

NaCl/ZnO/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 메탄의 Oxidative Coupling의 속도론적 고찰

김 상 채 · 서 호 준 · 선 우 창 신 · 유 의 연

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1992년 1월 7일 접수, 1992년 3월 23일 채택)

Kinetics of Oxidative Coupling of Methane over NaCl/ZnO/ α -Al₂O₃ Catalyst

Sang-Chai Kim, Ho-Joon Seo, Chang-Shin Sunwoo and Eui-Yeon Yu

Department of Chem. Eng., College of Engineering, Chonnam National
University, Kwang-ju, Kwang-ju 500-757, Korea
(Received January 7, 1992, Accepted March 23, 1992)

요 약 : NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 메탄의 oxidative coupling 반응의 속도식을 연구하여 활성 산소종에 관하여 고찰하였다. 반응온도 650°C에서 750°C까지 메탄의 전환율 10% 미만의 범위에서 메탄과 산소의 분압을 변화시켜 가면서 메탄의 전환속도를 측정하여 속도식을 검증하였다. 제안된 메틸라디칼의 생성반응은 Langmuir-Hinshelwood형 반응기구를 따른다. 촉매표면의 서로 다른 활성점에 흡착된 메탄분자와 산소분자가 반응하여 메틸라디칼이 생성되는 반응이 속도결정단계이며, 이때 활성화 에너지는 약 39kcal/mol이었다. 메탄의 C-H 결합의 해리에 관여하는 산소종은 표면상의 이원자 산소인 O₂²⁻나 O₂⁻로 제시할 수 있었다.

Abstract: The kinetics for the oxidative coupling of methane over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ catalyst was investigated, and then the active oxygen species were discussed. The conversion rate of methane was measured at the atmospheric pressure with various combinations of partial pressure of methane and oxygen at temperature range of 650°C~750°C, at conversions less than with 10%. These rate data were then used to verify the proposed Langmuir-Hinshelwood kinetic equation. The rate limiting step appeared to be the formation of the methyl radicals by the reaction of the adsorbed methane and the adsorbed oxygen, which were adsorbed on the different active sites of the catalyst. The activation energy of the methyl radical formation was estimated to be ca. 39 kcal/mol. From the kinetic studies, the oxygen species responsible for the formation of methyl radicals was proposed to be diatomic oxygen such as O₂²⁻ or O₂⁻ on the surface.

1. 서 론

메탄의 oxidative coupling에 의한 에탄과 에틸렌의 합성은 값싼 천연가스 중의 90몰% 이상을 차지하는 메탄을 탄화수소의 대체자원으

로 이용하여, 복잡하고 자본집약적인 수증기 개질 공정을 거치지 않고 직접 화학공업의 중요 원료인 에틸렌과 에탄을 제조할 수 있다는 점에서 바람직하다.

메탄의 homolytic bond dissociation energy는

104 kcal/mol로서 수소와 비슷하나 불활성가스와 비슷한 전자구조와 대칭성의 구조 때문에 수소는 달리 반응성이 낮다[1]. 이러한 열역학적인 어려움을 oxidative coupling과 같이 산화제를 사용하여 극복할 수 있으나 열역학적으로 carbon oxides로의 산화반응이 유리하기 때문에 높은 C₂(= C₂H₄+C₂H₆) 수율을 얻기 위해서는 kinetics에 의존하여야 하며 적합한 촉매를 사용하여야 한다.

1982년 Keller와 Bhasin[2]이 알루미늄에 담지한 일련의 금속산화물 촉매상에서 C₂(= C₂H₄+C₂H₆) 합성을 보고한 이래로 많은 연구결과들이 보고되어[3-10] 이 분야에 상당한 진척이 있었으나 현재까지의 수율은 25% 정도로 상업화하기 위해서는 전화율 30% 이상, 선택도 75% 이상을 이룩할 수 있는 촉매의 개발이 시급하다. 특히 산화제로 이용되고 있는 산소의 역할이 중요시된다. 메탄 분자를 활성화시킬 수 있는 산소종은 촉매 표면에 흡착된 산소, 격자 산소 또는 기상의 산소로 대별될 수 있으나 촉매계에 따라 활성 산소종은 다르다.

Ito 등[11]과 Peng 등[12]은 각각 EPR과 XPS를 이용하여 Li/MgO 촉매의 활성 산소종은 O⁻라고 보고하였고 Otsuka는[13] 동일한 촉매상에서 활성 산소종은 흡착된 이원자 산소종이며 LiCl/NiO 촉매에서도 이원자 산소종이라는 것을 속도론적 고찰을 통하여 제시하였다. Lin 등[14]은 La₂O₃ 촉매에서는 O₂⁻라고 보고하였다. Korf 등[9]은 Ba/CaO 촉매에서는 O²⁻라고 제시하였으며 Otsuka 등[15, 16]은 Sm₂O₃ 촉매에서는 O₂²⁻ 혹은 O₂⁻이고 Na₂O₂ 촉매에서는 O₂²⁻라고 제시하였다.

또한 Lin 등[17]은 Na/CaO 촉매에서 O⁻라고 보고하였고, Zhang 등[18]은 Li/ZnO 촉매에서도 활성 산소종은 O⁻라고 보고하였다.

