

## Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매의 제조와 메탄 부분산화에 의한 메탄올 합성반응에 응용

박은석 · 신기석 · 안성환 · 함현식<sup>†</sup>

명지대학교 화학공학과  
449-728 경기도 용인시 처인구 남동 산 38-2  
(2011년 8월 15일 접수, 2011년 9월 29일 채택)

### Preparation of Mo-Bi-V-Al Mixed Oxide Catalysts and Its Application to Methanol Synthesis by Partial Oxidation of Methane

Eun-Seok Park, Ki-Seok Shin, Sung-Hwan Ahn and Hyun-Sik Hahm<sup>†</sup>

Department of Chemical Engineering, Myongji University, San 38-2, Nam-dong, Yongin-si, Gyeonggi 449-728, Korea  
(Received 15 August 2011; accepted 29 September 2011)

#### 요 약

본 연구는 메탄 부분산화에 의한 메탄올 직접 합성을 위한 촉매 개발을 목표로 수행되었다. 이를 위하여 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 제조하였으며, 제조 방법에 따른 촉매 물성을 비교하고, 제조한 촉매를 이용하여 메탄올 합성 반응을 수행하여 그 결과를 검토하여 보았다. 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 비표면적이 훨씬 컸다. 입자가 작고 표면적이 클수록 부분산화반응보다는 완전산화반응이나 메탄올 산화반응이 더 잘 진행되어 메탄올의 선택도는 낮아지고 이산화탄소의 선택도는 증가하였다. 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 약 20 °C 정도 더 낮은 온도에서 더 높은 메탄올 선택도(13%)를 보였다. 두 방법으로 제조한 촉매의 XRD 분석 결과 두 촉매의 결정 구조가 서로 달랐다. 본 반응에서 압력이 증가할수록 완전산화 반응이 억제되고 부분산화 반응이 일어나서 메탄올의 선택도는 증가하였고 이산화탄소의 선택도는 감소하였다.

**Abstract** – This study was aimed at the development of catalysts for the direct methanol synthesis by partial oxidation of methane. Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts were prepared and characterized and used in the direct methanol synthesis reaction. The catalysts prepared by the sol-gel method had much larger surface areas than those prepared by the co-precipitation method. The larger the surface area was, the less the methanol selectivity was. The catalysts having larger surface area facilitate the complete oxidation of methane, decreasing the selectivity of methanol. The catalysts prepared by the sol-gel method showed higher methanol selectivity of 13% at 20 °C lower temperature than those prepared by the co-precipitation method. Through XRD analysis, it was revealed that the structures of the catalysts prepared by the two methods were different. In the reaction, methanol selectivity increased and carbon dioxide selectivity decreased with pressure due to the suppression of complete oxidation reaction at a high pressure.

Key words: Mo-Bi-V-Al Mixed Oxide Catalyst, Direct Methanol Synthesis, Partial Oxidation of Methane, Sol-Gel Method

#### 1. 서 론

주성분이 메테인 천연가스는 주로 연료로 이용되고 있다. 이 천연가스의 주성분인 메탄으로부터 메탄올과 같은 고부가가치의 액상 물질을 직접 합성하는 기술 개발이 필요하다[1,2].

메탄올은 화학공업의 중요한 기초 원료인 포름알데히드, 초산, DME, MTBE 등의 제조원료, 용제, 연료전지의 수소원 등으로 최근 그 수요가 증가하고 있다[3,4].

기존의 메탄올 합성 공정은 메탄으로부터 합성가스를 제조한 후 이 합성가스를 이용하여 메탄올을 합성하는 2단계공정(two-step

process)이다. 합성가스의 제조반응은 흡열반응으로 매우 많은 에너지를 요하는 고비용 공정이다. 이에 비해 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 직접 합성은 발열반응이고,  $\Delta G^\circ$ 가  $-86.2$  kJ/mol로 열역학적인 측면에서도 가능한 반응이다. 또한 1단계공정(one-step process)으로 경제적 우위가 예상된다. 따라서 이 반응에 적합한 활성을 가지는 촉매와 공정개발이 필요하다[5].

메탄의 산화와 관련된 화학반응식과  $\Delta G^\circ$  값을 Table 1에 정리하였다. Table 1에서 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 직접 합성반응의  $\Delta G^\circ$ 는  $-86.2$  kJ/mol로서 열역학적으로는 문제가 없는 반응이다. 그러나 메탄 완전산화반응과 메탄올 산화반응의  $\Delta G^\circ$ 가 각각  $-792.9$  kJ/mol 및  $-700$  kJ/mol로서, 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 합성보다는 완전산화에 의한 물과 이산화탄소의 생성이 열역학적으로

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
E-mail: hahm@mju.ac.kr

**Table 1. Possible reactions of methane oxidation**

Reaction	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)
$\text{CH}_4 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	-86.2
$\text{CH}_4 + 3/2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$	-571.1
$\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-792.9
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-236.8
$1/2\text{O}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2$	-217.6
$2/3\text{O}_2 + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	-700.0

더 유리하다. 따라서 완전산화반응이나 메탄올의 산화반응을 억제하고 본 반응을 촉진시킬 수 있는 촉매의 개발이 필요하다[6].

메탄으로부터 직접 메탄올을 합성하는 연구는 주로 금속 담지 촉매나 금속 산화물 촉매를 이용하여 수행되어져 왔다. 1998년 Taylor[7]는  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$  담체에 Cu, Co, Fe, V, Ga를 담지시킨 촉매들을 이용하여 반응실험을 한 결과  $\text{MoO}_3$ 를 담체로 이용한 경우  $\text{WO}_3$ 보다 더 우수한 결과를 보였다고 발표했다. 가장 우수한 결과를 보인 Cu/ $\text{MoO}_3$  촉매의 경우 450 °C, 15 bar,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 의 비 23/1에서 메탄 전환율 0.6%, 메탄올 선택도 19%의 결과를 얻었다. 1998년 Aoki[8]는  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  촉매를 함침법과 졸-겔법으로 제조하여 500 °C, 1 bar,  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 의 비 22/3에서 실험한 결과, 함침법으로 제조한 촉매가 메탄 전환율 0.58%, 메탄올 선택도 2%의 결과를 얻었고, 졸-겔법으로 제조한 촉매는 메탄 전환율 1.0%, 메탄올 선택도 13%의 결과를 얻었다. 그는 제조방법에 따라 촉매의 결정이 다르다고 발표하였다.

한 가지 성분보다는 본 반응에 활성을 보이는 여러 성분들의 복합 산화물 촉매를 이용한 연구들이 진행되고 있다. 이미 상업적으로 응용되고 있는 다른 분야의 부분산화 반응 촉매들은 단일 산화물이 아니고 복합 산화물 형태로 제조되고 있다. 2002년 Zhang[9]은 Mo-V-Cr-Bi-Si 복합 산화물 촉매를 이용하여 실험하였다. Mo는 부분 산화 생성물을 형성하는데 유리하고, V는 메탄의 C-H 결합 활성을 증진하는데 유리하다[10,11]. 또한 Cr은 메탄의 전환율을 증진하는데 효과적이며, Bi는 Mo과 V를  $\text{BiVO}_4$ ,  $\text{BiMoO}_6$ 의 형태로 결합시키는 역할을 위해 사용했다[5]. 그는 Mo-Bi-V-O중이 격자산소  $\text{O}^{2-}$ 의 반응성을 향상시킨다고 주장하였다. 2003년 Shin[12]은 4주기 전이금속인 Mn을 이용하여 Mo-Bi-Mn 복합 산화물 촉매를 제조하고 메탄의 부분산화 반응을 450 °C, 50 bar, 유속 110 ml/min 및  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 의 비 10/1에서 실험하여 메탄 전환율 7.8%, 메탄올 선택도 7.0%의 결과를 얻었다고 보고하였다.

