

## Sr 및 Ba계 촉매상에서 메탄의 Oxidative Coupling 반응특성

김찬수 · 이화영

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1992년 6월 1일 접수, 1992년 12월 12일 채택)

## The Reaction Characteristics of Oxidative Coupling of Methane over Ba- and Sr-based Catalysts

Chan Soo Kim and Wha Young Lee

Dept. of Chem. Eng., Seoul National University, Seoul 151-742, Korea  
(Received 1 June 1992; accepted 12 December 1992)

### 요 약

BaO와 SrO를 기초로 한 촉매들중에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ -BaO 및  $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO 형태의 혼합산화물 촉매, IA족 알칼리 금속이 첨가된 BaO와 SrO 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응을 수행하여 각 촉매들의 반응특성에 대하여 알아보았다. 같은 반응조건에서 전반적인 촉매활성은 BaO보다 SrO를 기초로 한 촉매가 더 높았으며,  $\text{C}_2$  탄화수소 선택도는 BaO를 기초로 한 촉매가 더 높았다. 그리고 BaO와 SrO에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 혼합했을 때 전반적으로  $\text{C}_2$  탄화수소 선택도는 증가하였다. BaO와 SrO 등에 여러 알칼리 금속을 첨가하여 반응을 수행한 결과 10 wt% K/BaO와 3 wt% Li/SrO인 경우에 각각 가장 높은 선택도를 보였다.

**Abstract**—In the BaO or SrO based catalysts, catalytic activities of mixed oxide catalysts such as  $\text{La}_2\text{O}_3$ -BaO and  $\text{La}_2\text{O}_3$ -SrO, and IA group alkali-promoted BaO and SrO catalysts for the oxidative coupling of methane have been investigated. Under the same reaction conditions, catalytic activity of SrO based catalysts were superior to those of BaO based catalysts. The selectivity for  $\text{C}_2$  hydrocarbons over BaO based catalysts was higher than that of SrO based catalysts. The  $\text{C}_2$  selectivity was increased when  $\text{La}_2\text{O}_3$  was mixed with BaO or SrO. The 10 wt% K/BaO and 3 wt% Li/SrO showed the highest  $\text{C}_2$  selectivity in the various alkali-promoted BaO and SrO.

### 1. 서 론

메탄은 천연가스의 대부분을 차지하는 단일성분으로 가장 풍부한 탄화수소로서 그 활용이 기대되고 있다. 1984년의 통계[1]에 의하면 생산된 천연가스중 87%만 이용되고 8% 정도는 가까운 지하로 reinject되며 5% 정도는 태워져 버린 것으로 나타났다.

현재까지 메탄활성화에 대한 연구는 광범위하게 진행되어 왔다[2, 3]. 메탄을 활용하는 대표적인 공정중의

하나는 메탄을 수증기 개질하여 합성가스( $\text{CO} + \text{H}_2$ )로 전환하고 이 합성가스를 메탄올로 만든 다음 가솔린으로 전환하는 methane to gasoline(MTG) 공정이다[4]. 그러나, 복잡한 중간공정을 거치지 않고 메탄을 직접 가솔린이나  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$  화합물로 전환하는 방법에 대한 연구에 관심이 집중되었으며 그 대표적인 것이 메탄을 에탄이나 에틸렌으로 직접 전환시키는 oxidative coupling이다.

메탄의 oxidative coupling에 대한 연구는 1982년 Union Carbide사의 Keller와 Bhasin의 연구를 시발점으로 최근

10년 동안 미국, 일본 등지에서 매우 활발히 수행되고 있다[5]. Keller와 Bhasin은 맨처음  $\alpha$ -알루미나 담체에 여러 종류의 산화물을 담지시킨 촉매상에서의 oxidative coupling 반응 결과를 보고하였는데[6], 이들의 연구에서 Mn, Pb, Sn, Sb, Bi, Tl, Cd 등의 저융점 산화물들이  $C_2$  탄화수소 생성에 활성이 좋은 촉매로 분류되었다. 이들 금속성분은 최소한 두 가지 산화상태로 존재한다는 것이 공통적인 특징이다.

