

# 망간촉매를 이용한 메탄의 산화반응

팽매매\*, 이주보\*, 이성용\*, 정의민\*, 한승동\*\*, 장현태\*

\*한서대학교 화학공학과, \*\*㈜씨에스글로벌

e-mail:htjang@hanseo.ac.kr

## Catalytic Oxidation of Methane Using the Manganese Catalysts

Meimei Peng\*, Joo Bo Lee\*, Sung Yong Lee\*, Ui-Min Jeong\*, Seung Dong Han\*\*, Hyun Tae Jang\*

\*Dept. of Chem. Eng., Hanseo University, \*\*CS Global Co.,Ltd.

### 요 약

본 연구에서는 메탄을 물질로 산화실험을 수행하였다. 메탄의 발화온도가 탄화수소 중에 가장 높으며, 대부분의 전이금속촉매 활성온도가 가장 높게 나타나는 물질이므로 메탄의 연소가 일어날 경우 대부분의 탄화수소는 연소가 일어날 수 있으므로 메탄의 산화반응을 연구하였다. 메탄의 산화를 위한 전이금속 촉매중 망간을 산화물형태로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>에 담지하여 메탄에 대한 활성능을 측정하였으며, 조촉매로 금속산화물을 이용하여 활성능의 변화를 연구하였다. 또한 자연에 존재하는 천연망간광석과 금속산화물을 담지하여 최적의 메탄에 대한 활성능을 지닌 촉매를 선별하였다. 조촉매로는 Ce, Sn, Ni, Co, Mo 등을 이용하였다. 또한 본 연구에서는 촉매 제조는 과잉용액침법을 사용하여 담지체에 촉매물질을 분산하였으며, 온도와 유량에 대한 각 조성 촉매의 활성능을 측정하여 활성화에너지 및 T<sub>50</sub>, T<sub>90</sub>을 도출하였다.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZrO<sub>2</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > GeO<sub>2</sub> > V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> > HgO > WO<sub>3</sub>  
> ThO<sub>2</sub> > BeO > MgO > GeO<sub>2</sub> > Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > SiO<sub>2</sub>

### 1. 서론

산업화와 생활수준의 향상에 따른 다양한 오염물질에 노출이 증대되고 있다. 악취물질 및 휘발성유기화합물의 처리방법으로는 세정흡수법, 직접연소법, 흡착법, 촉매산화법, 생물학적처리방법이 있으며, 본 연구에서는 촉매산화법에 사용될 수 있는 촉매의 탄화수소류에 대한 전환을 연구하였으며, 대상물질로는 가장 높은 전환온도를 지닌 메탄을 대상으로 연구를 수행하여 메탄에 대한 전환율을 이용하여 다양한 탄화수소류에 대한 전환처리 가능성을 연구하였다. 산화촉매로 제시될 수 있는 V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu 등의 금속산화물들과 Pd, Pt, Ru, Rh, Os, Ir 등의 귀금속산화물을 들 수 있으며, 이를 활성화된 알루미늄, 산화티타늄 또는 세라믹 담체에 담지시켜 사용하므로써 낮은 온도에서의 산화가 가능하다. 또한 귀금속의 경우 450 °C 정도의 낮은 전환온도를 얻을 수 있다. 본 연구에서는 전이금속을 이용하여 메탄의 산화를 연구하여, 다양한 메탄 및 탄화수소류를 연료로 사용하는 연소기기에서 미량 배출되는 메탄과 미연소탄화수소 및 CO를 전환할 수 있는 전이금속촉매를 개발하고자 하였다. 전이금속 촉매의 고유활성도(SCA, Specific catalytic activity)는 다음과 같다.

MnO<sub>2</sub> > CoO > Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> > MoO > CdO > Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  
CuO > NiO > SnO<sub>2</sub> > Cu<sub>2</sub>O > Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO > TiO<sub>2</sub> >

로 나타나므로 다양한 산화가를 지닌 망간을 조촉매로 선정하고 조촉매를 첨가함으로써 메탄의 전환에 대한 활성화에너지 및 50%, 90% 전환온도를 측정하여 최적조성의 촉매를 선별 제시하고자 연구를 수행하였다.

