

담지 금속 촉매를 이용한 메탄의 고급탄화수소로의 전화반응

정 헌[†] · 우진제* · 정성일**

한국에너지기술연구원

*우성양행

**한남대학교 화공고분자공학부

(2001년 3월 27일 접수, 2002년 4월 17일 채택)

Catalytic Conversion of Methane to Higher Hydrocarbons using Supported Metal Catalysts

Heon Jung[†], Jin Je Woo* and Seong Ihl Cheong**

Korea Institute of Energy Research, Daejeon 305-343, Korea

*WooSung Veter. Pharm. Co. Ltd, Korea

**Dept. of Chemical and Polymer Engineering, Hannam University, Daejeon 306-791, Korea

(Received 27 March 2001; accepted 17 April 2002)

요 약

담지 금속 촉매를 이용하여 메탄을 2단계 반응에 의해 C₂ 이상의 탄화수소로 전화시키는 방법을 연구하였다. 1단계로 메탄을 금속 촉매와 접촉시켜 금속-탄소화합물 및 수소를 만들고, 2단계로 금속-탄소화합물을 수소와 반응시켜 C₂ 이상의 탄화수소를 얻었다. 반응은 알루미늄에 루세늄 혹은 백금을 담지시킨 촉매층을 채운 석영반응기에서 진행되었고 질량분석기 및 GC를 이용하여 반응물을 분석하였다. 수소화분해 반응 활성이 너무 큰 촉매는 수소화반응 단계에서 메탄을 주로 생산하여 C₂ 이상의 탄화수소 수율이 낮고, 수소화분해 반응 활성이 너무 작은 촉매는 탄소화합물의 생성이 어려울 뿐 아니라 생성 속도도 낮았다. 따라서 적당한 수소화분해 반응 활성이 2단계 반응에 의한 메탄전화 반응 촉매의 필수 조건임을 추정할 수 있었다. 담지 금속은 루세늄에 비해 백금이, 백금 담지시 담지량은 0.5%보다는 5%가 적당한 수소화분해 반응 활성을 소유함을 알 수 있었다. 메탄흡착의 최적온도는 250 °C 부근이었다. 본 연구에서 사용된 귀금속 촉매들은 메탄으로부터 수소를 직접 제조하는 촉매 분해기술에도 사용 가능성이 있음을 확인하였다.

Abstract – Methane could be converted to higher hydrocarbons by the two-step reaction using supported metal catalysts. At the first stage methane contacted with metal surface to produce carbonaceous species and hydrogen. Carbonaceous species then reacted with hydrogen to produce higher hydrocarbons at the second stage. Experiments were carried out with alumina-supported ruthenium or platinum catalysts using a quartz tubular reactor. The reaction mixtures were analyzed with a mass spectrometer and a gas chromatograph. The catalyst with too high hydrogenolysis activity produced mostly methane in the second-stage hydrogenation reaction, resulting in the low selectivity toward higher hydrocarbons. When the catalytic activity for the hydrogenolysis reaction was too low, both the selectivity of higher hydrocarbons and the reaction rate were low. Thus, it was concluded that the metal catalyst should have the moderate catalytic activity toward the hydrogenolysis reaction for the maximum conversion of methane to higher hydrocarbons. Supported platinum catalysts exhibited the lower hydrogenolysis activity than the supported ruthenium catalyst, producing larger amounts of higher hydrocarbons. Among supported platinum catalysts, the 5% platinum supported on alumina catalyst, having the moderate hydrogenolysis activity, was superior to the 0.5% Pt supported catalyst. The optimum temperature for the adsorption of methane on metal surface was about 250 °C. The noble metal catalysts tested in this work can also be applied to the process of producing hydrogen by direct decomposition of methane.

Key words: Methane Conversion, Higher Hydrocarbon, Supported Metal Catalyst

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: jungh@kier.re.kr

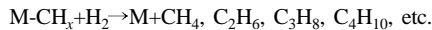
1. 서 론

천연가스는 80% 이상이 메탄으로 구성되어 있고 현재까지는 에너지 용도로 주로 사용되어 왔다. 천연가스가 석유대체자원으로 사용되기 위해서는 메탄을 경제적으로 석유화학의 기초 원료로 전환시킬 수 있는 기술의 개발이 필요하다. 천연가스는 생산지가 대부분 원거리에 존재하여 수송과 관련된 비용 문제가 있으며, 현재까지 개발된 메탄 전환기술의 대부분이 에너지 집약적인 기술로 기존 원유로부터의 석유화학 원료를 제조하는 기술에 비하여 경제성이 낮아 상업화되지 않고 있다. 경제성을 높이기 위한 노력으로 천연가스를 고급탄화수소로 직접 전환하는 기술이 1970년대 초반부터 연구가 시작되었다. 현재까지 가장 유망하다고 알려진 OCM(oxidative coupling of methane)법은 메탄을 에탄이나 에틸렌으로 직접 전환되는데 장애가 되는 열역학적 장벽을 산소를 주입하여 물을 동시에 만들어서 극복하도록 되어 있다[1-5]. 그러나 많은 연구에도 불구하고 산소가 반응물인 메탄과 반응하여 일산화탄소나 이산화탄소로 전환되어 원하는 생성물인 C_2 이상 탄화수소의 수율이 경제성의 하한인 30%를 넘지 못하고 있다.

최근 산소를 사용하지 않고 여러 가지 금속촉매를 이용하여 낮은 온도에서 메탄으로부터 직접 C_2 이상 탄화수소를 제조하는 방법에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[6-8]. 금속촉매가 낮은 온도에서 메탄을 직접 흡착할 수 있고 높은 온도에서 메탄을 탄소와 수소로 분리할 수 있다는 사실은 널리 알려져 있다. 이에 착안하여 1단계로 메탄과 적당한 금속을 반응시켜 금속-탄소화합물을 만들면서 수소를 부산물로 얻는다.