특히 최근에 Miro 등[19]은 NiTiO₃ 촉매에서 조촉매의 종류에 따라 메탄의 활성화에 관여하는 산소종이 다르다는 것을 보고하였다. 즉 Li를 조촉매로 사용할 때는 격자 산소가 관여하고 Na를 조촉매로 사용할 때는 흡착 산소가 관여한다는 결과를 각각 Rideal-redox mechanism과 Eley-Rideal mechanism으로 고찰하였다.

본 연구에서는 Kim[20]의 연구결과 우수한

촉매로 보고된 NaCl/Zn-Oxide/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 속도론적 연구를 통하여 kinetic parameter를 구하고 이 촉매계의 활성 산소종에 관하여 고찰하였다.

2. 실험

2. 1. 촉매의 제조

시판용 특급 시약인 Zn(NO₃)₂ · 6H₂O를 탈이온수에 용해한 후, 소량의 암모니아 수용액을 넣어 pH 9~10의 범위에서 침전시키고 침전물을 pH 7이 될 때까지 탈이온수로 반복 세척, 여과하여 Zn(OH)₂를 얻고 125°C의 건조기내에서 24시간 건조시킨다. 일정량의 Zn(OH)₂와 α -Al₂O₃(비표면적 1m²/g 미만)를, 일정량의 알칼리 조촉매를 탈이온수에 용해한 용액에 첨가하여 물중탕에서 교반하면서 수분을 증발시키고, 125°C의 건조기 내에서 14시간 건조시킨 후, 400°C에서 2시간 소성시킨 다음 800°C에서 6시간 소성시키고 분말형으로 분쇄하여 NaCl(30wt%)/Zn-Oxide(60wt%)/ α -Al₂O₃(비표면적 1m²/g 미만) 촉매 등을 제조하였다.

2. 2. 실험 장치 및 방법

실험 장치와 반응물 및 생성물의 분석 방법은 전보[21]와 같으며 3g의 seasand와 혼합한 0.5g의 NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 메탄의 분압이 0.18 atm일 때 산소의 분압을 0.015~0.04 atm으로 변화시키고, 산소의 분압이 0.02 atm일 때 메탄의 분압을 0.13~0.38 atm 범위에서 변화시켜 주면서 전체 유량을 질소로 100cc/min로 유지하여 온도 범위 650°C에서 750°C 사이에서 실험을 하였다. 메탄의 전화율이 10% 이내가 되도록 하였다. 촉매의 결정 구조를 검토하기 위하여 분말법에 의한 X-선 회절분석(XRD, Geigerflex, Rigaku)을 하였으며 NaCl(30wt%)/Zn-Oxide(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매는 각각 NaCl, ZnO 및 α -Al₂O₃ 결정상으로 존재하였다. BET 표면적 측정장치(AVSA, ASAP2000, Micromeritics)로 표면적을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

메탄의 oxidative coupling에 의한 C₂(= C₂H₄ + C₂H₆)의 합성은 hetero-homogeneous 반응이다. 반응온도 650°C~750°C의 고온에서 기상 반응을 무시할 수 없어서, 속도론 실험을 하기에 앞서 촉매층에 촉매대신 3.5g의 seasand를 충전시켜 blank test를 하였다. 그 결과를 Table 1에 정리하였다.

Table 1. Conversion of Methane without Catalyst

Reaction temp(°C)	670	690	710	730	750
*Conversion(%)	0.02	0.03	0.04	0.09	0.19

Total flow rate : 100cc/min
 p_{CH₄} : 0.04 atm, p_{O₂} : 0.02 atm
 * : product is only CO₂

반응온도 670°C~750°C의 범위에서 메탄의 전환율은 0.02%~0.19%로 극히 낮으며 C₂(= C₂H₄ + C₂H₆)는 생성되지 않았고 CO₂만 생성되었다. 위의 결과에 의하여 촉매가 없을 때의 기상 반응은 무시하였다.

Fig. 1은 NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/α-Al₂O₃ 촉매상에서 반응물인 메탄과 산소 중에서 산소의 공급을 중단할 때의 반응 결과를 나타낸 것이다. 반응 개시후 3시간부터 산소의 공급을 중단하고 6시간 이후부터 산소의 공급을 재개 하였다. 반응 온도 750°C에서 메탄의 분압 0.08atm, 산소의 분압이 0.04 atm일 때 에틸렌과 에탄의 수율은 각각 13%와 2% 정도였고 일산화탄소와 이산화탄소의 수율은 각각 8%와 3% 정도였다. 산소의 공급이 중단되었을 때 C₂(= C₂H₄ + C₂H₆)는 생성되지 않았고 이산화탄소만 소량 생성되었다. 이 이산화탄소는 격자 산소에 의해서 생성되었다고 생각하기는 어렵고, 그 크기에 있어 앞서 수행한 blank test 범주 안에 들어 있으므로 산소가 없을 때의 반응은 일어나지 않는 것으로 간주할 수 있다. 산소의 공급이 재개되었을 때 거의 원래의 활성을 되찾았다.