복합 산화물 촉매는 일반적으로 공침법과 졸-겔법으로 제조한다. 졸-겔법으로 제조 시 변수로는 전구체의 종류, 가수분해 비율, 용매의 종류, 온도, pH 및 숙성시간 등이 있다. 이 중 가수분해 비율은

형성되는 입자의 크기나 형태에 밀접한 관련이 있는 것으로 보고되고 있다. 졸-겔 촉매의 특징은 높은 표면적과 기공부피, 적당한 기공크기, 고른 기공분포, 분자수준의 촉매를 제조할 수 있다는 장점이 있다[13,14].

본 연구는 일반적으로 부분산화 반응에서 많이 이용되는 Mo, Bi, V, Al의 복합 산화물 촉매를 공침법과 졸-겔법으로 제조한 후 촉매 제법에 따른 촉매의 특성변화를 조사하여 보았다. 제조한 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화 반응을 통하여 메탄올 합성을 실시하였으며, 그에 따른 촉매의 활성을 비교하여 보았다. 아울러 반응조건(온도, 압력, 유속)의 변화가 본 반응에 미치는 영향을 조사하여 보았다.

## 2. 실험

### 2-1. 촉매 제조

촉매 제조를 위한 전구체들을 Table 2에 나타내었다. Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 졸-겔법으로 제조하기 위한 알루미늄 성분 전구체로 aluminum tri-sec-butoxide(ATSB)를 이용하였다. 공침법으로 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매 제조 시 알루미늄 성분의 전구체로 aluminum nitrate를 이용하였다.

본 실험에서 제조한 촉매의 명칭과 조성에 대한 자료는 Table 3에 나타내었다. 본 실험의 앞선 연구자인 Shin[12]이 이용했던 Mo-Bi-Mn 복합 산화물 촉매는 Cat. A로 명명하였고, Mn대신 V를 이용한 촉매는 Cat. B로 명명하였다. 또한 공침법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al촉매는 Cat. C로 명명하였고, 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 촉매는 각 성분의 몰 비를 1:1:1:7로 고정하고  $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ATSB}]$ 의 비를 1.5/1, 5/1, 9.5/1로 하여 Cat. D, Cat. E, Cat. F로 각각 명명하였다.

졸-겔법으로 복합 산화물 촉매를 제조하는 과정을 Fig. 1에 나타내었다. 용매로 에탄올을 이용하여 80 °C로 가열 및 교반한다. 여기에 ATSB를 넣고 다시 격렬하게 교반한다. 산도 조절을 위하여  $\text{HNO}_3$ 를 첨가하고 가수분해 반응을 위한 물과 에탄올을 첨가하면 졸 형태의 용액이 된다. 이 용액에 Mo, Bi, V 성분의 전구체들을 첨가하여 상온으로 냉각시킨다. 효과적인 반응을 위해 물과 에탄올을 다시 첨가한다. 몇 분 사이에 겔이 형성되고 이 겔을 여과하여 분리

**Table 3. Catalyst Naming and Composition**

Catalyst	Component	Feature
Cat. A	Mo-Bi-Mn 1:1:1	-
Cat. B	Mo-Bi-V 1:1:1	-
Cat. C	Mo-Bi-V-Al 1:1:1:7	Co-precipitation method
Cat. D	Mo-Bi-V-Al 1:1:1:7	Sol-gel method $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ATSB}]=1.5/1$
Cat. E	Mo-Bi-V-Al 1:1:1:7	Sol-gel method $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ATSB}]=5/1$
Cat. F	Mo-Bi-V-Al 1:1:1:7	Sol-gel method $[\text{H}_2\text{O}]/[\text{ATSB}]=9.5/1$

**Table 2. Materials for catalyst preparation**

Precursor	Name	Company
$\text{Al}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3]_3$	Aluminum tri-sec-butoxide	ACROS
$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ammonium molybdate	SAMCHUN CHEMICAL
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Aluminum nitrate	JUSEI
$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Bismuth nitrate pentahydrate	JUSEI
$\text{NH}_4\text{VO}_3$	Ammonium metavanadate	SAMCHUN CHEMICAL
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	Ethyl alcohol	SAMCHUN CHEMICAL
$\text{NH}_4\text{OH}$	Ammonium hydroxide	SAMCHUN CHEMICAL
$\text{HNO}_3$	Nitric acid	DAEJUNG

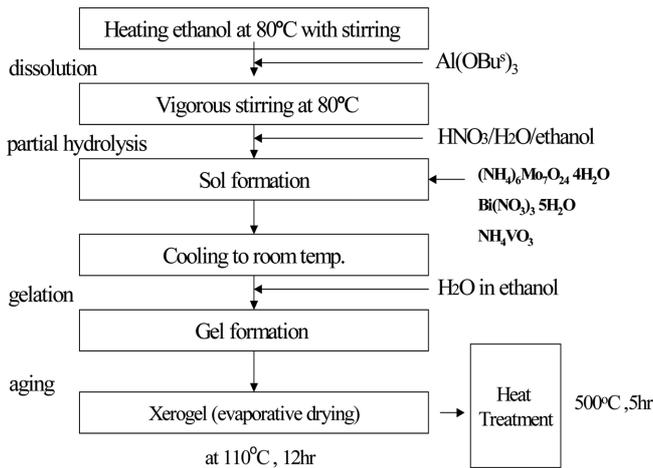


Fig. 1. Procedure for catalyst preparation by sol-gel method.

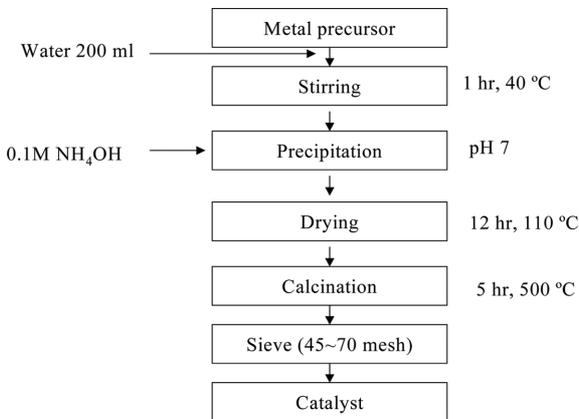


Fig. 2. Procedure for catalyst preparation by co-precipitation method.

한다. 이 겔을 공기 분위기 하에서 500 °C, 5시간 소성하여 촉매의 기계적 강도를 높이고 불순물을 제거한다[6,15]. 제조한 촉매는 데시케이터에 보관한다.

공침법에 의한 촉매 제조과정을 Fig. 2에 나타내었다. 전구체 ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O, Bi(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O, NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub>, Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O)를 물에 용해시켜 40 °C에서 1시간 동안 교반한다. 0.1 M NH<sub>4</sub>OH을 첨가하여 pH 7에서 침전시킨 후 여과한다. 침전물을 110 °C에서 12시간 동안 건조시킨 후, 500 °C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소성하여 기계적 강도를 높이고 불순물을 제거하여 촉매를 완성한다. 제조한 촉매는 데시케이터에 보관한다.