### 2. 실험장치 및 방법

#### 2.1. 촉매 제조

상용화된 담지촉매인 γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO에 금속의 분산을 과잉용액침법(excess wet impregnation method)으로 분산하였다. 진공회전증발기에서 대부분의 수분을 제거한 후 105°C에서 24시간 건조 후 각 금속의 전구체 중에 포함된 금속이외의 물질을 제거할 수 있도록 공기분위기에서 적합한 온도로 소성하여 제조를 완료하였다. 함침량이 높은 경우에는 5 wt.%씩 반복하여 함침하여 분산도를 높이도록 하였다. 또한 천연망간광석의 경우 0.359mm (40/50mesh)의 크기로 일정하게 만들어 이를 전구물질 수용액에서 분산하고 진공증발기에서 건조하고 전기로에서 소성하여 사용하였다.

활성알루미나를 0.5M의 염산으로 세정한 후 500°C 공기분위기에서 소성하여 불순물 제거 및 활성화 전 처리를 한다. 세립의 함량이 촉매 무게의 일정함량이 되도록 Ce염을 활성알루미나의 70 Vol.%의 증류수에 용해한다.

준비된 용액에 활성알루미나를 투입한 다음 상온에서 30분간 교반 후 60℃ 진공회전 증발기에서 1시간 건조 후 105℃ 건조기에서 24시간 건조한다. 제조된 Ce/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 500℃ 공기분위기에서 10시간 소성하여 산화물로 전환한 다음 망간을 담지하였다. 사용한 담체 및 금속의 전구체는 하기 [표 1]과 같다.

[표 1] 촉매제조에 사용된 담체 및 활성 전구체.

성분	시정식	제조사
Ti (anatage)	TiO <sub>2</sub>	Yakuri Pure Chem. Co., LTD
Ti(anatage/ rutile)	TiO <sub>2</sub>	Dagusa P-25
Al(gamma)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kanto, Chem. Co. INC
Al(gamma)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Zr	N <sub>2</sub> O <sub>7</sub> Zr	Fluka Chem. Co.
Ag	AgNO <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Ce	Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Co	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Cr	Cr(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Cu	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Aldrich Chem. Co.
Fe	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Mn	Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Mn	Mn(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.
Ni	Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Junsei Chemical Co.
NMO	NMO	호주산 망간광석
Sn	SnCl <sub>2</sub>	Aldrich Chem. Co.
Ga	GaCl <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
V	NH <sub>4</sub> VO <sub>3</sub>	Aldrich Chem. Co.
Ba	BaCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Aldrich Chem. Co.

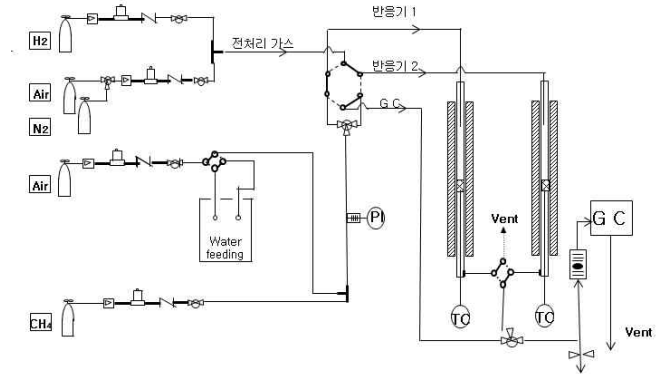
## 2.2. 실험장치

메탄을 금속산화물형태의 촉매를 사용하여 산화하였을 경우 촉매를 선별하기 위하여 온도와 공간속도에 따른 활성능을 실험하여 최적의 촉매조성을 도출하여야 하므로 활성능 시험장치를 제작하였다.

