

메탄의 부분산화에 의한 메탄올 직접 합성

김영국 · 이광혁 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2013년 12월 2일 접수; 2013년 12월 26일 수정; 2013년 12월 26일 채택)

Direct Methanol Synthesis by Partial Oxidation of Methane

Young-Kook Kim · Kwang-Hyeok Lee · Hyun-Sik Hahm[†]

*Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received December 2, 2013 ; Revised December 26, 2013 ; Accepted December 26, 2013)*

요약 : 페로브스카이트 촉매와 Mo, Bi를 기본으로 하는 복합 산화물 촉매를 이용하여 천연가스의 주 성분인 메탄의 부분산화를 통하여 메탄올을 직접 합성하였다. 페로브스카이트(ABO_3) 촉매는 A 및 B site 성분을 변화시키면서 사과산법으로 제조하였으며, Mo, Bi를 기본으로 하는 3성분계 복합 산화물 촉매는 공침법으로 제조하여 반응특성을 살펴보았다. 페로브스카이트 촉매에서 A site에 알칼리 금속인 Sr을, B site에 전이금속인 Cr을 도입한 $SrCrO_3$ 촉매가 400°C에서 메탄올 선택도 11%로 가장 우수한 결과를 보였다. Mo, Bi를 기본으로 하는 3성분계 복합 산화물 촉매의 경우 모든 촉매에서 메탄 전환율에는 큰 차이를 보이지 않았으며, Cr을 첨가한 Mo-Bi-Cr 복합 산화물 촉매가 400°C에서 메탄올 선택도 15.3%로 가장 우수한 결과를 나타냈다. 3성분계 복합 산화물 촉매에서 촉매의 활성과 메탄올 선택도는 촉매의 표면적에 정비례하였다.

주제어 : 메탄 부분산화, 직접 메탄올 합성, 페로브스카이트, 복합 산화물 촉매, 공침법

Abstract : Methanol was directly produced by the partial oxidation of methane with perovskite and mixed oxide catalysts. Perovskite (ABO_3) catalysts were prepared by the malic acid method with changing A and B site components. Three-component mixed oxide catalysts that have Mo and Bi as a main component were prepared by the co-precipitation method. Among the perovskite catalysts, $SrCrO_3$ showed the highest methanol selectivity of 11% at 400°C. For the three-component mixed oxide catalysts, there were no remarkable changes in methane conversion. Among the mixed oxide catalysts, Mo-Bi-Cr mixed oxide catalyst showed the highest methanol selectivity of 15.3% at 400°C. The catalytic activity and methanol selectivity of the three-component mixed oxide catalysts were directly proportional to the surface area of the catalysts.

Keywords : *partial oxidation of methane, direct methanol synthesis, perovskite, mixed oxide catalyst, co-precipitation method*

[†]Corresponding author
(E-mail: hahm@mju.ac.kr)

1. 서 론

메탄의 활성화에 대한 연구는 광범위하게 진행되어 왔는데 효과적으로 실용화된 대표적인 공정은 메탄을 수증기 개질하여 합성가스(CO+H₂)로 전환하고, 이 합성가스를 이용하여 메탄올이나 가솔린을 합성하는 2단계 공정으로 이루어져 있다. 이러한 방법들은 합성가스를 제조하는 공정을 필요로 하고 또 합성가스 제조공정은 에너지를 많이 소비하는 공정이다. 따라서 메탄의 직접전환에 의하여 목적물을 얻을 수 있는 공정에 대한 연구가 필요하다[1].

메탄의 직접전환 방식은 합성가스를 거치지 않고 목적물을 직접 합성하는 공정으로 주로 메탄의 부분산화 반응을 이용한다. 대표적인 직접전환 공정으로는 메탄을 산소와 반응시켜 에탄이나 에틸렌 등의 저급 탄화수소를 얻는 OCM (oxidative coupling of methane) 공정과 산소 존재 하에서 메탄을 부분 산화시켜 메탄올을 얻는 메탄올 합성 공정이 있다[2-4].

