

알칼리조촉매를 사용한 Zn-Oxide 담지 촉매상에서 메탄의 Oxidative Coupling 반응특성

김상채 · 유의연

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 3월 23일 접수, 1990년 8월 31일 채택)

The Oxidative Coupling of Methane over Supported Zinc Oxide Catalyst with Alkali Promoters

Sang-Chai Kim and Eui-Yeon Yu

Department of Chemical Engineering, Chonnam National University
(Received 23 March 1990; accepted 31 August 1990)

요 약

조성과 담체 및 알칼리조촉매를 달리한 Zn-Oxide 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응에 의한 에틸렌과 에탄의 합성반응을 연구하였다.

담지촉매의 산점은 에틸렌과 에탄의 선택도를 감소시켰으며, 산점이 나타나지 않은 Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매의 선택도가 우수하였고 Zn-Oxide의 최적 담지량은 60 wt%일 때이었다.

Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매계에 할로젠족 원소가 함유된 알칼리금속 조촉매들을 첨가할 때의 활성순서는 NaBr > NaCl > NaI > NaF로 나타났으며, 에틸렌의 생성에 Br과 Cl 라디칼의 역할이 제시되었지만 NaF 및 알칼리금속염 (NaNO₃, Li₂CO₃, KNO₃)은 부촉매의 역할을 하였다.

NaCl(30 wt%)/Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 속도론적 고찰을 통하여, CH₃ 라디칼의 생성에 관여하는 산소종은 표면상의 이원자산소인 O₂²⁻나 O₂로 제시할 수 있었고 활성화에너지는 약 39 Kcal/mole 이었다.

Abstract— The oxidative coupling of methane to ethylene and ethane was studied over Zn-Oxide catalysts with different compositions of catalysts, different supports and promoters.

The selectivity for C₂(C₂H₄ + C₂H₆) decreased with an increase in the acid sites of supported catalysts. The Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ catalyst without acid sites showed that a good C₂(C₂H₄ + C₂H₆) selectivity. The optimal loading of Zn-Oxide was 60 wt%.

When alkali halide promoters were added to Zn-Oxide/ α -Al₂O₃, the activity order was NaBr > NaCl > NaI > NaF. Br and Cl radicals might play an important role in formation of ethylene, but NaF and alkali metal salts (NaNO₃, Li₂CO₃, KNO₃) played a role of inhibitor.

From kinetic studies on oxidative coupling of methane over NaCl(30wt%)/Zn-Oxide(60wt%)/ α -Al₂O₃, the oxygen species responsible for formation of CH₃ radical was suggested to be diatomic oxygen (O₂²⁻ or O₂) on the surface. The activation energy was ca. 39 Kcal/mole.

1. 서 론

값싸고 풍부한 천연가스의 주성분은 메탄이므로 화학공업의 원료로서, 메탄을 이용하고자 하는 노력이 활발히 진행되고 있다[1, 2]. 메탄을 화학공업의 원료로 이용하는 주된 공정은 고온의 수증기개질공정을 통하여 합성가스를 제조한 다음 이 합성가스로 저압에서 메탄올을 제조하고, 메탄올에서 포름알데히드와 고급탄화수소를 제조하는 복잡한 공정을 포함한다[3]. 그래서 최근에는 메탄에서 직접 필요한 생성물로 전환하는 직접전환공정에 관심이 집중되고 있다.

초기의 연구에서는 메탄을 부분산화하여 취급하기 쉽고 수송하기 용이한 메탄올과 포름알데히드의 제조에 초점을 맞추었으나, 근자에는 에틸렌과 에탄을 합성하는 oxidative coupling 반응에 대한 많은 연구결과들이 보고되고 있다[4-7]. 메탄의 oxidative coupling 반응은 메탄을 에틸렌과 같은 가치있는 화학공업의 중간체로 직접전환할 수 있으므로 앞으로의 관심도는 더욱 증대되어질 것이며 또한 메탄을 직접 고급탄화수소로 전환하는 공정에 기초적인 자료를 제시할 수 있기 때문에 중요성이 날로 높아질 것이다.

광범위한 영역의 산화물을 사용하여 메탄의 oxidative coupling 반응을 수행한 결과로서, 환원성 금속산화물[8, 9], 비환원성 금속산화물[10, 11] 및 회토류 금속산화물[12]과 같이 넓은 영역의 산화물들이 촉매능을 지니고 있음이 보고되었다. 특히 용점이 낮은 금속산화물[13]과 염기성 산화물[14]이 우수하다고 보고되었으며, 알칼리금속이 조촉매로 사용되어 탄화수소의 완전산화로의 활성점인 촉매의 산점을 중화시켜 C_2 ($C_2H_4 + C_2H_6$)의 선택도를 향상시키고 메탄의 C-H 결합을 용이하게 해리하여 반응의 활성을 향상시키는 O^- 같은 염기성 산소종을 생성시킨다고 보고되었다[15, 16]. 그리고 염소가 함유되어 있는 알칼리금속 조촉매가 에틸렌 생성을 향상시킨다는 연구결과들이 보고된 바 있다[17, 18]. 또한 Zhang 등[19]은 Li_2CO_3 를 조촉매로 사용한 양성산화물인 ZnO 촉매의 활성점은 $Li^+ O^-$ 이며 이는 Li/MgO 촉매의 활성점[20]과 같고 메탄의 oxidative coupling 반응에 우수한 촉매라는 것을 보고하였다.

본 연구에서는 Zn-Oxide를 주촉매로 하여 담체($\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2)와 알칼리조촉매의 영향 및 속도론적 고찰을 통하여 촉매의 특성을 알아보았다.

2. 실험

Table 1. Surface area and pore volume of main catalysts

Item	Surface area (m ² /g)	Pore volume (cc/g)
$\alpha-Al_2O_3$	1 <	—
$\gamma-Al_2O_3$	166	0.5483
SiO_2	208	0.2837
Zn-Oxide	1 <	—
Zn-Oxide (60 wt%)/ $\alpha-Al_2O_3$	1 <	—
NaCl (30 wt%)/Zn-oxide (60 wt%)/ $\alpha-Al_2O_3$	1 <	—

2-1. 촉매의 제조

시판용 특급시약인 $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 를 증류수에 용해한 후, 소량의 NH_4OH 용액을 넣어 pH9-10의 범위에서 침전시키고 침전물을 pH7이 될 때까지 증류수로 반복세척, 여과하여 $Zn(OH)_2$ 를 얻고 125℃의 건조기내에서 24시간 건조시킨다. 각각 일정량 칭량한 $Zn(OH)_2$ 와 150-200 mesh의 담체($\alpha-Al_2O_3$, $\gamma-Al_2O_3$, SiO_2)를 각각 일정량의 알칼리조촉매(NaCl, KCl, LiCl, NaBr, NaF, NaI, $NaNO_3$, Li_2O_3 , KNO_3)를 증류수에 혼합한 용액에 첨가하여 물중탕에서 교반하면서 수분을 증발시켜 결정을 얻고 이것을 125℃의 건조기내에서 14시간 건조시킨 후, 400℃에서 2시간 소성시킨 다음 800℃에서 6시간 소성시키고 분말형으로 분쇄하여 사용하였다. 촉매의 표면적과 세공부피는 Table 1에 정리하였다.