현재까지 알려진 oxidative coupling 반응의 촉매로는 다원자간의 환원성 금속산화물, 염기성의 비환원성 금속산화물, 그리고 회토류 금속산화물로 크게 나누어지며 그밖에 제올라이트, 고체 초강산 촉매, 층상구조의 bis-muth oxyhalide 촉매 및 perovskite 촉매들이 일부 보고되었다. 그리고 최근에는 Ca/Ni/K<sub>2</sub>O를 촉매로 하고  $O_2/H_2O$ 를 산화제로 하여 600°C 이하에서 반응시키면  $C_2-C_4$  탄화수소를 선택도 100%(10% 메탄 전환율)로 얻을 수 있다는 보고도 있다[7]. 하지만 대부분의 촉매는 600-900°C의 반응온도에서 만족스러운  $C_2$  수율을 보이지 않고 있으며(26% 이하), 촉매반응기구에 대한 이해도 아직까지 잘 이루어져 있지 않기 때문에 앞으로 많은 연구과제가 남아있다.

메탄의 oxidative coupling을 통해  $C_2$  탄화수소를 합성할 수 있는 여러 가지 촉매가 개발 보고되었지만 대부분의 촉매는 700°C 이상의 고온을 필요로 하며 촉매의 안정성에도 많은 문제가 있다. 특히 조촉매를 첨가했을 때 안정성에 문제가 많다.

Oxidative coupling 반응에서 반응물의 순환식 주입(cyclic feed) 방법은 연속식 주입(continuous feed)방법에 비해 일반적으로 높은  $C_2$  선택도를 보인다고 보고[8]되어 있으나 본 연구에서는 연속식 주입방법으로 Ba 및 Sr계열 산화물 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응특성을 혼합산화물 촉매로서 사용되었을 때와, 알칼리 조촉매를 첨가했을 때를 중심으로 고찰하였다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매의 제조

BaO, SrO 및  $La_2O_3$ 는  $Ba(NO_3)_2$ (Junsei Chemical Co., 98.5%),  $Sr(NO_3)_2$ (Junsei Chemical Co., 98.5%),  $La(NO_3)_3$ (Aldrich, 99%)를 전기로에서 800°C로 20시간 동안 분해하여 얻었다.

IA 알칼리 금속을 조촉매로 한 BaO와 SrO 촉매는, 먼저 적절한 비율로 산정된 IA와 IIA족 알칼리 금속의 질산염을 동시에 증류수에 녹인 후 가열판(hot plate)에서 120°C로 12시간 동안 가열하여 물을 증발시키고 이것을 다시 전기로에서 800°C로 24시간 동안 가열하여

질산염을 분해시켜 IA/BaO 및 IA/SrO 촉매를 제조하였다. 이 때 사용된 IA족 알칼리 금속 질산염은  $LiNO_3$ (Fluka, 98%),  $NaNO_3$ (Shinyo Pure Chemical Co., 99%),  $KNO_3$ (Shinyo Pure Chemical Co., 99%) 등이었다.

혼합산화물 촉매 역시 각 금속의 질산염을 증류수에 녹이고 가열판에서 물을 증발시킨 후 800°C로 24시간 동안 소성하여 제조하였다.

$MgCO_3$ -BaCO<sub>3</sub> 촉매는 BaCO<sub>3</sub>(Junsei Chemical Co., 98.5%)와  $MgCO_3$ (Junsei Chemical Co., 98.5%)를 증류수 속에서 물리적으로 섞은 후 물을 증발시키고, 800°C에서 24시간 동안 소성하여 제조하였다.

### 2-2. 반응실험장치 및 방법

제조된 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응은 순환주입식이 아닌 동시주입식(cofeed mode) 반응장치에서 행하였다. 반응물은 메탄( $CH_4$ , 99.999%)과 산소( $O_2$ , 99.9%)를 사용하였으며 carrier로서 헬륨(He, 99.99%)을 사용하였다. 반응물의 유량은 질량유속조절기(mass flow controller, Brooks)를 사용하여 조절하였다. 반응기는 내경 15 mm 석영관을 사용하였는데 반응생성물의 체류시간을 최소화하기 위해 반응기 출구를 6 mm로 축소시켜 사용하였다. 촉매층은 반응기 하단 축소부분에 석면솜을 깔고 충전하였으며, 반응기의 온도 제어를 위해 1/8" CA 열전대를 사용하였는데, 열전대가 반응에 미치는 영향을 없애기 위해 열전쌍을 촉매층 바로 바깥쪽 외벽에 부착시켜 사용하였다. 반응조건에서 반응기 내부와 외벽의 온도차는  $\pm 5^\circ C$  정도로 관찰되었다.

