

4성분계 복합 산화물 촉매 이용 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 직접 합성

김영국 · 이광혁 · 함현식[†]

명지대학교 공과대학 화학공학과

(2014년 8월 12일 접수; 2014년 9월 12일 수정; 2014년 9월 18일 채택)

Direct Methanol Synthesis by Partial Oxidation of Methane over Four-component Mixed Oxide Catalysts

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

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea

(Received August 12, 2014; Revised September 12, 2014; Accepted September 18, 2014)

Abstract : Methanol was directly produced by the partial oxidation of methane with four-component mixed oxide catalysts. Four-component(Mo-Bi-Cr-Si) mixed oxide catalysts were prepared by the co-precipitation and sol-gel methods. The catalyst prepared by the sol-gel method showed about eleven times higher surface area than that prepared by the co-precipitation method. From the O₂-TPD experiment of the prepared catalysts, it was proven that there exists two types of oxygen species, and the oxygen species that participates in the partial oxidation reaction is the lattice oxygen desorbing around 750°C. The optimum reaction condition for methanol production was 420° C, 50 bar, flow rate of 115 mL/min, and CH₄/O₂ ratio of 10/1.5, providing methane conversion and methanol selectivity of 3.2 and 26.7%, respectively.

Keywords : partial oxidation of methane, direct methanol synthesis, mixed oxide catalyst

1. 서론

메탄은 천연가스의 주성분으로 주로 에너지원으로 이용되거나, 혹은 수증기 개질을 통하여 합성가스로 전환된 후 후속 반응의 원료로 이용된다[1]. 이 수증기 개질반응은 에너지를 많이 소비하는 공정이다. 따라서 메탄의 직접전환에 의하여

목적물을 얻을 수 있는 공정에 대한 연구가 필요하다[2].

메탄의 직접전환 방식은 합성가스를 거치지 않고 목적물을 직접 합성하는 공정으로 주로 메탄의 부분산화 반응을 이용한다. 그 대표적인 것으로 OCM(oxidative coupling of methane) 공정과 메탄올 합성 공정이 있다[3-5].

일반적으로 부분산화반응에는 복합 산화물촉매가 주로 이용된다[6]. Mo은 부분 산화 생성물 형성에 도움이 되며, Cr은 메탄의 전환율을 향상시키는데 효과적이며, Bi는 Mo과 다른 성분들을

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

결합시키는 역할을 위해 각각 사용된다[7-10].

본 연구실에서 다양한 3성분계 복합 산화물 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화를 통하여 메탄올을 합성한 결과 Mo-Bi-Cr 복합 산화물 촉매가 가장 좋았다[11]. 또한 지난번 연구에서 촉매 활성이 촉매의 표면에 정비례함을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 촉매의 표면적을 증가시키기 위하여 촉매를 공침법과 졸-겔법으로 각각 제조하여 상호 비교하여 보았다. 아울러 졸-겔법으로 촉매를 제조하기 위하여 사용되는 $(C_2H_5O)_4Si$ 를 통하여 Si가 도입된 4성분계 복합 산화물 촉매를 제조하였다. Si은 Zhang의 발표에 의하면 메탄의 부분산화 반응에서 활성성분으로 작용하였다[7].

본 연구는 4성분계 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매를 공침법과 졸-겔법으로 각각 제조하고, 이를 이용하여 메탄의 부분산화 반응에 의하여 메탄올을 직접 합성하여 촉매의 기능과 반응조건의 영향을 조사하여 보았다.

2. 실험

2.1. 촉매 제조

촉매 제조를 위한 전구체들을 Table 1에 나타내었다. 각 성분(Mo-Bi-Cr-Si)의 몰 비는 1:1:1:7로 하였다.

4성분계 복합 산화물 촉매는 공침법과 졸-겔법으로 제조하였다. 공침법으로 촉매를 제조하기 위하여 전구체들을 물에 용해시켜 40°C에서 1 시간 동안 교반한다. 0.1 M NH_4OH 을 첨가하여 pH 7에서 금속을 침전시킨다. 다시 110°C에서 12 시간 동안 건조시킨 후, 500°C에서 5 시간 동안 전기로에서 열처리하여 기계적 강도를 높이고 불순물을 제거하여 촉매를 완성한다.