메탄은 열역학적으로 대단히 안정한 물질이다[5]. 열역학적으로 메탄이 산소와 반응하여 이산화탄소나 물이 생성되는 완전산화반응의 깃스 자유에너지 변화량은 메탄올이 생성되는 반응보다 훨씬 큰 마이너스 값을 갖는다. 따라서 열역학적으로는 부분산화반응보다 완전산화반응이 훨씬 유리하다. 따라서 완전산화반응을 억제하고 부분산화반응을 촉진시킬 수 있는 촉매의 선택과 설계가 필요하다[6].

일반적으로 부분산화반응에는 복합 산화물촉매가 주로 이용된다. 그 중 Mo과 Bi이 여러 복합 산화물 촉매의 주성분으로 이용된다. Mo은 부분산화 반응에서 격자산소를 제공하여 부분산화의 생성물을 형성하는데 호의적인 성분으로 알려져 있다[7]. 그 외에도 V은 메탄의 C-H 결합의 활성을 증진한다고 알려져 있으며, Cr은 메탄의 전환을 향상에 효과적인 성분으로 알려져 있다[8, 9].

페롭스카이트는 일반적으로 ABO₃로 표기하며, 그 구조가 비교적 잘 알려져 있는 복합 산화물이다. A에는 희토류 금속(La, Ce, Pr, Nd)이나 알칼리 금속(Ba, Sr, Ca)이 위치하고, B에는 전이금속(Ti, Mn, Co, Ni)이 위치한다[10]. A와 B의 일부가 다른 이온 A'나 B'로 치환되어 전기 전도성 및 촉매 성능을 증가시키기도 한다[11]. 페롭스카이트 촉매의 활성화는 주로 ABO₃의 B 이온에

의해 크게 좌우되며, A 이온의 일부를 다른 이온으로 치환시켜 활성을 증가시키려는 시도가 많이 있었다. 또한 제조 시에 산으로 처리하면 촉매의 활성이 증가한다는 보고가 있다[12].

본 연구는 부분산화반응에서 주로 이용되는 Mo, Bi를 기본으로 하고 부분산화반응에서 주로 이용되는 Cr, V, Mn를 선택적으로 첨가하여 3성분계 복합 산화물 촉매를 제조하고, 이를 이용하여 메탄의 직접전환에 의하여 메탄올 합성을 시도하여 보았다. 아울러 복합 산화물의 일종인 페롭스카이트 촉매를 이용하여 같은 반응을 시도하여 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

촉매 제조를 위한 전구체들을 Table 1에 나타내었다. 페롭스카이트 촉매는 일반적으로 각 촉매 성분의 산화물 또는 질산염, 탄산염 등을 섞어서 고온에서 소성하여 제조한다. 이 방법은 간단한 장치로 다양한 성분의 촉매를 제조할 수 있으나 표면적이 작아지고, 화학적으로 균질해 지려면 고온이 필요하다는 단점이 있다. 따라서 구연산(citric acid), 사과산(malic acid) 등과 같은 hydroxy acid를 첨가하여 비교적 높은 표면적을 얻을 수 있는 방법이 발표되었다[13]. 본 실험에서는 이를 토대로 사과산(malic acid)를 첨가하여 촉매를 제조하였다. 페롭스카이트 촉매의 A-site로는 코크 생성을 억제한다고 알려진 La과, 알칼리 금속인 Sr을 도입하였고, B-site로는 Cr, V, Mn, Fe을 도입하였다. A-site와 B-site의 구성비는 1:1로 하였다. 이 구성비에 근거하여 계산된 질산염들을 과잉의 사과산(malic acid)와 함께 일정량의 증류수에 녹여 80°C에서 교반하여 증발시킨 다음, 500°C에서 5 시간동안 열처리 과정을 거쳐 완성된 촉매를 얻을 수 있었다.