이 때 금속에 생성된 탄소화합물(CH_x)은 고분자화(polymerization)가 되고, 2단계로 금속-탄소화합물을 1단계에서 회수된 수소와 반응하여 에탄 이상의 반응물을 만들고 금속을 다시 재생하여 사용하는 사이클을 반복하는 방법이 최근에 제안되었다[6-14].



이 방법은 산소가 사용되지 않으므로 OCM법과는 달리 메탄이 이산화탄소로 소모되지 않는 장점이 있다.

Koerts 등[6-8]은 여러 종류의 금속(Fe, Co, Ni, Cu, Ru, Rh, Pd, Au)을 담지한 촉매를 사용하여 위의 반응 메커니즘을 조사하였다. 이들은 탄소화합물이 3종류가 생긴다고 추정하였다. 첫 번째인 C_{α} 는 carbide surface carbon으로 C_2 이상 탄화수소의 생성이 가장 용이한 탄소화합물이고, 두 번째인 C_{β} 는 amorphous carbonaceous compound로 230°C 이상에서 수소화되며 약간만 C_2 이상 탄화수소로 전환되고 대부분 메탄으로 수소화된다. 마지막인 C_{γ} 는 unreactive graphitic carbon으로 전부 메탄으로 수소화되며 수소화온도도 377°C 이상으로 높다. 따라서 C_{α} 의 생성이 많아야 두 번째 수소화반응에서 C_2 이상 탄화수소의 수율이 향상된다. 조사한 여러 금속 중에서 철의 경우 금속과 탄소와의 결합력이 강하여 높은 온도에서 주로 메탄이 생성되었고, 니켈의 경우 금속과 탄소와의 결합력이 너무 낮아 표면에서 고분자화 되지 못하여 메탄만 발생되었다. 루테튬과 코발트만이 적당한 탄소와 금속과의 결합력을 소유하여 C_2 이상 탄화수소의 발생이 용이하였다. 따라서 메탄과 적당한 결합력을 갖는 촉매의 선정과 흡착 및 반응조건을 찾는 것이 C_2 이상 탄화수소의 수율을 높이는 데 매우 중요한 요인이라고 발표하였다.

Solymosi 등[9]은 담지된 팔라듐촉매를 사용하여 메탄의 분해반응에 관하여 관찰한 결과 메탄이 분해되면서 수소가 생성되고 이렇게 생성된 수소를 회수하여 2단계 반응에서 수소의 분압을 높여 C_2 이상 탄화수소의 수율을 높이는 데 사용될 수 있다고 하였다. 또 금속이 담체에 분산되는 분산도 및 담체의 종류가 메탄의 흡착속도뿐 아니라 2단계반응인 수소화반응에도 크게 영향을 미친다고 발표하였다. Marceau 등[10]

은 실리카에 담지된 유럽표준 백금촉매(6.3% Pt/SiO₂, EUROPT-1)를 이용하여 수소화반응을 실시한 결과 메탄이 흡착된 탄소화합물의 수소화반응은 15분에 50% 정도로 천천히 진행되며 메탄, 에탄, n-펜탄이 생성물의 대부분을 차지함을 관찰하였다. Belgued 등[11-13]은 동일한 백금촉매(EUROPT-1)를 이용하여 메탄흡착과 탄소화합물 수소화를 수행한 결과 흡착된 메탄 중 C_2 이상 탄화수소 수율이 7-9%임을 보고한 바 있다. 특히 메탄 흡착 시 온도, 시간, 수소 분압의 영향이 C_2 이상 탄화수소 수율에 큰 영향을 미치며, 2단계에서 수소 분압이 높을수록 C_2 이상 탄화수소 수율이 높아짐을 관찰하였다. 또 10회 반복된 사이클에도 촉매의 성능이 저하되지 않아 연속적인 공정에 응용할 수 있는 가능성을 보여 주었다.

최근에 발표된 결과에 의하면 메탄 분해를 거친 백금촉매를 사용할 경우 homologation 반응 시 회분식 반응기에서 40% 이상의 C_{2+} 수율을 얻을 수 있다고 하였다[14]. 그러나 위의 공정이 상업화되면 연속공정이 가능한 기술 개발이 필수적이다. 즉 1단계에서 생성된 수소가 2단계에서 사용될 수 있도록 회수가 가능하고, 촉매는 반복된 사용에도 활성이 저하되지 않아야 한다. 석유화학 공정의 유동접촉분해(FCC) 공정에서 사용중인 유동층 반응기를 도입하면 위의 공정은 연속적으로 조업이 가능할 것이다. 즉, 금속 촉매는 첫 번째 유동층 형태인 메탄 흡착반응기에서 메탄을 금속-탄소화합물로 만들고, 사이클론에 의해 금속촉매는 분리되어 두 번째 유동층 반응기인 수소화 반응기에 주입되어 수소와 반응, C_2 이상 탄화수소를 생성한다. 금속촉매는 수소화 반응기의 출구에 설치된 두 번째 사이클론에서 포집하여 메탄 흡착반응기로 이송되어 재사용 된다. 메탄 흡착반응기에서 배출되는 기체에 포함된 수소는 분리되어 두 번째 반응기의 수소화반응에 사용되며 메탄은 분리되어 원료로 재사용 된다.

2단계 방법에 의한 메탄전환기술이 상용화되려면 1단계 반응에서 C_{α} 의 생성을 최대화 하고 2단계 반응에서 C_2 이상 탄화수소의 수율을 극대화할 수 있는 촉매 및 반응조건을 찾는 것이 중요하다. 본 연구에서는 메탄의 전환반응 활성이 우수하다고 알려진 백금 및 루테튬 담지 촉매를 이용하여 촉매의 특성이 메탄의 흡착반응 및 수소화반응에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험

2-1. 실험재료

실험에 사용된 촉매는 알루미나 담지 귀금속 촉매로 백금계 촉매는 2종류의 백금 담지량을 가진 촉매를 사용하였다. 5% Pt/Al₂O₃(325 mesh, 250 m²/g)는 Aldrich사에서 구입하여 사용하였고, 0.5% 백금촉매는 θ-Al₂O₃를 담체로 과잉용액 함침법으로 제조하여 사용하였다. Koerts 등[6-8]에 의해 우수하다고 보고된 루테튬계 촉매로 5% Ru/Al₂O₃도 Aldrich사에서 구입하여 사용하였다.

