

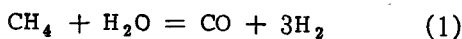
메탄가스의 部分酸化와 合成가스

(Source : Nitrogen No. 187, Sep.-Oct. 1990)

옥스포드大學의 研究員들은 合成가스 (일산화炭素와 水素) 의 生産을 위하여 觸媒에 의한 메탄가스의 部分酸化에 관한 研究를 廣範圍한 條件下에서 各種 轉移金屬觸媒를 사용하여 실시하였다. 그 結果 어떤 金屬이 알루미늄 (Al_2O_3) 에 支持되어있거나 合金金屬산화物의 前驅體 (Mixed Metal Oxide Precursors) 로 存在하면 反應系를 平衡狀態로 이끌어준다는 것을 알았다. 일산화탄소와 수소의 收率은 650 K (絕對溫度) 내지 1,050 K 範圍의 溫度上昇에서 改善되며 1~20 氣壓사이의 壓力增加로 減少된다. 1,050 K, 大氣壓에서 $N_2:CH_4:O_2$ 의 比가 4:2:1이고 時間當 空間速度가 4×10^4 일때 92 %의 收率을 얻었다.

메탄은 일반적으로 合成가스 生産의 出發物質로 使用된 다음에 그것은 암모니아 또는 메타놀合成의 原料로 使用될 수 있다. 合成가스는 스팀改質이나 또는 部分酸化로 生産될 수 있다. 部分酸化가 재래식 스팀改質보다 더 選擇的일지라도 그것은 空氣酸化가 不可能할 때에는 酸素工場이 要求된다.

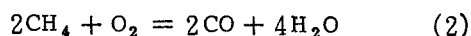
현재 스팀改質은 天然가스轉化에 대하여 값싼方法이 마련되어 단연코 가장 일반적인 암모니아合成 工程으로 使用되고 있다. 이 공정은 통상적으로 975 K 내지 1,075 K 의 니켈 / 알루미늄 觸媒層위에서 아래와 같은 反應式에 따라 進行된다.



이 反應의 平衡常數는 특별히 알맞은 것 (例 : 1,000 K 에서 1) 이 아니어서 수성가스의 시프트반응은 물론 側反應으로 많은 比率의 탄산가스, 물 및 未反應메탄을 含有

하는 製品으로 나오게 된다. 이러한 이유 때문에 메탄轉化와 水素含量을 증가시키기 위해서 酸素나 또는 炭酸가스가 酸化劑로서 使用되는 2次改質工程을 採用하는 것이 일반적인 實際이다.

이와는 對照的으로 部分酸化法은 高溫에서 아래의 反應式에 따라 反應이 量論的으로 進行된다 할지라도 현재 比較的 거의 使用되지 않았다.



이 反應은 觸媒를 使用하거나 使用하지않던시간에 高壓, 高溫에서 실행하고 있는 産業工程의 기초가 된다. 그러나 그것은 1940年代以來 低溫의 닉켈金屬觸媒 위에서 反應을 시켜온 것으로 알려져 왔다.

이 지식에 根據하여 옥스포드의 研究員들은 低溫部分酸化의 아이디어 研究에 종사하여 왔는데 주의깊게 선정 한 條件下에서 觸媒로서 루더늄(Ru)의 混合金屬酸化물을 使用하면 合成가스의 最高收率(>90%)을 1,050K에서 얻을 수 있다는 것을 發見하였다. 이 研究는 이제 Ni, Ru, Pd, Ir 및 Pt로 構成되어 廣範圍하게 使用되고 있는 金屬觸媒를 研究하기 위하여 확대되어왔다.

Table I은 1,050K에서 空氣($\text{CH}_4/\text{O}_2 = 2$)로 메탄을 金屬과 混合金屬 酸化물의 몇가지 範圍의 支持金屬에 대해서 部分酸化할때 얻은 결과를 나타낸 것이다. 두 결과는 그렇다하고 얻어낸 收率は 대단히 높고 轉化率에 모순이 없으며 大部分의 觸媒에 걸쳐서 이들의 경우 선택성은 분명히 平衡에 도달하고 있다는 것을 알 수 있다. 최근의 研究結果 活動性觸媒는 支持된 金屬이라는 提案이 옳다는 것을 증명할 것이다. 이와 相應하여 Table I에 나타난 하나의 不充分한 觸媒는 $\text{La}_2\text{MgPtO}_6$ 인데 그것은 low-spin Pt의 動力學的 不活性으로 인하여 단지 白金의 金屬으로서서 還元되지 않으면 안될 것이며 그리고 $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$ 인데 그것은 Ru에 우선하여 Bi 金屬으로 還元된다.

部分酸化工程은 일련의 段階에 관련되는 것으로 이해되는데 : 이것은 최근의 研究結果에 의해서 뒷받침되며 어떠한 이들 金屬으로 構成된 活動性觸媒는 모든 反應을

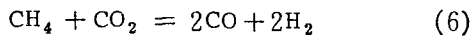
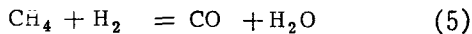
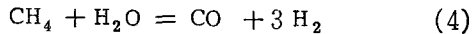
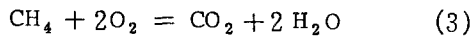
Table I
Catalytic Efficiency of Different Supported Metals and Mixed Metal Oxides for the Partial Oxidation Reaction

Gas feed $\text{CH}_4:\text{O}_2:\text{N}_2 = 2:1:4$; GHSV = $4 \times 10^4 \text{ h}^{-1}$; 1,050 K.

