

## BiOCl이 첨가된 $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 촉매상에서 메탄의 Oxidative Coupling 반응

백성현 · 정진석 · 이화영<sup>†</sup>

서울대학교 공과대학 화학공학과  
(1997년 12월 26일 접수, 1998년 5월 4일 채택)

### Oxidative Coupling of Methane over BiOCl- $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ Catalyst

Sung Hyeon Baeck, Jin Suk Chung and Wha Young Lee<sup>†</sup>

Dept of Chem. Eng., Seoul Nat'l Univ., Seoul 151-742, Korea  
(Received 26 December 1997; accepted 4 May 1998)

#### 요 약

메탄의 oxidative coupling(OCM)은 산소를 산화제로 하여 메탄을 직접 에탄, 에틸렌으로 전환시키는 반응이다. 본 연구에서는  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  혼합 산화물 촉매를 이용하여 메탄의 oxidative coupling 반응에 대해 BiOCl의 첨가 효과를 미분형 고정층 흐름 반응기에서 연구하였다.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 에 BiOCl이 첨가되지 않은  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  촉매의 경우 반응 시간이 지남에 따라 활성이 감소하였는데 이는 OCM반응의 활성점인 리튬이 반응 도중 소실되기 때문이었다. BiOCl이 첨가된  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  촉매의 경우 첨가되지 않은 경우와 비교해 볼 때, 메탄의 전환율은 비슷하였으나,  $\text{C}_2$  선택도가 크게 증가하였으며, 촉매의 안정성도 증가하였는데, 이는 BiOCl이 반응의 활성점인 리튬을 안정화시켜 소실을 억제하였다. 또한  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  촉매상의 산점의 양은  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  또는 BiOCl의 첨가량이 증가할수록 감소하였는데, 산점의 감소는 CO 및  $\text{CO}_2$ 로의 완전산화를 억제해  $\text{C}_2$  선택도의 증가를 나타내었다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  혼합산화물에 BiOCl 대신  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 가 첨가되면, 큰 효과가 없는 것으로 나타났는데, 이는 리튬을 안정화시키는 것이 Bi가 아니라 BiOCl 화합물이라는 것을 의미한다.  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가되지 않은 BiOCl- $\text{Sm}_2\text{O}_3$  촉매는 OCM 반응에 좋은 활성을 나타내지 못하였다.

**Abstract**— Addition effect of BiOCl to  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , a mixed oxide catalyst, on oxidative coupling of methane(OCM) was studied in a differential fixed bed reactor. When  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  catalyst in absence of BiOCl was used for OCM reaction, it showed severe deactivation with the reaction time. This may be due to the loss of an active lithium during the reaction. On the other hand, however,  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  catalyst promoted with BiOCl showed almost the same conversion of methane, higher selectivity to  $\text{C}_2$ , and the enhancement of catalyst stability. It was found from the catalyst characterization by means of XRD and FT-IR that BiOCl stabilized the active lithium and suppressed its loss. TPD of ammonia on  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  showed that acidity of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  decreased with the addition of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  or BiOCl. Decrease of acidity was found to be closely related to the inhibition of total oxidation to CO and  $\text{CO}_2$  and to the enhancement of the  $\text{C}_2$  selectivity. When  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  in place of BiOCl was added to  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , it showed no promotion. This suggests that promotor is not Bi but BiOCl. If BiOCl was added to  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  in absence of  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , activity change was negligible. From these results, it is concluded that BiOCl promotes OCM reaction by suppressing the loss of the active lithium and by reducing the acidity of  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ .

Key words: Oxidative Coupling of Methane(OCM),  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$ ,  $\text{C}_2$  Selectivity

#### 1. 서 론

메탄이 주성분인 천연가스는 액체석유를 대체할 수 있는 청정연료이나 생산지와 소비지가 매우 멀리 떨어져 있고 비점이 매우 낮아 수송과 저장, 보급에 많은 에너지와 비용이 투입되므로 현재 생산되는 천연가스 중 많은 양이 태워지거나 다시 묻히고 있다. 사용되어지는 메탄의 대부분도 값싼 열원으로 사용되어지거나 5-7%의 적은 양만이 암모니아와 메탄올을 제조하는데 쓰이는 합성가스(syn.gas)

의 생산에 쓰이고 있어, 천연가스의 효과적인 이용은 새로운 화학원료의 개발이라는 면 못지 않게 자원의 효율적인 이용이라는 관점에서 큰 관심이 쏠리고 있다.