Micromeritics사의 ASAP 2010 장치를 이용하여 CO를 흡착가스로 금속의 표면적, 분산도 및 평균 크기를 측정하였다. 각 촉매를 500°C의 수소 흐름 상태에서 1시간 동안 환원시킨 후, 500°C 및 상온에서 각각 2시간 및 1시간 동안 진공을 적용하여 수소를 제거하였고, 상온에서 CO를 흡착제로 화학흡착을 수행하여 얻은 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. The surface area, dispersion and average particle size of supported metal catalysts measured by CO chemisorption

| Catalyst | Metal surface area (m ² /g) | Dispersion (%) | Average particle size(nm) |
|--|--|----------------|---------------------------|
| 5% Pt/Al ₂ O ₃ | 2.96 | 24.0 | 4.7 |
| 0.5% Pt/Al ₂ O ₃ | 0.85 | 68.5 | 1.6 |
| 5% Ru/Al ₂ O ₃ | 2.70 | 14.8 | 9.0 |

실험에 사용된 가스는 99.99%이상의 고순도 및 초고순도 가스로 molecular sieve에 의해 추가로 정제하여 사용하였다.

2-2. 실험방법 및 분석

반응실험 장치는 소형 고정층 반응기를 사용하였고, 석영 재질 반응기의 외경 및 길이는 각각 0.6 cm 및 50 cm이었다. 분말 형태의 촉매는 대부분 0.1 g을 충전하였고, 촉매층 후반부에 열전대가 직접 삽입되어 촉매층의 온도를 측정할 수 있도록 되어 있다. Molecular sieve에 의해 정제된 메탄, 수소 및 헬륨은 mass flow controller(Brooks 5850E)로 유량을 조절하였다. 반응기에 충전된 촉매는 500 cc/min의 수소가 흐르는 상태에서 400 °C, 80분 동안 환원시켰다. 환원된 촉매의 온도가 원하는 메탄흡착온도(150-500 °C)까지 변화하는 동안 불활성기체인 헬륨을 촉매층에 통과시켜 물리 흡착된 잔류 수소를 제거하였다. 메탄은 유속을 200 cc/min으로 하여 10분 동안 흡착시켰다. 흡착 후 헬륨으로 잔류 메탄을 제거하였다. 수소화반응은 수소의 유속을 50 cc/min으로 하여 250 °C에서 수행하였다. 반응생성물 중 탄화수소는 FID를 장착한 GC(HP 5890)로 분석하였고 생성물의 조성을 연속적으로 관찰하기 위해 mass spectrometer(Balzers, QMS 2000)를 같이 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. 백금계 촉매

Belgued 등[11-13]에 의해 우수하다고 알려진 백금촉매(6.3% Pt/SiO₂, EUROPT-1)와 유사한 5% Pt/Al₂O₃ 0.1 g을 충전하고 250 °C에서 200 cc/

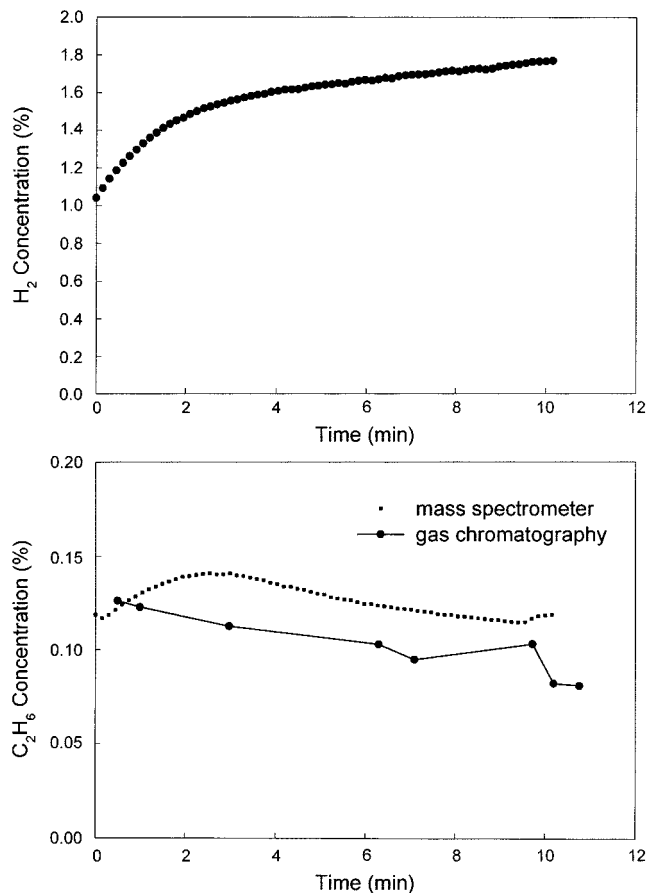
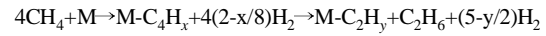


Fig. 1. The exit gas concentration profiles measured by mass spectrometer and gas chromatography during methane adsorption over 5% Pt/Al₂O₃ catalyst at 250 °C with 200 cc/min methane flow rate.

min의 메탄을 흘리며 흡착 시 배출되는 가스의 조성을 질량분석기와 GC에 의해 분석한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1의 시간에 따른 메탄 농도 변화에서 보는 바와 같이 질량분석기의 체류시간 지연효과를 고려하면 질량분석기에 의한 C₂H₆ 농도의 변화가 GC에 의해 측정된 농도 변화와 거의 일치함을 알 수 있다. 대부분의 흡착시간대에서 수소의 발생량이 메탄 발생량의 10배 정도임을 알 수 있다. 이는 대부분의 메탄이 백금 표면에서 탄소화합물을 생성하고 수소를 방출함을 의미한다. 이때 일부 탄소화합물은 다음 예와 같이 고분자화 반응과 함께 수소와 반응하여 C₂H₆으로 전환되어 배출된다.