촉매활성능을 실험하여 최적 촉매선정을 위하여 [그림 1]에 나타난 바와 같이 장치를 구성하여 제작하였다. 장치의 실제 구성과 형태는 [그림 1]에 나타나 있다. 본 장치는 반응기를 동시에 2개를 사용할 수 있으며, 공기, 질소, 메탄을 각각 공급할 수 있도록 구성 하였으며, 메탄과 공기는 표준가스를 사용하였으며 유량조절장치(Mass flow controller, MFC)를 사용하여 실험조건에 의거하여 조절하여 사용하였다. 또한 수분이 촉매 활성점에 흡착되므로 인하여 반응성이 크게 영향을 받고, 수분에 의한 영향을 보기 위하여 증습을 할 수 있도록 증습기를 설치하고 등은 조작하므로써 일정한 분율의 수분을 공급할 수 있도록 하였다. 또한 4-Port 밸브를 이용하여 수분의 공급을 조절하였으며 온도와 유량으로 수분 첨가량을 조절하였다.

반응기를 2개 설치하여 한 개의 반응기의 실험 수행시 나머지 반응기는 전처리를 실시하므로써 연속적인 조업을 가능하게 하였으며 공정은 그림 5에 자세하게 나타나있으며 반응기의 전환은 3-way valve와 6-port valve, 4port valve를 이용하여 조절하였다. 또한 분석기로 유입되는 가스량을 조절하기 위하여 micro valve와 압력계를 이용하여 일정량을 연속적으로 공급하였다.

이와 같은 실험장치를 이용하여 촉매의 활성능을 실험하였다.



<그림 1> 촉매활성실험장치 구성도

## 2.3. 실험방법

촉매 활성능에 대한 기초자료를 통한 선별작업을 위하여 1/4 inch 반응기를 이용하여 공간속도 10,000 hr<sup>-1</sup> ~ 50,000 hr<sup>-1</sup>에서 촉매의 활성능을 시험하였다. 실험장치는 두 개의 반응기를 동시에 사용하며 한 개의 반응기에서 반응이 진행되는 동안 다른 반응기는 전처리 반응기로 반응의 전처리를 통하여 균일한 조건에서 촉매의 활성을 비교하고자 촉매의 제조조건 중 해당 소성온도에서 공기를 사용하여 전처리 시키고 난 후 온도 및 공간속도에 따라 모델반응물(CH<sub>4</sub> 1000ppm + air)을 MFC를 이용하여 조건에 따라 공급한다. 반응속도 및 반응성에 대한 실험을 각각의 조건별로 제조된 촉매에 대하여 수행하고 있으며, 메탄, 이산화탄소 측정은 PID(photo-ionization-detector), FID(Flame-ionization-detector), TCD(Thermal-conductivity-detector)을 동시에 사용하여 측정하였다.

촉매의 산점에 흡착되는 영향을 줄이기 위하여 프로그래밍 콘트롤러와 6-port valve를 이용하여 수행하였으며, 또한 피독실험도 모델가스에 황화수소(100~500ppm)를 첨가하여 3시간 간격으로 측정하므로써 황산화물에 의한 피독특성을 규명하였다.

- 활성능실험 : 촉매의 활성능을 실험하기 위하여 메탄, 공기의 표준가스를 이용하여 모델반응물(CH<sub>4</sub> 1,000ppm + Air / CH<sub>4</sub> 500ppm + Air / CH<sub>4</sub> 1,000ppm + Air + water 1.4% / CH<sub>4</sub> 1,000ppm + H<sub>2</sub>S 100ppm + Air)의 조성으로 각각 만들어 촉매층에 공급하여 공급된

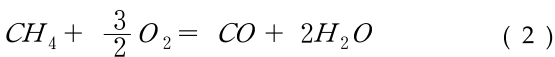
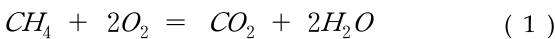
반응물의 전환율로써 촉매의 활성능을 시험하였다. 반응시 물과의 촉매 활성점에서 선택성을 보기 위하여 주입공기에 수분을 포화시켜 공급하므로써 수분에 의한 영향을 고찰하였다.