2-2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Fig. 1과 같은 통상의 고정층 상압유동식 반응장치이며 반응기는 내경이 1.1 cm, 길이가 38 cm인 U자형 스테인레스 스틸관을 사용하였다. 촉매층의 온도분포를 균일하게 하기 위하여 0.5g의 분말형 촉매를 3g의 seasand와 혼합하여 반응기의 중심부에 충전하였으며, 촉매층의 위아래는 Raschig ring과 석영솜을 사용하여 지지하였다. 반응기의 온도는 촉매층의 중심부에 위치한 열전대(C.A)와 온도조절기를 사용하여 조절하였다.

대부분의 실험은 반응물인 CH_4 와 O_2 의 분압을 각각 0.08 atm과 0.04 atm으로 하여 CH_4/O_2 몰비를 양론비인 2($2CH_4 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$)로 하였고 전체유량은 50 cc/min로 유지하였다. 속도론 실험은 NaCl(30 wt%)/Zn-Oxide(60 wt%)/ $\alpha-Al_2O_3$ 촉매상에서 메탄의 분압이 0.18일 때 산소의 분압을 0.015-0.04 atm, 산소의 분압이 0.02 atm일 때 메탄의 분압을 0.13-0.38 atm 범위에서

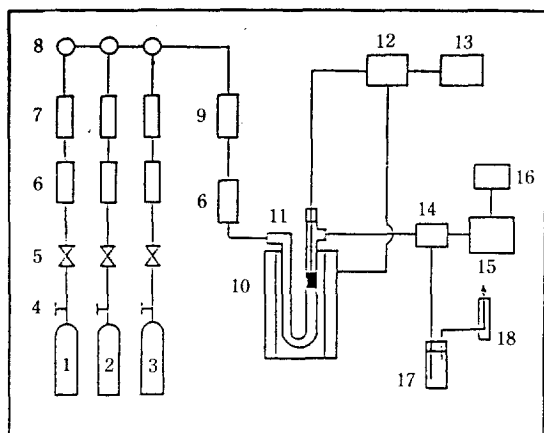


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

- | | |
|-----------------------------|----------------------------|
| 1. N ₂ cylinder | 2. O ₂ cylinder |
| 3. CH ₄ cylinder | 4. Pressure regulator |
| 5. Needle valve | 6. Silica trap |
| 7. Capillary flow meter | |
| 8. Three way cock | 9. Mixing chamber |
| 10. Electric furnace | 11. Reactor |
| 12. Temperature controller | |
| 13. Temperature recorder | |
| 14. Gas sampler | 15. G.C. |
| 16. Data processor | 17. Bubble trap |
| 18. Soap flow meter | |

변화시켜 주면서 전체 유량을 100 cc/min로 유지하여 650°C에서 750°C의 범위에서 행하였다. 메탄의 전화율이 5 mole% 이내에서 실험을 행하였지만 750°C에서 산소의 분압이 증가함에 따라 전화율이 7.5 mole%까지 증가하였다. CH₄, N₂ 및 O₂ gas는 silica gel을 채운 관을 통과시켜 정제하여 사용하였고 반응물은 Raschig ring을 채운 mixing chamber를 통과시켜 완전혼합이 이루어지도록 하였다. 반응기에서 gas chromatograph (G.C)에 이르는 모든 연결관은 열선을 감아 140°C로 보온하여 생성물의 응축을 방지하였다.

반응물과 생성물의 분석은 G.C(3BT, Shimadzu)와 data processor(C-R1B, Shimadzu)를 사용하였다. Porapak Q(3 mmΦ, 3 m, 60-80 mesh, 90°C) 컬럼에서 CH₄, CO₂, C₂H₄, C₂H₆ 및 H₂O를 Molecular sieve 5A(3 mmΦ, 3 m, 60-80 mesh, 90°C) 컬럼에서 H₂, O₂ 및 CO를 분석하였다.

촉매의 특성구조를 검토하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku)과 열분석(DTA, STA1640, Stanton Redcroft) 및 에너지 분산 X-선 분석(EDXM, AN10000, Link)을 행하였고 주요

촉매의 표면적과 세공부피를 측정(AVSA, ASAP2000, Micromeritics)하였다. 담지촉매의 산특성을 알아보기 위하여 NH₃를 흡착시켜 12°C/min로 승온하면서 TPD 실험을 행하였다.

3. 결과 및 고찰

촉매의 활성은 메탄의 전화율과 선택도로 나타냈으며 전화율 및 생성물의 선택도 및 수율은 탄소수를 기준으로 하여 전화율은 반응한 메탄의 몰수대 공급된 메탄의 몰수로, 선택도는 생성된 원하는 물질의 몰수대 반응한 메탄의 몰수로 나타냈으며 수율은 전화율과 선택도의 곱으로 나타냈다.

3-1. 담체의 특성

담체의 종류에 따른 Zn-Oxide 촉매의 활성을 조사하기 위하여 반응온도 750°C에서 α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃, SiO₂의 영향을 Table 2에 나타내었다. Zn-Oxide만의 촉매일 때는 전화율이 10.94%였고 α-Al₂O₃, γ-Al₂O₃와 SiO₂에 Zn-Oxide를 20 wt% 담지시킨 촉매에서는 전화율이 각각 1.75%, 18.55%, 6.67%를 나타내었다. Zn-Oxide/γ-Al₂O₃ 촉매는 전화율이 Zn-Oxide보다 약 8% 정도 높으나 C₂ 선택도에 있어서는 Zn-Oxide/α-Al₂O₃ 촉매가 59.32%를 나타낸 반면에 Zn-Oxide/γ-Al₂O₃ 촉매는 C₂는 생성되지 않고 CO와 CO₂만 생성되었으며 Zn-Oxide/SiO₂ 촉매는 16.23%의 C₂ 선택도를 보였으나 이 역시 α-Al₂O₃에 담지시킨 촉매에 비하여 선택도는 낮았다.