Belgued 등[11]의 EUROPT-1 촉매의 경우 메탄과 접촉 후 2분이 지나면 수소나 C₂H₆의 발생이 급격히 감소하나, 5% Pt/Al₂O₃촉매는 수소의 발생이 10분이 지나도록 계속 증가한다. 또 수소의 발생 속도는 약 1.3×10^{-4} mol/min으로 EUROPT-1에 비해 10배 가량 높고 메탄의 발생속도도 9×10^{-6} mol/min으로 EUROPT-1에 비해 약 9배 높다. 따라서 본 연구에서 사용된 5% Pt/Al₂O₃촉매는 EUROPT-1보다 더 많은 양의 탄소화합물을 포함할 수 있음을 시사한다. 또한 메탄의 흡착 반응 시 수소의 발생이 계속 증가하는 것으로 보아 이 촉매는 메탄을 분해하여 직접 수소를 제조하는 반응에 효율적으로 사용될 수 있다.

메탄과 250 °C에서 10분간 반응하여 0.1 g의 5% Pt/Al₂O₃촉매에 생성된 탄소화합물을 같은 온도에서 50 cc/min의 수소로 수소화반응을 진행시키면서 GC에 의해 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서

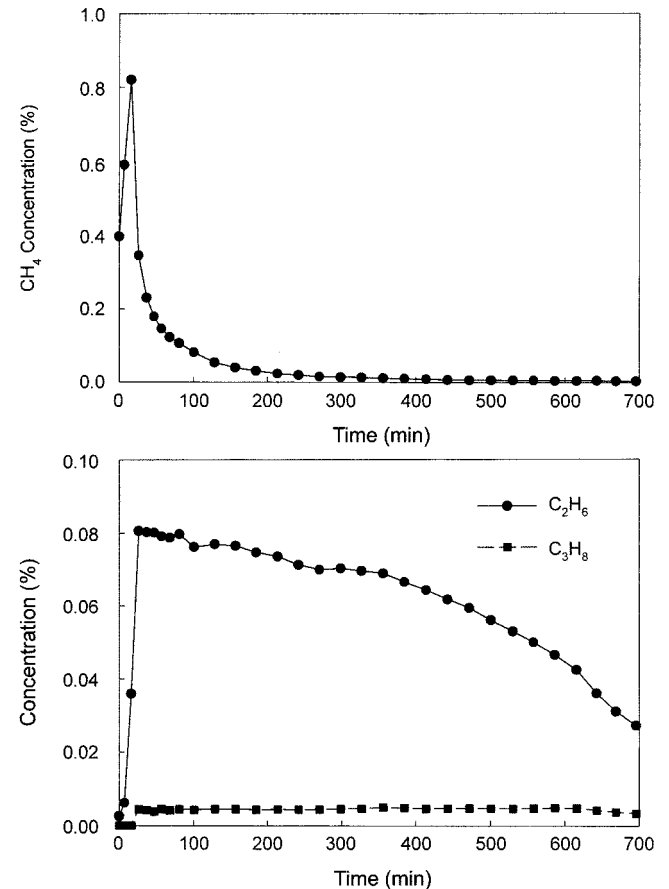


Fig. 2. The exit gas concentration profiles measured by gas chromatography during the hydrogenation reaction of adsorbed carbonaceous species over 5% Pt/Al₂O₃ catalyst at 250 °C with 50 cc/min hydrogen flow rate.

보는 바와 같이 백금표면에 생성된 탄소화합물의 많은 양이 다시 메탄으로 수소화되며 일부가 에탄과 프로판으로 전환됨을 알 수 있다. 질량 분석기에 의한 분석에 따르면 C_4 , C_5 및 C_6 등이 같이 발생되나 발생량이 작아서 GC로는 검출되지 않았다. Fig. 2에서 700분 동안 수소화되어 발생된 메탄, 에탄 및 프로판의 양을 그래프의 면적과 전체 가스 유속을 이용하여 계산하여 산출한 결과 메탄 884 μmol , 에탄 864 μmol 및 프로판 69 μmol 이었다. 따라서 C_2 이상 생성물의 선택도는 51.0%로 이 촉매의 성능은 유사한 조건에서 실리카에 담지된 유럽표준 백금촉매 (6.3% Pt, EUROPT-1)[12]의 C_2 이상 탄화수소 선택도 7.1-8.9%에 비해 월등히 높다. 전체 51%의 C_2 이상 선택도에서 에탄이 차지하는 비중이 93%이었다.

수소화반응 도중 시간에 따른 반응생성물의 분포를 살펴보면, 반응 초기 약 30분간 대부분의 메탄이 생성되는 반면에 에탄 및 프로판은 시간이 지나도 꾸준히 생성됨을 알 수 있다(Fig. 2). 따라서 수소화 반응시간이 적은 경우에는 축적된 생성물에 메탄이 많이 포함되어, 생성물 중 C_2 이상의 선택도는 낮게 나타난다. 즉, 수소화반응 최초 100분간 생성물 중 C_2 이상의 선택도는 19%로 700분간의 51%에 비해 훨씬 낮다. C_2 이상 탄화수소 선택도 및 생성량의 증가를 위해 수소화 반응시간을 늘리면 C_2 이상 탄화수소 생산성은 증가하나 경제성에 문제가 있을 수 있고 반응시간을 줄이면 생산성이 감소하므로 최적의 반응시간을 찾는 것이 중요하다.