3성분계 복합 산화물 촉매는 공침법으로 제조하였다. 3성분계 복합 산화물 촉매의 구성 성분으로는 다양한 부분산화반응에서 주로 이용되는 Mo, Bi을 주성분으로 하고 제3성분으로 Cr, V, Mn을 이용하였다[14]. 각성분의 구성비는 1:1:1로 하여 촉매를 제조하였다. 공침법으로 촉매를 제조하기 위하여 전구체들을 물에 용해시켜 40°C에서 1 시간 동안 교반한다. 0.1 M NH₄OH를 첨가하여 pH 7에서 금속을 침전시킨다. 다시

110°C에서 12 시간 동안 건조시킨 후, 500°C에서 5 시간동안 전기로에서 열처리하여 기계적 강도를 높이고 불순물을 제거하여 촉매를 완성한다. 모든 촉매는 실리카겔이 들어 있는 데시케이터에서 수분과의 접촉을 피하여 보관하였다.

Table 1. Precursors for preparation of perovskite and mixed oxide catalysts

Precursor	Structural formula
Ammonium molybdate	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ ·4H ₂ O
Bismuth nitrate pentahydrate	Bi(NO ₃) ₃ ·5H ₂ O
Ammonium metavanadate	NH ₄ VO ₃
Chromium nitrate enneahydrate	Cr(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Manganese nitrate hexahydrate	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O
Lanthanum nitrate hexahydrate	La(NO ₃) ₃ ·6H ₂ O
Iron nitrate	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O
Malic acid	C ₄ H ₆ O ₅

이상의 방법들로 제조한 촉매들을 Table 2에

나타내었다.

Table 2. Prepared catalysts and composition

Catalysts	Component and molar ratio
Cat. A	A-B-O ₃ (A site: La, Sr) (B site: Cr, V, Mn, Fe) [A:B=1:1]
Cat. B	Mo-Bi-Cr(V, Mn) [1:1:1]

2.2. 반응실험 및 분석

본 반응의 반응기는 길이 42 cm, 직경 3/8" stainless steel 316로 제작하였다. 반응기체의 유속은 질량유속제어기로 조절하였고, 출구 유속은 bubble flow meter로 측정하였다. 반응기 압력은 back pressure regulator (Tescom 300 Series)를 이용하여 조절하였다. 반응 장치도를 Fig. 1에 나타내었다.

반응실험은 촉매 0.5g을 반응기에 채운 후 질량유속제어기를 통하여 메탄과 산소의 비를 일정하게 유지하며 주입하며 실시하였다. 체크밸브를 질량유속제어기 앞에 설치하여 기체의 역류를 막았고, 반응기에 주입된 반응물의 압력은 반응기에 부착된 압력계기를 보면서 back pressure regulator를 조절하여 조절하였다. 반응온도는 오