- 촉매 특성 규명 : 주촉매로 선별된 촉매에 조촉매로써 금속산화물을 첨가함에 따라서 주촉매 단독에 비해서 활성의 증가를 시험한다. 이러한 증가현상은 각 금속의 특성을 최대한 이용한 결과로써 복합촉매의 장점이다. 따라서 이성분계에 제 삼의 금속산화물을 첨가하여 결정된 금속산화물의 활성을 더욱 배가할 수 있도록 연구를 진행하였다. 삼성분계에 도입하게된 금속들은 산소의 전달자로서 역할과 주촉매의 안정화제로서 역할이 기대되는 성분들을 선택하여 실시하였다.

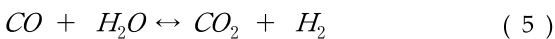
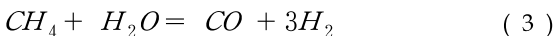
- 촉매분석 : TPR by H<sub>2</sub>, TPD of NH<sub>3</sub>, TGA, promote analysis, chemical analysis, BET, XRD, XPS, SEM 등을 수행하여 촉매의 특성을 규명하였다.

### 2.4. 메탄산화반응 메카니즘

촉매를 이용한 메탄의 연소는 귀금속 촉매의 경우 대부분이 550℃이하에서 진행되며, 촉매의 표면에서 다음과 같이 식(1), 식(2)로 두 반응이 진행된다. 두 반응 중에서 주 반응은 메탄과 산소의 몰 비에 의하여 결정된다[29].



부반응으로 steam reforming인 식(3), 식(4) 반응이 진행될 수 있으며, 또한 식(5)인 water gas shift 반응도 진행된다[30].



식(2)와 같은 반응은 온도가 매우 높을 때에 진행될 수 있는 반응이다. 따라서 촉매층 분위기 온도는 사용하는 시스템의 온도조건에서는 생성이 어려우나 반응이 진행되는 촉매의 표면온도는 550℃ 보다 높게 유지된다. 따라서 산소의 농도가 충분한 조건에서 식(2)와 같은 반응의 진행이 용이하며 이는 메탄에 비해서 산소의 몰비가 높을 때 발생빈도는 더욱 증가된다[14, 31]. 또한 steam reforming 반응 역시 흡열반응(ΔH<sub>295</sub> = 206.1 kJ/mol)으로 진행이 어려우나 메탄 연소시 발열량이 충분하므로 발생 가능하다. 따라서 물질전달 및 열전달이 반응속도에 영향을 미치지 않는 light-off(T<sub>50</sub>) 온도 이하에서 산소와 메탄의

반응속도는 메탄 농도에 대하여 대부분의 연구결과 1차 반응이며, 산소의 농도에 대해서는 촉매 및 온도범위에 따라서 반응차수가 0.5 ~ 1.0로 다양하다. 또한 산화 활성화에너지 역시 조사된 온도범위와 촉매에 따라서 다양하게 나타나며 다른 물질의 산화 활성화에너지보다 매우 높다.

메탄은 귀금속의 표면에 흡착될 때 수소 원자가 제거되는 분해반응이 진행되어 메틸 또는 메틸렌 라디칼이 형성된다. 생성된 라디칼은 흡착된 산소와 반응하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O가 생성되거나 또는 formaldehyde가 생성된다. 촉매상의 formaldehyde는 HCHO의 형태로 탈착되거나 일산화탄소와 수소원자로 분해되어 흡착상태가 유지되며 이들은 흡착된 산소와 반응하여 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O를 형성하게된다. 이러한 반응들은 산소와 메탄의 조성에 의하여 결정된다. 반응이 진행될 때 formaldehyde의 배출은 극 미량이므로 생성된 후 촉매의 표면에서 탈착되는 것보다 CO(a), H(a)의 형태로 분해과정이 매우 신속하다[32, 33].