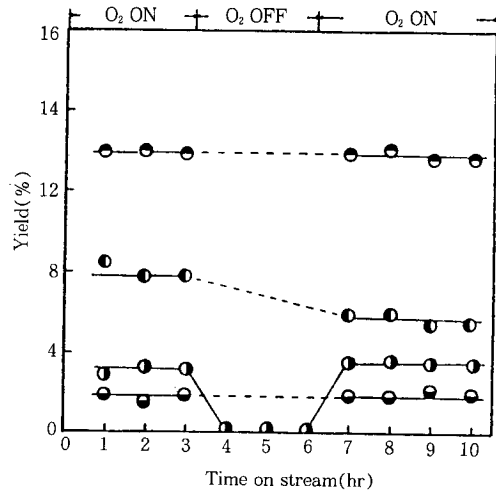
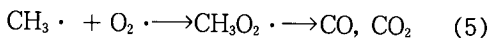
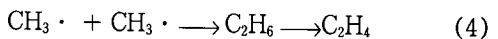
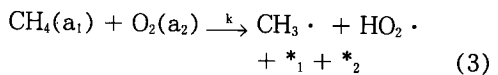
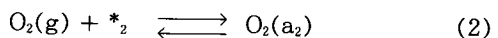
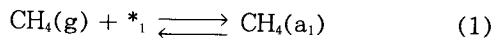


Fig. 1. Effect of oxygen in reactants over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/α-Al₂O₃ catalyst.

Catalyst : 0.5g, Total flow rate : 50cc/min
 p_{CH₄} : 0.08 atm, p_{O₂} : 0.04 atm
 Reaction temperature : 750°C
 C₂H₄(●), C₂H₆(○), CO(●), CO₂(○)

위의 실험 결과로서 일단 메탄 분자를 활성화시킬 수 있는 것은 어떤 종류의 산소일 것이라는 것을 예측할 수 있다. 메탄으로부터 메틸라디칼이 생성되며 이 메틸라디칼의 이합에 의해 에탄이 생성되고 에탄의 탈수소화에 의하여 에틸렌이 생성된다. 또한, 일산화탄소와 이산화탄소는 메톡사이드나 메틸퍼옥사이드를 거쳐 생성된다는 것은 잘 알려진 이론이다[6, 22, 23].

다음과 같이 Langmuir 흡착 등온식에 의하여 모델식을 가정했다[15].



위의 모델식은 (i) 메탄과 산소는 서로 다른 흡착 site에 비경쟁적으로 흡착된다. (ii) 흡착된 메탄과 산소가 반응하여 메틸라디칼을 생성하며 이 반응이 율속반응이다. (iii) 메틸라디칼의 생성반응은 비가역적 반응이라고 가정하였다.

$$\text{따라서 } \theta_{m,1} = \frac{K_m p_m}{1 + K_m p_m} \quad (6)$$

$$\theta_{o,2} = \frac{K_o p_o}{1 + K_o p_o} \quad (7)$$

이고 반응속도는 $r = k \cdot \theta_{m,1} \cdot \theta_{o,2} = k K_m p_m K_o p_o / [(1 + K_m p_m)(1 + K_o p_o)]$ (8)로 쓸 수 있다.

메탄의 C-H 결합의 해리 에너지는 104 kcal/mol로서 대단히 큰 값을 가지므로 메탄에서 메틸라디칼이 생성되는 식(3)이 속도 결정단계로 생각할 수 있으며 메탄의 전환속도는

$$r_c = k_3 \theta_m \cdot \theta_o \quad (9)$$

그러므로

$$r_c = k \frac{K_m p_m}{1 + K_m p_m} \times \frac{K_o p_o}{1 + K_o p_o} \quad (10)$$

이다.

윗 식에서 메탄의 분압을 일정하게 유지하고 산소의 분압을 변화시킬 때 식(8)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r_c = k_o \frac{K_o' p_o}{1 + K_o' p_o} \quad (11)$$

동일한 방법으로 메탄의 분압을 변화시켰을 때 식(8)은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$r_c = k_m \frac{K_m' p_m}{1 + K_m' p_m} \quad (12)$$

식 (11)과 (12)를 다시 정리하면

$$\frac{p_o}{r_c} = \frac{1}{k_o K_o'} + \frac{1}{k_o} p_o \quad (13)$$

$$\frac{p_m}{r_c} = \frac{1}{k_m K_m'} + \frac{1}{k_m} p_m \quad (14)$$

과 같다.

식 (13)과 식 (14)에서 p_o/r_c 대 p_o 와 p_m/r_c 대 p_m 의 관계를 도시하였을 경우 직선성을 나타내면 제안한 반응기구가 타당할 것으로 예상된다.

Fig. 2~6은 $C_2(= C_2H_4 + C_2H_6)$ 선택도와 에틸렌, 에탄 및 일산화탄소와 이산화탄소의 생성 속도에 대한 산소 분압의 영향을, 메탄분압 0.18 atm하에서 반응온도 750, 725, 700, 675와 650°C에서 조사한 결과를 나타냈다.

전반응온도 범위에서 $C_2(= C_2H_4 + C_2H_6)$ 선택도는 산소의 분압이 증가함에 따라 감소하였다. 이는 산화 반응의 일반적인 현상으로 생각된다.

반응온도가 높을수록 에탄 및 에틸렌의 생성 속도는 큰 폭으로 증가하였으나 이에 반해 일산화탄소와 이산화탄소의 생성 속도 크기의 폭은 크게 증가하지 않았다. 특히 725°C 이하의 낮은 온도에서 에탄의 생성이 지배적이었고 일산화탄소와 이산화탄소의 생성이 낮은 온도에서 유리하게 진행되고 있음을 알 수 있다. 즉, 675°C 이하에서는 일산화탄소와 이산화탄소의 생성 속도가 에틸렌의 생성 속도보다 컸으며 700°C에서는 거의 같은 크기의 생성 속도를 나타냈으며 725°C 이상에서 에틸렌의 생성 속도가 이산화탄소와 일산화탄소의 생성 속도보다 컸다. 750°C에서 에틸렌의 생성 속도가 에탄의 생성 속도보다 커짐을 볼 수 있었다.