졸-겔법으로 촉매를 제조하기 위하여, 에탄올을 용매로 사용하여 80°C에서 가열하여 교반시킨다. 여기에 $(C_2H_5O)_4Si$ 를 넣고 다시 격렬하게 교반시킨다. 산도 조절을 위해 HNO_3 를 첨가하고 가수분해 반응을 위한 물과 에탄올을 첨가하면 졸 형태의 용액이 된다. 이 용액에 Mo, Bi, Cr, 전구체를 첨가하여 실내온도로 냉각시킨다. 효과적인 반응을 위해 물과 에탄올을 다시 첨가하고 균질한 반응을 위해 에틸렌글리콜을 첨가한다. 몇 분 사이에 겔 형태의 촉매가 제조되면 500°C, 5 시간동안 전기로에서 열처리 과정을 거쳐 완성된

촉매를 얻는다[12]. 제조한 모든 촉매는 실리카겔이 들어 있는 데시케이터에서 수분과의 접촉을 피하여 보관한다.

Table 1. Precursors for preparation of mixed oxide catalysts

Precursor	Structural formula
Ammonium molybdate	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$
Bismuth nitrate pentahydrate	$Bi(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$
Chromium nitrate ninehydrate	$Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$
Tetraethyl orthosilicate	$(C_2H_5O)_4Si$

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 regulator를 이용하여 조절하였다. 반응 장치도는 전에 발표한 내용과 동일하다[11].

반응실험은 촉매 0.5 g을 반응기에 채운 후 질량유속제어기를 통하여 메탄과 산소의 비를 일정하게 유지한 상태로 주입하였다. 체크밸브를 질량유속제어기 앞에 설치하여 기체의 역류를 막았고, 반응기에 주입된 반응물의 압력은 반응기에 부착된 압력계기를 보면서 back pressure regulator를 조절하여 조절하였다. 반응온도는 오차 범위 $\pm 3^\circ C$ 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 He을 이용하였다. 원활한 분석을 위하여 GC 오븐의 온도를 50°C에서 5 분간 유지 후 분당 3.5°C의 속도로 120°C까지 승온하였다.

2.3. 기기분석

제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매의 특성을 조사하기 위하여 아래와 같은 분석 기기들을 이용하였다. SEM (scanning electron microscopy)을 이용하여 촉매의 표면 상태와 입자크기를 조사하였고, BET 장치(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하여 촉매의 비표면적을 측정하였다. TPD (temperature programmed desorption) 장치를 이용하여 반응에 기여하는 산소 종과 그 양을 조사하였다.

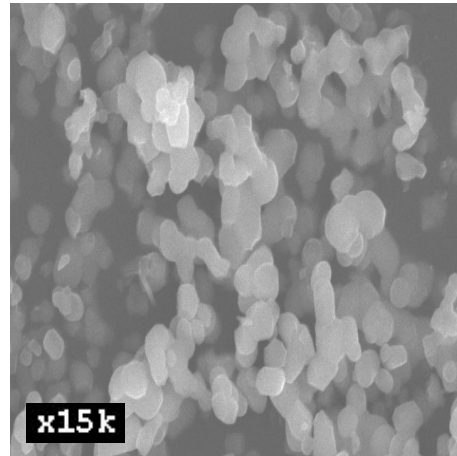
3. 결과 및 고찰

3.1. 공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매의 비교

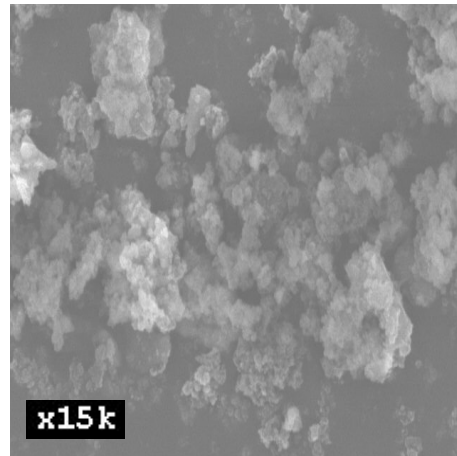
앞선 실험에서 다양한 조합의 복합 산화물 촉매 중 Mo-Bi-Cr 복합 산화물 촉매의 경우 메탄을 선택도 15.3%로 제일 좋았다[11]. 본 연구에서는 이를 바탕으로 하여 Mo-Bi-Cr에 Si를 첨가한 4성분계 복합 산화물 촉매를 공침법과 졸-겔법으로 제조하고 이를 이용하여 DMTM (direct methane to methanol) 반응을 수행하였다.