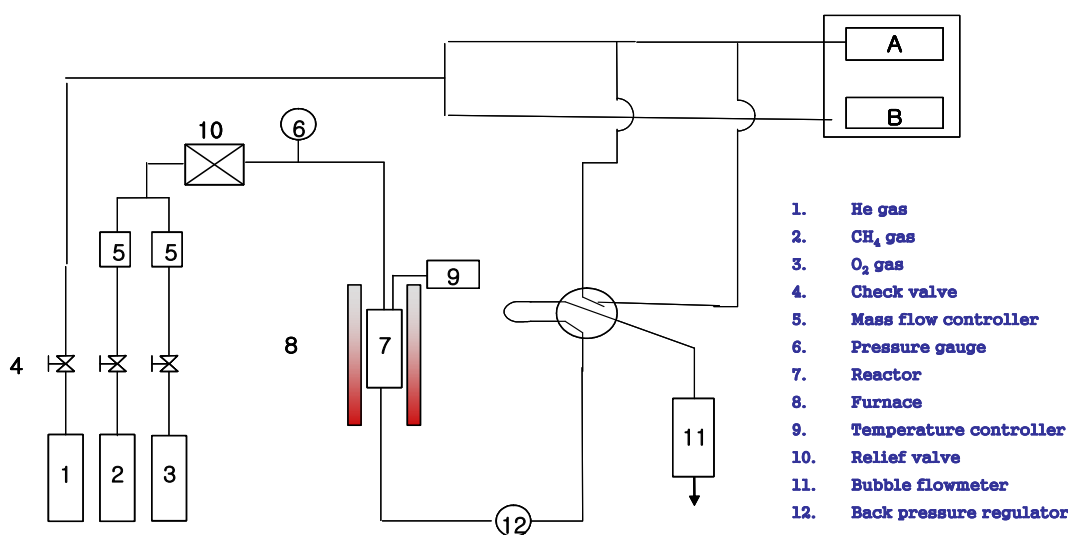


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

차 범위 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ 내에서 조절하였다.

생성물은 오토 샘플링 밸브를 이용하여 일정하게 GC(gas chromatograph, DS6200) 로 주입하였으며, 기체 생성물은 실시간으로 분석하고, 액체 생성물은 일정시간 간격으로 받아 두었다가 반응종료 후 분석하였다. 모든 실험은 8 시간 반응시킨 후 종료하였다.

생성물은 80/100 Mesh, $1/8'' \times 8$ ft Porapak Q column을 이용하여 분리하였다. 검출기로는 TCD를 이용하였고, 캐리어 가스로는 He를 이용하였다. 원활한 분석을 위하여 GC 오븐의 온도를 50°C 에서 5 분간 유지 후 분당 3.5°C 의 속도로 120°C 까지 승온하였다.

2.3. 기기분석

제조된 촉매의 특성을 조사하기 위하여 기기 분석을 하였다. SEM(HITACHI S2700) 을 통해 촉매의 표면 상태와 입자크기를 알아보았다. 또한 표면적 측정 장치(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 촉매의 표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 페롭스카이트 촉매를 이용한 DMTM

(Direct Methane To Methanol) 반응

페롭스카이트 촉매를 이용하여 메탄으로부터 메탄올을 직접 합성하는 반응을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 반응실험은 400°C , 50 bar, CH_4/O_2 의 비 10/1.5 및 유속 115 mL/min에서 수행하였다. 메탄 전환율은 모든 촉매에서 4~5%로 큰 차이를 보이지 않았으나, 메탄올 선택도는 촉매에 따라 다소간 차이를 보였다. 페롭스카이트의 A-site에 촉매의 열적 안정성을 고려하여 La를 넣은 촉매 중에서는 LaCrO_3 촉매가 가장 좋은 7%의 메탄올 선택도를 보였다. A-site에 La 대신 알칼리 금속인 Sr을 넣은 SrCrO_3 촉매는 11%의 메탄올 선택도를 나타내었다. 이로서 페롭스카이트 촉매의 A-site에 La 보다 Sr을 넣은 경우 메탄올 선택도가 더 높음을 알 수 있었다.

이상의 실험에서 페롭스카이트 A-site에 Sr이, B-site에 Cr을 도입한 경우 메탄올 선택도가 높음을 알 수 있었다. Shiota[15]는 B-site에 전이 금속인 Cr을 도입 시 메탄에서 메탄올로 전환되는 반응경로에서 V, Mn, Fe 도입 시 보다 활성

화 에너지를 낮춘다고 발표하였으며, 본 실험 결과도 같은 경향을 보였다. 페롭스카이트 촉매의 활성이 주로 B-site 물질에 의해 크게 영향을 받는다고 주장한 Voorhoeve [10]의 주장과도 일치하였다. 또한 A site에 희토류 금속인 La 대신 알칼리 금속인 Sr을 이용한 SrCrO_3 촉매가 메탄올 선택도에서 우위를 보인 것은 알칼리 금속산화물의 산소가 부분산화 반응에서 주된 활성산소 역할을 한다고 알려진 격자산소의 공극원이라는 Zhang [13]의 주장과도 일치하였다.