메탄흡착 온도를 변화하여 5% Pt/ Al_2O_3 촉매에 생성된 탄소화합물을

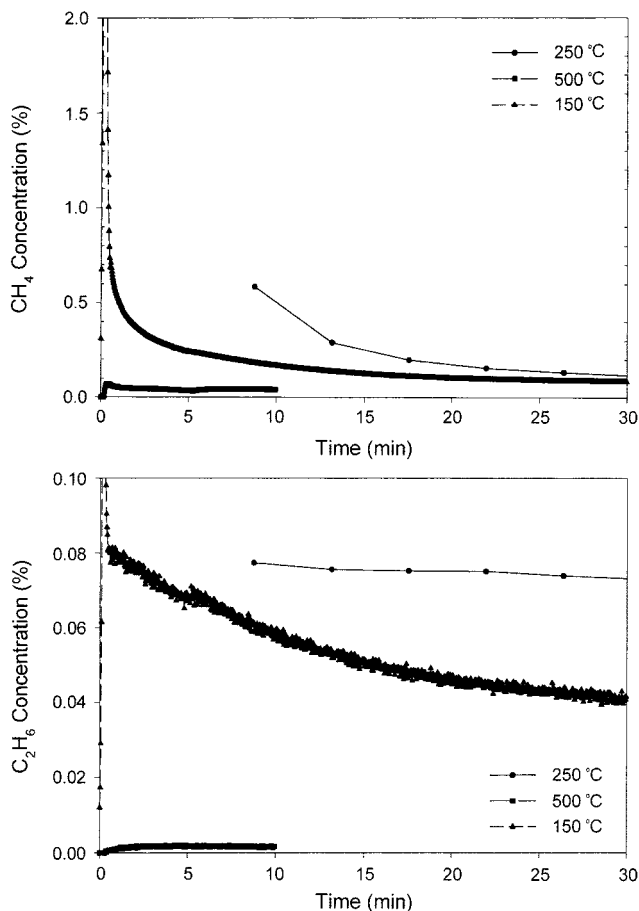


Fig. 3. The effect of methane adsorption temperatures on the exit gas concentrations measured by mass spectrometer during the hydrogenation reaction of adsorbed carbonaceous species over 5% Pt/ Al_2O_3 at 250 °C with 50 cc/min hydrogen flow rate(adsorption temperature of 500 °C: ■, 250 °C: ●, 150 °C: ▲).

250 °C에서 50 cc/min의 수소로 수소화반응을 진행시키면서 질량분석기 및 GC에 의해 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 500 °C에서 메탄을 흡착시킨 경우, 수소화반응 단계에서 메탄 및 에탄의 생성이 거의 이루어지지 않았다. 이는 500 °C의 메탄흡착 온도가 너무 높아서 흑연에 가까운 C_7 가 대부분 형성되고 C_7 의 수소화 온도는 377 °C 이상이므로 250 °C의 낮은 온도에서는 수소화가 어렵기 때문이다[6-8]. 150 °C에서 흡착시킨 경우에는 수소화에 의한 메탄 및 에탄의 생성이 어느 정도 이루어지나, 250 °C에서 흡착시킨 경우보다는 발생량이 적음을 알 수 있다. 이는 150 °C의 흡착온도가 너무 낮아서 탄소화합물의 생성이 충분하지 않기 때문이다. 따라서 최적의 메탄 흡착온도가 존재하며 5% Pt/ Al_2O_3 촉매의 경우에는 약 250 °C 부근임을 알 수 있다.

백금의 담지량이 수소화반응에 미치는 영향을 살펴보기 위해 0.5% 및 5% 백금을 알루미늄에 담지한 촉매를 사용하여 메탄흡착 및 수소화반응을 수행한 결과를 Fig. 4 및 5에 각각 나타내었다. 0.5% 백금촉매의 경우, 반응기에 충전된 백금의 절대량이 5% Pt/ Al_2O_3 촉매에 포함된 양의 10%이고 백금의 표면적 또한 29%에 불과하므로(Table 1), 메탄의 흡착에 의해 촉매에 생성될 탄소화합물의 양도 크게 작을 것이라고 예상할 수 있다. 흥미로운 것은 Fig. 4에서 보는 바와 같이 0.5% 백금촉매의 경우 메탄 흡착 시 에탄의 발생량이 5% 백금촉매에 비해 높았다. 전술한 바와 같이 메탄 흡착 시 에탄의 발생은 촉매 표면에 탄소화합물이 생성되면서 고분자화 되고, 이 고분자화합물이 부산물인 수소와 반응하여 탈착되기 때문이다. 이 때, 고분자화합물의 C-C 결합이 깨어지면서 수소와 반응하는 수소화분해(hydrogenolysis) 반응과 촉매 표면에 바로 생성된 dimer(C_2 가 2개인 화합물)의 수소화(hydrogenation) 반응 모두에 의해 에탄이 발생된다고 할 수 있다. 또한 C-C 결합이 완전히 깨져서 메탄이 다시 생성될 수도 있으나, 기체의 대부분이 메탄이므로 생성되는 메탄의 검지는 불가능하다. 백금 담지량이 낮으면 백금 입자의 크기는 작아지고(5% Pt/ Al_2O_3 촉매의 4.7 nm에 비해 0.5% Pt/ Al_2O_3 촉매의 1.6 nm, Table 1참조) 수소화분해 반응성이 높아져서, 메탄 흡착 시 촉매 표면에 생성된 탄소화합물이 동시에 생성되는 수소와의 반응에 의해 에탄 등으로 상당량이 제거되므로 충분한 양의 탄소화합물이 만들어질 수 없다. 이는 백금촉매 상에서의 수소화분해 반응이 촉매의 구조에 민감한 반응(structure sensitive)임을 시사하는 것이다. 일반적으로 수소화분해반응은 구조민감 반응이고 수소화반응은 구조비민감(structure insensitive) 반응으로 알려져 있다[15].

