

Na⁺/MgO 촉매상에서 메탄의 Oxidative Coupling 반응의 속도론적 해석

서 호 준 · 선우창신 · 유 의 연

전남대학교 공과대학 화학공학과
(1993년 9월 24일 접수, 1994년 6월 10일 채택)

Kinetic Analysis of Oxidative Coupling of Methane over Na⁺/MgO Catalyst

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

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chonnam Nat'l Univ., Kwangju 500-757, Korea

(Received September 24, 1993, Accepted June 10, 1994)

요 약 : 고정층 상압 유통식 반응기에서 메탄의 전화율 10% 미만의 범위에서 Na⁺(50wt%)/MgO 촉매를 사용하여 반응온도 710, 730, 750, 770, 790°C에서 메탄과 산소의 분압을 변화시켜 가면서 메탄의 oxidative coupling 반응을 수행하여 이산화탄소와 에탄의 생성속도를 구하고 curve fitting으로 속도식을 증명하였다. Langmuir-Hinshelwood, Rideal-Redox, Eley-Rideal형 반응 메카니즘 중에서 Langmuir-Hinshelwood형 반응 메카니즘이 실험 결과와 가장 잘 일치하였으며, CH₃·의 생성에 관여하는 산소종은 촉매 표면의 O₂⁻ 또는 O₂²⁻으로 제시할 수 있었고, 이때의 활성화 에너지는 약 39.3kcal/mol이었다. 또한, curve fitting결과 CO_x을 생성하는 산소의 화학 양론계수 x는 약 1.5이었으며, 이로부터 CH₃·의 일부가 표면산소에 의해서 산화반응을 거쳐 CH₃O₂·* 형성을 추측할 수 있었다.

Abstract: The oxidative coupling of methane was studied kinetically using Na⁺(50wt%)/MgO catalyst at 710, 730, 750, 770 and 790°C in a fixed bed flow reactor at the atmospheric pressure under differential conversion conditions. Through curve fitting, it was found that the Langmuir-Hinshelwood type mechanism was fitted to this reaction rather than Rideal-Redox type or Eley-Rideal type mechanism. Therefore, it was proposed that the O₂⁻ or O₂²⁻ species on the surface was related to the production of CH₃·. The estimated activation energy of CH₃· production was about 39.3kcal/mol. Moreover, as the result of curve fitting, the stoichiometric coefficient of O₂ for the production of CH₃· to produce CO_x was approximately 1.5. Accordingly, it could be concluded that the CH₃O₂·* was produced through the partial oxidation of CH₃· with the surface oxygen.

1. 서 론

최근에 천연가스의 주성분인 메탄으로부터 고탄화수소를 제조하는데 관심이 모아지고 있다[1-3]. 지금까지는 주로 천연가스에서 합성가스(CO+H₂)를 만든 다음 메탄올을 제조해서 MTG공정으로 가솔린을 제조하거나 합성가스에서 Fischer-Tropsch공정을 경유하여 탄화수소를 만들어 왔다.

그러나 이는 합성가스를 만드는데 필요한 장치의 비용부담이 크므로 직접 메탄으로부터 oxidative coupling 반응을 통해서 C₂를 제조하려는 연구가 활발히 진행되고 있다[4-6]. 하지만 메탄분자의 높은 안정성과 열역학적인 어려움 때문에 C₂로 직접 전환시키는 데는 상당한 어려움이 있다.

O₂, N₂O와 같은 산화제의 사용으로 이를 극복할 수도 있으나 선택도의 제어가 어렵고 부산물인 수소

가 물 등의 가치없는 물질로 손실되는 단점이 있다. 따라서 Gibbs 자유에너지를 낮게 하고 전화율 35%, C₂선택도 88% 이상[7]을 얻기 위해서는 촉매의 설계, 속도론 및 반응 메카니즘 규명이 뒷받침되어야 한다.

최초로 1982년 Keller와 Bhasin[8]이 메탄으로부터 C₂의 합성을 연구한 이래로 많은 금속 산화물이 촉매능을 가진 것으로 알려져 있다[4, 5]. 또한, 여러 연구자들[9-14]에 의해 반응 속도론 및 반응 메카니즘에 관한 연구가 진행되어 왔으나, 반응에 관여하는 산소활성종 및 비선택적인 CO_x로의 반응경로 등이 불확실하다. OCM반응에 관여하여 CH₃·를 생성하는 산소 활성종을, Lunsford 등[6]은 EPR분석을 통해서 Li⁺O⁻ 및 Na⁺O⁻와 같은 표면의 활성점을 형성하는 O⁻라고 보고하였으며, Otsuka와 Jinno[15]는 Sm₂O₃ 촉매상에서 속도론적 연구를 통해서 O₂²⁻ 또는 O₂⁻라고 보고하였고, Ross 등[16]은 Ba/CaO 촉매에서 O₂²⁻종이라고 제시하였으며, 반응메카니즘에 관해서 Otsuka와 Jinno[15]와 Roos 등[9]은 속도론적 실험을 통해서 Langmuir-Hinshelwood형 반응 메카니즘이 타당하다고 보고하였다.