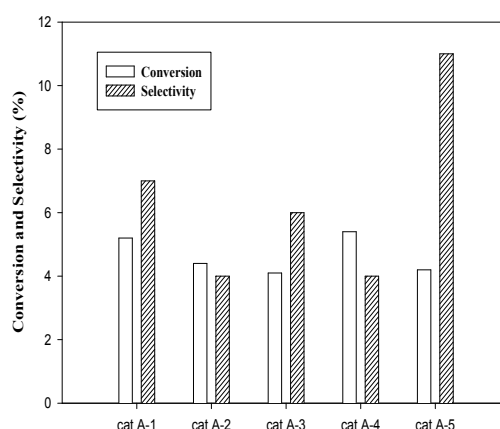


Fig. 2. Methane conversion and methanol selectivity with perovskite catalysts (Cat. A-1: LaCrO_3 , Cat. A-2: LaVO_3 , Cat. A-3: LaMnO_3 , Cat. A-4: LaFeO_3 , Cat. A-5: SrCrO_3).

3.2. 3성분계 복합 산화물 촉매를 이용한 DMTM 반응

Mo-Bi-Cr, Mo-Bi-V, Mo-Bi-Mn 복합 산화물 촉매를 이용한 DMTM 반응에서 메탄의 전환율과 메탄올 선택도를 Fig. 3과 4에 각각 나타내었다. 모든 실험조건은 3.1절에서 언급된 조건과 동일하게 유지하였다.

메탄 전환율은 Fig. 3에서 볼 수 있는 것과 같이 세 촉매 모두에서 5.2~6%로 큰 차이가 없었다. 이러한 결과는 본 반응이 부분산화반응으로서 산화제로 이용된 O_2 의 비를 적게 유지하여 완전 산화반응을 제한하기 때문인 것으로 판단된다.

메탄올 선택도는 Fig. 4에서 볼 수 있는 것과 같이 Mo-Bi-Cr 촉매의 경우 15%, Mo-Bi-V는 10%, Mo-Bi-Mn는 4%가 얻어졌다. 이러한 결

과는 Shiota [15]가 주장한 대로 메탄에서 메탄올로 전환되는 반응경로에서 전이금속인 Cr이 V이나 Mn보다 활성화 에너지를 낮추어서 나타난 결과로 판단된다.

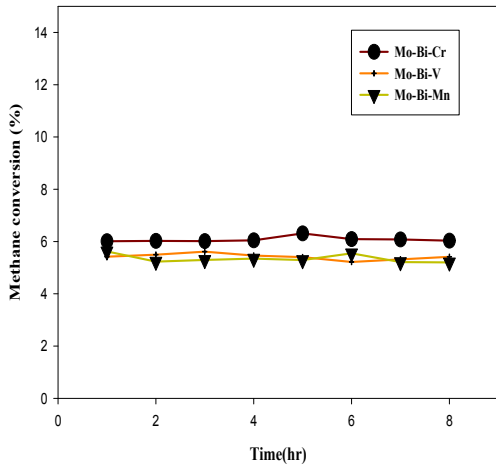


Fig. 3. Methane conversion of mixed oxide catalysts(T=400° C, P=50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

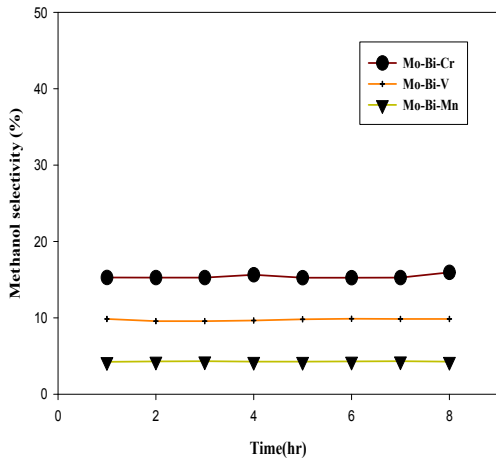


Fig. 4. Methanol selectivity of mixed oxide catalysts(T=400° C, P=50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

반응온도에 따른 메탄 전환율과 메탄올 선택도를 Fig. 5와 6에 각각 나타내었다. Fig. 5를 보면, 380°C에서는 반응이 일어나지 않았으며 400°C부근부터 반응이 진행됨을 알 수 있다. 메탄의 전

환율은 반응온도가 증가함에 따라 증가하나 촉매에 따른 큰 차이는 발견되지 않았다.