Fig. 5의 수소화반응 결과로부터 0.5% 백금촉매가 매개체인 백금의 양이 절대적으로 부족하며, 높은 수소화분해 활성 때문에 메탄 흡착 시 에

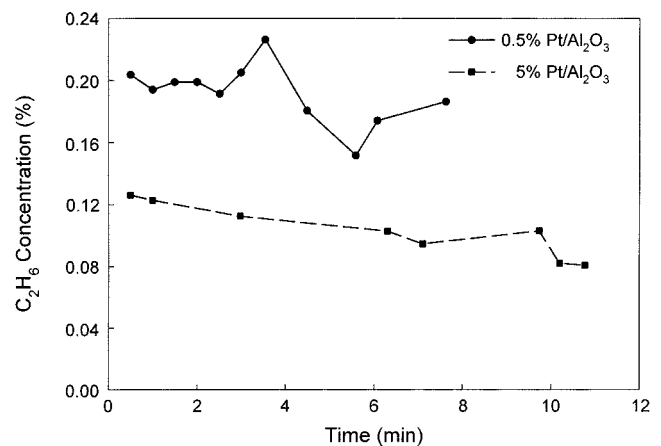


Fig. 4. The effect of platinum loading of the supported catalyst on ethane evolution during the methane adsorption over Pt/ Al_2O_3 at 250 °C with 200 cc/min methane flow rate.

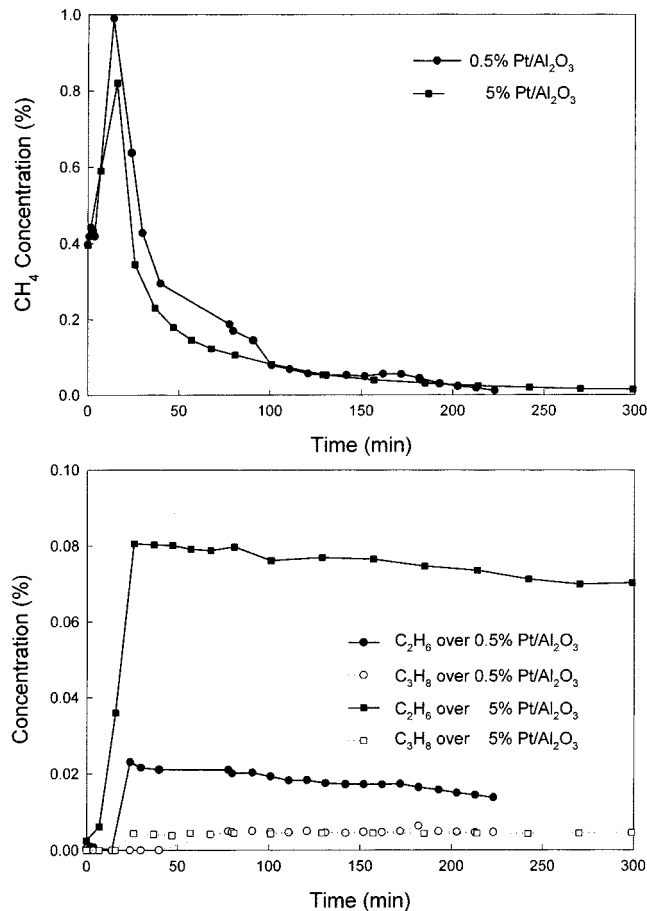


Fig. 5. The effect of platinum loading on the exit gas concentrations measured by gas chromatography during the hydrogenation reaction of adsorbed carbonaceous species over Pt/Al₂O₃ at 250 °C with 50 cc/min hydrogen flow rate.

탄으로 탄소화합물이 상당량 제거되어 금속표면에 축적된 탄소화합물이 부족한 점을 확실하게 알 수 있다. 메탄의 발생량은 0.5% 및 5% 백금촉매 경우 모두 전시간에 걸쳐 거의 같게 나타난다. 한편 0.5% 백금촉매의 경우 에탄의 발생량은 5% 백금촉매에 비해 약 1/4 수준이다. 촉매의 수소화분해 활성이 큰 경우 탄소화합물의 C-C 결합이 깨어지면서 수소와 반응하여 대부분 메탄으로 전환되고 일부분만 탄소수가 많은 에탄 프로판 등으로 전환된다. 0.5% 백금촉매의 경우 탄소화합물의 양이 절대적으로 적음에도 불구하고 수소화분해 능력이 커서 축적된 탄소화합물 대부분을 메탄으로 전환시켰고 소량의 탄소화합물이 에탄 및 프로판으로 전환된다. 이러한 요인에 의해 에탄 및 프로판의 생성량은 5% 백금촉매에 비해 크게 줄어드는 것으로 추정된다. 한가지 특이한 점은 프로판의 생성이 메탄의 생성이 소진한 후에 시작되었다는 것이다. 이는 입자 크기가 작은 백금촉매의 수소화분해 능력이 입자 크기가 큰 촉매에 비해 뛰어나다는 시사하는 또 다른 증거이다. 즉 수소화분해 하여 제거하기 쉬운 메탄을 우선적으로 생성한다는 것이다. 220분 동안 수소화하여 발생된 메탄은 872 μmol , 에탄 85 μmol 및 프로판 1.7 μmol 이었다. 따라서 C₂ 이상의 선택도는 13%로 이 촉매의 성능은 EUROPT-1[12]의 C₂ 이상 탄화수소 선택도를 약간 상회하였다. 그러나 수소화반응 최초 100분간의 C₂ 이상의 선택도도 5%로 5% 백금촉매의 19%의 약 1/4 정도이다.