생성물의 응축을 막기 위해 연결관은 heating band로 가열하였으며, 반응기를 거쳐 나온 생성물은 on-line으로 연결된 가스크로마토그래피(Hewlett Packard 5890 A)의 TCD로 분석하였다. 반응물의 성분을 분리하기 위해 Silica-Gel(1/8 inch, 1.5 m) column과 Carbosphere (1/8", 3 m) column을 직렬(series)로 연결하여 사용하였는데, silica-gel column은 생성물 속에 존재하는 물을 제거하기 위해 사용하였으며 주기적인 재생을 통해 흡착된 수분을 제거하였다. 그리고 column은 헬륨을 carrier로 하여 150°C 항온에서 운전하였다.

반응실험은 0.4 g의 촉매로 625-820°C에서 수행했으며 반응물의 총 유량은 34.7 cc/min( $CH_4 : O_2 : He = 20 : 4.17 : 10$  cc/min)으로 유지하였다. 생성물의 분포는 반응생성물중 탄소선택도를 중심으로 분석되었다.

## 3. 결과 및 고찰

산소를 산화제로 하여 각 촉매(0.4 g)상에서 oxidative

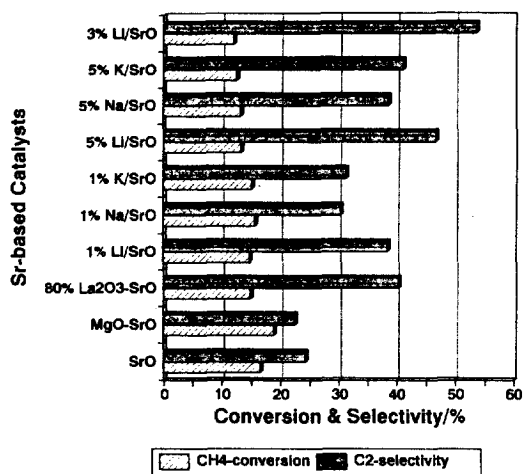


Fig. 1. Activity & selectivity on Sr-based catalysts.  
(Temp.: 1073 K,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 20 : 4.17 : 10$  cc/min  
catalyst : 0.4 g)

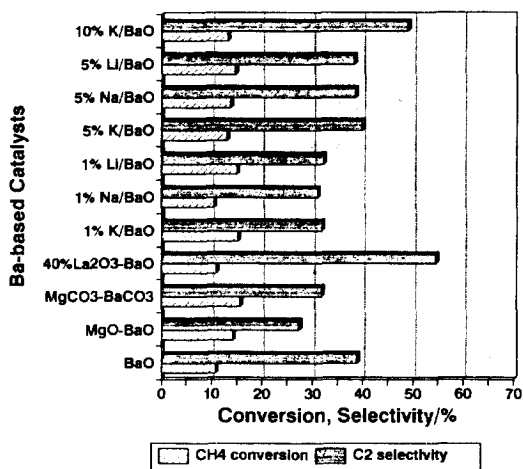


Fig. 2. Activity & selectivity on Ba-based catalysts.  
(Temp.: 1073 K,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 20 : 4.17 : 10$  cc/min  
catalyst : 0.4 g)

coupling 반응을 실시한 결과  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ 를 비롯하여 다량의 물( $\text{H}_2\text{O}$ )이 생성되었으며 소량의 수소( $\text{H}_2$ )가 발생했다.

### 3-1. BaO, SrO계열 촉매에서의 oxidative coupling 활성비교

Fig. 1과 2에 Ba과 Sr을 토대로 한 여러 촉매의 oxidative coupling 반응특성을 종합적으로 비교하여 나타냈다. 같은 반응조건에서 BaO와 SrO 촉매를 비교해 보면, 활성은 SrO에서 더 높고  $\text{C}_2$  탄화수소에 대한 선택도는

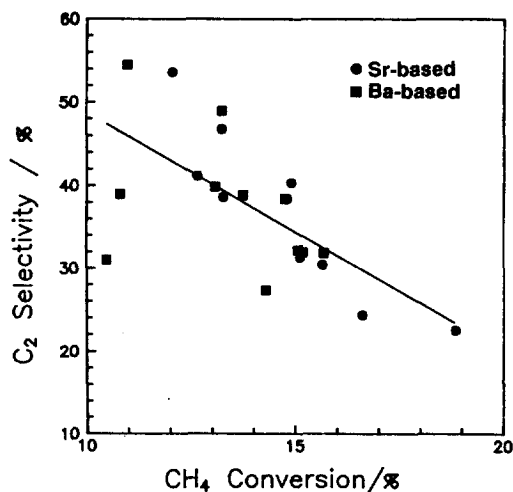


Fig. 3. Activity & selectivity on Sr- and Ba-based catalysts.  
(Temp.: 1073 K,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 20 : 4.17 : 10$  cc/min  
catalyst : 0.4 g)

BaO 촉매가 더 높게 나타났다.