2-2. 실험 및 분석

Fig. 3에 본 반응의 실험장치도를 나타내었다. 반응기 길이는 40 cm, 반응기 직경은 3/8 in로 하였고, 재질은 stainless steel 316을 이용하였다. 반응기체의 유속은 MFC(mass flow controller, Brooks 5080E)를 이용하여 조절하였고, 출구 유속은 bubble flow meter로 측정하였다. 반응압력은 반응기 출구에 설치된 back pressure regulator(Tescom26~1700)를 이용하여 제어하였다.

반응실험은 촉매 0.2 g을 반응기에 채운 후 MFC를 통하여 메탄과 산소의 비를 일정하게 주입하였다. 기체의 역류를 막고자 check valve를 MFC 앞에 설치하였고, 각 기체의 유입 압력은 반응기 압력보다 5~6 bar정도 높게 하여 기체가 원활히 공급되도록 하였다.

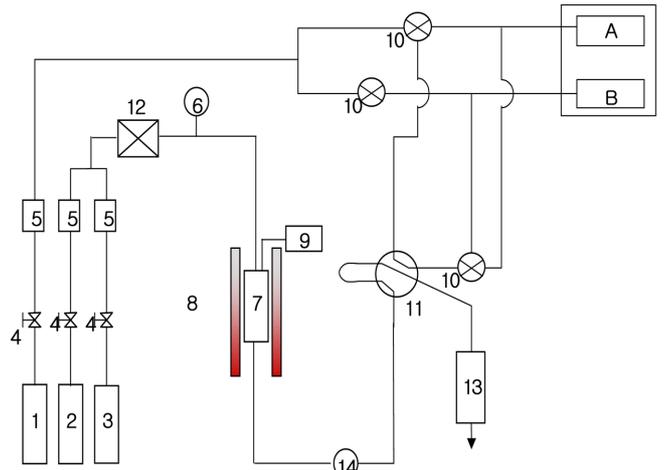


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1. He gas
- 2. CH<sub>4</sub> gas
- 3. O<sub>2</sub> gas
- 4. Check valve
- 5. Mass flow controller
- 6. Pressure gauge
- 7. Reactor
- 8. Furnace
- 9. Temperature controller
- 10. 3-way valve
- 11. 6-port sampling valve
- 12. Bubble flowmeter
- 13. Back pressure regulator

반응온도는 오차 범위 ±3 °C에서 조절하였으며 반응기 출구 쪽에는 폭발 시 촉매 층이 아래로 밀려날 것을 고려하여 filter를 설치하였다. 생성물은 샘플링 밸브를 이용하여 일정한 부피만큼만 GC에 주입하였다.

생성물 중 메탄올과 물은 Porapak Q column(80/100 mesh, 1/8"×8 ft)을 이용하여 분리하였고, 일산화탄소, 이산화탄소, 메탄 및 산소는 Carbosphere column(80/100 mesh, 1.8"×6 ft)을 이용하여 분리하였다. 분석은 TCD detector를 이용하였고, 원활한 분석을 위하여 GC 오븐의 온도를 50 °C에서 5분간 유지하다가 분당 3.5 °C의 속도로 120 °C까지 승온하였다.

제조한 촉매의 특성을 조사하고자 다음의 분석 기기들을 이용하였다. SEM(HITACHI S-4100)을 이용하여 촉매의 표면 상태와 입자크기를 알아보았으며, 촉매의 비표면적을 측정하기 위하여 BET 장치(Micromeritics, ASAP-2010)를 이용하였다. 촉매의 결정 구조 확인을 위하여 XRD(Rigaku, D/MAX-B)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. [H<sub>2</sub>O]/[ATSB]의 비에 따른 Mo-Bi-V-Al 졸겔 복합 산화물 촉매의 비교

제조한 촉매들의 표면 상태를 살펴보기 위하여 SEM을 이용하였으며, Fig. 4에 SEM 사진을 나타내었다. 모든 촉매는 산소 분위기에서 5시간 동안 500 °C에서 소성한 것이며, SEM은 15,000배의 배율로 측정하였다. Fig. 4에서 [H<sub>2</sub>O]/[ATSB]의 비가 증가할수록 입자가 작아짐을 볼 수 있다. 이러한 결과는 Hwang[16]의 결과와도 일치하며 [H<sub>2</sub>O]/[ATSB]의 비가 증가할수록 알콕사이드의 반응 속도가 매우 빨라 반응 초기에 알콕사이드가 액적 형태로 상 분리되기 이전에 축중합 반응에 의하여 매우 많은 수의 미세 입자가 생성되었다고 판단된다.

제조한 촉매의 비표면적을 측정하였으며, [H<sub>2</sub>O]/[ATSB]의 비에

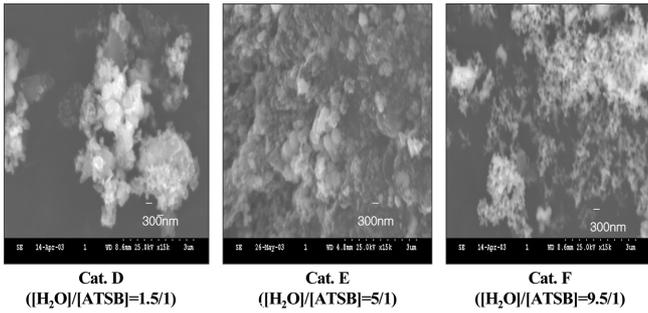


Fig. 4. SEM images of Mo-Bi-V-Al sol-gel mixed oxide catalysts prepared at different  $[H_2O]/[ATSB]$  ratios and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h.

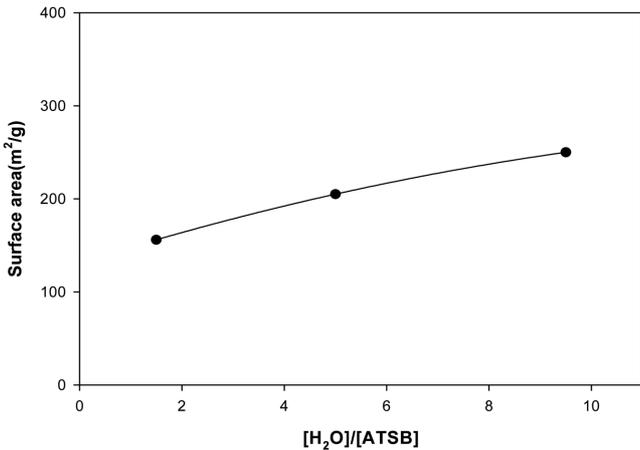


Fig. 5. Surface areas of Mo-Bi-V-Al sol-gel mixed oxide catalysts prepared at different  $[H_2O]/[ATSB]$  ratios and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$  for 5 h (Cat. D:  $[H_2O]/[ATSB]=1.5/1$ , Cat. E:  $[H_2O]/[ATSB]=5/1$ , Cat. F:  $[H_2O]/[ATSB]=9.5/1$ ).