공침법과 졸-겔법으로 제조한 촉매의 SEM 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 사진을 보면 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 입자 크기가 작고 다공성임을 확인할 수 있다. 졸-겔법으로 제조한 촉매의 입자크기는 대략 10~100 nm정도이며, 공침법으로 제조한 촉매의 입자크기는 대략 300 nm정도였다.

공침법과 졸-겔법으로 제조한 촉매의 BET 비표면적을 Table 1에 각각 나타내었다. 공침법으로 제조한 촉매의 비표면적은 6.3 m²/g이고, 졸-겔법으로 제조한 촉매의 비표면적은 69.3 m²/g로서 약 11배의 표면적 차이를 보였다. 이는 SEM 사진의 결과와도 일치함을 확인할 수 있었다. 이상과 같이 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매에 보다 약 11배 높은 비표면적을 나타내었다.



(Co-precipitation)



(Sol-gel)

Fig. 1. SEM images of mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods.

Table 1. Surface areas of mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods

	Cat. B (Co-precipitation)	Cat. C (Sol-gel)
Surface Areas (m ² /g)	6.3	69.3

3.2. Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매를 이용한 DMTM 반응

공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매를 이용하여 400 °C, 50 bar, CH₄/O₂의 비 10/1.5 및 유속 115 mL/min의 조건에서 DMTM 반응을 수행하였으며 그 결과를 Fig. 2와 3에 각각 나타내었다.

Fig. 2를 보면, 반응시간에 따른 메탄의 전환율 변화는 거의 없었고, 공침법으로 제조한 촉매에서 메탄 전환율 5.5%, 졸-겔법 촉매에서 메탄 전환율 3.2%로, 공침법으로 제조한 촉매에서 약간 더 높은 메탄 전환율을 나타냈다.

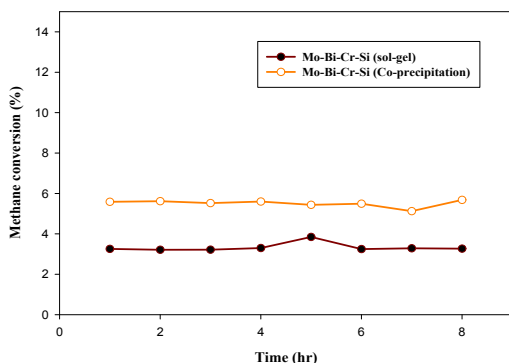


Fig. 2. Methane conversion of Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (400 °C, 50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

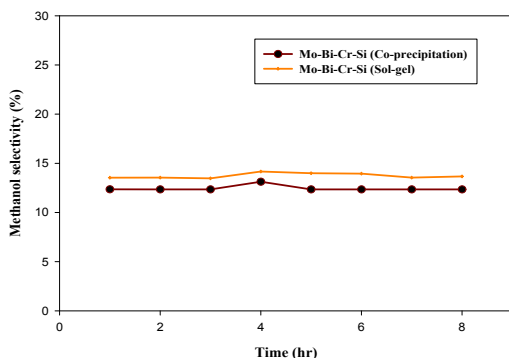


Fig. 3. Methanol selectivity of Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (400 °C, 50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

메탄을 선택도는 Fig. 3을 보면 공침법으로 제조한 촉매에서 12.3%, 졸-겔법으로 제조한 촉매에서 13.7%로, 졸-겔법으로 제조한 촉매의 경우 약간 높게 나타났다.

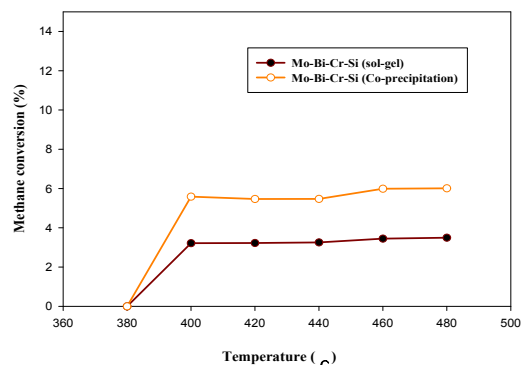


Fig. 4. Effect of temperature on methane conversion for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