$\text{MgO-BaO}$ ,  $\text{MgO-SrO}$  등 BaO와 SrO에 MgO를 첨가시킨(1:1 atom ratio) 혼합산화물 촉매의 경우에는 양자 모두 BaO 및 SrO 단독으로 사용되었을 때에 비해 활성은 약간 증가하나  $\text{C}_2$ 에 대한 선택도는 오히려 감소한다. 이와 같은 현상에 대한 설명은 MgO의 산성도가 SrO나 BaO보다 높아 활성의 증가에 기여하는 것으로 설명할 수도 있겠으나 Fig. 1과 2의 모든 촉매에 대해서 전환율에 대한 선택도의 상관관계를 나타낸 Fig. 3에서 보는 바와 같이, 대부분의 촉매의 경우 전환율 즉 활성이 증가하면  $\text{C}_2$ 에 대한 선택도가 감소한다는 범주에서 크게 벗어나지 않고 있다.

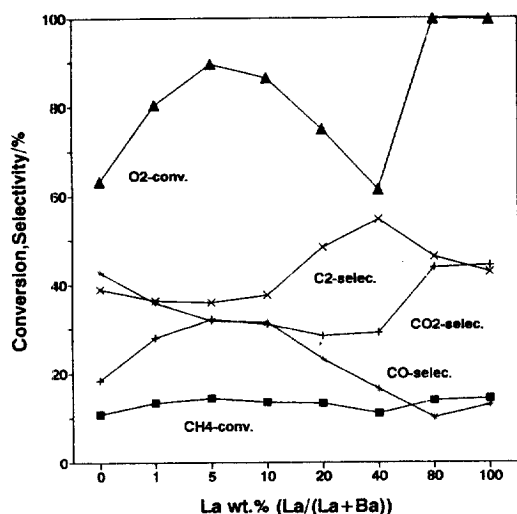
BaO이나 SrO에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 혼합하면  $\text{C}_2$ 선택도는 현저하게 증가하며 활성은 약간 감소한다. Oxidative coupling 반응에서  $\text{La}_2\text{O}_3$ 는 일반적으로 높은  $\text{C}_2$ 선택도를 보이는데,  $\text{La}_2\text{O}_3$ 와 SrO이 혼합되어 이중의 표면 활성점이 생성되기 때문인 것으로 여겨진다[12].

BaO 및 SrO에 알칼리 금속을 첨가한 경우, 대체로 알칼리 금속의 첨가량이 증가함에 따라 활성이 감소하면서  $\text{C}_2$ 에 대한 선택도가 증가되는 것을 알 수 있다.

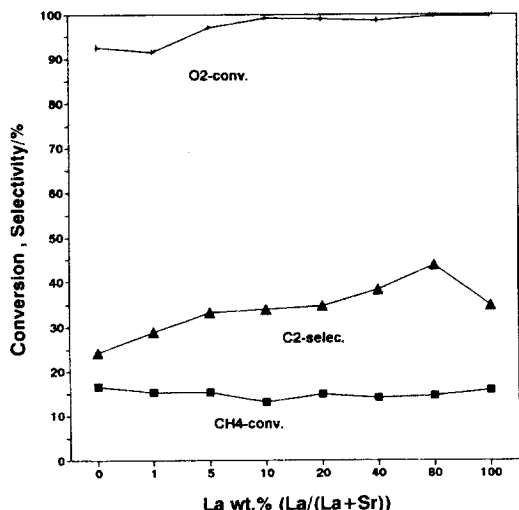
### 3-2. $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ 및 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO}$ 의 반응특성

Fig. 1 및 2에 나타낸 바와 같이 실험된 각 종류의 혼합 촉매중에서 SrO와 BaO에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 혼합했을 때 가장 높은  $\text{C}_2$  선택도를 보였는데, Fig. 4와 5에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 의 함량을 달리했을 때  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-BaO}$  및  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SrO}$ 의 반응결과를 나타냈다.

BaO의 경우에는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 40 atom

Fig. 4. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixing effect on BaO catalysts.