### 3. 결과 및 고찰

메탄에 대한 산화 특성을 고찰하기 위하여 모델가스로 메탄을 사용하여 메탄의 산화를 연구하였다. 메탄에 대한 활성능을 담체 및 조촉매의 종류와 함침량에 대하여 실험하여 [그림 2], [그림 3], [그림 4]에 각각 나타내었다. 메탄은 탄화수소류 중에서 가장 높은 인화점을 가지고 있으며 안정성으로 인하여 촉매 연소시에도 가장 높은 활성능도를 나타내는 물질이다. 따라서 메탄에 대한 산화력을 나타내는 온도 이하에서는 대부분의 휘발성유기화합물 및 탄화수소류는 연소가 일어나므로 기준물질로는 적합하다 할 수 있다. 메탄산화의 각 실험조건은 촉매는 0.1 cc, 공간속도 10,000hr<sup>-1</sup>, 메탄농도 1,000ppm인 조건에서 동일하게 실험을 수행하였으며, 메탄의 농도 측정은 G.C.(HP 6890n, Carrier gas : He, Dector : FID, Column : Gasflow 30 m, Oven Temp.: 50℃)를 사용하였다.

실험은 400℃까지 1℃/min으로 승온하고 4시간을 유지하여 촉매에 흡착되어 있는 불순물 및 수분을 제거하고, 실험온도로 2시간에 걸쳐 조절한 후 메탄을 공급하고 공급후 2시간 후 충분히 정상상태에 도달 한 후 3번을 측정하여 평균값을 사용하였다.

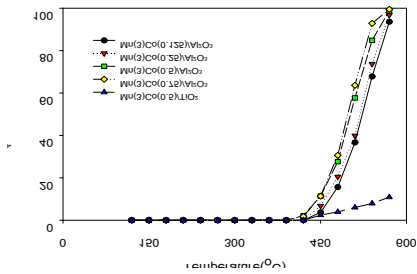
[그림 2], [그림 3], [그림 4]에 각각 나타낸 바에 의하면 알루미늄 담체와 티타니아 담체를 사용한 경우 티타니아 담체에서는 매우 낮은 활성을 나타내고 있다. 이는 알루미늄 담체에 비하여 티타니아 담체의 표면적이 매우 작으므로 인하여, 암모니아에 대하여 상대적으로 활성화에너지가 상대적으로 매우 크고 반응속도가 느린 메탄의 반응 특성에 의하여 나타난 결과이다. 이와 같이 낮은 반응 전환율은 조촉매의 함침량에 관계 없이 나타나고 있으며, 상대적인 온도에 따른 활성능은 암모니아와 동일하게 나타나고 있다. 그림에서 조촉매인 Co의 함침량이 0.75 wt.% 인 경우가 활성능이 높게 나타나고 있으며 이는 앞의 암

모니아에 대한 활성능 결과와 동일한 경향을 보인다.

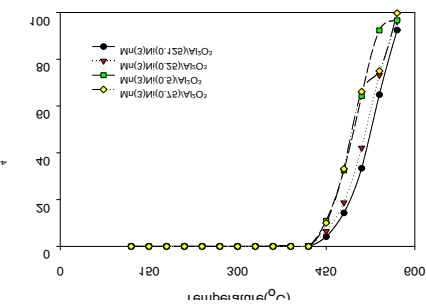
이는 조촉매의 사용에 따라 흡착점에서 반응 활성화에너지를 감소에 의한 것으로서 망간 주촉매에 대한 결과가 다른 전이금속을 사용한 경우보다 메탄의 산화력이 높게 나타나고 있다. 이와 동일한 결과는 Ni를 조촉매로 사용한 [그림 3] 결과에도 동일하게 나타나고 있다.

메탄의 산화반응의 경우 함침량 증가에 따라 저온 활성능의 증가가 확연하게 나타나고 있으며 이는 조촉매로 Co를 사용한 결과와 동일하다. 이러한 특성은 [표 2]의 메탄에 대한 T<sub>50</sub>과 T<sub>90</sub>의 자료로 확인할 수 있다.