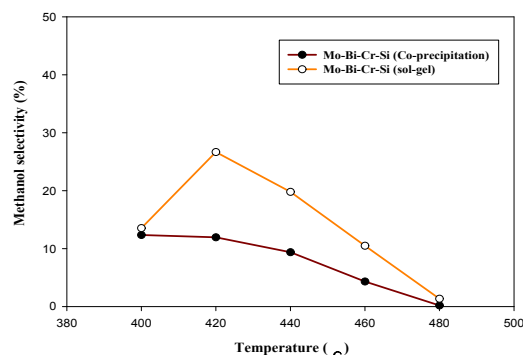


Fig. 5. Effect of temperature on methanol selectivity for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

반응온도에 따른 메탄 전환율과 메탄을 선택도를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. 메탄 전환율은 반응온도가 증가함에 따라 약간 증가하나 크게 변하지는 않았다. 이것은 부분산화반응에서 산화제로 사용된 O₂의 양이 제한되어, 온도를 증가시

켜도 더 이상 산화반응이 일어날 수 없기 때문인 것으로 추정된다. 메탄올의 선택도는 전체적으로 온도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보이거나 졸-겔법으로 제조한 촉매의 경우 반응온도 420°C에서 가장 높은 26.7%의 선택도를 얻을 수 있었다. 이것은 반응 온도 증가에 따라 공침법으로 제조한 촉매가 졸-겔법으로 제조한 촉매보다 CO 및 CO₂로의 산화반응을 더 쉽게 일으키기 때문에 생기는 현상으로 추정된다.

3.3. O₂-TPD 실험

부분산화반응에 관여하는 활성 산소 종을 조사하기 위하여 공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매에 대한 O₂-TPD 실험을 실시하였으며, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 두 촉매 모두에서 450°C와 750°C 부근에서 피크가 각각 나타났다. 450°C 부근의 피크는 흡착되었던 산소 피크로 볼 수 있고, 750°C 부근의 피크는 결정산소의 피크로 볼 수 있다[13]. 이 분야의 문헌을 보면 부분산화반응 시 촉매의 격자산소가 반응에 기여하여 선택적 산화물을 형성하고 유입되는 반응물 중의 산소가 격자산소의 자리를 대신하는 반응 경로가 주로 인정되고 있다[14]. Fig. 6을 보면, 졸-겔법으로 제조된 촉매의 경우 격자 산소로 추정되는 750°C 부근에서 탈착하는 산소의 양이 공침법으로 제조된 촉매의 경우보다 더 큼을 확인할 수 있다. 따라서 3.2절에서 졸-겔법으로 제조한 촉매의 메탄올 선택도가 공침법으로 제조한 촉매보다 상대적으로 높은 것은, 이 탈착 격자 산소의 양이 더 많음에 기인하는 것으로 추정된다.

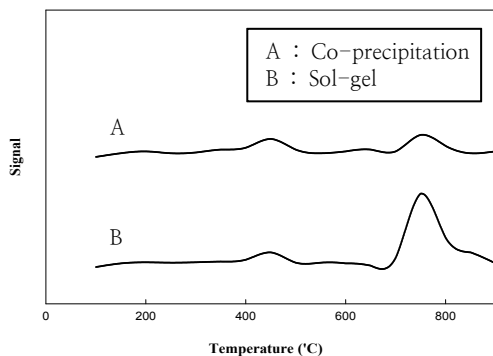


Fig. 6. O₂-TPD curves for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods.

3.4. 반응압력과 반응물 비에 따른 Mo-Bi-Cr-Si 졸-겔 복합 산화물 촉매의 DMTM 반응특성

지금까지의 실험 결과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매가 420°C, 50 bar, 유속 115 mL/min 및 CH₄/O₂의 비 10/1.5에서 메탄 전환율 3.2%, 메탄올 선택도 26.7%로 가장 우수한 결과를 보였다. 따라서 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매를 이용하여 반응압력과 반응물 비에 따른 복합 산화물 촉매의 DMTM 반응특성을 조사하여 보았다.