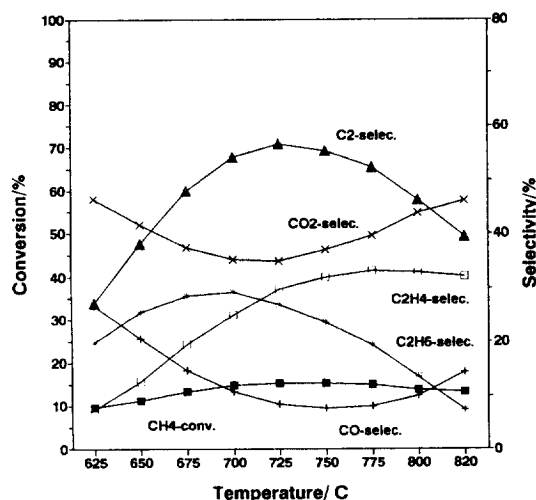
(Temp. : 1073 K, CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> : He = 20 : 4.17 : 10 cc/min catalyst : 0.4 g)

Fig. 5. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixing effect on SrO catalysts.

(Temp. : 1073 K, CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> : He = 20 : 4.17 : 10 cc/min catalyst : 0.4 g)

wt%의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합했을 때 가장 높은 C<sub>2</sub> 선택도를 보였으며, SrO는 Fig. 5에서 보는 바와 같이 80 wt%의 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 혼합했을 때 가장 높은 C<sub>2</sub> 선택도를 보였다.

Fig. 4에 보인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO의 경우 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 0-10 wt% 사이에서는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따라 C<sub>2</sub> 선택도는 거의 일정하나, 산소전환율과 CO<sub>2</sub> 선택도는 증가한다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10-40 wt% 사이에서 산소전환율과 CO 및 CO<sub>2</sub> 선택도는 감소하며 C<sub>2</sub> 선택도는 증가하여 40 wt% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 최

Fig. 6. Temperature effect on 40% La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO catalyst.

(CH<sub>4</sub> : O<sub>2</sub> : He = 20 : 4.17 : 10 cc/min catalyst : 0.4 g)

대를 이룬다. La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 40 wt% 이후에서는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 함량에 따라 산소전환율과 CO<sub>2</sub>가 증가하며 C<sub>2</sub> 선택도는 감소한다.

Fig. 5에 보인 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SrO의 경우는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO와 같은 독특한 거동은 보이지 않으나 La이 약 80% 섞여 있을 때 최대의 C<sub>2</sub> 선택도를 보였으며, 전반적으로 C<sub>2</sub> 선택도는 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO 경우보다 낮음을 알 수 있다.

### 3-3. 온도효과

Fig. 6에 600-820°C (873-1093 K) 사이에서의 온도에 따른 La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO(40% La) 촉매의 반응결과를 나타내었다.

725°C까지는 활성의 증가와 더불어 C<sub>2</sub> 탄화수소 선택성이 아울러 증가하며 완전산화반응물 CO<sub>2</sub>의 선택성은 감소한다. 725°C 이후로는 다시 C<sub>2</sub> 탄화수소 선택성이 저하되고 CO<sub>2</sub>의 선택성이 증가하는 결과를 보여주고 있는데 이러한 현상은 Ito 등[10]이 수행한 Li/MgO 촉매상에서의 oxidative coupling 반응특성과 일치한다.

Fig. 7에 oxidative coupling 과정을 단순화시켜 나타내었는데, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-BaO 촉매의 경우, 일차적으로 생성된 활성이 큰 메틸라디칼(CH<sub>3</sub>·)이 725°C 이하의 온도에서는 온도의 증가와 함께 경로(4)를 통해 완전산화반응을 하기 보다는 경로(1)을 통해 에탄을 형성하는 쪽으로 이동한다. 725°C 이상으로 온도가 계속 증가하면 경로(2)의 반응을 통한 에틸렌의 생성이 우세해지고, 경로(3), (5)를 통한 완전산화반응 역시 우세해진다. 이러한 반응기구는 oxidative coupling 반응촉매에 따라 약간의 차이는 있으나 알칼리 금속 산화물 촉매상에서

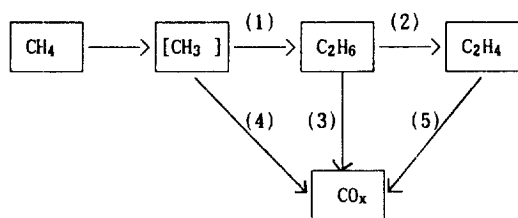


Fig. 7. Simplified oxidative coupling reaction path.

보편적인 과정인 것으로 알려졌다[2].