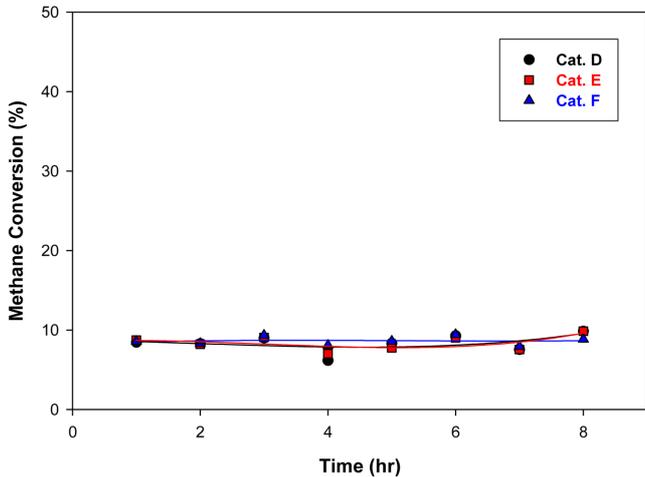


Fig. 6. Methane conversion of Mo-Bi-V-Al sol-gel mixed oxide catalysts prepared at different  $[H_2O]/[ATSB]$  ratios and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , for 5 h ( $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=50\text{ bar}$ ,  $CH_4/O_2=10/1$ , flow rate= $110\text{ ml/min}$ ), (Cat. D:  $[H_2O]/[ATSB]=1.5/1$ , Cat. E:  $[H_2O]/[ATSB]=5/1$ , Cat. F:  $[H_2O]/[ATSB]=9.5/1$ ).

다른 촉매의 비표면적을 Fig. 5에 나타내었다. Cat. D는  $156\text{ m}^2/g$ , Cat. E는  $205\text{ m}^2/g$ , Cat. F는  $250\text{ m}^2/g$ 로  $[H_2O]/[ATSB]$ 의 비가 증가할수록 증가하였다. 이는 SEM의 결과와도 일치한다.

제조한 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 합성반

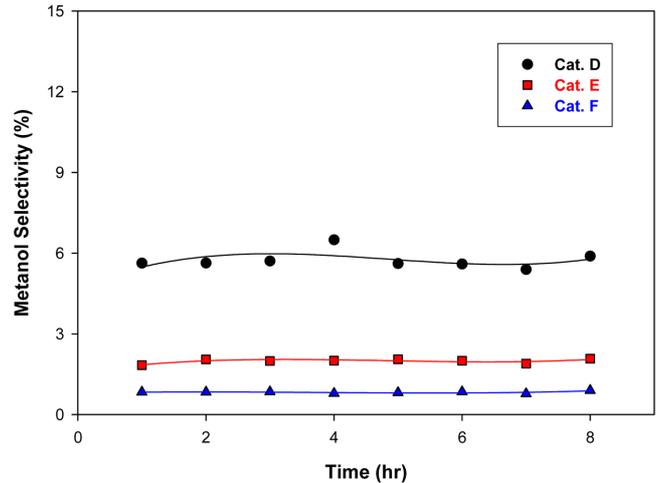


Fig. 7. Methanol selectivity of Mo-Bi-V-Al sol-gel mixed oxide catalysts prepared at different  $[H_2O]/[ATSB]$  ratios and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , for 5 h ( $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=50\text{ bar}$ ,  $CH_4/O_2=10/1$ , flow rate= $110\text{ ml/min}$ ), (Cat. D:  $[H_2O]/[ATSB]=1.5/1$ , Cat. E:  $[H_2O]/[ATSB]=5/1$ , Cat. F:  $[H_2O]/[ATSB]=9.5/1$ ).

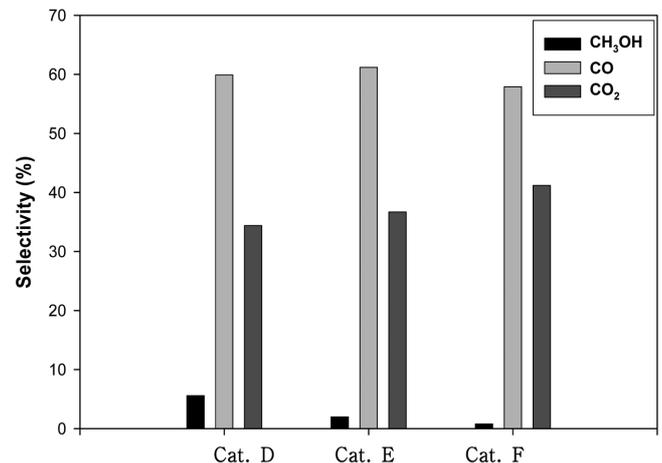


Fig. 8. Product selectivity of Mo-Bi-V-Al sol-gel mixed oxide catalysts prepared at different  $[H_2O]/[ATSB]$  ratios and calcined at  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , for 5 h ( $T=450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P=50\text{ bar}$ ,  $CH_4/O_2=10/1$ , flow rate= $110\text{ ml/min}$ ), (Cat. D:  $[H_2O]/[ATSB]=1.5/1$ , Cat. E:  $[H_2O]/[ATSB]=5/1$ , Cat. F:  $[H_2O]/[ATSB]=9.5/1$ ).

응을 수행하였으며 그 결과를 Figs. 6-8에 나타내었다. 메탄올 합성 반응은  $450\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $50\text{ bar}$ ,  $CH_4/O_2=10/1$  및 유속  $110\text{ ml/min}$ 의 조건에서 실시하였다. Fig. 6의 촉매에 따른 메탄 전환율을 살펴보면 촉매에 따른 전환율의 차이는 거의 없다. 이는 본 실험 조건에서 이용한 촉매의 표면적 차이가 전환율에 영향을 미치지 못함을 의미한다.

Fig. 7에 촉매에 따른 메탄올 선택도를 나타내었다. Cat. D는 6%, Cat. E는 2%, Cat. F는 1% 정도의 메탄올 선택도를 보였다. 이 결과로부터, 촉매의 입자가 작고 표면적이 클수록 메탄올 선택도가 감소하는 것을 알 수 있었다.

Fig. 8에 촉매에 따른 생성물들의 선택도를 비교해서 나타내었다. 이산화탄소의 선택도는 Cat. D < Cat. E < Cat. F 순으로 나타났다. 이로부터 본 실험조건에서 입자가 작고 표면적이 클수록 부분산화 반응보다는 완전산화반응이 유리하여 메탄올의 선택도가 감소함을 알 수 있었다.

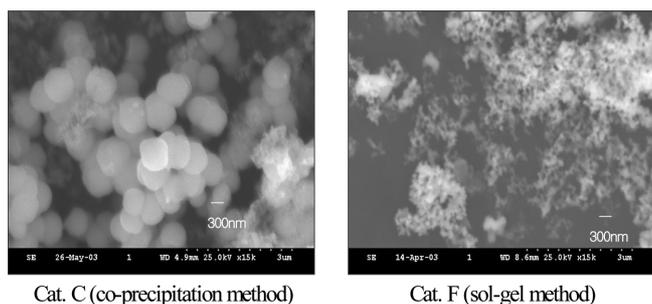


Fig. 9. SEM images of catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods and calcined at 500 °C for 5 h.