Fig. 7은 식 (13)을 p_o/r_c 대 p_o 를 도시한 결과로서 좋은 직선성을 보여준다.

Fig. 8~12은 $C_2(= C_2H_4 + C_2H_6)$ 의 선택도와 에틸렌, 에탄 및 일산화탄소와 이산화탄소의 생성 속도에 대한 메탄분압의 영향을, 산소분압 0.02atm 하에서 반응온도 750, 725, 700, 675와 650°C에서 조사한 결과를 나타냈다.

전반응온도 범위에서 $C_2(= C_2H_4 + C_2H_6)$ 선택도는 메탄분압이 증가하여도 일정하였다. 메탄분압이 증가함에 따라 에탄의 생성 속도의 기울기는 컸으나 에틸렌의 생성 속도의 기울기는 완만하였다. 725°C 이하에서 에탄의 생성이 지배적이었고 675°C 이하에서 일산화탄소와 이산화탄소 및 에틸렌의 생성 속도에 대한 현상은 앞의 산소분압 변화에서와 같은 결과를 보여주고 있다. 750°C에서 에틸렌의 생성 속도가 에탄의 생성 속도보다 커졌으나 메탄분압이 0.38 atm 이상일 때는 다시 에탄의 생성 속도가 에틸렌의 생성 속도보다 커짐을 알 수 있다. 따라서 메탄의 oxidative coupling에서 에탄의

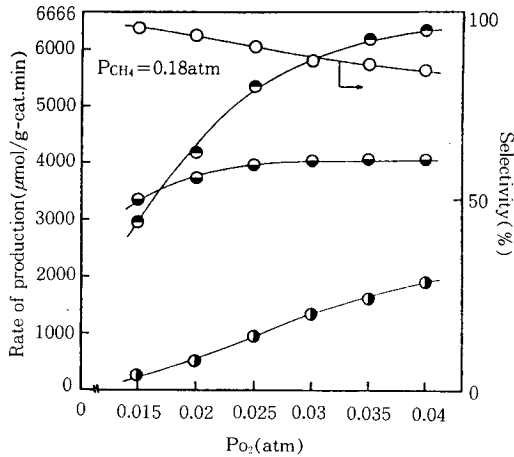


Fig. 2. Effect of oxygen partial pressure on the rates of formation of products and on the C_2 selectivity at 750°C over $\text{NaCl}(30\text{wt}\%)/\text{ZnO}(60\text{wt}\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.
 $C_2\text{H}_4$ (●), $C_2\text{H}_6$ (◐), $\text{CO} + \text{CO}_2$ (●),
 C_2 (○)

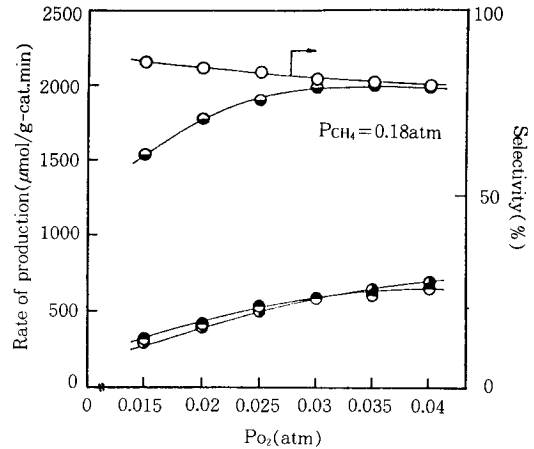


Fig. 4. Effect of oxygen partial pressure on the rates of formation of products and on the C_2 selectivity at 700°C over $\text{NaCl}(30\text{wt}\%)/\text{ZnO}(60\text{wt}\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.
 $C_2\text{H}_4$ (●), $C_2\text{H}_6$ (◐), $\text{CO} + \text{CO}_2$ (●),
 C_2 (○)

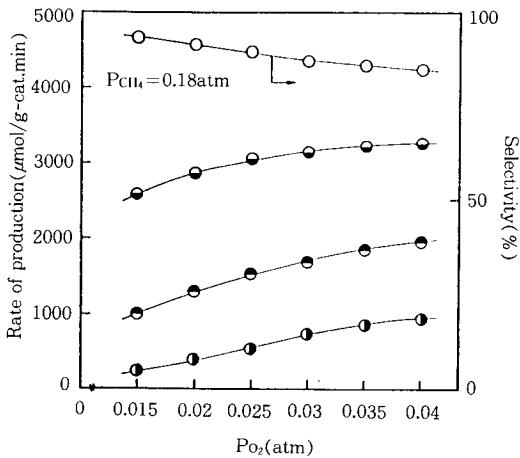


Fig. 3. Effect of oxygen partial pressure on the rates of formation of products and on the C_2 selectivity at 725°C over $\text{NaCl}(30\text{wt}\%)/\text{ZnO}(60\text{wt}\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.
 $C_2\text{H}_4$ (●), $C_2\text{H}_6$ (◐), $\text{CO} + \text{CO}_2$ (●),
 C_2 (○)