### 3-4. 반응시간에 따른 촉매의 안정성

Carreiro와 Baerns[9]가 여러 가지 알칼리 토금속 산화물의 oxidative coupling 반응성을 실험하여 발표한 결과에 따르면, BaO와 SrO 등은 MgO 및 CaO 등에 비해 높은  $C_2$  선택도를 보이지만 고온에서 열적으로 불안정하다는 특징을 가지고 있다. 이들에 따르면 BaO 및 SrO 등은 oxidative coupling 반응중에 생성되는 물 ( $H_2O$ )과 순간적으로 수화반응을 일으켜 hydroxide나 hydrated hydroxide를 형성한다. 형성된 hydroxide의 녹는 점은 반응온도보다 훨씬 낮다 [ $Ba(OH)_2$ :  $78^\circ C$ ,  $Sr(OH)_2$ :  $375^\circ C$ ]. 그리고 생성물중의  $CO_2$ 는 BaO 및 SrO와 다시 결합하여  $BaCO_3$ ,  $SrCO_3$ 를 형성하는 것으로 알려졌으며, 더불어 생성된 액체 hydrate는 고체 carbonate matrix에 의하여 안정화되거나 부분적으로 증발되는 경로를 밟는다. 이러한 일련의 과정은 반응시간의 경과에 따라 촉매 활성점의 감소를 초래하며 이는 전반적으로 촉매기능의 저하로 나타난다.

$La_2O_3$ -BaO 촉매의 시간 안정성에 대한 실험결과를 Fig. 8에, 그리고  $La_2O_3$ - $BaCO_3$ 에 대한 결과를 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 8은 40%  $La_2O_3$ -BaO 촉매의 time-on-stream에 따른 거동을 보여주는데, 반응후 한시간내에  $C_2$  선택도는 60% 정도로 급격히 저하되며 활성은 약간 저하되는 것을 보여주고 있다. 반응초기(10분)에 90% 이상의 높은  $C_2$  선택도를 보이다가 급격히 선택도가 저하되는 현상을 보이는 것은 촉매표면에 있는 BaO의 일부가 생성된 물에 의하여 hydroxide가 되고 이것이 촉매의 활성저하와 더불어  $C_2$ 에 대한 선택도에도 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이와는 대조적으로  $La_2O_3$ - $BaCO_3$  ( $La : Ba = 1 : 1$ ) 촉매계에서는  $BaCO_3$ 가 비교적 안정하여 반응초기에  $La_2O_3$ -BaO계에서와 같은 급격한 변화는 일어나지 않음을 알 수 있다. Fig. 8과 9의 결과를 보아  $La_2O_3$ -BaO 촉매의 활성저하는 촉매중 BaO성분의 비활성화(deactivation)에서 기인하는 것으로 생각된다. BaO를 안정화시킬 수 있는 방법이 개발된다면 더 효과적인 촉매를 기대할 수 있을 것이다.

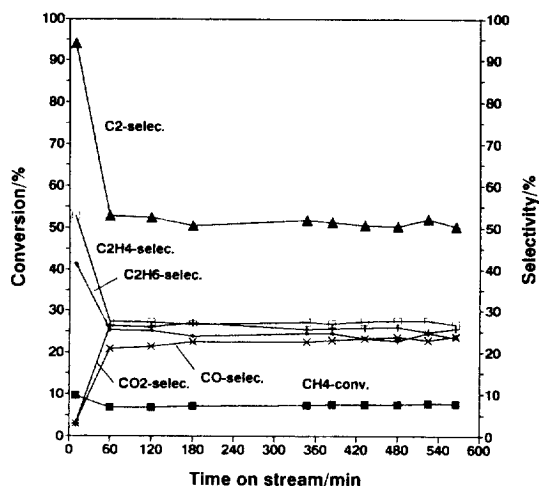


Fig. 8. Activity & selectivity on 40%  $La_2O_3$ -BaO catalyst with respect to time-on-stream.

(Temp.: 1073 K,  $CH_4 : O_2 : He = 20 : 4.17 : 10$  cc/min catalyst : 0.4 g)

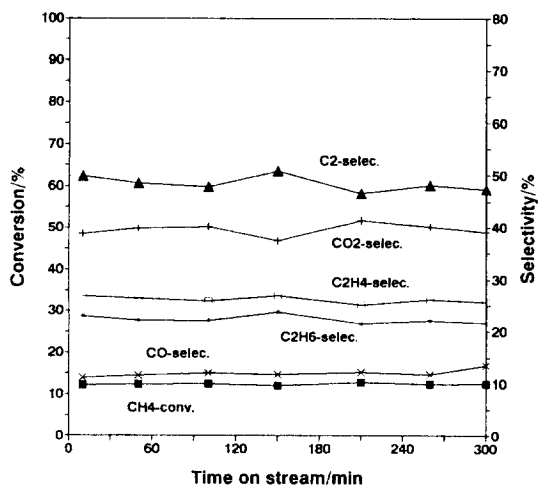


Fig. 9. Activity & selectivity on  $La_2O_3$ - $BaCO_3$  ( $La : Ba = 1 : 1$ ), catalyst with respect to time-on stream.