### 3-2. 공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매의 비교

Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 공침법(Cat. C)과 졸-겔법(Cat. F)으로 제조하여 비교하였다. Cat. C와 F의 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. 모든 촉매는 500 °C에서 5시간 동안 공기 분위기에서 소성하였고, SEM은 15,000배의 배율로 측정하였다. Fig. 9를 보면 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 입자 크기가 현저히 작음을 확인할 수 있다. 졸-겔법으로 제조한 촉매는 대략 10~100 nm정도이며, 공침법으로 제조한 촉매는 대략 300 nm정도에 크기를 보였다. Fig. 10에 Cat. C와 F의 BET 비표면적을 나타내었다. Cat. C의 비표면적은 2 m<sup>2</sup>/g이고, Cat. F는 250 m<sup>2</sup>/g로서 SEM 사진에서 예상된 것과 같이 비표면적의 차이가 컸다. 이로부터 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 미세하고 비표면적이 큼을 알 수 있었다. 이는 졸-겔법은 알콕사이드의 가수분해를 통하여 미세한 졸을 얻고 이를 겔화하여 미세한 입자를 얻는 반면, 공침법은 복합산화물 전구체들을 혼합한 후 공침시키므로 입자 크기가 더 커진 것으로 추정된다.

제조한 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 합성반응을 수행하였으며 그 결과를 Figs. 11-13에 나타내었다. 메탄올 합성반응은 450 °C, 50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1 및 110 ml/min의 유속에서 실시하였다. Fig. 11에 메탄 전환율을 나타내었다. 그림을 보면 메탄 전환율은 10% 정도이며, 촉매의 제조방법에 거의 영향을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 12에 메탄올 선택도를 나타내었다. 공침법으로 제조한 촉매는 10%, 졸-겔법으로 제조한 촉매는 1%의 메탄올

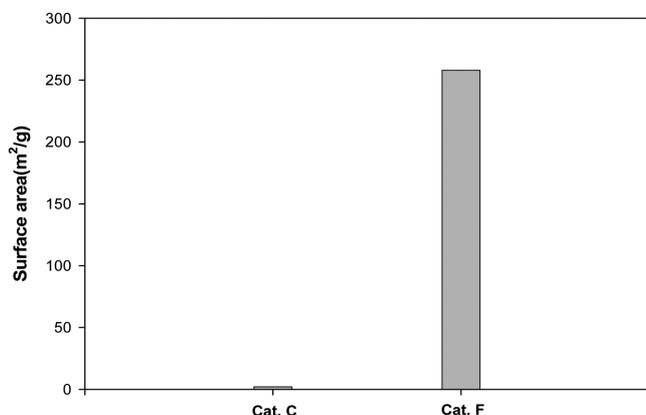


Fig. 10. Surface areas of catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods and calcined at 500 °C for 5 h (Cat. C : co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

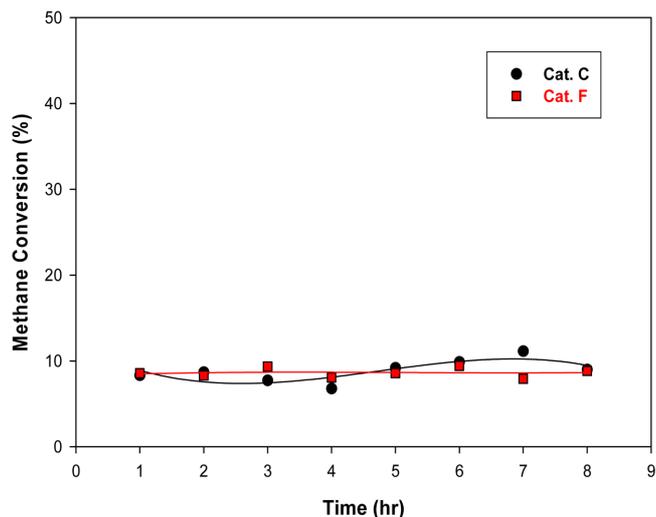


Fig. 11. Methane conversion of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (T=450 °C, P=50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1, flow rate=110 ml/min, calcined at 500 °C), (Cat. C: co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

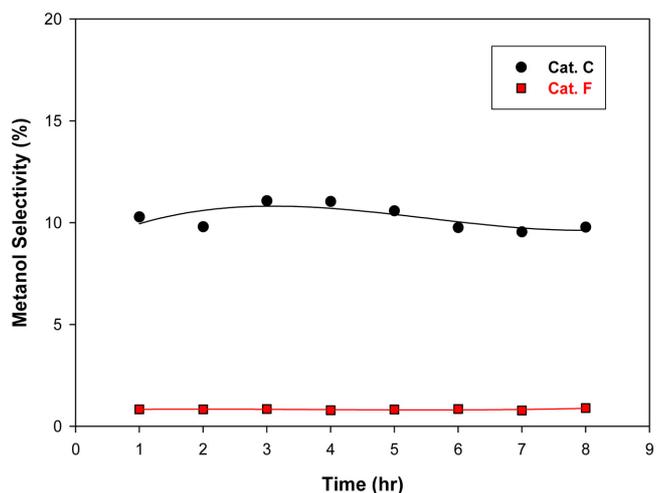


Fig. 12. Methanol selectivity of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (T=450 °C, P=50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1, flow rate=110 ml/min, calcined at 500 °C), (Cat. C: co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

선택도를 보였다. 이 결과는 3.1절에서 언급한 것과 같이, 본 실험 조건에서 촉매의 입자 크기가 작고 표면적이 클수록 메탄올의 선택도는 감소함을 보여준다. Fig. 13에 촉매에 따른(Cat. C 및 Cat. F) 생성물 분포를 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것처럼 입자의 크기가 작고 표면적이 클수록 부분산화반응보다는 완전산화반응이나 메탄올 산화반응이 진행되어 메탄올의 선택도가 낮고 이산화탄소의 선택도가 증가함을 알 수 있었다.

### 3-3. 공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매의 반응온도에 따른 반응성 비교

공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매의 반응온도에 따른 반응성을 조사하여 보았다. 반응조건은 400~480 °C, 50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1 및 유속 110 ml/min로 하였다.

Fig. 14에 반응온도에 따른 메탄 전환율을 나타내었다. 그림을 보

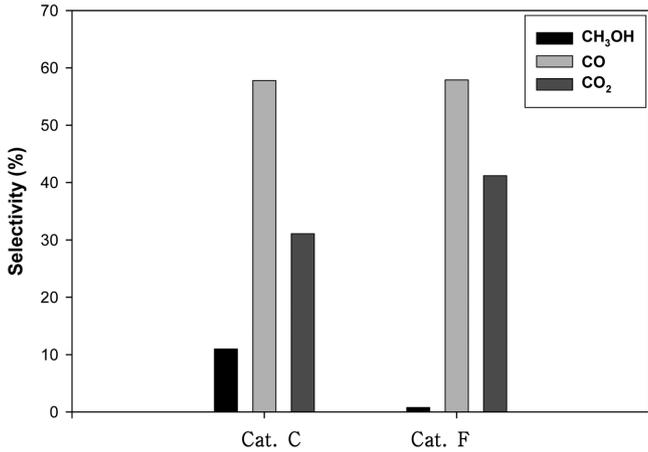


Fig. 13. Product selectivity of Mo-Bi-V-Al sol-gel mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (T=450 °C, P=50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1, flow rate=110 ml/min, calcined at 500 °C), (Cat. C: co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