촉매의 산점은 탄화수소를 CO와 CO₂로 완전산화시키는 활성점으로 알려져 있다[15]. 각 담지촉매에 알칼리조촉매인 NaCl을 첨가했을 때, γ-Al₂O₃와 SiO₂에 담지시킨 촉매는 NaCl을 첨가하지 않은 촉매와 전화율은 변화가 없으나 C₂의 선택도가 크게 향상되었다. 따라서 담지촉매의 산점이 완전산화반응으로 유리하게 작용한다고 생각되며 이러한 결과를 확인하기 위하여 TPD 실험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Zn-Oxide/α-Al₂O₃ 촉매의 경우는 NH₃가 흡착되지 않아 승온탈착곡선을 나타내지 않았으며 Zn-Oxide/γ-Al₂O₃ 촉매의 경우는 Fig. 2의 (a)와 같은 형태를 나타냈고 NaCl을 첨가했을 때는 (b)와 같이 산점이 감소하는 형태를 나타냈으며 Zn-Oxide/SiO₂ 촉매의 경우는 (c)와 같이 (a)에 비하여 상당히 감소된 승온탈착곡선을 나타내고 있으며 NaCl을 첨가했을 때는 (d)와 같이 (c)보다 승온탈착곡선이 감소하고 있다. 따라서 앞으로의 실험은 TPD 실험결과 산점이 나타나지 않은 Zn-

Table 2. Influence of support and promoter on catalytic activity

Catalyst	Conversion (%)		Selectivity (%)				
	CH ₄	O ₂	C ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂
Zn-Oxide	10.94	63.03	25.78	8.51	17.27	2.81	71.41
Zn-Oxide (20 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	1.75	13.40	59.32	10.32	49.00	6.31	24.37
Zn-Oxide (20 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	18.55	99.48	0	0	0	6.86	93.14
Zn-Oxide (20 wt%)/SiO ₂	6.67	41.64	16.23	3.51	12.71	14.30	69.48
NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (20 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	9.93	32.95	61.16	43.54	17.62	23.93	15.91
NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (20 wt%)/ γ -Al ₂ O ₃	18.73	99.58	19.07	11.04	8.02	17.41	63.52
NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (20 wt%)/SiO ₂	7.23	27.14	56.57	31.38	25.20	19.15	24.38

Reaction condition: Catalyst = 0.5 gr., Total flow rate = 50 cc/min

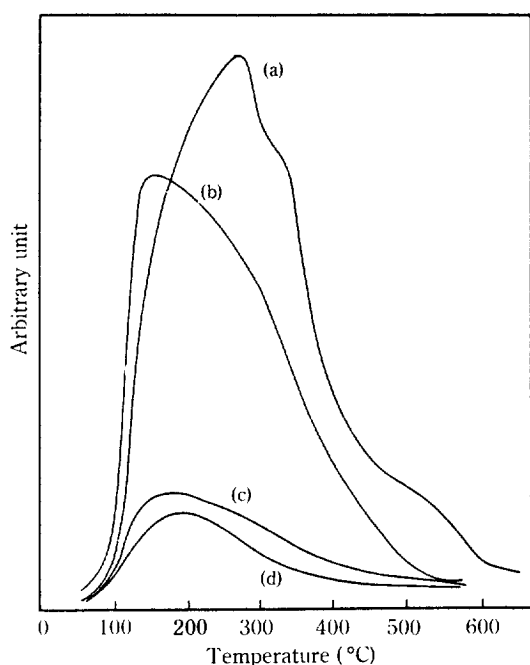
P_{CH₄} = 0.08 atm, P_{O₂} = 0.04 atm, Reaction temperature = 750 °C

Fig. 2. TPD chromatogram of various catalysts.

- (a) Zn-Oxide (20 wt%)/ γ -Al₂O₃
 (b) NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (20 wt%)/ γ -Al₂O₃
 (c) Zn-Oxide (20 wt%)/SiO₂
 (d) NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (20 wt%)/SiO₂

Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매계를 사용하여 촉매의 특성을 조사하였다.

3-2. 담지량과 조촉매(NaCl) 첨가량의 영향

Table 3은 반응온도 750°C에서 α -Al₂O₃에 Zn-Oxide의 담지량에 따른 촉매의 활성에 나타내었다. Zn-Oxide의 담지량이 증가함에 따라 전화율도 증가하였으나 담지량이 40 wt% 이상에서는 일정한 전화율을 보였다.

Zn-Oxide의 담지량이 20 wt%와 30 wt%일 때는 전화율은 낮으나 약 59%의 C₂ 선택도를 보이고 있으며 전화율이 증가하는 40 wt%인 경우는 33.34%의 감소한 C₂ 선택도를 보이고 있으나 담지량이 증가함에 따라 C₂ 선택도는 51.15%까지 증가하다가 70 wt%부터는 감소하고 있다. 또한 C₂H₄와 C₂H₆의 수율도 담지량이 60 wt%인 촉매에서 최대를 나타낸 후 감소하고 있으므로 반응온도 750°C에서 Zn-Oxide의 최적담지량은 60 wt%일 때임을 알 수 있었다.

담지촉매의 XRD patterns를 Fig. 3에 나타내었다. XRD 분석결과 Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매는 ZnO와 α -Al₂O₃의 결정상태로 존재하였다. 담지량이 20 wt%인 경우는 α -Al₂O₃의 특성회절선이 ZnO의 특성회절선보다 크게 나타났으며 담지량이 증가함에 따라 ZnO 특성회절선이 크게 나타났고 담지량이 40 wt% 이상인 경우부터는 ZnO 특성회절선이 α -Al₂O₃ 특성회절선보다 크게 나타났다. 따라서 담지량이 40 wt% 이상부터 전화율이 급격히 증가하고 그 이상의 담지량에서는 일정한 전화율을 보이고 있으므로 담지촉매의 유효 활성성분은 ZnO로 생각할 수 있었으며 따라서 ZnO 담지량이 60 wt%일 때 최적의 활성성분의 양을 나타내어 최고의 수율을 나타낸다고 볼 수 있다.

앞의 실험결과에서 최적담지량을 보인 Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매에 NaCl의 함량을 달리하여 반응온도 750°C에서의 수율을 Fig. 4에 나타내었다. NaCl의 함량이 증가함에 따라 C₂와 C₂H₄의 수율은 증가하며 NaCl의 함량이 30 wt%일 때 각각 15%와 13%의 최대수율을 보였으며 그 이상의 함량에서는 감소하였다. C₂H₆의 수율은 NaCl의 함량에 5 wt%일 때 조금 증가하다가 전반적으로 일정하였다.