(Temp.: 1073 K,  $CH_4 : O_2 : He = 20 : 4.17 : 10$  cc/min catalyst : 0.4 g)

### 3-5. Alkali-조촉매의 효과

Lin 등[10]은 알칼리 금속이(M)이 doping된 알칼리 토금속에서의 활성점은 일반적으로  $[M'O]$  형태로 구성된다고 밝혔다. 그리고 이 때 조촉매와 알칼리 토금속의 이온반경이 비슷할 때만 조촉매의 효과가 있는 것으로 주장하였다 [ $Li^+$  (68 pm)- $Mg^{2+}$  (66 pm),  $Na^+$  (95 pm)- $Ca^{2+}$  (99 pm)]. 이것은 비슷한 이온반경의 조촉매를 사용할 때만 조촉매-알칼리 토금속간에 안정적인

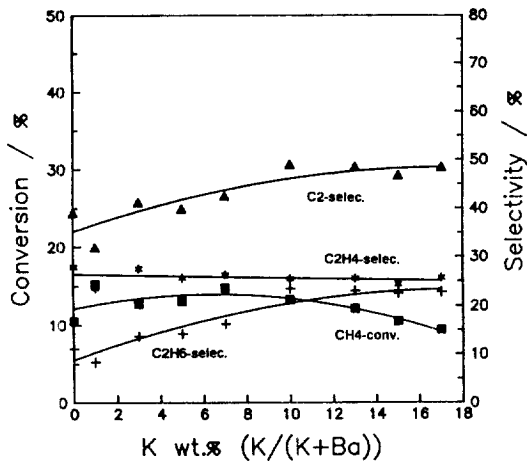


Fig. 10. K-doping effect on BaO catalyst (K/BaO).

(Temp.: 1073 K,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 20 : 4.17 : 10$  cc/min catalyst : 0.4 g)

[ $\text{M}^+\text{O}^-$ ] 형태의 활성점이 형성되는 것으로 여겨진다.

본 연구에서는 먼저 BaO와 SrO 촉매상에 Li, Na, K 등의 여러 알칼리 I족 금속들을 doping시켜서 조촉매 효과를 살핀 결과(Fig. 1, Fig. 2), BaO의 경우에는 K가 SrO의 경우에는 Li가 가장 효과적인 조촉매인 것을 알았다. 따라서 K와 Li의 함량을 각각 달리하여 K/BaO 및 Li/SrO의 활성을 관찰한 결과를 Fig. 10과 11에 나타내었다.

K/BaO의 경우(Fig. 10) 10 wt%까지는 K의 함량에  $\text{C}_2$  선택도가 비례하여 증가했지만 10% 이상의 K는 조촉매 효과가 없었으며 Li/SrO의 경우(Fig. 11)에는 Li이 3% 첨가될 때까지  $\text{C}_2$  선택도는 증가하였고, 3 wt% 이상에서는 조촉매 효과가 없었다.

Lin 등의 주장에 입각해서 볼 때 K/BaO에서  $\text{K}^+$ 의 이온반경(133 pm)과  $\text{Ba}^{2+}$ 의 이온반경(134 pm)이 거의 같다는 측면에서 BaO상에서 K의 조촉매로서의 역할이 이해될 수 있으나,  $\text{Li}^+$  이온반경(68 pm)은  $\text{Sr}^{2+}$  이온반경(113 pm)과 아주 큰 차이를 가지면서도 Li이 SrO상에서 조촉매 효과를 발휘한다는 사실은 이들의 주장과 일치하지 않는다.

Korf 등[11]은 알칼리 조촉매의 역할과 관련하여 다른 의견을 제시하고 있는데 이들에 따르면, oxidative coupling 반응에서 알칼리 조촉매는 특별한 반응활성점 형성을 통해서가 아니라 반응중 알칼리 금속이 alkali hydroxide를 형성하고, 이 alkali hydroxide는 반응 중간체로 생성되는 메틸라디칼 등의 active chain carrier를 비활성화시켜서 상대적으로 우세한  $\text{CO}_2$ 로의 완전산화 반응을 차단함으로써  $\text{C}_2$  선택도를 증가시키는 작용을