현재까지 메탄의 활성화에 대한 연구는 광범위하게 진행되어 왔는데[1-4], 효과적으로 실용화된 공정으로서 대표적인 것은 메탄을 수증기 개질하여 합성가스( $\text{CO}+\text{H}_2$ )로 전환하고 이 합성가스를 메탄올로 만든 다음 가솔린으로 전환하는 MTG-공정이다. 하지만 이런 간접적인 전환방법은 공정이 복잡할 뿐만 아니라 수증기 개질과정에서 다량의 에너지가 소요되는 점 등 여러 가지 측면에서 메탄의 가솔린으로의 직접적인 전환에 비해 불리한 요소를 가지고 있다. 따라서 복

<sup>†</sup>E-mail: wyl@plaza.snu.ac.kr

잡한 중간공정을 거치지 않고 메탄을 직접 가솔린이나  $C_2$ ,  $C_3$  화합물로 전환하는 방법에 대한 연구에 관심이 집중되었으며, 그 대표적인 것이 메탄을 산소와 반응시켜 에탄이나 에틸렌 등의 저급 탄화수소를 얻는 oxidative coupling인데, 이 반응은 메탄을 좀더 효율적으로 이용할 수 있고 무엇보다도 열역학적으로 바람직하다는 장점이 있다.

메탄의 oxidative coupling에 대한 연구는  $\alpha$ -알루미나 담체에 여러 종류의 산화물을 담지시킨 촉매상에서의 반응결과를 보고한 1982년 Union Carbide사의 Keller와 Bhasin[5]의 연구를 시발점으로 미국, 일본 등지에서 매우 활발히 수행되어 현재까지 많은 촉매가 보고되고 있다[6, 7]. Otsuka 등은 1985년 처음 회토류계 산화물을 포함한 25개의 산화물 촉매상에서의 반응결과를 보고하였다[8]. 한편, Lunsford 등[9]은 MIESR(Matrix Isolated Electron Spin Resonance spectroscopy)를 이용하여 산화물의 메틸 라디칼 생성속도와 이의 표면 반응을 통한 산화 속도를 비교하여  $Sm_2O_3$ 와  $La_2O_3$ 가 에틸렌과 에탄의 생성에 우수한 촉매임을 보고하였다. 특히  $Sm_2O_3$ 의 경우 다른 란타늄 금속이 낮은 전환율과 반응 속도를 보이는 반응 조건하에서도 높은 선택도를 보이는 점으로 인해 현재 가장 유망한 촉매로 인정받고 있다[10].

본 연구에서는  $Sm_2O_3$ 상에  $Li_2CO_3$ 가 첨가되었을 때, 함량변화에 따른 반응 특성과 여기에 다시  $BiOCl$ 이 첨가되었을 때,  $BiOCl$ 의 함량변화에 따른 반응 특성을 비교하여  $Li_2CO_3$ - $BiOCl$ - $Sm_2O_3$  혼합산화물 촉매에 대한 전반적인 이해를 얻고자 하였다.

## 2. 실험

반응에 사용한  $Sm_2O_3$ 는  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (Aldrich 99.9%)를 500 °C 공기 분위기에서 4시간 동안 소성하여 제조하였다.  $Li_2CO_3$ - $BiOCl$ - $Sm_2O_3$  및  $Li_2CO_3$ - $Bi_2O_3$ - $Sm_2O_3$  촉매는 excess water법으로 제조하였는데,  $Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [Aldrich 99.9%],  $Li_2CO_3$ [Wako Pure Chemical Ind., 98%],  $BiOCl$ [Aldrich 99%] 또는  $Bi(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [Aldrich, 99%]를 각각 정해진 양을 사용하여 증류수에 녹이고 자석 교반기로 저어 주며 물을 증발시킨 후 120 °C 건조로에서 24시간 건조시킨 다음 500 °C에서 4시간 동안 소성하여 혼합 산화물을 제조하였다.