CO_x의 생성원에 대해서는 Ross 등[9]은 에틸렌의 산화반응이 CO_x생성의 주 경로라 하였고, Ito 등[6]과 Iwamatsu와 Aika[10]는 표면산소 O²⁻ 또는 가스상의 O₂가 CH₃·와 반응하여 생성된 CH₃O₂·가 CO_x생성의 주 경로라고 제시하였고, Tung과 Lobban[17]은 에틸레나 메탄의 산화반응에 의한 2차 반응의 생성물이라고 보고하였다.

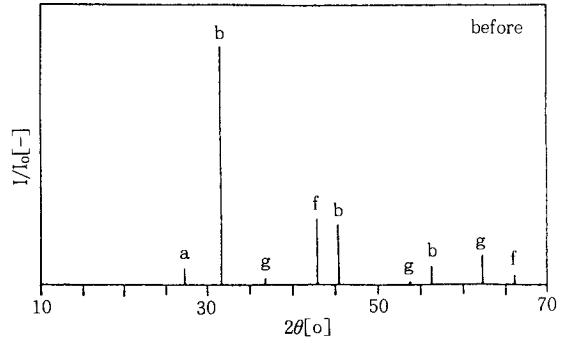
Iwamatsu와 Aika[10]와 Tung과 Lobban[17]은 속도론적 연구를 통해서 Rideal-Redox형 반응 메카니즘이 타당하다고 보고하였다.

본 연구에서는 제안된 반응 메카니즘의 타당성을 속도론적 실험과 curvefitting를 통해서 검토하고 속도식, 속도론적 변수 및 반응에 관여하는 산소 활성종 등을 구하였다.

2. 실험

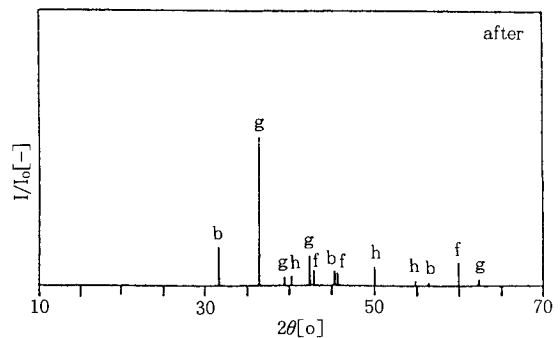
2.1. 촉매 제조

본 연구에서 사용한 촉매는 MgO[G. R., Junsei Chem. Co.]에 NaCl[G. R., Junsei Chem. Co.]을 조촉매로 담지한 촉매를 사용하였으며, 제조는 50wt% NaCl 탈이온수 용액에 MgO를 첨가하여 물증탕에서



a : Na, b : NaCl, f : MgO, g : MgO₂.

Fig. 1. XRD relative intensity of NaCl(50wt%)/MgO catalyst before reaction.



b : NaCl, f : MgO, g : MgO₂, : NgMgCl₃.

Fig. 2. XRD relative intensity of NaCl(50wt%)/MgO catalyst after reaction.

교반하면서 수분을 증발시켜 결정을 얻어, 건조기에 125℃로 24시간 완전히 건조시키고 나서, 전기로(K. K Sanyo, Type SYK-462-T형)에서 900℃로 6시간 소성시킨 후 상온까지 서서히 냉각시켜 얻어진 촉매를 170-200mesh로 분쇄하여 사용하였다. 이러한 방법으로 제조한 촉매의 특성을 고찰하기 위하여 반응 전후의 XRD 분석 결과를 Fig. 1, 2에 나타내었다. 반응전의 XRD 분석 결과 2θ=27.3°에서는 Na의 금속 피크가 나타났고, 2θ=31.6°, 45.8°, 56.4°에서는 NaCl 피크가 나타났으며, 2θ=36.9°, 53.95°, 62.25°에서는 MgO₂ 피크가 나타났다. 또한, 2θ=42.9°, 66.1°에서는 MgO 피크가 나타나 NaCl(50wt%)/MgO의 촉매임을 확인하였다.