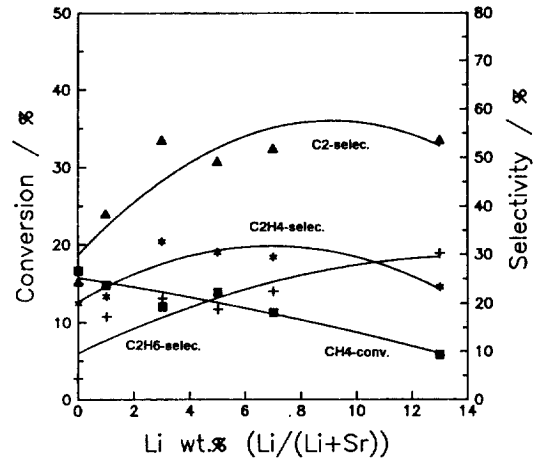


Fig. 11. Li-doping effect on SrO catalyst (Li/SrO).

(Temp.: 1073 K,  $\text{CH}_4 : \text{O}_2 : \text{He} = 20 : 4.17 : 10$  cc/min catalyst : 0.4 g)

한다고 하였다.

이러한 관점에서 볼 때, K/BaO와 Li/SrO 양자 모두 K 및 Li의 함량에 비례하여 촉매의 활성이 저하되는 현상을 이해할 수 있다. 하지만 라디칼 비활성화를 통해서 뿐만 아니라, BaO와 SrO 위에 존재하는 활성점들이 알칼리 금속에 의해 뒤덮히기 때문에 촉매의 비활성화가 초래될 수도 있다는 점 역시 배제할 수는 없다.

#### 4. 결 론

Ba 및 Sr계열 산화물 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응특성을 혼합산화물 촉매로서 사용되었을 때와, 알칼리 조촉매를 첨가했을 때를 중심으로 고찰한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 같은 조건에서 BaO와 SrO를 기초로한 촉매의 oxidative coupling 반응을 수행했을 때, 전반적인 촉매 활성은 Sr계열이 높았으며  $\text{C}_2$  탄화수소의 선택도는 Ba계열 촉매가 더 높았다.

(2) BaO와 SrO에  $\text{La}_2\text{O}_3$ 를 혼합했을 때  $\text{C}_2$  탄화수소 선택도는 증가하였으며, BaO에 40 wt%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 이 혼합하였을 때와 SrO에 80 wt%의  $\text{La}_2\text{O}_3$ 을 혼합하였을 때 가장 높은  $\text{C}_2$  탄화수소 선택성을 보였다.

(3) BaO와 SrO 등에 여러 알칼리 금속을 첨가하여 반응을 수행한 결과, K/BaO, Li/SrO의  $\text{C}_2$  탄화수소 선택도가 가장 높았다.

(5) K 및 Li 등의 알칼리 금속 함량을 달리하여 K/BaO, Li/SrO에서 반응을 수행한 결과, 10 wt% K/BaO와 3 wt% Li/SrO의 경우 가장 높은  $\text{C}_2$  탄화수소 선택

성을 얻을 수 있었다.

## 감 사

본 연구는 (주)유공의 연구비 지원에 의하여 수행된  
연구결과의 일부로서 이에 감사를 드립니다.

## 참고문헌

1. Petroleum Economist, August(1985).
2. Pitchai, R. and Klier, K.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **28** (1), 13(1986).
3. Bibby, D. M., Chang, C. D., Howe, R. F. and Yuchak, S.: "Methane Conversion", Elsevier Sci. Pub. B. V., Amsterdam, 251(1988).
4. *ibid.*, 251(1988).
5. Hutchings, G. J., Scurrall, M. S. and Woodhouse, J. R.: *Chem. Soc. Rev.*, **18**, 251(1989).
6. Keller, G. E. and Bhasin, M. M.: *J. Catal.*, **73**, 9 (1982).
7. Pereira, P., Lee, S. H., Somorjai, G. H. and Heine-mann, H.: *Catal. Lett.*, **6**, 255(1990).
8. Bhasin, M. M.: "Methane Conversion", Elsevier Sci. Pub. B. V., Amsterdam, 343(1988).
9. Carreiro, J. A. S. P. and Baerns, M.: *J. Catal.*, **117**, 258(1989).
10. Lin, C. H., Ito, T., Wang, J. X. and Lunsford, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 4808(1987).
11. Korf, S. J., Roos, J. A., Derksen, J. W. H. S., Vree-man, J. A., Van Ommen and Ross, J. R. H.: *Appl. Catal.*, **59**, 291(1990).
12. Dubios, J-L. and Cameron, C. J.: *Chem. Lett.*, 1089 (1991).