제조한 촉매는 FT-IR 분석, 암모니아 TPD 분석, XRD 분석 등을 수행하여 특성을 조사하였으며 반응에 사용하기 전 800 °C에서 질소 분위기 하에서 1시간 소성한 후 반응에 사용하였다. 반응물인 메탄( $CH_4$ , 99.99%)과 산소( $O_2$ , 99.9%) 그리고 운반 기체인 질소의 유량은 질량 유속 조절기(mass flow controller)를 사용하여 조절하였다. 반응기는 1/4 inch stainless steel을 사용하여 반응기 하단에 석면 솜을 깔고 충전하였으며, 반응기의 온도제어를 위해 1/16 inch CA형 열전대를 반응기의 외벽에 부착시켜 사용하였다.

반응기를 거쳐 나온 생성물은 GC에 on-line으로 연결하여 분석하였으며, silica gel과 carbosphere가 직렬로 연결된 컬럼을 이용하여 160 °C에서 분석하였다.

반응 실험은 상호 유통식(cofeed mode)으로 800 °C에서 0.2g의 촉매를 사용하여 수행하였으며, 반응물의 총 유량은 20 cc/min( $CH_4$ :  $O_2$ :  $N_2$ =7.5:2.5:10 cc/min)으로 유지하였다.

## 3. 결과 및 검토

### 3-1. $Li_2CO_3$ - $BiOCl$ - $Sm_2O_3$ 혼합 촉매상에서 OCM 반응 특성

Fig. 1에  $Sm_2O_3$  촉매상에서 800 °C에서의 반응 특성을 나타내었다. 그림에서 보듯이 메탄의 전환율은 약 22%,  $C_2$  선택도는 약 30%로 오랜 시간 동안 일정하게 유지되었다.  $Sm_2O_3$  촉매상에서는 에틸렌이 에탄보다 많이 생성되는데, 이는 메탄의 전환율이 높은 경우에는 메탄으로 생성된 에탄이 탈수소화되어서 에틸렌이 생성되기 때문이

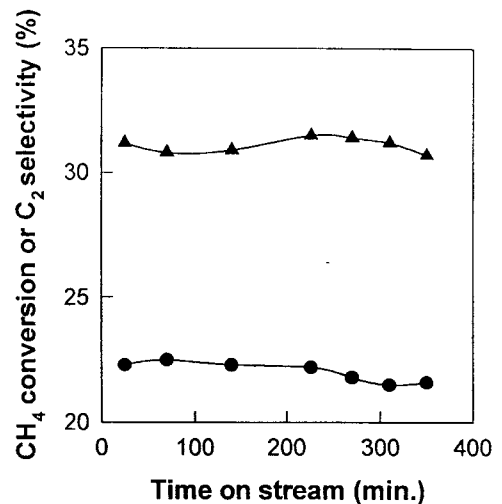


Fig. 1.  $CH_4$  conversion and  $C_2$  selectivity over  $Sm_2O_3$  as a function of time on stream.

● :  $CH_4$  conversion, ▲ :  $C_2$  selectivity

Table 1. The conversion of  $CH_4$  and selectivity to  $C_2$  over  $BiOCl$ - $Li_2CO_3$ - $Sm_2O_3$  catalysts at 800 °C

Li content (wt%)	Bi content (wt%)	$CH_4$ conversion (mol%)	$C_2$ selectivity (mol%)
0	0	22.4	30.7
1	0	20.7	38.9
5	0	24.3	47.2
10	0	23.9	43.5
15	0	23.8	40.1
25	0	23.9	39.0
5	0	23.5	46.8
5	1	23.2	47.5
5	5	25.8	50.3
5	10	26.0	58.8
5	15	27.3	53.7
5	20	27.1	44.2
5	25	26.7	37.6
5	30	25.1	34.1

다. 즉 에틸렌은 OCM 반응의 2차 생성물이므로 메탄의 전환율이 증가하면, 에틸렌의 생성이 증가하게 된다.