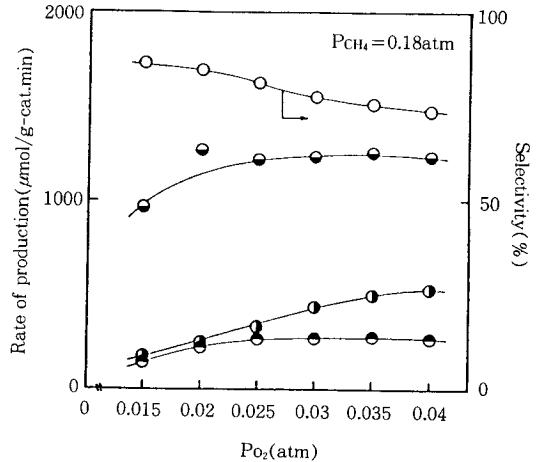


Fig. 5. Effect of oxygen partial pressure on the rates of formation of products and on the C_2 selectivity at 675°C over $\text{NaCl}(30\text{wt}\%)/\text{ZnO}(60\text{wt}\%)/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst.
 $C_2\text{H}_4$ (●), $C_2\text{H}_6$ (◐), $\text{CO} + \text{CO}_2$ (●),
 C_2 (○)

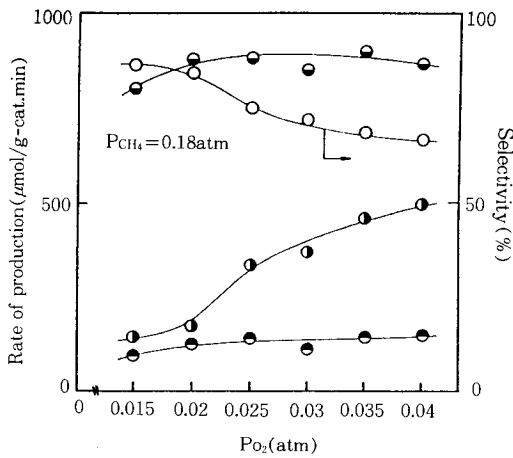


Fig. 6. Effect of oxygen partial pressure on the rates of formation of products and on the C₂ selectivity at 650°C over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ catalyst.
C₂H₄(●), C₂H₆(◐), CO + CO₂(◑), C₂(○)

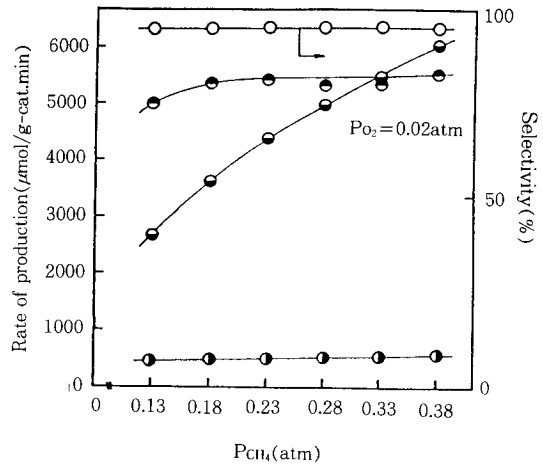


Fig. 8. Effect of methane partial pressure on the rates of formation of products and on the C₂ selectivity at 750°C over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ catalyst.
C₂H₄(●), C₂H₆(◐), CO + CO₂(◑), C₂(○)

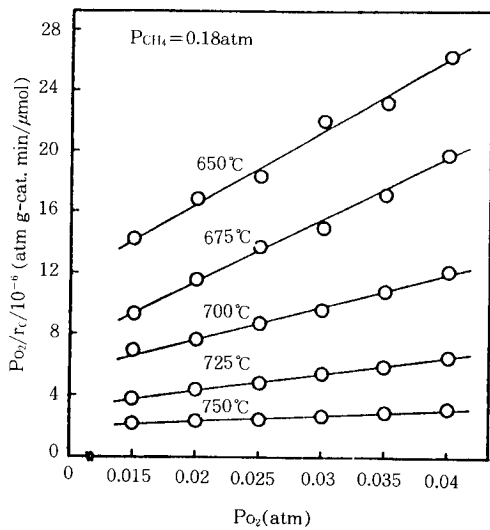


Fig. 7. Verification of equation(13) for conversion rate of methane at various temperatures.

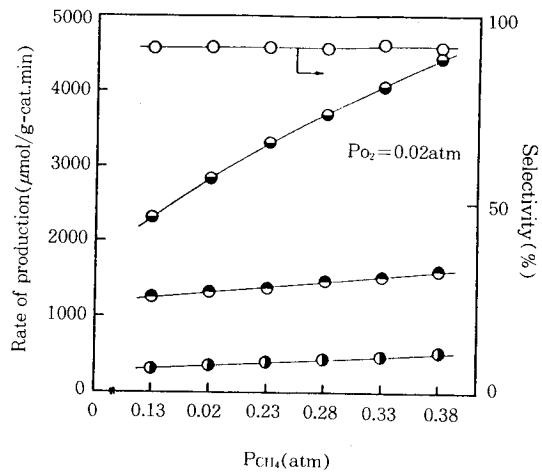


Fig. 9. Effect of methane partial pressure on the rates of formation of products and on the C₂ selectivity at 725°C over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ catalyst.
C₂H₄(●), C₂H₆(◐), CO + CO₂(◑), C₂(○)