이 촉매의 비표면적은 0.8193m²/g이었고, 평균 기공 지름은 147.3688 Å 임을 BET 표면적 측정 장치

Table 1. The Surface Area(m²/g) of MgO And NaCl(50wt%)/MgO, 6hr's Calcination at 900℃

Catalyst	Surface Area(m ² /g)
MgO	3.8931±0.0709
NaCl(50wt%)/MgO	0.8193±0.0088

(AVSA, ASAP 2000, Micromeritics, U.A.S.)를 사용하여 확인하였다.

이 촉매를 사용하여 반응 후의 XRD 분석결과 $2\theta = 31.6^\circ, 45.8^\circ, 56.4^\circ$ 에서는 NaCl 피크가 나타났고, $2\theta=36.9^\circ, 39.35^\circ, 42.4^\circ, 62.25^\circ$ 에서는 MgO₂ 피크가 나타났으며, $2\theta=42.9^\circ, 46.0^\circ, 59.85^\circ$ 에서는 MgO 피크가 나타났다. 또한, $2\theta=40.2^\circ, 50.1^\circ, 54.95^\circ$ 에서는 NaMgCl₃ 피크가 나타남을 알 수 있었다.

반응 전후의 XRD 상대적 강도를 비교해 보면, 반응 전에 나타났던 Na 피크는 반응 후에는 나타나지 않았고 반응 전에 나타났던 $2\theta=31.6^\circ, 45.8^\circ, 56.4^\circ$ 의 NaCl 피크는 반응 후에는 현저히 작아짐을 볼 수 있었으며, 반응 전에 $2\theta=42.9^\circ$ 와 66.1° 에 나타났던 MgO의 피크는 반응 후에는 $2\theta=42.9^\circ$ 에서는 상당히 작아졌고, $2\theta=66.1^\circ$ 에서는 나타나지 않음을 볼 수 있어 Na, NaCl, MgO 등이 촉매작용을 함을 알 수 있었다.

또한, MgO 및 NaCl(50wt%)/MgO의 비표면적을 Table 1에 나타내었는데, 큰 차이가 없음을 볼 수 있어 NaCl의 담지에 따른 비표면적의 영향은 없는 것으로 생각된다.

2.2. 실험장치 및 방법

실험장치는 Seo와 Yu[18]의 것과 같으며, 촉매는 해사와 혼합한 분말형 촉매를 사용하였고, 반응기의 온도는 촉매의 중심부에 위치한 K형 열전대와 비례-제어기(Eunsuk Co, Model CIS-021)를 사용하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 범위에서 조절하였으며, 온도 기록계에서 온도의 변화 거동을 관찰하였다. 촉매층의 지지는 석영솥과 Raschig ring을 사용하였다. 반응물인 메탄(Daiho San Gyo gas Co., Japan), 산소(Sin-il gas Co., Korea) 및 질소(Sin-il gas Co., Korea)는 순도 99.99%를 사용하였으며, 실린더에 부착된 압력 조절기로 1차압력을 조절한 후 모세관 유량계에서 유량을 조절하고 혼합실을 경유하여 완전혼합시켜 반응기에서 반응이 이루어지도록 하였으며, 생성된 생성물은

G. C.(Shimadzu Co, Model 8AT)에서 성분 분석을 행하였다. 또한, 반응기에서 G. C.에 이르는 모든 연결관은 생성물의 응축을 방지하기 위해서 150°C 로 보온하여 사용하였으며, G. C.의 컬럼의 충전물은 Porapak Q와 M. S.-5A를 사용하였다.

반응 속도론 실험은 Na⁺(50wt%)/MgO 촉매상에서 총유량을 100cc/min으로 하고 메탄의 분압이 0.18atm일 때 산소의 분압을 각각 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05atm으로 하였으며, 산소의 분압이 0.04atm일 때 메탄의 분압을 0.14, 0.16, 0.18, 0.20, 0.22atm으로 하고 나머지는 질소로 하여 유량을 조절하였다. 실험은 710°C 에서 790°C 까지의 온도범위에서 20°C 간격으로 실험을 행하였으며, 메탄의 전환율은 10% 미만이었다.