담체에 의한 영향은 [그림 4]의 티타니아를 사용한 경우와 비교하면 조촉매로 Co를 사용한 경우와 동일하게 티타니아를 사용한 경우 매우 낮은 전환율을 나타내고 있다. 이로써 암모니아의 산화/환원에서 나타낸 특성과는 상이하게 티타니아 담체의 결과가 나타나고 있다.



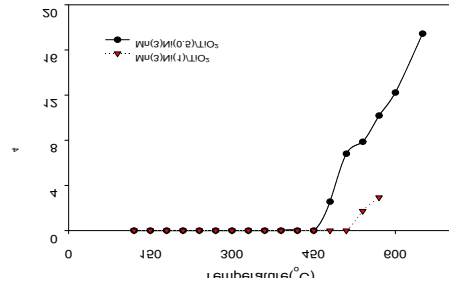
[그림 2] 망간촉매의 Co 첨가에 따른 메탄 활성능



[그림 3] 망간촉매의 Ni 첨가에 따른 메탄 활성능

[표 2] 전이금속 복합촉매의 메탄에 대한 전환율

촉매명	T <sub>50</sub> (CH <sub>4</sub> , °C)	T <sub>90</sub> (CH <sub>4</sub> , °C)
Mn(3)Co(0.125)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	523	566
Mn(3)Co(0.25)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	519	561
Mn(3)Co(0.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	502	551
Mn(3)Co(0.75)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	498	537
Mn(3)Ni(0.125)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	526	567
Mn(3)Ni(0.25)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	518	562
Mn(3)Ni(0.5)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	497	538
Mn(3)Ni(0.75)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	495	553



[그림 4] 망간촉매의 Ni 첨가에 따른 메탄 활성능 변화(TiO<sub>2</sub> 담체).

#### 4. 결론

전이금속계열의 Ag, Mn, Cu, Co, Mo, Ga, Fe 등에 대하여 온도에 따른 활성을 조사하여 주촉매를 선정하였다.

전이금속계열 촉매의 경우 Mn계 촉매가 가장 우수한 활성을 나타내었으며 Mn의 산화에 따른 활성시험 결과 MnO<sub>2</sub>가 가장 우수하므로 비귀금속계열 주촉매로는 Mn을 선정하였다. 또한 호주산 망간광석이 우수한 활성을 나타내므로써 망간광석을 주촉매로 동시에 선정하였다. 또한 전이금속계열의 촉매의 내구성은 실험 결과 저가형 열풍기의 수명보다 길게 나타나므로 문제가 없는 것으로 사료된다.

첨가제로써는 Ce, Ni를 조촉매를 선정하였으며, 첨가제의 선정에 의한 피독현상의 완화와 활성도 증진에 대한 실험을 수행하여 Ni, Ce를 가장 적절한 첨가제로 선정하였다. 즉, 전이금속계열의 촉매에서는 Ni에 의하여 저온활성의 증진 및 내피독성의 향상을 초래하였으며,

비귀금속류 Mn(5)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NMO, Mn-Ni/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 촉매에 대하여 황화수소 100ppm, 10,000hr<sup>-1</sup>에서 50시간 정도의 수명을 나타내고 있다. 이러한 피독 특성은 실제 계사 현장실험에서 3년 이상의 수명을 나타낼 것으로 예측한다.

#### 참고문헌

- [1] J. H. Lee and D. L. Trimm, Fuel Pro. Technol., 42, 339(1995).
- [2] U.S. Patent 5759948, June, 2, (1998)
- [3] D. L. Trimm and D.W. Lam, Chem. Eng. Sci., 35, 1405(1980).
- [4] M. P. Lapinski, G. G. Silver, J. G. Ekerdt and R. W. Mcvabe, J. Catal., 105, 258(1987).
- [5] J. Miwa, K. Awano and Y. Murakami, Appl. Catal., 7, 315(1983).