NaCl 함량에 따른 담지촉매의 XRD patterns를 Fig. 5에 나타내었다. NaCl의 함량이 증가함에 따라 NaCl

Table 3. Influence of Zinc concentration on catalytic activity

Catalyst	Conversion (%)		Selectivity (%)					Yield (%)	
	CH ₄	O ₂	C ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆
Zn-Oxide (20 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	1.75	13.40	59.32	10.32	49.00	16.31	24.37	0.18	0.85
Zn-Oxide (30 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	3.00	12.89	59.82	13.88	45.93	13.40	26.78	0.41	1.37
Zn-Oxide (40 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	10.63	43.29	33.34	11.49	21.84	7.88	58.78	1.22	2.32
Zn-Oxide (50 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	10.47	45.45	42.60	15.86	26.75	6.41	50.99	1.66	2.80
Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	10.63	41.79	51.15	18.10	33.05	7.18	41.67	1.92	3.51
Zn-Oxide (70 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	10.52	46.49	43.29	16.27	27.02	6.70	50.01	1.71	2.84

Reaction condition: Catalyst = 0.5 gr, Total flow rate = 50 cc/min

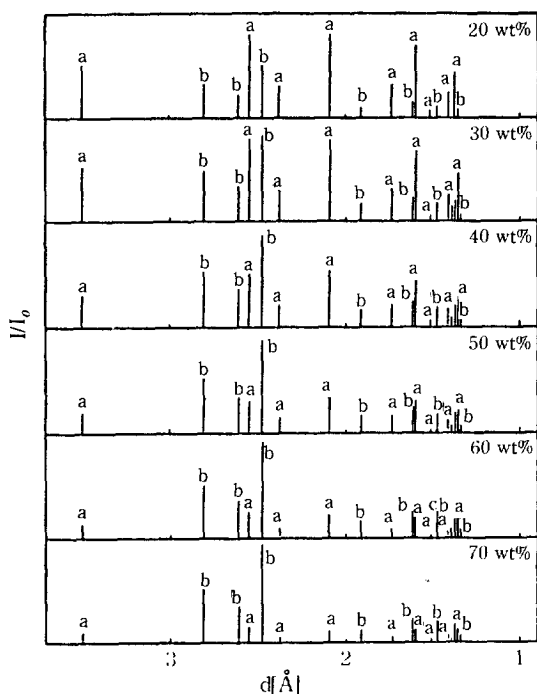
P_{CH₄} = 0.08 atm, P_{O₂} = 0.04 atm, Reaction temperature = 750 °C

Fig. 3. XRD patterns of Zn-Oxide supported with α -Al₂O₃.
a: α -Al₂O₃, b: ZnO

특성회절선의 크기가 증가하였으나 NaCl이 5 wt% 함유된 촉매에서 NaCl 특성회절선이 나타나지 않은 것은 이의 양이 상대적으로 작기 때문으로 생각된다[21]. 또한 NaCl 함량이 40 wt%인 촉매에서는 NaCl 특성회절선이 ZnO 특성회절선보다 크게 나타났다. 따라서 최적의 NaCl 함량이 존재하고 NaCl의 함량이 30 wt%까지는 반응에 필요한 유효 활성점이 증가하지만 그 이상의 함량에서는 오히려 유효 활성점이 감소하는 것으로 생각된다.

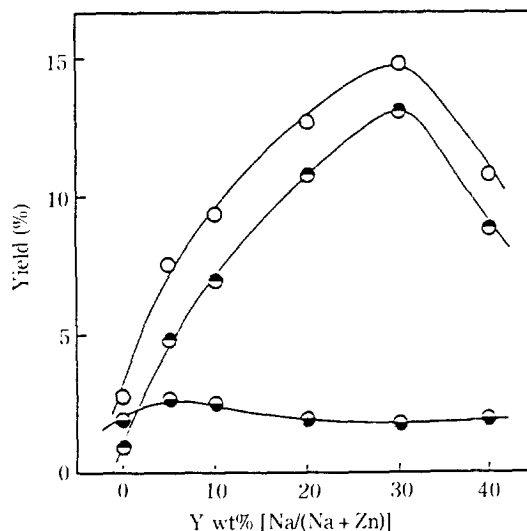


Fig. 4. Effect of NaCl content in Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ catalysis.
Reaction temperature = 750 °C
Yield: C₂H₄(○), C₂H₆(●), C₂H₄(●)

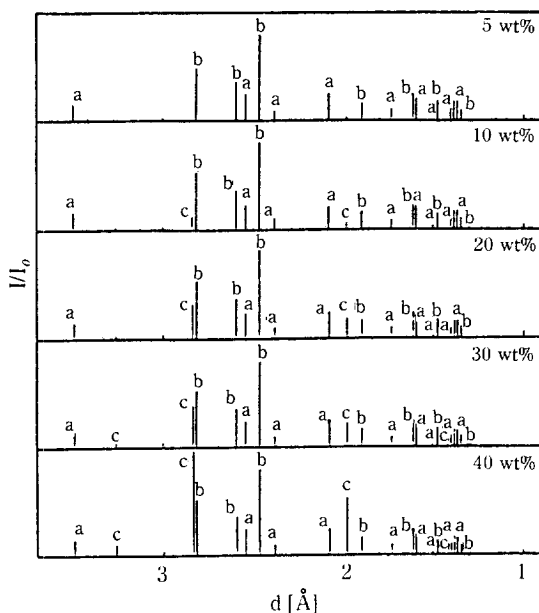
3-3. 알칼리 할라이드 및 알칼리금속염의 영향

할로젠족 원소가 포함된 알칼리조촉매의 영향을 조사하기 위하여 750°C의 반응온도에서 ZnO(60 wt%)/ α -Al₂O₃에 조촉매를 20 wt% 첨가한 촉매의 활성을 Table 4에 나타내었다. NaBr/Zn-Oxide/ α -Al₂O₃와 NaCl/Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매일 때는 전화율이 각각 43.06%와 19.86%를 보였고 C₂H₄/C₂H₆의 생성비는 각각 25.9와 5.5 정도를 보였다. 반면에 NaI/Zn-Oxide/ α -Al₂O₃와 NaF/Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매일 때는 각각 8.50%와 1.94%의 전화율을 보였다. 이것은 Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃(Table 3)의 전화율보다 오히려 감소하였고 C₂ 선택도에 있어서는 증가하였으나 C₂H₄/C₂H₆의 생성비는 각각 0.7과 0.2 정도로 낮았다.