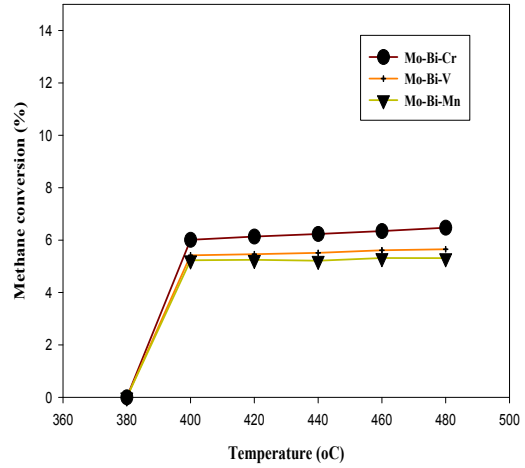


Fig. 5. Effect of temperature on methane conversion with mixed oxide catalysts (P=50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate = 115 mL/min).

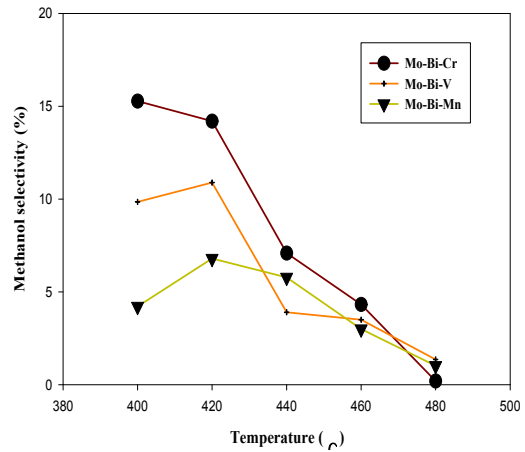


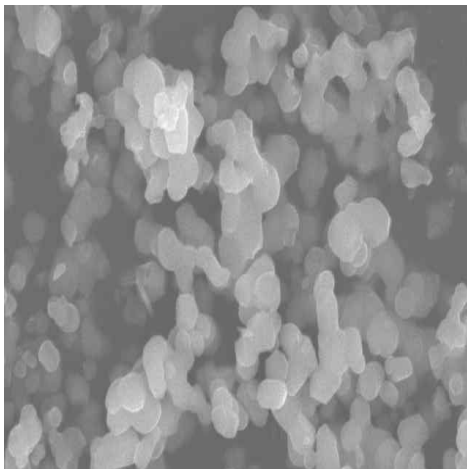
Fig. 6. Effect of temperature on methanol selectivity with mixed oxide catalysts (P=50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate= 115 mL/min).

그러나 Mo-Bi-Cr촉매가 다른 촉매에 비하여 약간 높은 전환율을 보였다. 이것은 부분산화를 위하여 산화제로 이용된 O₂의 양이 제한되어 있기 때문에 생긴 현상으로 판단된다.