Fig. 7에 반응압력에 따른 메탄 전환율을, Fig. 8에 반응압력에 따른 생성물 선택도를 나타내었다. Fig. 7을 보면, 메탄 전환율은 반응압력에 따라 큰 변화가 없었다. Fig. 8에서 메탄올 선택도는 반응압력이 증가할수록 증가하였다. 이러한 결과는 메탄올 합성처럼 생성물의 몰수가 반응물의 몰수보다 더 적은 경우 르샤틀리에의 원리를 따라 고압에서 더 유리함을 확인할 수 있었다. Hunter도 같은 추세의 실험 결과를 발표하였다 [15]. 또한 Fig. 8에서 반응압력에 따른 생성물의 분포를 보면 저압일수록 일산화탄소가 생성되는 부분산화 반응이나 혹은 이산화탄소가 생성되는 완전산화 반응이 더 잘 일어남을 볼 수 있다.

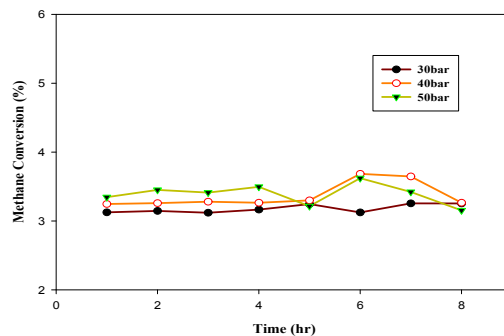


Fig. 7. Effect of pressure on methane conversion for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method (420°C, 50 bar, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

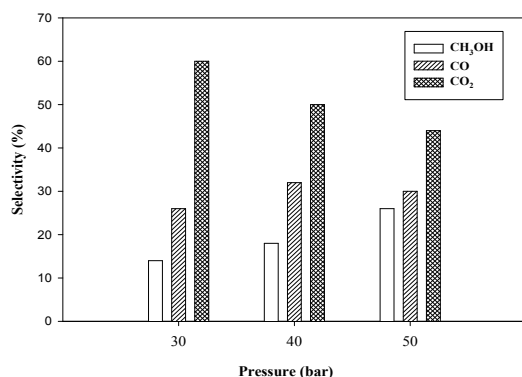


Fig. 8. Effect of pressure on methanol selectivity for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method (420° C, CH₄/O₂=10/1.5, flow rate=115 mL/min).

본 반응에서는 복합 산화물의 물리화학적 성질에 따라 산소의 활성종이 달라지는데, 격자산소가 부분산화 반응에 기여하는 것으로 알려져 있다 [13]. 따라서 메탄과 산소의 비는 본 반응의 중요한 변수가 될 수 있다. 따라서 CH₄/O₂의 비를 10/1, 10/1.5, 10/2로 변화시키며 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 9와 10에 각각 나타내었다.

Fig. 9를 보면, 메탄 전환율은 산소의 비가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다. 이러한 현상은 산화제인 산소의 양이 증가하여 메탄과의 반응이 많아지기 때문에 생기는 현상으로 판단된다.

Fig. 10은 반응물 비에 따른 생성물의 분포를 나타낸 것이다. 메탄 전환율의 결과와는 달리 메탄올의 선택도는 메탄과 산소의 비가 10/1.5인 경우가 가장 좋은 결과를 보였다. 이러한 결과는 반응물의 비가 10/1인 경우는 중간 생성물인 일산화탄소가 생성되는 반응이 우위를 보이며, 10/2인 경우는 산소의 양이 증가하여 이산화탄소가 생성되는 완전산화반응이 우위를 보이는 것으로 추측된다. 그러므로 메탄올의 선택도를 높일 수 있는 반응물의 비는 10/1.5일 때 가장 좋았다.

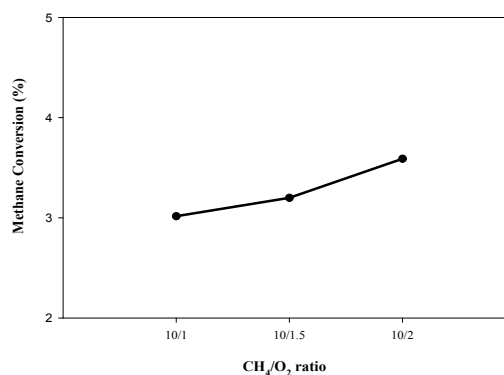


Fig. 9. Effect of CH₄/O₂ ratio on methane conversion for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method.