Table 4. Influence of alkali halide on catalytic activity

Catalyst	Conversion (%)		Selectivity (%)				
	CH ₄	O ₂	C ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂
NaI (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	8.50	33.01	50.31	21.14	29.17	0	49.69
NaBr (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	43.06	86.95	46.38	44.67	1.72	44.64	8.98
NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	19.86	42.75	63.86	54.10	9.76	27.66	8.47
NaF (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	1.94	1.30	69.19	10.60	58.59	0	30.81

Reaction condition: Catalyst = 0.5g, Total flow rate = 50 cc/min

 $P_{CH_4} = 0.08$ atm, $P_{O_2} = 0.04$ atm, Reaction temperature = 750 °CFig. 5. XRD patterns of Zn-Oxide (60wt%)/ α -Al₂O₃ promoted with NaCl.a: α -Al₂O₃, b: ZnO, c: NaCl

메탄의 oxidative coupling에 의한 C₂의 합성은 메탄에서 CH₃ 라디칼이 생성되며 이 CH₃ 라디칼이 coupling되어 C₂H₆가 생성되고 C₂H₆의 탈수소화에 의해서 C₂H₄가 생성된다[12, 20, 22]. 그리고 알칼리금속은 메탄이나 생성된 C₂ 화합물을 연소시키는 활성점을 피독시키고 메탄의 coupling과 탈수소화에 유효한 활성점을 생성시킨다[23]. 그러나 NaF를 첨가한 촉매에서는 부합하지 않는 결과를 보여주고 있다.

NaBr과 NaCl을 첨가했을 때 C₂H₄의 생성비가 크게 향상되는 이유는 이 두 조촉매가 CH₃ 라디칼의 coupling에 의해서 생성된 C₂H₆의 oxidative dehydrogenation을 촉진시키는 것으로 생각된다[23].

기체상에서 Cl 라디칼이 메탄으로부터 C₂H₄의 생성

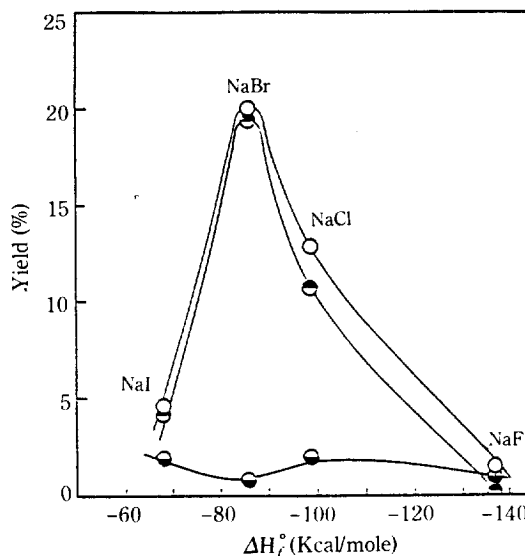


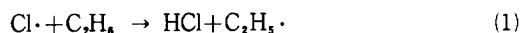
Fig. 6. Effect of the apparent molal enthalpy of formation in alkali halides.

[over Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃ catalysts]

Reaction temperature = 750 °C

Yield: C₂(○), C₂H₄(●), C₂H₆(◐)

에 촉매작용을 한다는 사실은 다음과 같이 알려져 있다 [24].



그러므로 NaBr과 NaCl에서 Br과 Cl 라디칼이 생성되어 반응에 관여하는 것으로 생각할 수 있다. Sodium halide의 생성엔탈피와 수열의 관계를 Fig. 6에 나타내었는데, 생성엔탈피의 절대값[25]이 크면 sodium halide의 해리가 어려워져서 할로겐원소의 방출이 어렵다. 따라서 Otsuka 등[23]의 주장에 의하면 활성순서는 NaI > NaBr > NaCl > NaF로 추정할 수 있었고 각 촉매의 DTA 실험결과를 Fig. 7에 나타내었는데 흡열 peak가 나타나는 온도가 각 조촉매의 융점과 일치하고

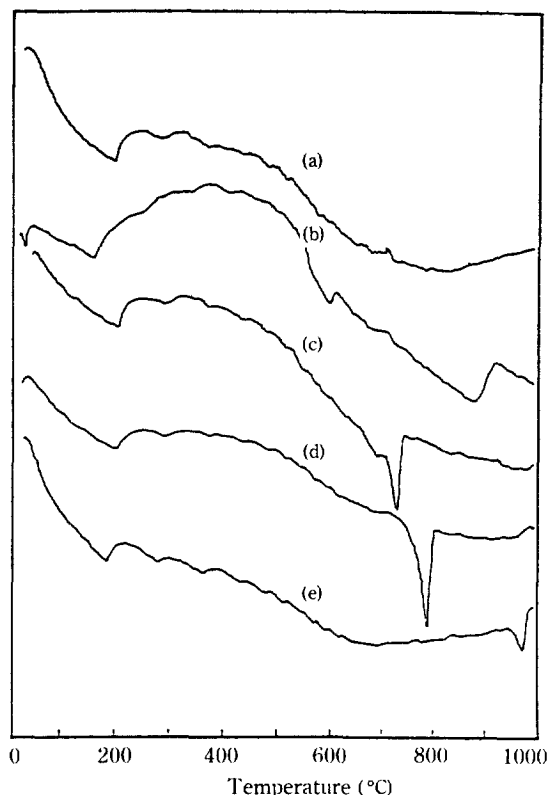


Fig. 7. DTA graph of various catalysts.