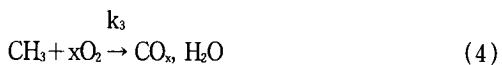
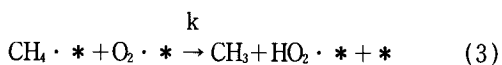
3. 결과 및 고찰

속도론 실험결과와 curve fitting을 통해서 메탄의 oxidative coupling 반응의 반응 메카니즘 및 속도식을 구하기 위하여 Langmuir-Hinshelwood, Rideal-Redox, Eley-Rideal형 반응 메카니즘 각각을 모델로 제시하여 행한 결과와 본 연구에서 실험한 결과를 비교한 바, Langmuir-Hinshelwood형 반응 메카니즘의 실험결과와 가장 잘 일치하였으므로 다음과 같은 모델을 제시하였다.

Model;

CH₃·는 흡착된 산소와 흡착된 메탄에 의해서 생성되고 CH₃·는 정상상태에 있으며, coupling에 의해서 에탄으로 전환되고 산화반응에 의해서 이산화탄소로 될 것이다.

즉,



여기서, *는 활성점이다.

(1)식과 (2)식의 흡착량을 Langmuir 흡착 등온선으로 나타낼 수 있으므로 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\theta_{O_2} \cdot * = \frac{K_O P_{O_2}}{1 + K_O P_{O_2}} \quad (6)$$

$$\theta_{CH_4} \cdot * = \frac{K_M P_{CH_4}}{1 + K_M P_{CH_4}} \quad (7)$$

메틸 라디칼 CH₃·의 생성속도는

$$\frac{dP_{CH_3 \cdot}}{dt} = k\theta_{O_2} \cdot * \theta_{CH_4} \cdot * - k_3 P_{CH_3 \cdot} \cdot P_{O_2}^{1/2} - 2k_4 P_{CH_3 \cdot}^2 \quad (8)$$

이다.

CH₃· 라디칼이 정상상태에 있으므로

$$\frac{dP_{CH_3 \cdot}}{dt} = 0 \text{이다.}$$

식(6)과 (7)을 식(8)에 대입하여 풀면

$$P_{CH_3 \cdot} = \frac{k_3 P_{O_2}^{1/2}}{4k_4} \left[\left(1 + \frac{8k_4 K_O P_{O_2} K_M P_{CH_4}}{k_3^2 P_{O_2} (1 + K_O P_{O_2}) (1 + K_M P_{CH_4})} \right)^{0.5} - 1 \right] \quad (9)$$

이 된다.

따라서,

$$R_1 = \frac{dP_{CO_2}}{dt} = k_3 P_{CH_3 \cdot} \cdot P_{O_2}^{1/2} = \frac{P_{O_2}^{3/2}}{4K_{34}} \left[\left(1 + \frac{8k_4 K_O P_{O_2} K_M P_{CH_4}}{k_3^2 P_{O_2} (1 + K_O P_{O_2}) (1 + K_M P_{CH_4})} \right)^{0.5} - 1 \right] \quad (10)$$

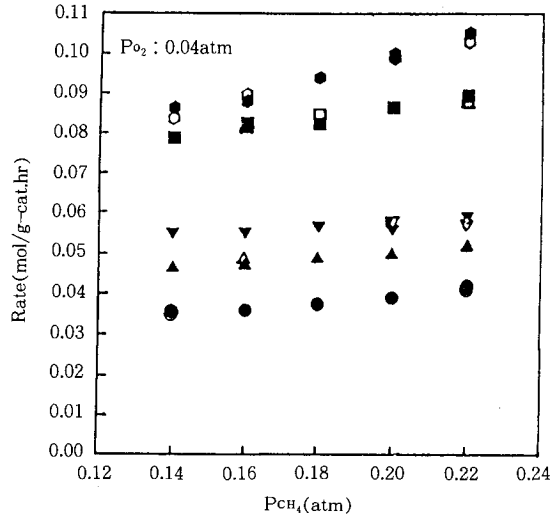
$$R_2 = \frac{dP_{C_2H_6}}{dt} = K_4 P_{CH_3 \cdot}^2 = \frac{P_{O_2}^x}{16K_{34}} \left[\left(1 + \frac{8k_4 K_O P_{O_2} K_M P_{CH_4}}{k_3^2 P_{O_2} (1 + K_O P_{O_2}) (1 + K_M P_{CH_4})} \right)^{0.5} - 1 \right]^2 \quad (11)$$

이고,

여기서, $K_{34} = k_4/k_3^2$ 이다.