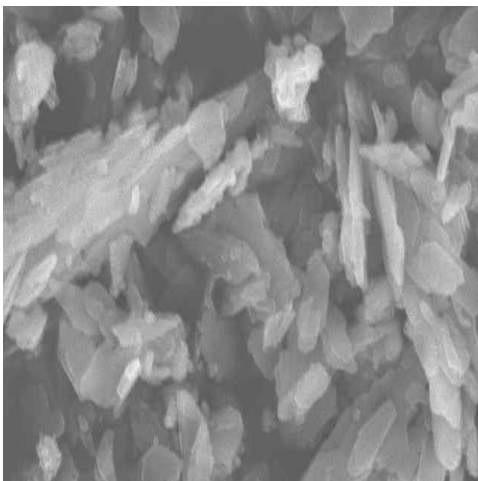
Fig. 6의 메탄을 선택도는 온도가 증가함에 따라 세 촉매 모두에서 감소하는 경향을 보였다. 이것은 온도가 증가함에 따라 부분산화보다는 완전산화반응이 많이 진행되기 때문인 것으로 생각되며, 또 다른 가능성으로는 온도가 높아지면 생성물인 메탄올이 산화되기 때문에 생긴 현상으로 추정된다.

3.3. 촉매의 특성분석과 반응성

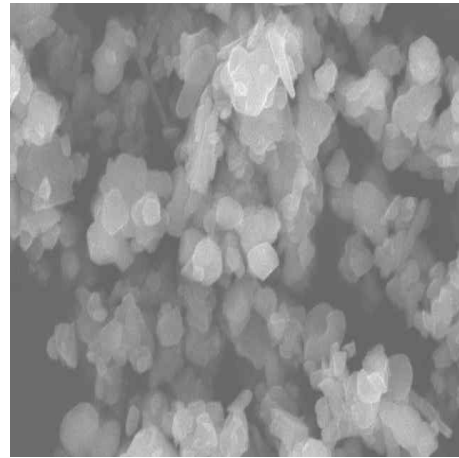
제조한 촉매의 특성과 반응성 간의 관련성을 조사해 보기위하여 제조한 촉매의 표면 구조를 SEM을 통하여 살펴보았다. 아울러 촉매의 표면적 측정을 통하여 촉매의 표면적과 반응성 간의 상관관계를 살펴보았다.



(a) Mo-Bi-Cr



(b) Mo-Bi-V



(c) Mo-Bi-Mn

Fig. 7. SEM images of mixed oxide catalysts prepared by the coprecipitation method.

Fig. 7에 촉매의 SEM 사진을 나타내었다. 모든 촉매는 500°C에서 5시간 동안 소성 하였고, 15,000배의 배율로 측정하였다. 사진을 보면 촉매 간 괄목할만한 차이점은 발견할 수 없었으며, Mo-Bi-Cr 촉매가 다른 촉매에 비해 비교적 균일한 입자 크기와 분포를 가지고 있음을 확인할 수 있었다.

제조한 촉매의 표면적을 BET method로 측정하였으며, 그 결과를 Table 3에 나타내었다. 표면적은 Mo-Bi-Cr 촉매가 5.5 m²/g로 가장 컸으며, Mo-Bi-V 촉매는 3.4 m²/g, Mo-Bi-Mn 촉매는 2.6 m²/g의 표면적을 나타냈다. 이 결과는 Fig. 2, Fig. 3의 메탄 전환율 및 메탄올 선택도의 순서와 일치함을 알 수 있다. 이로부터 본 반응에서 촉매 활성과 메탄올 선택도는 복합 산화물 촉매의 표면적에 정비례함을 알 수 있었다.

Table 3. Surface areas of mixed oxide catalysts prepared by the coprecipitation method