- (a) Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃
- (b) NaI (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃
- (c) NaBr (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃
- (d) NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃
- (e) NaF (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃

있어서 추정된 활성순서를 뒷받침해 주고 있다. 그러나 반응실험결과에 의한 활성순서는 $\text{NaBr} > \text{NaCl} > \text{NaI} > \text{NaF}$ 로 Fig. 6과 같이 volcano 형태를 보여주었다. 또한 EDXM을 사용하여 반응전 촉매와 10시간 반응한 후의 촉매를 조사하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었는데 반응전 촉매에서는 조촉매의 각 성분이 존재하고 있으나 반응 후에는 Na는 존재하고 있고 할로젠 성분이 감소하거나 사라졌음을 보여주고 있다. 따라서 NaBr과 NaCl 중의 Br과 Cl 라디칼이 메탄으로부터 C_2H_4 의 생성에 촉매작용을 하지만 NaI와 NaF 중의 I와 F는 촉매작용을 하지 않는 것으로 생각되며 이러한 이유는 반응온도 750°C에서는 NaF가 해리되기 어려워서 F가 촉매작용을 하지 못한 것으로 생각되며 NaI는 낮은 온도에서 해리가 이루어져 쉽게 손실되기 때문으로 여겨진다. EDXM에서 Ne 이하의 원자량을 갖는 원소는 검출되지 않으므로 NaF의 경우에는 EDXM으로 확인할

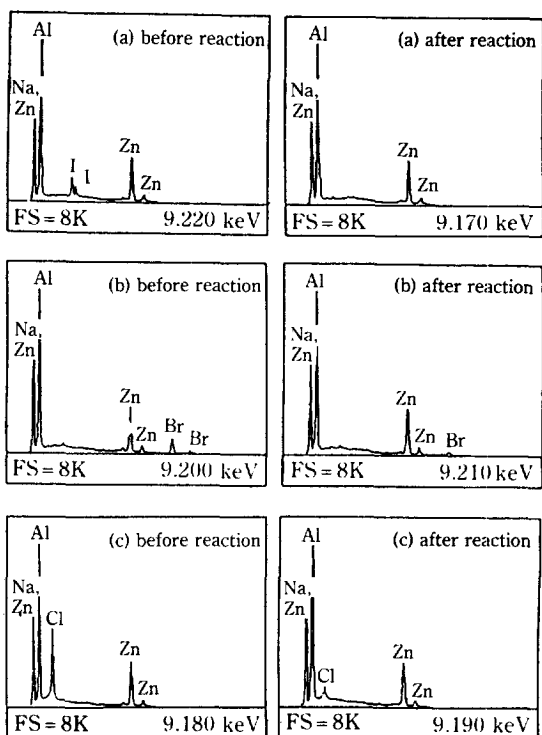


Fig. 8. EDXM patterns of various catalysts.

- (a) NaI (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃
- (b) NaBr (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃
- (c) NaCl (20 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃

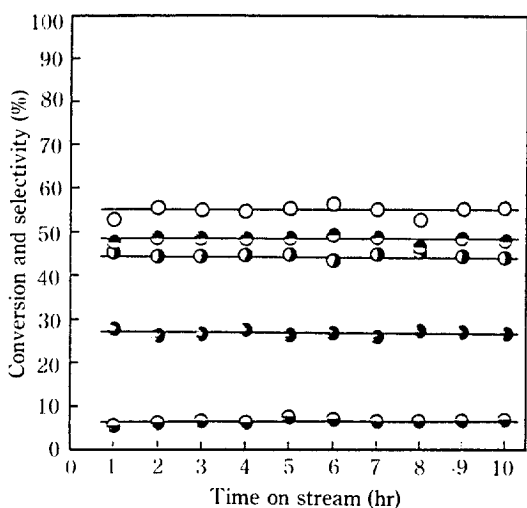
수 없었다.

Table 5에 Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매에 30 wt%의 알칼리금속 염화물과 알칼리금속염의 활성을 나타내었다. NaCl, LiCl 및 KCl과 같은 Cl이 함유된 알칼리금속 염화물은 전화율과 C_2 의 선택도, 특히 C_2H_4 의 선택도를 향상시켰다. 이것은 C_2H_4 의 생성에 대한 Cl의 역할을 설명한 (1)과 (2)식을 잘 뒷받침해 주고 있다. 알칼리금속염을 첨가했을 때는 Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매(Table 3)보다 전화율과 선택도가 감소하고 있다. Driscoll 등[26]은 메탄의 oxidative coupling 반응에서 $\text{Li}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ 촉매가 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{MgO}$ 촉매보다 활성이 우수하며 이러한 이유는 Li^+ 이온과 Mg^{2+} 이온의 이온반경이 각각 0.68 Å와 0.66 Å으로 비슷하기 때문에 쉽게 Li^+ 이온이 Mg^{2+} 격자점에 치환될 수 있어서 이 반응의 활성점인 Li^+O^- 가 생성되고 Na^+ 이온반경(0.97 Å)은 Mg^{2+} 이온반경보다 훨씬 크기 때문에 Na^+ 이온이 Mg^{2+} 격자점에 치환되기 어려워서 활성이 낮다고 설명하였으며 Zhang 등[19]도 Li/ZnO 촉매에서 활성점은 Li^+O^- 라고 보고하였다. 그

Table 5. Influence of alkali metal chloride and salts on catalytic activity

Catalyst	Conversion (%)		Selectivity (%)				
	CH ₄	O ₂	C ₂	C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂
NaCl (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	26.81	68.28	55.27	48.84	6.43	32.02	12.71
LiCl (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	28.97	100	79.59	77.77	1.82	13.52	6.89
KCl (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	15.67	63.40	68.32	51.23	17.09	5.16	26.52
NaNO ₃ (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	6.56	31.93	47.27	15.41	31.86	8.86	43.87
Li ₂ CO ₃ (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	5.59	26.63	32.17	9.41	22.76	4.87	62.96
KNO ₃ (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al ₂ O ₃	6.53	39.07	15.33	3.51	11.82	6.66	78.01

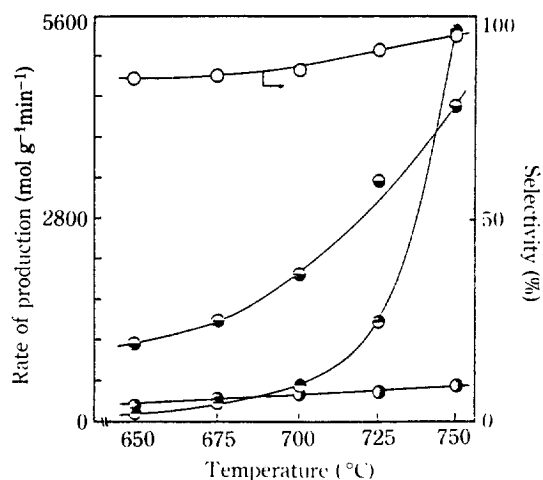
Reaction condition: Catalyst = 0.5g, Total flow rate = 50 cc/min

 $P_{CH_4} = 0.08$ atm, $P_{O_2} = 0.04$ atm, Reaction temperature = 750 °C**Fig. 9.** Effect of reaction time over NaCl (30 wt%)/Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃. Reaction temperature = 750 °C
Conversion: CH₄(●)
Selectivity: C₂(○), C₂H₄(●), C₂H₆(○), CO, CO₂(●)

러나 본 실험에서는 NaNO₃, KNO₃ 및 Li₂CO₃를 첨가했을 때, 모두 활성이 감소하고 있다. 따라서 Zn-Oxide (60 wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매계에서는 알칼리금속염은 새로운 활성점을 생성시킨다고 볼 수 없었으며 오히려 활성점을 감소시켜 활성이 저하된다고 볼 수 있다.