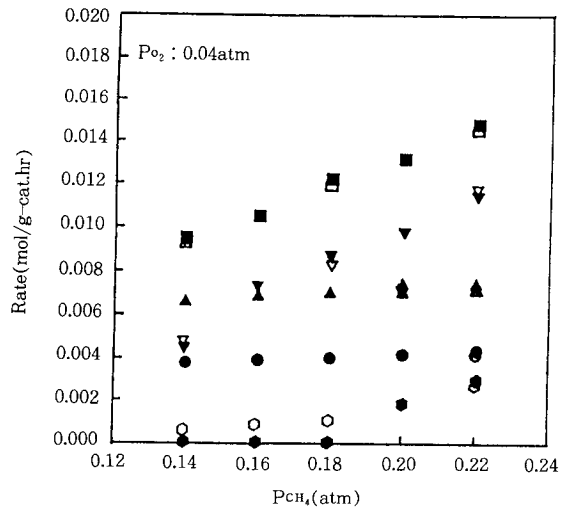
Langmuir-Hinshelwood, Rideal-Redox, Eley-Rideal형 반응 메커니즘에 의한 curve fitting를 하기 위해서는 속도식 R₁과 R₂를 구하여야 한다. 이 속도식을 구하기 위해서는 속도론적 변수를 먼저 구해야 하는데 이것을 해결하기 위해서 오차 제곱의 합 즉, $S = \sum (R_{i, theor} - R_{i, exp})^2$ 이 최소가 되게 하는 다차원 Newton법에 의한 비선형 회귀식[19]을 사용하였다. 구한 결과 값은 10⁻⁶이었다.

반응온도 710, 730, 750, 770, 790°C에서 R₁과 R₂ vs. P_m과 P_o의 curve fitting한 결과를 Fig. 3-6에 나타내었는데, 위에서 구한 속도론적 변수를 대입해서 curve fitting한 결과 Langmuir-Hinshelwood형 반응



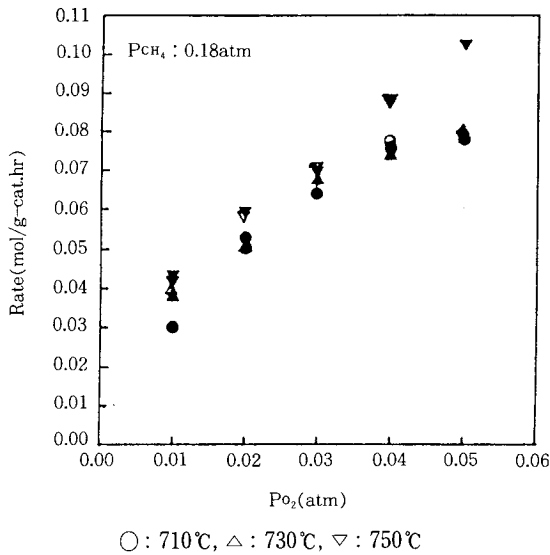
○ : 710°C, △ : 730°C, ▽ : 750°C, □ : 770°C, ◇ : 790°C
Symbols filled : Experimental, Symbols hollowed : Theoretical

Fig. 3. Experimental and predicted reaction rates of CO₂ vs. methane partial pressure of model at each temperature.



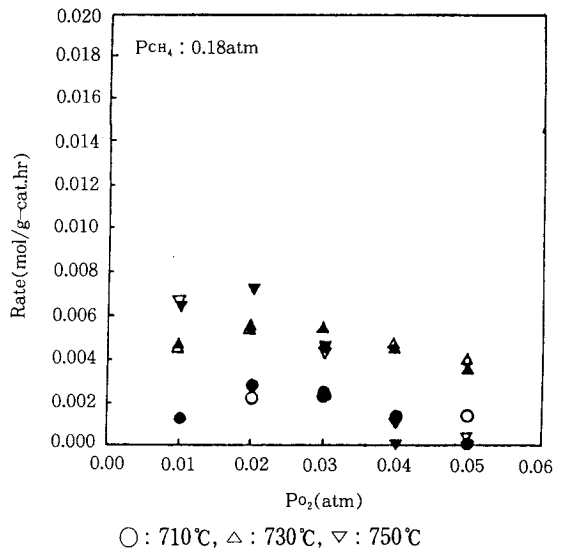
○ : 710°C, △ : 730°C, ▽ : 750°C, □ : 770°C, ◇ : 790°C
Symbols filled : Experimental, Symbols hollowed : Theoretical

Fig. 4. Experimental and predicted reaction rates of C₂H₆ vs. methane partial pressure of model at each temperature.



○ : 710 °C, △ : 730 °C, ▽ : 750 °C
 Symbols filled : Experimental, Symbols hollowed : Theoretical

Fig. 5. Experimental and predicted reaction rates of CO₂ vs. oxygen partial pressure of model at each temperature.