Table 1에는  $Sm_2O_3$ 에  $Li_2CO_3$ 를 여러 가지 함량으로 혼합하였을 때 반응 초기 메탄의 전환율과  $C_2$  선택도를 나타낸 것이다. 메탄의 전환율은  $Li_2CO_3$ 의 첨가에 의해 약간 증가하는 경향을 나타내나,  $C_2$  선택도는 리튬의 함량이 5 wt%까지는 급격히 증가하다가 완만히 감소하는 형태를 보이고 있다. Burch 등[11]은 완전산화로의 비선택적 산화 반응을 억제하여  $C_2$  선택도를 높이기 위해서는 alkali-promoter의 첨가가 필수적이라 하였는데, 본 연구에서도 리튬의 첨가에 의해 촉매의  $C_2$  선택도가 증가하는 현상이 관찰되었다. 리튬의 함량이 증가될수록  $C_2$  선택도가 증가하다가 감소하는 이유는 리튬의 첨가에 의해 생성된 활성점의 양이 첨가량 증가에 따라 소성과정 및 반응 도중 소결에 의해 감소하기 때문인 것으로 판단된다[12].

Fig. 2에는 활성이 가장 좋게 나타난 5 wt%  $Li_2CO_3$ 가 첨가된  $Sm_2O_3$  혼합 산화물 촉매상에서 반응 시간에 따른 활성을 나타내었다. 메탄의 전환율은 반응 시간에 따라 거의 일정하게 유지되나  $C_2$  선택도의 경우 반응 초기에는 높게 나타나 반응 시간에 따라 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 반응 활성점을 이루는 리튬의 소실에 기인하는 것으로 판단되어진다. OCM 반응에 있어 리튬은 반응 도중 기상으

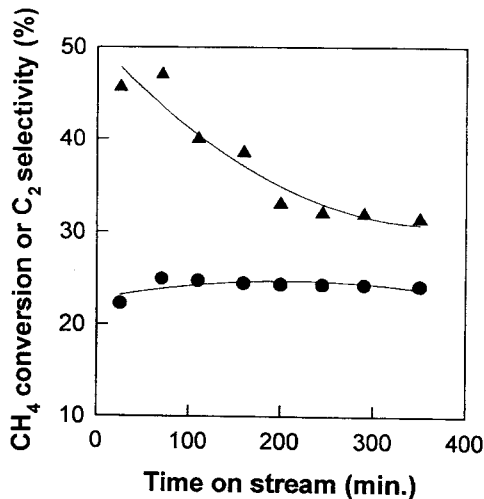


Fig. 2. CH<sub>4</sub> conversion and C<sub>2</sub> selectivity over 5 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of time on stream.

● : CH<sub>4</sub> conversion, ▲ : C<sub>2</sub> selectivity

로 증발하거나 반응기와 반응하여 점차 소실되는 것으로 알려져 있다[13]. 이러한 리튬의 소실을 막기 위해 BiOCl을 첨가하여 반응성을 조사해 보았다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 BiOCl을 여러 가지 함량으로 첨가하였을 때 메탄의 전환율과 C<sub>2</sub> 선택도를 Table 1에 수록하였다. 메탄의 전환율은 BiOCl 함량에 따라 거의 일정하게 유지되나, C<sub>2</sub> 선택도는 BiOCl의 함량이 10 wt%까지는 증가하다 감소하는 경향을 나타내는데, 이는 BiOCl이 첨가되면서 활성점을 이루는 리튬을 점차 안정화시키거나 첨가량이 너무 많은 경우에는 오히려 활성점을 피독시키기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 3에는 C<sub>2</sub> 선택도가 가장 높게 나타난 5 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-10 wt% BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 반응 시간에 따른 활성을 나타내었다. 그림에서 보듯이 BiOCl이 첨가된 경우에는 첨가되지 않은 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 나타나던 반응 시간에 따른 C<sub>2</sub> 선택도의 감소가 관찰되지 않았다.

### 3-2. Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서 OCM 반응 특성

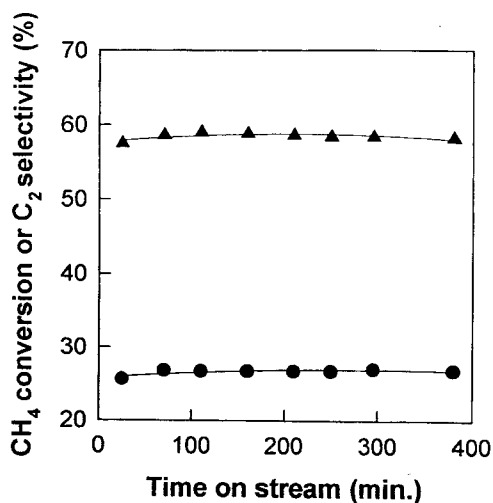


Fig. 3. CH<sub>4</sub> conversion and C<sub>2</sub> selectivity over 5 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-10 wt% BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of time on stream.