3-4. 속도론적 고찰

Fig. 9는 NaCl(30 wt%)/Zn-Oxide(60 wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매를 사용하여 750°C에서 반응시간에 따른 촉매의 활성을 나타내었다. 반응 10시간까지 촉매의 활성에는

**Fig. 10.** Effect of reaction temperature on the rate of formation of products and on the C₂ selectivity. $P_{CH_4} = 0.23$ atm, $P_{O_2} = 0.02$ atmThe rate of formation of the products: C₂H₄(●), C₂H₆(○), CO, CO₂(●), C₂ selectivity (○).

변화가 없었으므로 모든 실험자료는 반응 10시간 내에서 구하였다.

Fig. 10은 메탄과 산소의 분압이 0.23 atm과 0.02 atm 일 때 반응온도에 따른 생성물의 생성속도와 C₂ 선택도를 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라 C₂ 선택도는 증가하였고 C₂H₄와 C₂H₆ 및 CO, CO₂의 생성속도도 증가하였다. 특히 온도가 증가할수록 C₂H₄>C₂H₆>CO, CO₂의 순서로 생성에 유리하였다.

메탄의 oxidative coupling 반응에 대하여 Otsuka 등 [26]은 Sm₂O₃ 촉매상에서 메탄과 산소가 각각 독립된

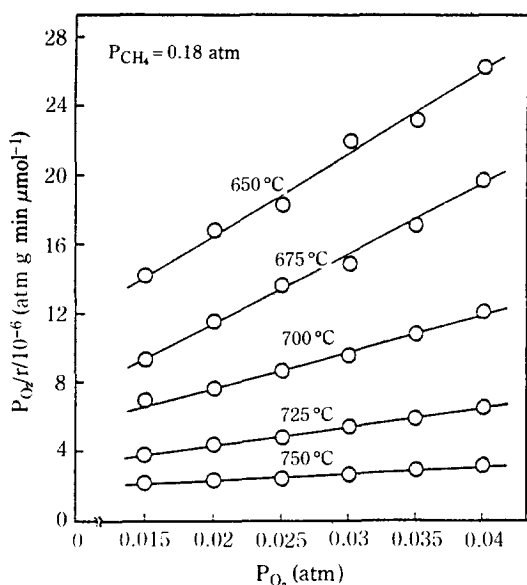
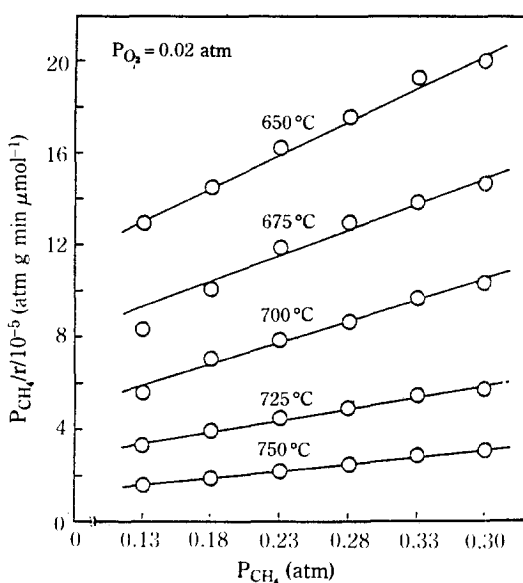
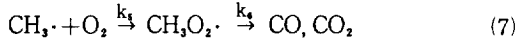
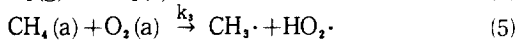
Fig. 11. P_{O_2}/r vs. P_{O_2} plot.Fig. 12. P_{CH_4}/r vs. P_{CH_4} plot.

Table 6. Kinetic parameters

Temperature (°C)	K_{O_2} (atm ⁻¹)	$k_o \times 10^3$ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	K_{CH_4} (atm ⁻¹)	$k_m \times 10^3$ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$k \times 10^3$ ($\mu\text{mol g}^{-1} \text{min}^{-1}$)
650	69.25	5.74	3.31	5.62	5.68
675	89.35	8.23	2.51	9.36	8.79
700	44.65	13.24	3.50	13.86	13.55
725	48.40	23.47	3.70	24.26	23.86
750	28.00	49.74	6.91	44.12	46.88

활성점에 흡착한다고 아래와 같이 제안하였다.



메탄의 C-H 결합의 해리에너지는 104 Kcal/mole로서 대단히 큰 값을 갖으므로 메탄에서 $\text{CH}_3\cdot$ 라디칼을 생성하는 (5)식이 속도결정단계로 생각할 수 있으며 Langmuir 흡착등온식에 의하여 반응속도 r 은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$r = k_3 \frac{K_{CH_4} P_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4}} \times \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (8)$$

여기서 r 은 메탄이 전환되는 속도이고 P_{CH_4} 과 P_{O_2} 는 각각 메탄과 산소의 분압, K_{CH_4} 과 K_{O_2} 는 각각 메탄과

산소의 흡착평형상수이며 k_3 는 (5)식의 속도상수이다.

메탄과 산소는 각기 다른 활성점에 흡착하므로

$$r = k_o \frac{K_{O_2} P_{O_2}}{1 + K_{O_2} P_{O_2}} \quad (P_{CH_4} \text{는 일정}) \quad (9)$$

$$r = k_m \frac{K_{CH_4} P_{CH_4}}{1 + K_{CH_4} P_{CH_4}} \quad (P_{O_2} \text{는 일정}) \quad (10)$$

으로 나타낼 수 있으며,

또한 (9)와 (10)식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{P_{O_2}}{r} = \frac{1}{k_o K_{O_2}} + \frac{1}{k_o} P_{O_2} \quad (11)$$

$$\frac{P_{CH_4}}{r} = \frac{1}{k_m K_{CH_4}} + \frac{1}{k_m} P_{CH_4} \quad (12)$$

(11)과 (12)식에 의해서 P_{O_2}/r 대 P_{O_2} 와 P_{CH_4}/r 대 P_{CH_4} 에 대해서 plot하면 Fig. 11과 12와 같이 직선성을 보이고 있으므로 Fig. 11과 12의 직선에서 각 온도에서의 기울기와 절편으로부터 Table 6과 같은 kinetic pa-