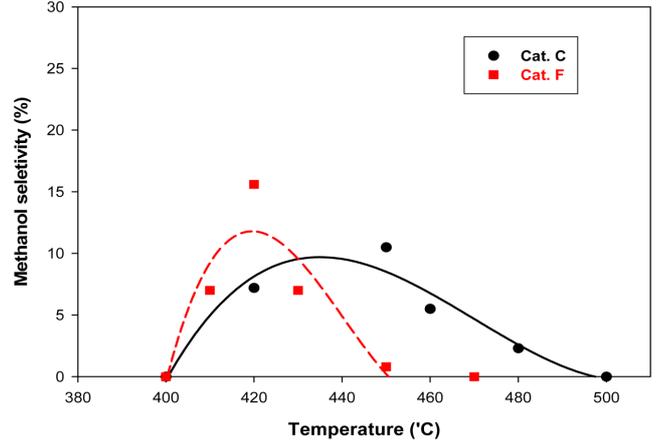


Fig. 15. Effect of temperature on methanol selectivity of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (T=400~480 °C, P=50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1, flow rate=110 ml/min, calcined at 500 °C), (Cat. C: co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

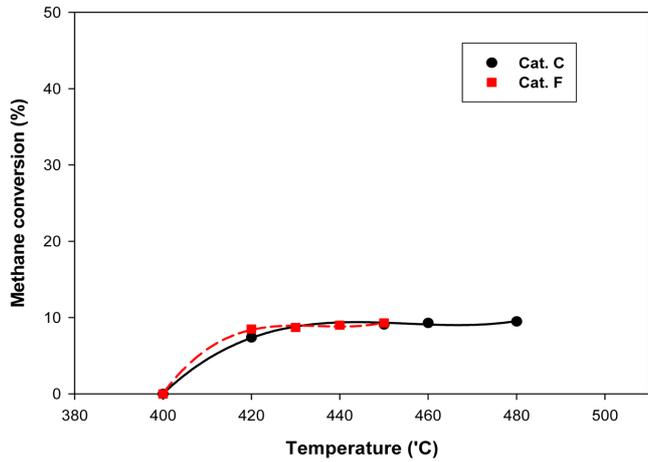


Fig. 14. Effect of temperature on methane conversion of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods (T=400~480 °C, P=50 bar, CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>=10/1, flow rate=110 ml/min, calcined at 500 °C), (Cat. C: co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

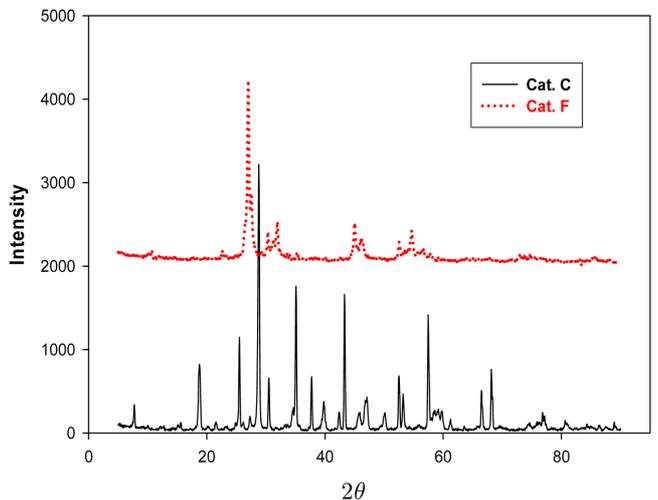


Fig. 16. XRD patterns of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by co-precipitation and sol-gel methods and calcined at 500 °C for 5 h (Cat. C: co-precipitation method, Cat. F: sol-gel method).

면 메탄의 전환율은 온도에 따라 증가하다가 430 °C 부근부터 10% 정도로 거의 일정함을 볼 수 있다. 이는 부분산화를 위하여 산소의 양이 메탄에 비해 훨씬 작기 때문에 발생하는 현상으로 볼 수 있다. 그리고 촉매에 따른 메탄 전환율의 차이는 거의 없었다. Fig. 15에 메탄을 선택도를 나타내었다. 그림을 보면 Cat. C는 440 °C 부근에서 10% 정도의 가장 높은 메탄을 선택도 나타내었고 Cat. F에 비해 넓은 온도 범위에서 메탄을 선택도를 나타내었다. 그러나 Cat. F는 420 °C 부근에서 13% 정도의 가장 높은 메탄을 선택도를 보이며 좁은 온도 범위에서 메탄율이 형성되므로 쉽게 메탄율이 산화됨을 추정할 수 있다. 또한 Cat. C에 비해 Cat. F가 20 °C 정도 더 낮은 온도에서도 우수한 메탄을 선택도를 보임으로써 메탄을 합성하는 경로의 활성화 에너지를 낮춘 것으로 추정된다.

Cat. C 및 F의 결정구조 차이를 알아보기 위하여 XRD를 이용하였다. Fig. 16에 두 촉매의 XRD pattern을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있는 것과 같이 두 촉매의 XRD 피크 모양과 위치가 많이 달랐

다. 복합 산화물의 구조에 대한 정보 부족으로 정확한 결정구조 차이를 판별할 수는 없었지만, 공침법과 졸-겔법으로 제조한 촉매의 결정 구조가 서로 다를 수 있었다.

### 3-4. 메탄을 합성반응에서 반응압력 및 유속의 영향

지금까지의 실험결과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매(Cat. F)가 반응온도 420 °C, 반응압력 50 bar, 유속 110 ml/min 및 CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub>의 비 10/1에서 메탄 전환율 10%, 메탄을 선택도 13%로 가장 우수한 결과를 보였다. 따라서 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 이용하여 메탄을 합성반응에서 반응압력과 유속의 영향을 살펴보았다.

Fig. 17에 반응압력에 따른 메탄 전환율을 나타내었다. 반응압력은 30, 40 및 50 bar로 변화시켰다. Fig. 17을 보면 메탄 전환율은 반응압력에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. 즉 본 반응조건에서 압력의 영향을 거의 받지 않았다. 이는 부분산화를 위하여 산소의 양

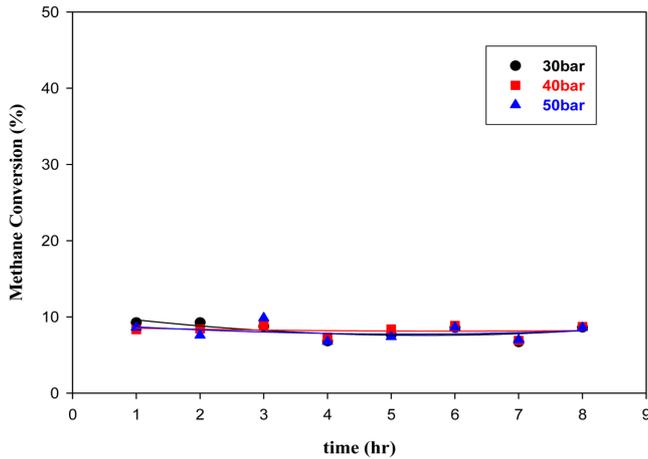


Fig. 17. Effect of pressure on methane conversion of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flow rate=110 ml/min,  $\text{CH}_4/\text{O}_2=10/1$ , calcined at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

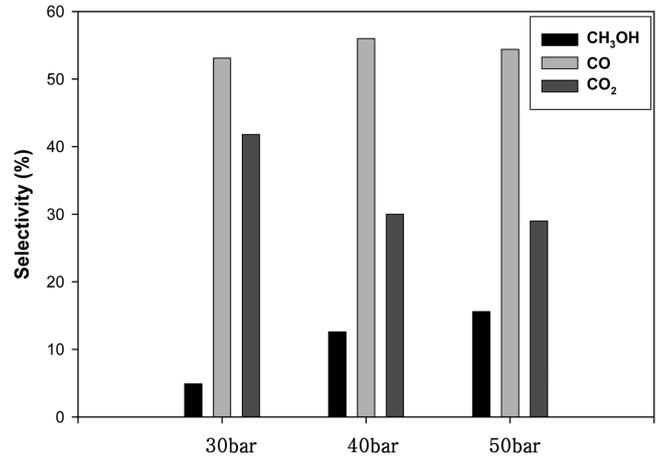


Fig. 19. Effect of pressure on product selectivity of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flow rate=110 ml/min,  $\text{CH}_4/\text{O}_2=10/1$ , calcined at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