● : CH<sub>4</sub> conversion, ▲ : C<sub>2</sub> selectivity

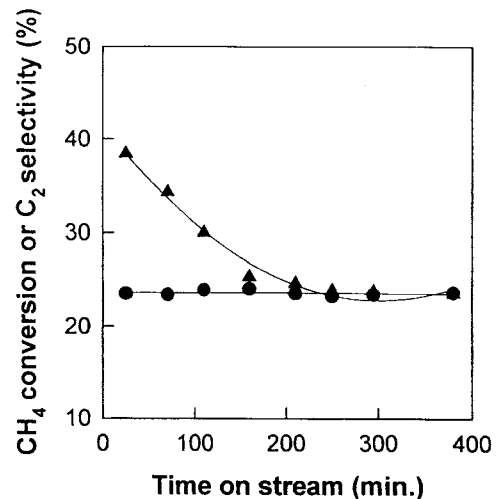


Fig. 4. CH<sub>4</sub> conversion and C<sub>2</sub> selectivity over 5 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-10 wt% Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a function of time on stream.

● : CH<sub>4</sub> conversion, ▲ : C<sub>2</sub> selectivity

Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 BiOCl 대신 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하여 반응 활성을 조사해 보았다. Fig. 4에는 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매 상에서 반응 시간에 따른 메탄의 전환율과 C<sub>2</sub> 선택도를 나타내었다. Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서의 반응 결과인 Fig. 3과 비교해 볼 때 메탄의 전환율은 큰 차이를 나타내지 않으나, C<sub>2</sub> 선택도에 있어서 크게 감소한 결과를 나타낸다. 즉 반응 활성점인 리튬을 안정화시키는 것은 Bi가 아니라 BiOCl 화합물이라는 것을 확인할 수 있었다. Weissman과 Benson[14]은 OCM 반응에 있어서 Cl<sup>-</sup>의 존재는 메탄의 전환율에는 큰 영향을 주지 않으나, C<sub>2</sub> 선택도 특히 에틸렌의 선택도에 영향을 주는 것으로 보고했다. 본 연구의 결과에도 Cl<sup>-</sup>의 존재는 메틸 라디칼의 형성을 촉진시키지는 않으나, 1차 생성된 에탄의 완전 산화반응을 억제하고, 탈수소 반응을 촉진하여 에틸렌의 형성을 증가시키는 것으로 나타났다.

Fig. 5에는 BiOCl의 반응에 대한 독자적인 효과를 알아보기 위해 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가되지 않은 BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매상에서의 Bi 함량에 따른 반응 특성을 나타내었다. Bi의 함량이 증가함에 따라 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에 비해 메탄의 전환율은 거의 일정하게 유지되었고, C<sub>2</sub> 선택도도 약간

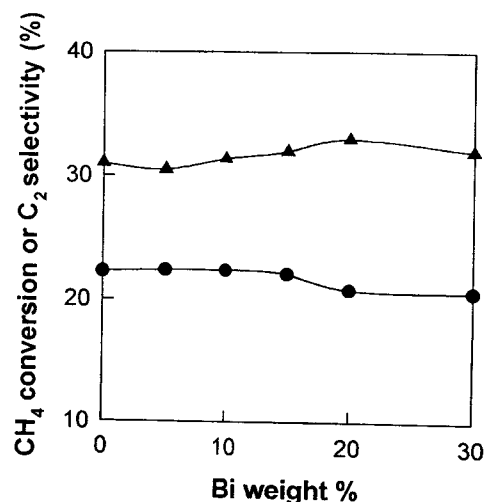


Fig. 5. CH<sub>4</sub> conversion and C<sub>2</sub> selectivity over BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide with respect to Bi wt% [Bi wt% = Bi/(Bi+Sm)].