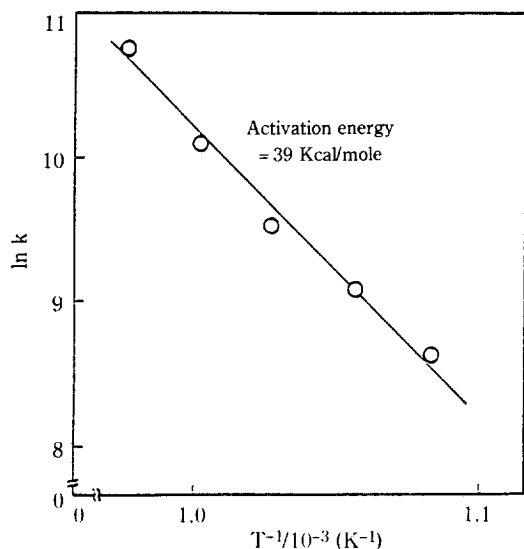


Fig. 13. $\ln k$ vs. $1/T$ plot.

parameters를 구할 수 있으며 여기서 k_0 와 k_m 은 잘 일치하고 있다. 이 $k (=k_3)$ 에 대하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 13에 나타내었고, 이 때 k 는 k_0 와 k_m 의 대수평균값으로 구하였다. Fig. 13의 기울기로부터 39 kcal/mole의 높은 활성화에너지 값을 얻었다. 따라서 NaCl(30 wt%)/Zn-Oxide(60 wt%)/ α - Al_2O_3 촉매에서 메탄에서 C-H 결합의 해리에 관여하는 산소종은 Otsuka 등[26]이 Sm_2O_3 촉매상에서 제시한 바와 같이 표면상의 O_2^{2-} 나 O_2^- 와 같이 이원자 산소로 추정할 수 있었고 고온에서 CH_3 라디칼의 생성이 유리함을 알 수 있었다.

4. 결 론

본 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 담지촉매의 산점은 에틸렌과 에탄의 선택도를 감소시켰으며 산점이 나타나지 않은 Zn-Oxide/ α - Al_2O_3 촉매가 선택도가 좋았고 최적담지량은 60 wt%일 때였다.

2. Zn-Oxide(60 wt%)/ α - Al_2O_3 촉매에 알칼리 할라이드를 첨가할 때 활성순서는 $\text{NaBr} > \text{NaCl} > \text{NaI} > \text{NaF}$ 였으며 Br과 Cl 라디칼은 에틸렌의 선택도를 향상시켰고 NaF 및 알칼리금속염(NaNO_3 , Li_2CO_3 , KNO_3)은 부촉매 작용을 하였다.

3. NaCl(30 wt%)/Zn-Oxide(60 wt%)/ α - Al_2O_3 촉매상에서 CH_3 라디칼의 생성에 관여하는 산소종은 표면상의 이원자 산소인 O_2^{2-} 나 O_2^- 로 추정할 수 있었고

활성화에너지는 약 39 kcal/mole이었다.

감 사

본 연구는 1990년도 문교부지원 학술진흥재단 자유공모과제 학술연구조성비에 의해 이루어진 일부이며 이에 감사드리는 바입니다.

REFERENCES

1. Lee, J.S. and Oyama, S.T.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **30**(2), 249 (1988).
2. Anderson, J.R.: *Appl. Catal.*, **47**, 177 (1989).
3. Pitchai, R. and Klier, K.: *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **28**(1), 13 (1986).
4. Agarwal, S.K., Migone, R.A. and Marcelin, G.: *Appl. Catal.*, **53**, 71 (1989).
5. Martin, G.A., Bates, A. and Ducarme, V. and Mirodates, C.: *Appl. Catal.*, **47**, 287 (1989).
6. Lo, M.Y., Agarwal, S.K. and Marcelin, G.: *J. Catal.*, **112**, 168 (1988).
7. Roos, J.A., Korf, S.J., Veehof, R.H.J., Vanommen, J.G. and Ross, J.R.H.: *Appl. Catal.*, **52**, 131 (1989).
8. Otsuka, K., Liu, Q., Hatano, M. and Morikawa, A.: *Chem. Lett.*, 903 (1986).
9. Lane, G.S. and Wolf, E.E.: *Proc. 9th Int. Congr. Catal.*, **2**, 944 (1988).
10. Ito, T. and Lunsford, J.H.: *Nature(London)*, **311**, 721 (1985).
11. Yamagata, N., Tanaka, K., Sasaki, S. and Okazaki, S.: *Chem. Lett.*, 81 (1987).
12. Otsuka, K., Jinnou, K. and Morikawa, A.: *J. Catal.*, **100**, 353 (1986).
13. Keller, G.E. and Bhasin, M.M.: *J. Catal.*, **73**, 9 (1982).
14. Hinsin, V.W. and Baerns, M.: *Chem. Ztg.*, **107**, 223 (1983).
15. Otsuka, K., Hatano, M. and Komatsu, T. in Bibby, D.M. et al. (Editors): "Methane Conversion", Elsevier, Amsterdam, 383 (1988).
16. Aika, K. and Lunsford, J.H.: *J. Phys. Chem.*, **81**, 1393 (1977).
17. Ohtsuka, Y., Kuwabara, M. and Tomita, A.: *Appl. Catal.*, **47**, 307 (1989).
18. Anshits, A.G. and Sokolovskii, V.D.: *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 397 (1988).
19. Zhang, H.S., Wang, J.X., Driscoll, D.J. and Lunsford, J.H.: *J. Catal.*, **112**, 366 (1988).
20. Ito, T., Wang, J.H., Lin, C.H. and Lunsford, J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985).

21. Satterfield, C.N.: "Heterogenous Catalysis in Practice", 1st ed., McGraw-Hill, New York, p. 126, 1980.
22. Otsuka, K., Liu, Q. and Morikawa, A.: *Inorg. Chem. Acta.*, **118**, L23 (1986).
23. Hinsen, W., Bytyn, W. and Baerns, M.: Proc. 8th Int. Congr. Catal., Vol. 3, Dechema, Frankfurt am Main, p. 581, 1984.
24. Weissman, M. and Benson, S.W.: *Int. J. Chem. Kinet.*, **16**, 307 (1984).
25. Dean, J.A.: "Langes's Handbook of Chemistry", 12th ed., McGraw-Hill, New York, 1979.
26. Driscoll, D.J., Martir, W., Wang, J.X. and Lunsford, J.H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 58 (1985).
27. Otsuka, K. and Jinno, K.: *Inorg. Chim. Acta.*, **121**, 237 (1986).