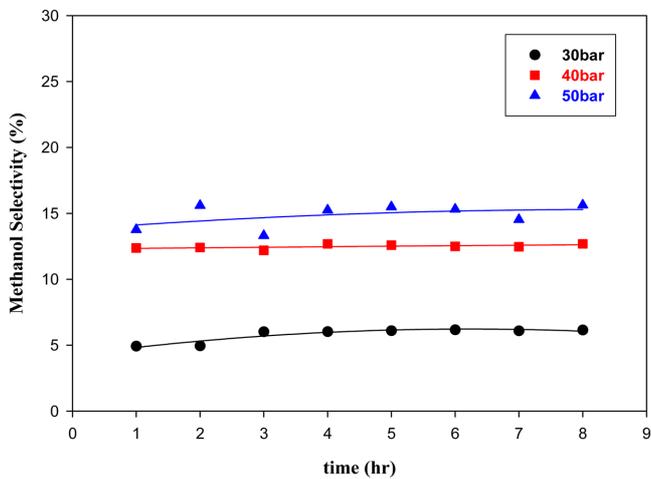


Fig. 18. Effect of pressure on methanol selectivity of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flow rate=110 ml/min,  $\text{CH}_4/\text{O}_2=10/1$ , calcined at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

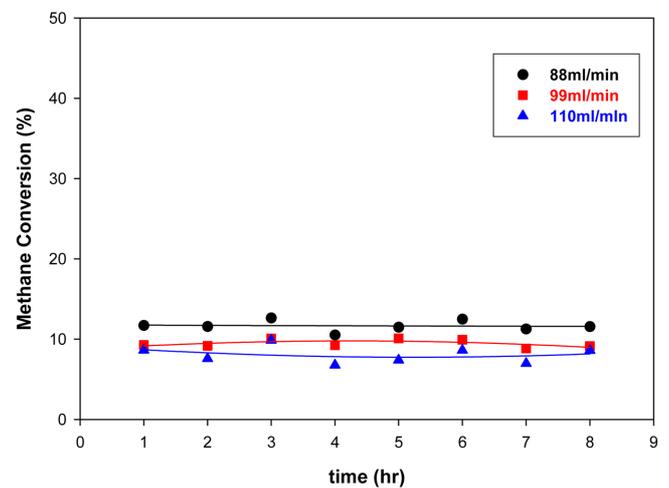


Fig. 20. Effect of flow rate on methane conversion of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flow rate=110 ml/min,  $\text{CH}_4/\text{O}_2=10/1$ , calcined at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

이 메탄에 비해 훨씬 작기 때문에 생긴 현상으로 판단된다. Fig. 18에 압력에 따른 메탄올 선택도를 나타내었다. 그림을 보면 반응압력이 증가할수록 메탄올의 선택도가 증가함을 볼 수 있다. 이는 메탄올 합성처럼 생성물의 몰수가 반응물에 몰수보다 작을 때 고압일수록 유리하다는 Le Chatelier's Principal과 동일한 결과를 보였다. Hunter[17]의 실험 결과에서도 고압일수록 메탄올 선택도가 증가하는 결과를 나타냈다. Fig. 19에 반응압력에 따른 생성물의 분포를 나타내었다. Fig. 19를 보면 압력이 증가할수록 완전산화 반응이 억제되고 부분산화 반응이 일어나서 메탄올의 선택도는 증가하고 이산화탄소의 선택도는 감소함을 볼 수 있다.

Fig. 20, 21에 유속에 따른 메탄 전환율과 메탄올 선택도를 나타내었다. 유속은 88, 99 및 110 ml/min로 변화시켰다. Fig. 20을 보면 메탄 전환율은 유속이 감소함에 따라 약간 증가함을 보여준다. 이는 유속이 느릴수록 반응물이 촉매에 접촉하는 시간이 길어져서 전환율이 증가한 것으로 판단된다. Fig. 21을 보면 메탄올 선택도는 유속 88 ml/min에서 5%, 99 ml/min에서 7%, 110 ml/min에서 16%를 나타내었다. 즉, 메탄올 선택도는 유속이 증가하면 증가하였다.

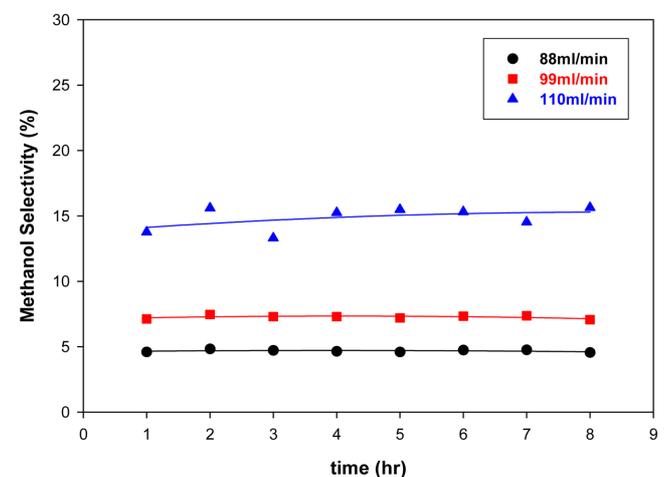


Fig. 21. Effect of flow rate on methanol selectivity of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flow rate=110 ml/min,  $\text{CH}_4/\text{O}_2=10/1$ , calcined at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

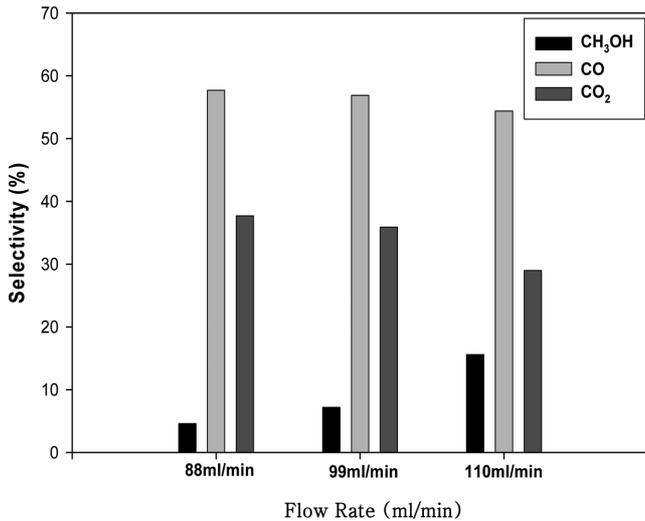


Fig. 22. Effect of flow rate on product selectivity of Mo-Bi-V-Al mixed oxide catalysts prepared by sol-gel method ( $T=420\text{ }^{\circ}\text{C}$ , flow rate=110 ml/min,  $\text{CH}_4/\text{O}_2=10/1$ , calcined at  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

이는 유속이 빠를수록 생성된 메탄올의 산화를 억제하기 때문에 생기는 현상으로 추정된다.

