990).
9. Q. Liu, Improved Methanol Yield from Methane Oxidation in a Non-Isothermal Reactor, *Fuel*, **75**, 1748 (1996).
10. G. A. Foulds and B. F. Gray, Homogeneous Gas-Phase Partial Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde, *Fuel Processing Technology*, **42**, 129 (1995).
11. J. Zaman, Oxidative Processes in Natural Gas Conversion, *Fuel Processing Technology*, **58**, 61 (1999).
12. N. R. Foster, Direct Catalytic Oxidation of Methane to Methanol, *Appl. Catal.*, **19**, 11 (1985).
13. W. J. Choi, S. H. Ahn, Y. J. Jang, K. S. Kim, M. S. Kim, H. S. Park, and H. S. Hahm, Preparation of Iodine Compound Using Trifluoromethane, *J. Kor. Oil Chem. Soc.*, **21**(4), 359 (2004).