● : CH<sub>4</sub> conversion, ▲ : C<sub>2</sub> selectivity

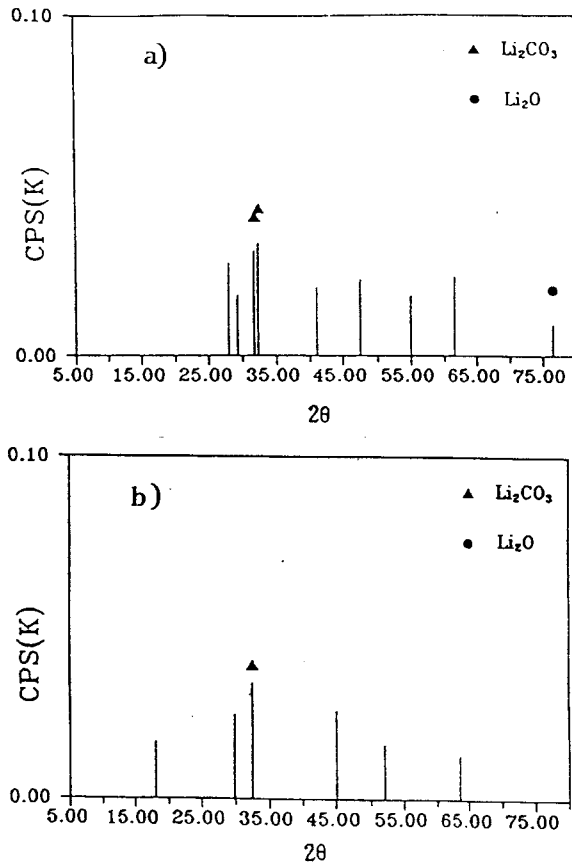


Fig. 6. XRD patterns of 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$  mixed oxide.  
a) before reaction, b) after 5 hr-reaction

증가한 결과를 나타내  $\text{BiOCl}$  단독으로는 OCM 반응에 큰 효과를 나타내지 못하고,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 와 함께 첨가되었을 경우에만 효과를 나타내는 것으로 판단된다.

### 3.3. 촉매의 특성 분석

$\text{BiOCl}$ 의 첨가 효과를 조사하기 위해 XRD, FT-IR, 암모니아 TPD 분석을 수행하였다. Fig. 6과 7은 각각 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 와 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-10 wt% BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$  촉매의 반응 전과 반응 후의 XRD 분석 결과이다.  $\text{BiOCl}$ 이 첨가되지 않은 경우, 반응 전에 존재하던,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Li}_2\text{O}$  성분들의 피크가 반응 후에 없어지거나, 크게 감소한 결과를 나타내 Fig. 3에서 나타난  $\text{C}_2$  선택도 감소의 원인을 찾을 수 있다.  $\text{BiOCl}$ 이 첨가된 경우에는 리튬의 특성 피크가 반응 후에도 대부분 존재하는 것을 볼 수 있으며, 반응 전의 Fig. 6의 a)와 Fig. 7의 a)를 비교해 볼 때에도  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$  촉매 상에 리튬의 특성 피크들이 많이 존재하였는데, 이는  $\text{BiOCl}$ 의 첨가로 인해 반응 및 소성에 의한 리튬의 소실이 억제된다는 것을 나타낸다. 또한 Fig. 7에서 보듯이 소성 후  $\text{BiOCl}$ 의 일부는  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ 로 분해되고, 대부분은  $\text{Bi}_4\text{O}_7\text{Cl}_2$  형태의 다합체를 형성하는 것으로 나타났다.

Fig. 8에는  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-10 wt% BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$  촉매의 FT-IR 분석 결과를 나타내었다.  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 경우  $510\text{ cm}^{-1}$  근처에서 특성 피크를 나타내나  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 가 첨가될 경우  $860$ ,  $1,440$ ,  $1,500\text{ cm}^{-1}$  근처의 피크가 생기는데 이 중  $1,440$ ,  $1,500\text{ cm}^{-1}$  근처의 피크가 반응의 활성점인 리튬과 산소의 결합에 의해 나타나는 피크이다.  $\text{BiOCl}$ 이 첨가될 경우에는  $510\text{ cm}^{-1}$  근처의  $\text{Sm}_2\text{O}_3$  특성 피크가 감소하며,  $540\text{ cm}^{-1}$  근처의  $\text{BiOCl}$ 에 의한 새로운 특성피