○ : 710 °C, △ : 730 °C, ▽ : 750 °C
 Symbols filled : Experimental, Symbols hollowed : Theoretical

Fig. 6. Experimental and predicted reaction rates of C₂H₆ vs. oxygen partial pressure of model at each temperature.

Table 2. Kinetic Chemical Parameters Estimated for Model Using Experimental Data at Each Temperature with the Nonlinear Regression by a Multidimensional Newton

Kinetic Chemical Parameters	Temperature				
	710 °C	730 °C	750 °C	770 °C	790 °C
K _o , 1/atm	1.566 ± 0.0911	1.374 ± 0.0669	1.388 ± 0.0528	1.075 ± 0.0607	0.508 ± 0.0229
K _m , 1/atm	19.254 ± 0.1179	18.004 ± 0.4634	18.193 ± 0.4987	16.195 ± 0.7038	11.964 ± 0.0518
K _{3s} , g-cat · hr · (atm) ² /mol	0.232 ± 0.0058	0.664 ± 0.0442	0.551 ± 0.0150	0.040 ± 0.0012	0.259 ± 0.231
x	2.202 ± 0.0701	1.376 ± 0.0180	1.455 ± 0.0219	1.365 ± 0.0210	1.018 ± 0.0492
k, mol/g-cat · hr	8.428 ± 4.4373	9.640 ± 0.4208	10.671 ± 0.5118	12.792 ± 0.1590	14.660 ± 3.3627

Table 3. Activation Energy(E_a), Adsorption Heat of Methane and Oxygen, and X_{av} Value

E _a , kcal/mol	λ _m , kcal/mol	λ _o , kcal/mol	X _{av}
ca. 39.3	ca. 4.5	ca. 12.5	1.483 ± 0.0360

메카니즘에 의한 속도식 R₁과 R₂가 실험자료에 의한 결과와 가장 잘 일치함을 알 수 있었다. 또한, 속도론적 변수를 Table 2, 3에 나타내었다.

2차 반응을 알아보기 위해서 각 반응온도에 따른 선택도를 Fig. 7에 나타내었는데, 선택도는 다음과 같이 정의하였다.

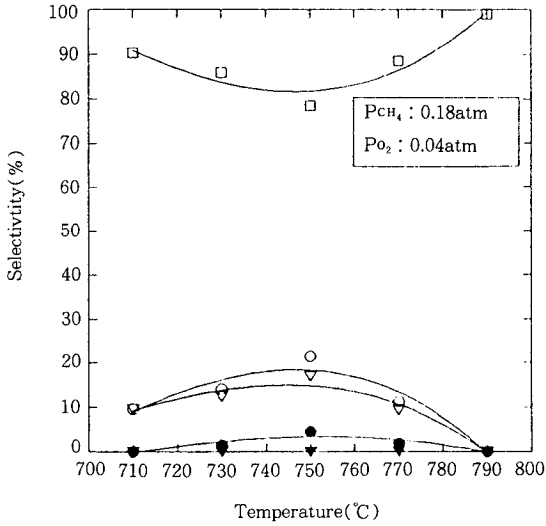
$$S(1) = \frac{C_2H_6 + C_2H_4}{C_2H_6 + C_2H_4 + CO + CO_2} \times 100(\%) \quad (12)$$

$$S(2) = \frac{C_2H_6}{C_2H_6 + C_2H_4 + CO + CO_2} \times 100(\%) \quad (13)$$

$$S(3) = \frac{C_2H_4}{C_2H_6 + C_2H_4 + CO + CO_2} \times 100(\%) \quad (14)$$

$$S(4) = \frac{CO}{C_2H_6 + C_2H_4 + CO + CO_2} \times 100(\%) \quad (15)$$

$$S(5) = \frac{CO_2}{C_2H_6 + C_2H_4 + CO + CO_2} \times 100(\%) \quad (16)$$



▼ : CO, ● : C₂H₄, ▽ : C₂H₆, ○ : C₂(=C₂H₄+C₂H₂), □ : CO₂

Fig. 7. Reaction temperature dependence of selectivity.