Fig. 22에 유속에 따른 생성물의 분포를 나타내었다. Fig. 22를 보면 유속이 증가할수록 메탄올의 선택도는 증가하고 이산화탄소의 선택도는 감소하였다. 이는 유속이 빠를수록 생성된 메탄올의 산화를 억제하기 때문에 생기는 현상으로 추정된다. 따라서 부분산화반응에서 유속이 메탄올 선택도에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

공침법과 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화에 의하여 메탄올을 직접 합성하는 실험을 수행하여 아래의 결론을 얻었다.

(1) Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 졸-겔법으로 제조 시  $[\text{H}_2\text{O}/\text{ATSB}]$ 의 비가 클수록 미세하고 비표면적이 큰 입자를 얻을 수 있었다. 이 촉매들을 이용하여  $450\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 50 bar, 110 ml/min의 유속 및  $\text{CH}_4/\text{O}_2$ 의 비 10/1에서 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 합성반응을 수행한 결과, 촉매의 제조 시  $[\text{H}_2\text{O}/\text{ATSB}]$ 의 비에 따른 메탄의 전환율에는 큰 차이가 없었으나 메탄올 선택도는  $[\text{H}_2\text{O}/\text{ATSB}]$ 의 비가 큰 촉매일수록 감소하였다. 이로부터 본 실험조건에서 입자 작고 표면적이 클수록 부분산화반응보다는 완전산화반응이 유리하여 메탄올의 선택도가 감소함을 알 수 있었다.

(2) 공침법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매는  $2\text{ m}^2/\text{g}$ 의 비표면적을 나타낸 반면, 졸-겔법으로 제조한 촉매는  $250\text{ m}^2/\text{g}$  비표면적을 갖는 미세한 입자였다. 졸-겔법으로 제조한 촉매가 공침법으로 제조한 촉매보다 입자가 훨씬 작고 비표면적이 큼을 알 수 있었다. 입자가 작고 표면적이 클수록 부분산화반응보다는 완전산화반응이나 메탄올 산화반응이 진행되어 메탄올의 선택도는 감소하고 이산화탄소의 선택도가 증가함을 알 수 있었다.

(3) 반응온도를 변화시키면서 실험한 결과, 공침법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매는  $440\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근에서 가장 높은(10%)

메탄올 선택도를 보였으며, 졸-겔법으로 제조한 촉매는  $420\text{ }^{\circ}\text{C}$  부근에서 가장 높은(13%) 메탄올 선택도를 보였다. 또한 공침법으로 제조한 촉매에 비해 졸-겔법으로 제조한 촉매가  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  정도 더 낮은 온도에서도 우수한 메탄올 선택도를 보임으로써 메탄올을 합성하는 반응경로의 활성화 에너지를 낮춘 것으로 추정된다. 두 방법으로 제조한 촉매의 XRD 분석 결과 두 촉매의 결정 구조가 서로 다를 수 있었다.

(4) 졸-겔법으로 제조한 Mo-Bi-V-Al 복합 산화물 촉매를 이용하여 메탄의 부분산화에 의한 메탄올 합성반응에서 반응압력 및 유속의 영향을 살펴본 결과, 반응압력이 증가할수록 완전산화 반응이 억제되고 부분산화 반응이 일어나서 메탄올의 선택도는 증가하고 이산화탄소의 선택도는 감소함을 볼 수 있었다. 또, 유속이 증가할수록 메탄올의 선택도는 증가하고 이산화탄소의 선택도는 감소하였다. 이는 유속이 빠를수록 생성된 메탄올의 산화를 억제하기 때문에 생기는 현상으로 추정된다. 따라서 부분산화반응에서 유속이 메탄올 선택도에 밀접한 관계가 있음을 알 수 있었다.

#### 참고문헌

- Lange, J. P., "Methanol Synthesis: a Short Review of Technology Improvements," *Catal. Today*, **64**, 3-8(2001).
- Gradassi, M. J. and Green, N. W., "Economic of Natural Gas Conversion Processes," *FuelProcess. Tech.*, **42**, 65-83(1995).
- Mizsey, P., Newson, E., Truong, T. and Hottinger, P., "The Kinetics of Methanol Decomposition: a Part of Autothermal Partial Oxidation to Produce Hydrogen for Fuel Cells," *Appl. Catal. A: Gen.*, **213**, 233-237(2001).
- Sun Y. K. and Lee, W. Y., "Catalytic Behavior of  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$  in the Partial Oxidation of Methanol to Formaldehyde," *Korean J. Chem. Eng.*, **12**(1), 36-38(1995).
- Choi, W. J., Park, J. Y., Kim, M. S., Park, H. S. and Hahm, H. S., "Catalytic Partial Oxidation of Methane to Methanol," *J. Ind. Eng. Chem.*, **7**(4), 187-192(2001).
- Bielanski, A. and Haber, J., *Oxygen in Catalysis*, Marcel Dekker Inc., 423-441(1991).
- Taylor, S. H., Hargreaves, J. S. J., Hutchings, G. J., Joyner, R. W. and Lembacher, C. W., "The Partial Oxidation of Methane to Methanol: An Approach to Catalyst Design," *Catal. Today*, **42**, 217-224(1998).
- Aoki, K., Ohmae, M., Nanba, T., Takeishi, K., Azuma, N., Ueno, A. and Ohfuné, H., Hayashi, H. and Udagawa, Y., "Direct Conversion of Methane into Methanol over  $\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$  Catalyst in an Excess Amount of Water Vapor," *Catal. Today*, **45**, 29-33(1998).
- Zhang, Q., Dehua, H., Han, Z. S., Zhang, X. and Zhu, Q., "Controlled Partial Oxidation of Methane to Methanol/formaldehyde over Mo-V-Cr-Bi-Si Oxide Catalysts," *Fuel*, **81**(11-12), 1599-1603(2002).
- Bannares, M. A., Alemany, L. J., Granados, M. L., Faraldos, M. and Fierro, J. L. G., "Partial Oxidation of Methane to Formaldehyde on Silica-supported Transition Metal Oxide Catalysts," *Catal. Today*, **23**(1-3), 73-83(1997).
- Volpe, M. A., "Partial Oxidation of Methane over  $\text{VO}_x/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  Catalysts," *Appl. Catal. A: Gen.*, **210**, 355-361(2001).
- Shin, K. S., "Direct Methanol and Formaldehyde Synthesis from

- Methane; M. S. Thesis, Myongji University, Yongin(2002).
13. Brinker, C. G. and George, W. S., *The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, New York(1990).
  14. Bae, S. and Choung, S., "Studies on the Preparation of SiO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Catalyst by SOL-GEL Method and its Application as a Simultaneous Removal of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> from Stationary Sources;" *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **7**(2), 269-279(1996).
  15. Klabunde, K. J., *Nanoscale Materials in Chemistry*, Wiley, pp. 85-120(2001).
  16. Hwang, U. Y., Lee, S. W., Lee, J. W., Park, H. S., Koo, K. K., Kim, Y. R., Yoon, H. S. and Yoo, S. J., "Synthesis of Porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Particle by Sol-Gel Method;" *HWAHAK KONGHAK*, **39**, 199-205(2001).
  17. Hunter, N. R., Gesser, H. D., Morton, L. A. and Yarlagaadda, P. S., "Methanol Formation at High Pressure by the Catalyzed Oxidation of Natural Gas and by the Sensitized Oxidation of Methane;" *Appl. Catal.*, **57**, 45-54(1990).