Catalyst	% Methane converted	% CH_4 converted to	
		CO	H_2
1% Ru/ Al_2O_3	94	97	99
1% Rh/ Al_2O_3	94	97	99
1% Pd/ Al_2O_3	93	96	98
1% Pt/ Al_2O_3	95	96	99
Ni/ Al_2O_3	94	97	99
$\text{Pr}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$	94	97	99
$\text{Eu}_2\text{Ir}_2\text{O}_7$	94	96	98
$\text{La}_2\text{MgPrO}_6$	80	89	93
$\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7^*$	4	0	0

* Only CO_2 (74%), C_2H_6 (21%) and C_2H_4 (5%) detected.

促進시켜 주는 것으로 알려진만큼 복잡하게 하는 것으로 믿어진다.



部分酸化反應에 使用되는 原料에 있어서 CH_4/O_2 比의 영향은 반응식 (3)~(6)에 따라 化學平衡에 도달하는 데에는 모순이 없는 것이다. 低品位の 가스混合物은 메탄의 轉化를 향상시켜 주게 됨으로 더 많은 양의 연소생성물이 나오게 되는 반면 高品位の 가스混合物은 불충분하게 메탄이 轉化되기 때문에 合成가스로의 선택성이 더 좋다. 2:1의 量論的 比率은 가장 適合한 收率을 주는 것으로 나타났다.

Table II와 Table III은 메탄의 轉化에 대한 反應壓力과 溫度의 영향 그리고 部分酸化의 生成物에 대한 선택성을 나타낸 것이다. 熱力學的量으로 보아서 유리한 部分酸化工程에 대하여 기대한 바와 같이 메탄의 轉化와 合成가스로의 선택성은 壓力이 높을수록 그리고 溫度는 낮을수록 억제된다. 그러므로 부분산화반응의 사용은 본

質的으로 즉 1,050 K에서 1氣壓範圍의 壓力에서만 合成가스로 만드는데 관심을 끄는 方法이 되는데 ; 더 높은 壓力에서 높은 선택성을 얻으려면 기존 産業工程에서 처럼 더 높은 溫度로 운전하여 만회하지 않으면 안된다.

Table II
Effect of Reaction Pressure on Methane Conversion and Selectivity to Partial Oxidation Products

No N₂ diluent, GHSV = 4 × 10⁴/h, 1,050 K, catalyst = Dy₂Ru₂O₇.

Pressure (atm)	CH ₄ /O ₂ ratio	% Methane converted	% CH ₄ converted to	
			CO	H ₂
1	3.4	56	99	100
5	3.8	39	91	91
10	4.1	38	90	90
15	4.5	33	86	88
20	4.5	30	85	88

Table III
Effect of Reaction Temperature on Methane Conversion and Selectivity to Partial Oxidation Products

Gas feed CH₄:O₂:N₂ = 2:1:0, GHSV = 4 × 10⁴/h, catalyst = Yb₂Ru₂O₇.

Temperature (K)	% Methane converted	% CH ₄ converted to	
		CO	H ₂
1,050	83	91	95
900	53	59	79
800	39	28	59
700	31	8	33
650	29	5	25

Table IV
Effect of Reactant Gas Space Velocity on Methane Conversion and Selectivity to Partial Oxidation Products

Gas feed CH₄:O₂:N₂ = 2:1:0, 1,050K, catalyst = Pr₂Ru₂O₇.

GHSV (h ⁻¹)	% Methane converted	% CH ₄ converted to	
		CO	H ₂
6 × 10 ³	90	95	98
4 × 10 ⁴	88	93	97
6 × 10 ⁴	81	89	94
8 × 10 ⁴	73	82	90
2 × 10 ⁵	68	76	87

上昇壓力을 使用할 必要는 合成가스 發生에 걸맞는 바렘에서 메타놀합성때와 같이 高壓이 요구되는 다운스트림 工程까지 거슬러 나갈수도 있으며 또는 製品生産을 最大로 하기 위한 必要에서 上昇壓力을 使用할 必要가 있는데 어느 경우애나 새로운 低壓, 低溫方式의 空間速度는 4×10^4 정도로 높으며 酸素를 使用할 때는 10^3 정도 더 높다는 것을 주목하지 않으면 안된다.

試驗結果 空氣를 酸化劑로 使用할 때 水素의 收率이 특히 좋다는 것을 나타냈다. (91 ~ 94%), 기존 高溫部分酸化工程과의 比較에서 低溫方式은 資本的 支出이 상당히 적게 들지만 高壓에서는 效率的으로 운전될 수가 없다. 現단계에서 이 방식이 메타놀이나 암모니아 合成에 또는 예를 들면 高溫의 燃料隔室(Fuel cell)용 水素를 마련하는데 尤호하게 適用할 수 있는지의 여부를 확인하기 위하여 상세한 工程엔지니어링의 研究가 要望된다.