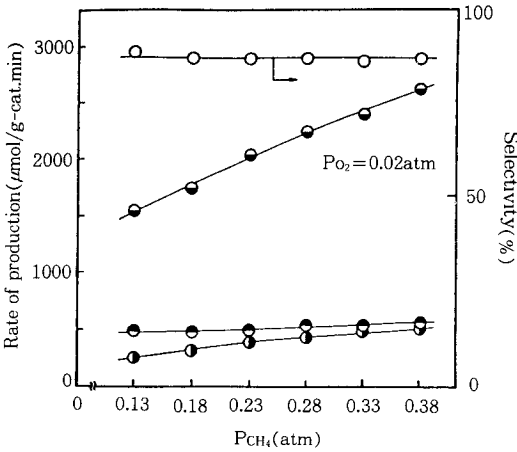


Fig. 10. Effect of methane partial pressure on the rates of formation of products and on the C₂ selectivity at 700°C over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/α-Al₂O₃ catalyst.
C₂H₄(●), C₂H₆(●), CO + CO₂(●), C₂(○)

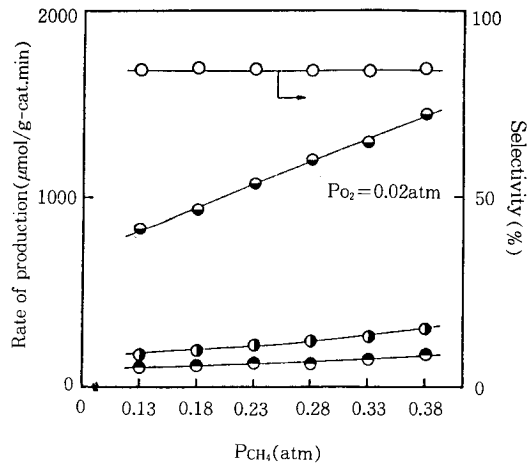


Fig. 12. Effect of methane partial pressure on the rates of formation of products and on the C₂ selectivity at 650°C over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/α-Al₂O₃ catalyst.
C₂H₄(●), C₂H₆(●), CO + CO₂(●), C₂(○)

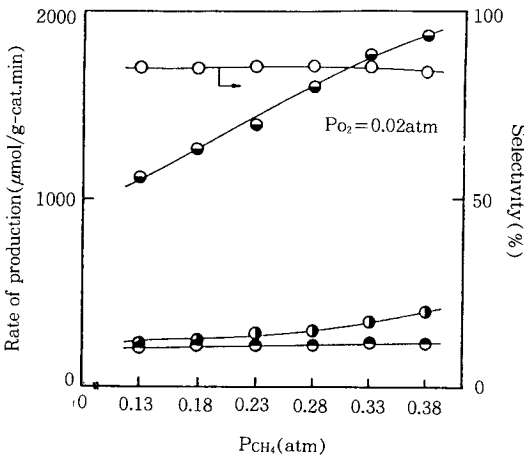


Fig. 11. Effect of methane partial pressure on the rates of formation of products and on the C₂ selectivity at 675°C over NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/α-Al₂O₃ catalyst.
C₂H₄(●), C₂H₆(●), CO + CO₂(●), C₂(○)

생성이 primary reaction이고 에틸렌의 생성은 secondary reaction으로 볼 수 있다.

Fig. 13은 식 (14)를 p_m/r_c 대 p_m 를 도시한 것으로서 좋은 직선성을 보여준다. 그러므로 Fig. 7과 13으로부터 제시한 모델이 타당성이 있음을 알 수 있다.

메탄으로부터 C-H의 해리에너지가 104 kcal/mol로서 큰 값을 나타내고 있으므로 메틸라디칼이 생성되는 식 (3)을 속도 결정단계로 간주할 수 있으며 초기 메탄의 활성화에 관여하는 산소종은 촉매표면에 흡착된 이원자 산소종으로 생각할 수 있다. 식(4)와 같이 메틸라디칼의 이합에 의해서 에탄이 생성되며 에탄의 탈수소화에 의하여 에틸렌이 생성된다. 이 반응은 촉매 표면에 가까운 기상에서 일어나는 것으로 알려져 있다[11, 24]. 일산화탄소와 이산화탄소의 생성은 식(5)와 같이 메틸라디칼의 산화에 의한 것으로, 기상에서나 표면에서 일어난 것으로 여겨진다. 생성된 에탄과 에틸렌으로부터 일산화탄소와 이산화탄소의 생성은 무시할 수 없으나 메탄분압 변화를 나타내는 Fig. 8~12으로부터 메탄분압 변화에 관계없이 일산화탄소와 이

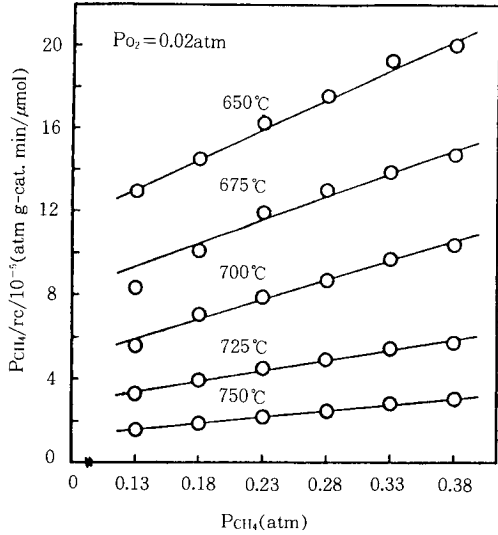


Fig. 13. Verification of equation(14) for conversion rate of methane at various temperatures.