이상의 결과에서 수소화분해 반응에 성능이 뛰어난 촉매는 C₂ 이상의 선택도 및 생산성이 낮으므로 최적의 금속 촉매는 적절한 수소화분

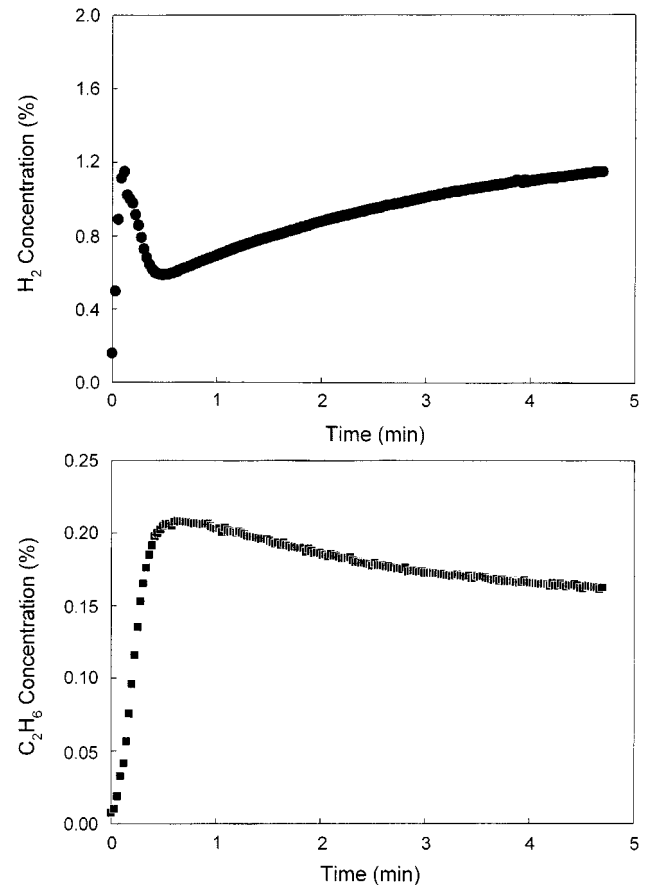


Fig. 6. The exit gas concentration profiles measured by mass spectrometer during methane adsorption over 5% Ru/Al₂O₃ catalyst at 250 °C with 200 cc/min methane flow rate.

해 능력을 가져야 하고, 백금계 촉매의 경우 금속 입자 크기로 조절이 가능함을 알 수 있다. 실제로 5% 백금촉매에 비해 백금의 담지량이 높은 EUROPT-1(6.3%) 촉매의 경우, 백금의 분산도가 65%로 5% 백금촉매의 24% 분산도에 비해 훨씬 높고 75% 이상의 백금입자 크기가 2 nm 이하로 0.5% 백금촉매의 입자 크기와 거의 같아, 5% 백금촉매에 비해 낮은 7.1-8.9%의 C₂ 이상 탄화수소 선택도를 보인다[12].

3.2. 루세늄계 촉매

루세늄의 담지량이 5%인 촉매를 백금계 촉매와 같은 조건(250 °C, 200 cc/min 메탄, 50 cc/min 수소)에서 메탄 흡착 및 수소화반응을 수행한 결과를 Fig. 6 및 7에 각각 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 5% Ru/Al₂O₃ 촉매의 경우, 메탄 흡착시 초기에 수소의 생성이 늘다가 감소한 후 다시 서서히 증가하였다. 초기의 수소발생 증가는 루세늄 표면에 흡착된 수소가 메탄이 흡착함에 따라 탈착되기 때문으로 생각된다. 흡착된 수소가 제거된 후에 메탄의 흡착에 의한 탄소화합물 생성으로 수소의 생성이 점차 증가한다. 5% 루세늄촉매의 메탄 흡착시 에탄 발생속도는 5% Pt/Al₂O₃ 촉매에 비해 약 40% 높았고 0.5% Pt/Al₂O₃ 촉매와 거의 같았다. 이는 앞에서 기술한 바와 같이 루세늄촉매가 5% 백금촉매에 비해 수소화분해 능력이 뛰어나기 때문으로 추정된다. Fig. 7의 수소화반응 결과에서 발생된 탄화수소의 90% 이상이 메탄이라는 점도 5% 루세늄촉매가 높은 수소화분해 활성을 갖고 있다는 사실을 뒷받침하고 있다. Amariglio 등[16]도 루세늄이 백금에 비해 수소화분해 활성이 높다고 보고한 바 있다.

20분 동안 수소화하여 발생된 메탄은 590 μmol , 에탄 58 μmol 및 프

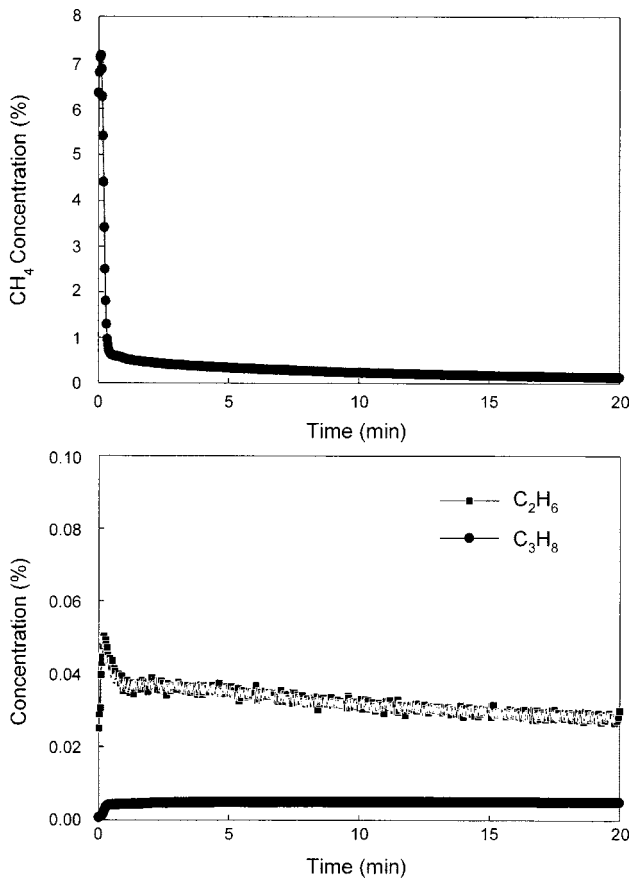


Fig. 7. The exit gas concentration profiles measured by mass spectrometer during the hydrogenation reaction of adsorbed carbonaceous species over 5% Ru/Al₂O₃ at 250 °C with 50 cc/min hydrogen flow rate.