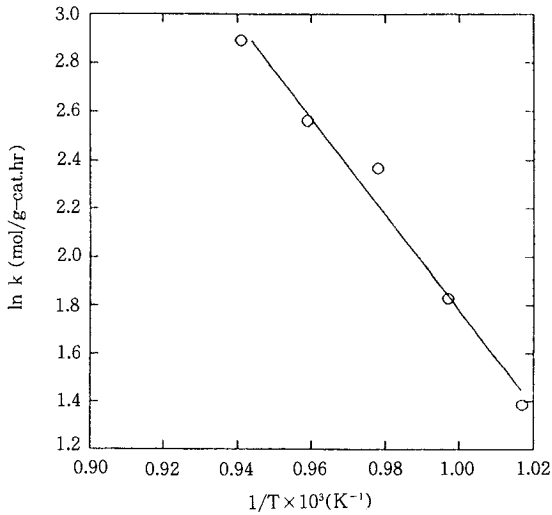


Fig. 8. Arrhenius' plot.

여기서, S(1)=C₂의 선택도, S(2)=에탄의 선택도, S(3)=에틸렌의 선택도, S(4)=일산화탄소의 선택도, S(5)=이산화탄소의 선택도이다.

온도의 의존성에 의한 Arrhenius' plot한 결과를 Fig. 8에 나타냈으며, 활성화 에너지는 Table 3에 제시된 바와 같이 약 39.3kcal/mol이었다.

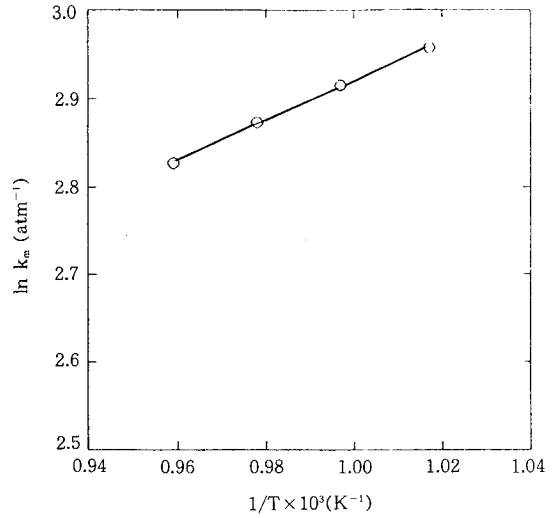


Fig. 9. Equilibrium constant of K_m vs. T⁻¹.

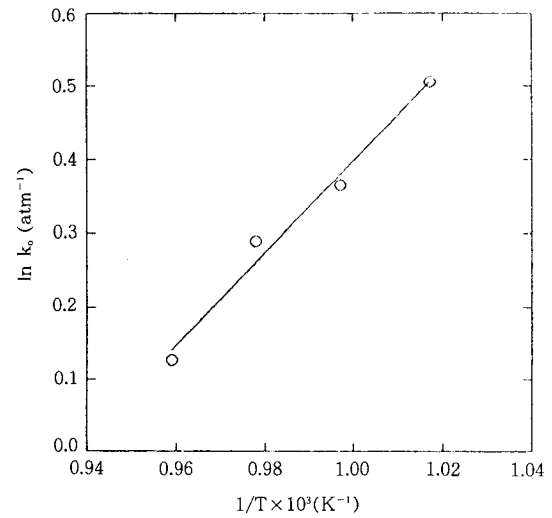


Fig. 10. Equilibrium constant of K_s vs. T⁻¹.

또한, 모형의 온도에 대한 흡착 평형정수의 관계를 Fig. 9와 Fig. 10에서 각각 보여 주고 있는데, 메탄의 흡착 평형정수는 4.5kcal/mol이었고 산소의 흡착 평형정수는 12.5kcal/mol이었으며, 직선성을 잘 나타내고 있어 Langmuir-Hinshelwood 모형이 잘 맞음을 알 수 있었다.

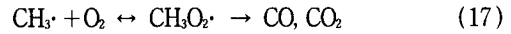
Fig. 7에서 반응온도에 따른 선택도 변화를 나타내었는데, 반응온도 710°C에서는 에틸렌이 생성되지 않다가 반응온도가 730°C에서 790°C로 증가함에 따

라서 에탄의 경향과 같이 증가하는 현상은 에틸렌이 에탄의 수소화에 의한 2차 반응을 의미하고 있으며, 이는 Lee와 Oyama[4]와 Ito 등[6]의 결과와 일치함을 알 수 있었다. 또한, 본 연구에서 일산화탄소 생성은 관찰되지 않았는데, 이것은 두 가지 추측을 가능케 한다. 그 하나는 일산화탄소가 촉매 표면상에서만 생성 되어서 매우 빠르게 이산화탄소로 산화되어 가스상으로 방출되는 것으로 추측되고, 또 하나는 에틸렌과 에탄의 산화반응에 의한 2차 반응 생성물로 간주되는데, 이는 Ross 등[9]과 Tung과 Lobban[17]의 결과와 일치하고 있다. Fig. 7에서 반응온도가 증가함에 따라서 이산화탄소의 선택도가 급격하게 증가하는 현상은 이를 뒷받침해 주고 있다.