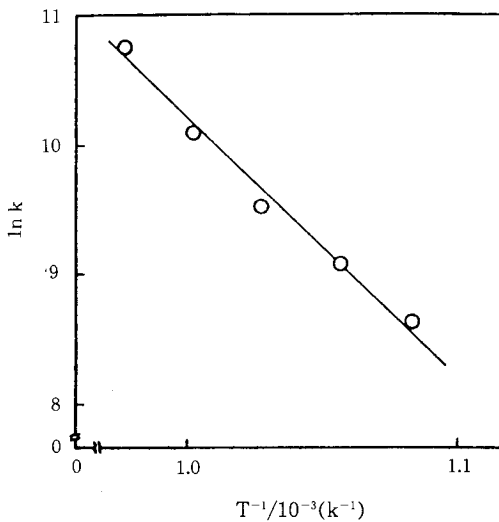


Fig. 14. Arrhenius plot.

산화탄소의 생성 속도는 거의 일정하였고 Fig. 2~6에서 산소분압이 증가함에 따라 일산화탄소와 이산화탄소의 생성 속도는 큰 폭으로 증가하였으므로 식(5)의 반응속도가 상대적으로 증가하는 것으로 생각할 수 있어서 제안된 반응기구를 고려할 때 생성된 에탄과 에틸렌으로부터

일산화탄소와 이산화탄소의 생성은 중요하지 않는 것으로 간주할 수 있다.

Fig. 7과 13의 직선에서 각 온도에서의 기울기 대 절편에서 $K_o (= K_{O_2})$ 와 $K_m (= K_{CH_4})$ 을 구하고 식(13)과 (14)에서 k_o 와 k_m 을 구할 수 있다. 여기서 구한 값들을 Table 2에 나타냈다. Table 2에서 볼 수 있는 바와 같이 k_o 와 k_m 은 잘 일치하고 있으므로 제안한 반응기구가 타당성이 있음을 알 수 있다. 따라서 k_s , 즉 k 는 k_o 와 k_m 의 대수 평균값으로 나타냈다. 이 k 에 대하여 Arrhenius plot한 결과를 Fig. 14에 나타냈다. 이 직선의 기울기로부터 약 39kcal/mol의 높은 활성화 에너지 값을 구하였다.

NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 메탄으로부터 메틸라디칼의 생성에는 약 39kcal/mol의 큰 활성화 에너지가 필요하다. 즉 메틸라디칼의 생성 속도는 반응속도가 증가함에 따라 증가해야 한다. 식(4)의 반응속도는 (메틸라디칼)^{1/2}에 비례하므로 온도가 증가함에 따라 식(5)의 반응속도보다 커야 하고 [15] 에틸렌은 에탄의 탈수소화에 의하여 생성되므로 온도가 증가함에 따라 C₂H₄ > C₂H₆ > CO, CO₂의 순서로 생성에 유리하게 됨을 알 수 있다.

메탄의 활성화에 관여하는 산소종은 O⁻[11, 12, 17, 18], O₂⁻[13, 14, 15] 및 O₂²⁻[13, 15, 16]이고 또한 O²⁻[9]라는 보고된 연구 결과와 같이 사용한 촉매계에 따라 다르게 나타나고 있으나, 본 연구 결과에서는 흡착된 이원자 산소종이라는 것을 알 수 있으므로 NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매상에서 메탄의 활성화에 관여하는 산소종은 촉매 표면에 흡착된 O₂⁻나 O₂²⁻와 같은 이원자 산소종임을 추정할 수 있다. 가스상에서 O₂²⁻ → 2O⁻로의 전이는 약 34kcal/mol의 발열반응이므로 O₂²⁻는 O⁻의 이량체로 생각할 수 있고[25] 메탄의 활성화에 O⁻가 관여한다는 많은 연구결과에 비추어 볼 때 촉매계에 따라 차이는 있지만 O⁻산소종의 안정한 형태가 이량체인 O₂²⁻로 볼 수 있어서 O⁻산소종이 메탄의 활성화에 관여하는 것을 고려하지 않을 수 없다. 그러나 Table 3에서 나타낸 바와 같이 ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매에 여러 알칼리 조촉매를 첨가했을 때 오히려 활성이

Table 2. Kinetic Parameters

Temperature (°C)	K_{O_2} (atm ⁻¹)	$k_o \times 10^{-3}$ (μ mol g-cat ⁻¹ min ⁻¹)	K_{CH_4} (atm ⁻¹)	$k_m \times 10^{-3}$ (μ mol g-cat ⁻¹ min ⁻¹)	$k \times 10^{-3}$ (μ mol g-cat ⁻¹ min ⁻¹)
650	69.25	5.74	3.31	5.62	5.68
675	89.35	8.23	2.51	9.36	8.79
700	44.65	13.24	3.50	13.86	13.55
725	48.40	23.47	3.70	24.26	23.86
750	28.00	49.74	6.91	44.12	46.88