로 판 8.6 μmol 이었다. 따라서 C₂ 이상의 선택도는 10%로 이 촉매의 성능은 5% 백금촉매에 비해 훨씬 낮다. 즉, 5% 루세늄촉매도 수소화분해 반응의 성능이 너무 뛰어나서 C₂ 이상 생성물의 높은 선택도 및 생산성을 기대하기 어렵다.

4. 결 론

금속촉매를 이용하여 메탄의 흡착에 의한 금속-탄소화합물 형성 및 수소의 발생 단계에 이은 금속-탄소화합물의 수소화에 의한 C₂ 이상의 탄화수소 제조 단계의 2단계 방법에 의해 메탄을 고급 탄화수소로 전환하는 연구를 수행한 결과 얻은 결론은 다음과 같다.

금속 촉매의 수소화분해 반응 활성이 C₂ 이상의 탄화수소 수율에 많은 영향을 끼친다. 즉, 수소화분해 반응에 활성이 너무 큰 촉매는 메탄 흡착 시 금속표면에 생성된 탄소화합물의 일부를 다시 메탄 및 에탄으로 제거하여 충분한 탄소화합물의 생성이 어렵고, 탄소화합물의 수소화 반응에서 메탄을 주로 생산하여 C₂ 이상의 탄화수소 선택도 및 생산성이 낮아진다. 수소화분해 반응의 활성이 너무 작은 촉매는 메탄흡착에 의한 탄소화합물의 생성이 늦고 또한 수소화에 의한 생성물의 생성 속도가 너무 낮아서 효율이 거의 없다. 따라서 적절한 수소화분해 반응 활

성을 지닌 촉매가 2단계 방법에 의해 메탄을 고급 탄화수소로 전환시키는 촉매의 필수 조건이다.

조사된 귀금속 촉매 중 5% Pt/Al₂O₃촉매가 0.5% Pt/Al₂O₃촉매 및 5% Ru/Al₂O₃촉매에 비해 수소화분해 반응 활성이 상대적으로 낮아, 2단계에서 51%이상의 에탄 및 프로판 선택도를 갖는 우수한 촉매로 판명되었다. 5% 백금촉매의 메탄흡착 온도를 변화시킨 결과, 낮은 온도에서는 탄소화합물의 생성량과 속도가 너무 낮고, 높은 온도에서는 C₂ 이상의 탄화수소가 거의 생성되지 않았다. 따라서 메탄흡착에 최적온도가 존재하며 그 온도는 250 °C 부근으로 확인되었다.

금속촉매를 이용한 2단계 방법에 의한 메탄의 전환기술은 반응 생성물 중 C₂ 이상의 탄화수소 선택도가 51%에 도달함에도 불구하고, 1, 2단계의 반응속도와 반응 생성물의 농도가 너무 낮았다. 반응속도를 높일 수 있는 효율적인 촉매의 개발과 함께 값싼 분리기술이 개발되면 실용화 가능성이 있을 것이다. 그러나 주 생성물이 포화탄화수소인 에탄 및 프로판으로 탈수소반응과 같은 추가 반응을 필요로 한다. 조사된 백금 및 루세늄 귀금속 촉매들은 오랜 시간 메탄과 반응하여도 수소의 생성량이 계속 증가하는 것이 관찰되었다. 따라서 이들 촉매들은 메탄으로부터 수소를 직접 제조하는 촉매 분해기술에 응용 가능성이 있다.

참고문헌

1. Keller, G. E. and Bhasin, M. M.: *J. Catal.*, **73**, 9(1982).
2. Ito, T., Wang, J. X., Lin, C. H. and Lunsford, J. H.: *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062(1985).
3. Korf, S. J., Roos, J. A., Diphoorn, J. M., Veehof, R. H. J., van Ommen, J. G. and Ross, J. R. H.: *Catal. Today*, **4**, 279(1989).
4. Lee, J. S. and Oyama, S. T.: *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 249(1988).
5. Lunsford, J. H.: *Catal. Today*, **6**, 235(1990).
6. Koerts, T. and van Santen, R. A.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1281(1991).
7. Koerts, T., Deelen, M. J. A., Pareja, P. and Amariglio, H.: *J. Catal.*, **138**, 101(1992).
8. Koerts, T. and van Santen, R. A.: *J. Mol. Catal.*, **74**, 185(1992).
9. Solymosi, F., Erdohelyi, A., Cserenyi, J. and Felvegi, A.: *J. Catal.*, **147**, 272(1994).
10. Marceau, E., Tatibouet, J.-M., Che, M. and Saint-Just, J.: *J. Catal.*, **183**, 384(1999).
11. Bellgued, M., Pareja, P., Amariglio, A. and Amariglio, H.: *Nature*, **352**(29), 689(1991).
12. Bellgued, M., Amariglio, A., Pareja, P. and Amariglio, H.: *J. Catal.*, **159**, 441(1996).
13. Bellgued, M., Amariglio, A., Pareja, P. and Amariglio, H.: *J. Catal.*, **159**, 449(1996).
14. Amariglio, A., Pareja, P., Bellgued, M. and Amariglio, H.: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 561(1994).
15. Satterfield, S. N.: "Heterogeneous Catalysis in Practice," McGraw-Hill, New York, NY, 131(1980).
16. Amariglio, H., Saint-Just, J. and Amariglio, A.: *Fuel Processing Technology*, **42**, 291(1995).