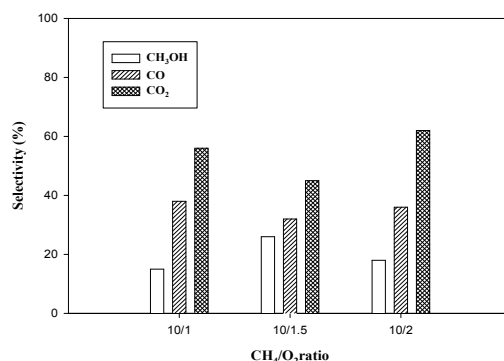


Fig. 10. Effect of CH₄/O₂ ratio on methanol selectivity for Mo-Bi-Cr-Si mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method.

4. 결론

Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매를 공침법과 졸-겔법으로 제조하여 메탄의 부분산화에 의한 메탄올을 직접 합성하는 DMTM (Direct Methane to Methanol) 반응을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공침법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매는 6.3 m²/g의 비표면적을, 졸-겔법으로 제조한 촉매는 69.3 m²/g의 비표면적을 나

- 타내었다. 졸-겔법으로 제조한 촉매의 비표면적이 약 11배 정도 더 컸다.
2. 공침법과 졸겔법으로 제조한 촉매의 O₂-TPD 실험을 통하여 두 종류의 산소 종이 존재함을 알 수 있었고, 메탄올의 선택도를 증가시키는 산소 종은 750°C 부근에서 탈착되는 격자산소 종임을 확인할 수 있었다.
 3. 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-Cr-Si 복합 산화물 촉매를 이용하여 반응압력과 반응물 비를 변화시키며 실험한 결과, 반응압력이 증가 시 메탄올 선택도가 향상되었고, CH₄/O₂ 비가 10/1.5일 때 메탄올 선택도가 가장 좋았다.
 4. 본 연구에서 최적의 메탄올 합성조건은 420° C, 50 bar, 유속 115 mL/min, CH₄/O₂ 비 10/1.5 였으며, 메탄 전환율 3.2%, 메탄올 선택도 26.7%를 얻을 수 있었다.

References

1. F. J. Keil, Methane Activation: Oxidation Goes Soft, *Nature Chemistry*, **5**, 91 (2013).
2. M. J. Gradassi and N. W. Green, Economic of Natural Gas Conversion Processes, *Fuel Process. Tech.*, **42**, 65 (1995).
3. 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).
4. H. R. Bozorgzadeh, R. Ahmadi, M. M. Golkar, and M. R. Khodagholi, Oxidative Coupling of Methane over Different Supported Mn/Na₂WO₄ Catalysts, *Petroleum and Coal*, **53**(2), 84 (2011).
5. 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).
6. D. P. Debecker, V. Hulea, and P. H. Mutin, Mesoporous Mixed Oxide Catalysts via Non-hydrolytic Sol-gel: A Review, *Applied Catalysis, A: General*, **451**, 192 (2013).
7. Q. Zhang, H. Dehua, Z. S. Han, X. Zhang, and Q. Zhu, Controlled Partial Oxidation of Methane to Methanol/formaldehyde over Mo-V-Cr-Bi-Si Oxide Catalysts, *Fuel*, **81**, 1599 (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. Bannares, L. J. Alemany, M. L. Granados, M. Faraldos, and J. L. G. Fierro, Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde on Silica-supported Transition Metal Oxide Catalysts, *Catalysis Today*, **33**, 73 (1997).
10. M. A. Volpe, Partial Oxidation of Methane over VO_x/α-Al₂O₃ Catalysts, *Appl. Catal. A: Gen.*, **210**, 355 (2001).
11. Y. K. Kim, K. H. Lee, and H. S. Hahm, Direct Methanol Synthesis by Partial Oxidation of Methane, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, **30**(4), 649 (2014).
12. K. J. Klabunde, "Nanoscale Materials in Chemistry", pp. 85-120 (2001).
13. S. A. Al-Sayari, Recent Developments in the Partial Oxidation of Methane to Syngas, *Open Catalysis Journal*, **6**, 17 (2013).
14. Y. H. Han, W. Ueda, and M. O. Yoshihiko, Lattice Oxide Ion-transfer Effect Demonstrated in the Selective Oxidation of Propene over Silica-Supported Bismuth Molybdate Catalysts, *Applied Catalysis A: General*, **176**, 11 (1999).
15. 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).