Table 3. Effect of Alkali Promoters on the Catalytic Activity

Catalyst	Conversion(%)	Selectivity(%)			
		C ₂ H ₄	C ₂ H ₆	CO	CO ₂
ZnO(60wt%)/ α -Al ₂ O ₃	10.63	18.10	33.05	7.18	41.67
NaNO ₃ (30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al ₂ O ₃	6.56	15.41	31.86	8.86	43.87
Li ₂ CO ₃ (30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al ₂ O ₃	5.59	9.41	22.76	4.87	62.96
KNO ₃ (30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al ₂ O ₃	6.53	3.51	7.82	6.66	78.01

Reaction condition : Catalyst : 0.5g, Total flow rate : 50 cc/min

p_{CH_4} : 0.08 atm, p_{O_2} : 0.04 atm

Reaction temperature : 750°C

감소하고 있어서 Zhang 등[18]이 ZnO촉매에 Li를 조촉매로 사용했을 때 Li⁺O⁻의 생성으로 활성이 향상되었다는 연구결과와는 달리 O⁻ 생성에 의한 활성의 향상은 기대하기 어려우므로 본 연구에 사용한 촉매상에서는 촉매표면에 흡착한 O₂²⁻나 O₂⁻가 메탄의 활성화에 관여하는 산소종이라는 것을 제시할 수 있다.

성이 유리하였으며 C₂H₄>C₂H₆>CO, CO₂의 순서로 생성 속도가 증가하였다.

감 사

본 연구는 1991년도 전남대학교 학술연구비 지원에 의해 이루어졌으므로 이에 감사드립니다.

4. 결 론

NaCl(30wt%)/ZnO(60wt%)/ α -Al₂O₃ 촉매계에서 메탄의 oxidative coupling 반응의 속도 결정 단계는 촉매 표면반응이며 메탄과 산소의 분자가 독립적으로 촉매상의 활성점에 흡착하여 메틸라디칼이 생성되며 Langmuir-Hinshe-wood형 반응기구를 따르는 것으로 나타났다.

메탄의 C-H 결합의 해리에 관여하는 산소종은 촉매표면에 흡착된 O₂²⁻나 O₂⁻와 같은 이원자 산소종으로 제시할 수 있었으며 활성화 에너지는 약 39kcal/mol이었다.

반응온도가 증가함에 따라 메틸라디칼의 생

Nomenclature

a : adsorbed state

g : gas phase

k : reaction rate constant (μ mol g-cat.⁻¹ min⁻¹)

K : adsorption equilibrium constant(atm⁻¹)

p : partial pressure(atm)

r : rate of reaction (μ mol g-cat.⁻¹ min⁻¹)

r_c : conversion rate of methane (μ mol g-cat.⁻¹ min⁻¹)

θ : fraction of surface coverage(-)

* : active site

Subscript

m : methane

o : oxygen

참고 문헌

1. J. S. Lee, *J. Chem. Ind. & Tec.*, **6**(3), 88 (1988).
2. G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.*, **73**, 9(1982).
3. V. W. Hinsien and M. Baerns, *Chem.-Ztg.*, **107**, 223(1983).
4. T. Ito and J. H. Lunsford, *Nature(London)*, **311**, 721(1985).
5. K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano and A. Morigawa, *Chem. Lett.*, 467(1986).
6. J. A. Sofranko, J. J. Leonard and C. A. Jones, *J. Catal.*, **103**, 302(1987).
7. M. Y. Lo, S. K. Agrawal and G. Marcelin, *J. Catal.*, **112**, 168(1988).
8. S. S. Shepelev and K. G. Lone, *J. Catal.*, **117**, 362(1989).
9. S. J. Karf, J. A. Roos, J. W. H. C. Derksen, J. A. Vreeman, J. G. Ommen and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **59**, 291 (1990).
10. X. D. Peng and P. C. Stair, *J. Catal.*, **128**, 264(1991).
11. T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985).
12. X. D. Peng, D. A. Richards and P. C. Stair, *J. Catal.*, **121**, 99(1990).
13. 大塚潔, 觸媒, **30**(3), 248(1988).
14. C. H. Lin, K. D. Campbell, J. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **90**, 534 (1986).
15. K. Otsuka and K. Jinno, *Inorg. Chim. Acta.* **121**, 237(1986).
16. K. Otsuka, Y. Murakami, Y. Wada, A. A. Said and A. Morigawa, *J. Catal.*, **121**, 122 (1990).
17. C. H. Lin, J. X. Wang and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **111**, 302(1988).
18. H. S. Zhang, J. X. Wang, D. J. Driscoll and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **112**, 366 (1988).
19. E. E. Mirro, J. M. Santamaria and E. E. Wolf, *J. Catal.*, **124**, 465(1990).
20. S. C. Kim, Ph.D.Dissertation, Chonnam National Univ., Kwang-ju(1991).
21. S. C. Kim, C. S. Sunwoo and E. Y. Yu, *Korean J. of Chem. Eng.*, **7**(4), 279(1990).
22. K. Aika and J. H. Lunsford, *J. Phys. Chem.*, **81**, 1393(1977).
23. O. V. Krylov, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**, 315(1987).
24. D. J. Driscoll, W. Martir, J. X. Wang and H. H. Lunsford, *J. Am. Chem.Soc.*, **107**, 58 (1985).
25. J. S. Lee and S. T. Oyama, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **30**(2), 249(1988).