	Mo-Bi-Mn	Mo-Bi-V	Mo-Bi-Cr
Surface Areas (m ² /g)	2.6	3.4	5.5

4. 결 론

페롭스카이트 촉매와 Mo, Bi를 기본으로 한 3 성분계 복합 산화물 촉매를 제조하여 메탄의 부분산화에 의한 메탄올을 직접 합성하는 DMTM (Direct Methane to Methanol) 반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 페롭스카이트 촉매에서 A-site에 Sr, B-site에 Cr을 도입한 SrCrO₃ 촉매가 메탄을 선택도 11%로 다른 페롭스카이트 촉매보다 우수하였다. 이는 A-site의 알칼리 금속 산화물이 부분산화반응에서 주된 역할을 한다고 알려진 격자산소 공급원으로 역할하기 때문인 것으로 추정된다.
2. Mo, Bi를 기본으로 하여 공침법으로 제조한 3성분계 복합 산화물 촉매의 경우, 모든 촉매에서 메탄 전환율은 큰 차이를 보이지 않았으며, Cr을 첨가한 Mo-Bi-Cr 복합 산화물 촉매가 400°C에서 메탄을 선택도 15.3%로 가장 우수한 결과를 나타냈다. 이러한 결과는 전이 금속인 Cr이 메탄에서 메탄올로 전환되는 반응경로의 활성화 에너지를 낮추어 반응성을 좋게 한 결과로 추정된다.
3. 3성분계 복합 산화물 촉매에서 촉매의 활성과 메탄을 선택도는 촉매의 표면적에 정비례함을 알 수 있었다.

References

1. M. J. Gradassi and N. W. Green, Economic of Natural Gas Conversion Processes, *Fuel Process. Tech.*, **42**, 65 (1995).
2. S. N. Vereshchagin, E. V. Kondratenko, E. V. Rabchevskii, N. N. Anshits, L. A. Solov'ev, and A. G. Anshits, New Approach to the Preparation of Catalysts for the Oxidative Coupling of Methane, *Kinetics and Catalysis*, **53**(4), 449 (2012).
3. H. R. Bozorgzadeh, R. Ahmadi, M. M. Golkar, and M. R. Khodaghali, Oxidative Coupling of Methane over Different Supported Mn/Na₂WO₄ Catalysts, *Petroleum and Coal*, **53**(2), 84 (2011).
4. M. Sohrabi and L. Vafajoo, Partial Oxidation of Methane to Methanol in a Catalytic Packed Bed Reactor: Kinetic Modeling and Experimental Study, *World Applied Sciences Journal*, **6**(3), 339 (2009).
5. R. Burch, D. J. Crittle, and M. J. Hayes, C-H Bond Activation in Hydrocarbon Oxidation on Heterogeneous Catalysts, *Catal. Today*, **47**, 229 (1999).
6. A. Bielanski and J. Haber, "Oxygen in Catalysis", *Marcel Dekker Inc.*, pp. 423-441 (1991).
7. H. J. Jun, "Introduction to Catalysis", 4th ed. pp. 279-288 (2002).
8. Z. S. Han, W. Pan, W. X. Pan, J. L. Li, Q. M. Zhu, K. C. Tin, and N. B. Wong, Preparation And Effect of Mo-V-Cr-Bi-Si Oxide Catalysts on Controlled Oxidation of Methane to Methanol and Formaldehyde, *Korean J. of Chem. Eng.*, **15**(5), 496 (1998).
9. M. A. Volpe, Partial Oxidation of Methane over VO_x/α-Al₂O₃ Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **210**, 355 (2001).
10. R. J. H. Voorhoeve, "Advanced Materials in Catalysis", Academic Press, New York, 129 (1977).
11. L. G. Tejuca and F. L. G. Fierro, "Properties and Applications of Perovskite-type Oxides" Marcel & Dekker, pp. 10-15 (1993).
12. J. G. Mccarty, M. A. Quinlan, and H. Wise, Catalytic Combustion of Methane by Complex Oxides, "Catalysis: Theory to Practice", **4**, 1818 (1988).
13. H. M. Zhang, Y. Teraoka, and Y. Yamazoe, Preparation of Supported La_{1-x}Sr_xMnO₃ Catalysts by Citrate Process, *Appl. Catal.*, **41**, 137 (1987).
14. J. A. Labinber, Methane Activation in Homogeneous Systems, *Fuel Process. Tech.*, **42**, 325 (1995).
15. Y. Shiota and K. Yoshizawa, Methane to Methanol Conversion by First-Row Transition-Metal Oxide Ions, *J. Amer. Chem. Soc.*, **122**, 12317 (2000).