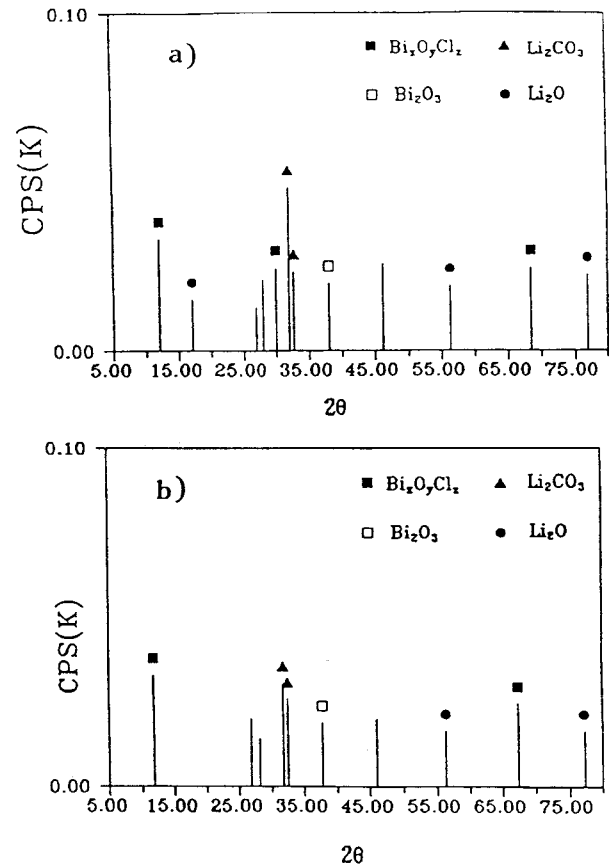


Fig. 7. XRD patterns of 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-10 wt% BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$  mixed oxide.  
a) before reaction, b) after 5 hr-reaction

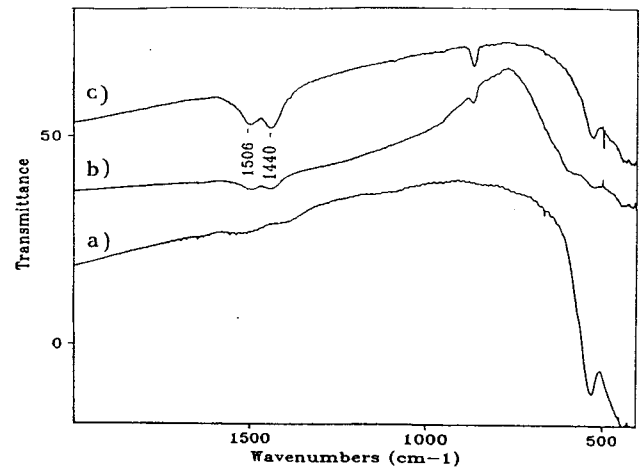


Fig. 8. FT-IR spectra of mixed oxides.

a)  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , b) 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , c) 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-10 wt% BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$

크가 생성된다. 또한  $1,440$ ,  $1,500\text{ cm}^{-1}$  근처의 두 피크의 강도가  $\text{BiOCl}$ 의 첨가에 의해 증가하는 경향을 볼 수 있다. 즉  $\text{BiOCl}$ 의 첨가에 의해 반응 활성점이 안정된다는 사실을 확인해 볼 수 있었다.

Fig. 9는  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ , 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ , 5 wt%  $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{-10 wt% BiOCl-Sm}_2\text{O}_3$  촉매의 암모니아 TPD 분석 결과를 나타내었는데, 그림에서 보듯이  $\text{Sm}_2\text{O}_3$ 의 경우  $650^\circ\text{C}$  부근의 산점을 가지고 있으나,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 의 첨가에 의해 산량이 크게 줄어든 결과를 나타내며, 여기에 다시

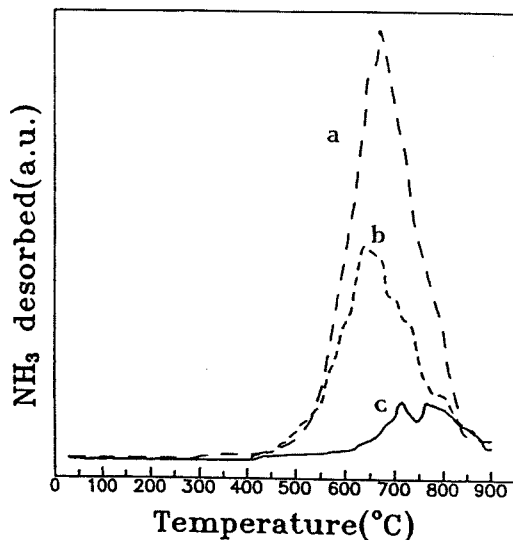


Fig. 9. NH<sub>3</sub>-TPD profiles of mixed oxides.

a) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) 5 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) 5 wt% Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-10 wt% BiOCl-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

BiOCl이 첨가될 경우 대부분의 산점이 줄어든 결과를 나타내고 있다. Otsuka 등[15]은 OCM 반응에 있어서 산점이 메탄을 CO 및 CO<sub>2</sub>로 완전 산화시키는 활성점이라 규명하고, 산점을 최대한 제거하는 것이 부반응을 억제하고 C<sub>2</sub> 선택도를 증가시키는데 중요하다고 보고하였는데, 본 연구에서도 산점량이 적을수록 C<sub>2</sub> 선택도가 증가하는 결과를 나타내었다.

#### 4. 결 론

BiOCl이 첨가된 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합산화물 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응을 수행하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>가 첨가되면 C<sub>2</sub> 선택도가 증가했으나, 시간이 지남에 따라 점차 활성이 줄어들었는데 이는 반응 중에 OCM 반응의 활성점인 리튬이 소실되기 때문이었다.

(2) BiOCl이 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합 산화물 촉매에 첨가되면, CH<sub>4</sub> 전환율은 크게 변하지 않으나 C<sub>2</sub> 선택도가 크게 증가하였으며 활성도 오랜 시간 동안 유지되었는데, 그 이유는 BiOCl이 OCM 반응의 활

성점인 리튬을 안정화시키기 때문이었다.

(3) Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에 Li<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 BiOCl이 첨가될 경우 Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상의 산점이 감소하였는데, OCM 반응에서 산점이 많이 존재할수록 C<sub>2</sub> 선택도는 감소하는 경향을 나타냈다. 즉, CO, CO<sub>2</sub>로의 완전산화반응은 주로 산점에서 일어났다.

(4) Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 혼합산화물 촉매에 BiOCl대신 Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 첨가하면, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 첨가되지 않았을 때와 비교해 별 효과가 없었다. 즉, 리튬을 안정화시키는 것은 Bi가 아니라 BiOCl 화합물이었다.

#### 감 사

본 연구는 (주)SK에서 지원했던 연구비로 수행되었으며, 지원에 감사드립니다.

#### 참고문헌

- Kim, S.-C. and Yu, E.-Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **28**, 536(1990).
- Kim, C. S. and Lee, W. Y.: *HWAHAK KONGHAK*, **31**, 62(1993).
- Kim, S. C., Sunwoo, C. S. and Yu, E. Y.: *Korean J. Chem. Eng.*, **7**, 279(1990).
- Kim, S. H., Cho, S. M. and Yoon, K. J.: *Korean J. Chem Eng.*, **14**, 69(1997).
- Keller, G. E. and Bhasin, M. M.: *J. Catal.*, **73**, 9(1982).
- Amnemoniya, Y., Birrs, V. I., Golezdzinowski, M., Galuszka, J. and Sanger, A. R.: *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **32**, 163(1990).
- Lee, J. S. and Oyama, S. T.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**(2), 242(1988).
- Otsuka, K., Jinno, K. and Morikawa, J.: *J. Catal.*, **100**, 353(1986).
- Matir, W. and Lunsford, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 3728(1981).
- Campbell, K. D., Zhang, H. and Lunsford, J. H.: *J. Phys. Chem.*, **92**, 750(1988).
- Burch, R., Squire, G. D. and Tsang, S. C.: *Appl. Catal.*, **43**, 105 (1988).
- Chung, J. S.: MS Thesis, Seoul Nat'l Univ.(1993).
- Khan, A. Z. and Ruckenstein, E.: *J. Catal.*, **138**, 322(1992).
- Weissman, M. and Benson, S. M.: *Intern. J. Chem. Kinet.*, **16**, 307 (1984).
- Otsuka, K., Hatano, M. and Komatsu, T.: *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **36**, 383(1988).