속도론적 변수의 온도 의존성을 Table 2에 나타내었다. 반응온도가 증가함에 따라서 속도정수 k 는 증가하고, 흡착 평형정수 K_a 와 K_m 은 감소함을 알 수 있는데, 이는 반응온도가 증가함에 따라 메탄의 생성물로의 반응 속도가 빠르게 일어남을 나타내고 흡착은 약하게 일어남을 보여주고 있다. Fig. 3-6은 반응 온도 710°C에서 790°C까지의 범위에서 산소의 분압을 0.04atm로 고정시키고 메탄의 분압을 0.14atm에서 0.22atm까지 변화시키고, 또한 역으로 메탄의 분압을 0.18atm로 고정시키고 산소의 분압을 0.01atm에서 0.05atm까지 변화시켰을 때 각각의 경우 메탄 반응속도에 대한 plot 결과를 나타내고 있는데, 실험값과 이론값이 잘 일치하고 있음을 보여줌으로써, 모형에 의한 반응 메커니즘이 타당함을 알 수 있다. 이는 Otsuka와 Jinno[15]의 Sm_2O_3 촉매상에서 속도론적 실험결과와 Ross 등[9]의 Li/MgO 촉매상에서의 반응 메커니즘과 속도론적 연구 결과와 일치함을 보여주고 있다. 따라서 OCM반응은 hetero-homogeneous 반응이며, 메탄을 활성화하여 $\text{CH}_3\cdot$ 을 생성하는 활성 산소종은 사용한 촉매계에 따라 다르나[6, 15, 16], 본 연구의 curve fitting결과 흡착된 이원자 산소종이 활성 산소종이라는 것을 알 수 있으므로 Na^+ (50wt%)/ MgO 촉매상에서는 촉매 표면에 흡착된 O_2^- 나 O_2^{2-} 와 같은 산소종임을 추측할 수 있었다.

Model에서 $\text{CH}_3\cdot$ 이 비선택적인 반응인 일산화탄소와 이산화탄소를 생성하는데 참여한 산소의 화학 양론계수 x 는 Table 3에 나타낸 바와 같이 약 1.5임을 보여주고 있다. 따라서 CO_x 의 생성반응 경로는 다음 화학 반응식과 같이 $\text{CH}_3\cdot$ 이 기상의 산소와 반응하여 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 의 methyl peroxy 라디칼을 생성해서 CO_x 로

가는 반응이며, 또 다른 한편으로는 촉매층에서 생성된 $\text{CH}_3\cdot$ 이 coupling이 일어나기 전에 촉매 표면과 여러번 충돌하여 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ * 생성으로 가는 반응이라고 추측된다.



그러나, curve fitting의 결과 x 의 값이 2가 아니라 1.5정도 이므로 (17)식과 (18)식에 의한 두 가지 반응이 가능하다. (18)식에 의한 반응을 Pitchai와 Klier[1]는 표면 methoxide와 표면 peroxide 반응 메커니즘으로 잘 설명하고 있다. 따라서, OCM반응의 가능한 반응경로는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

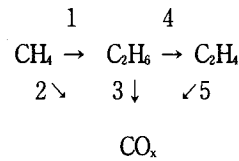


Fig. 11. Reaction paths for the oxidative coupling of methane.

4. 결 론

OCM반응의 속도론적 실험결과와 curve fitting을 통해서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 반응 메커니즘은 Langmuir-Hinshelwood형에 따른 것으로 추정되며, 그 때의 속도식은,

$$R_1 = \frac{P_{\text{O}_2}^x}{4K_{\text{M}}^x} \left[\left(1 + \frac{8kK_{\text{M}}K_{\text{O}}K_{\text{M}}P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{O}_2}^{x-1}(1+K_{\text{O}}P_{\text{O}_2})(1+K_{\text{M}}P_{\text{CH}_4})} \right)^{0.5} - 1 \right]$$

$$R_2 = \frac{P_{\text{O}_2}^x}{16K_{\text{M}}^x} \left[\left(1 + \frac{8kK_{\text{M}}K_{\text{O}}K_{\text{M}}P_{\text{CH}_4}}{P_{\text{O}_2}^{x-1}(1+K_{\text{O}}P_{\text{O}_2})(1+K_{\text{M}}P_{\text{CH}_4})} \right)^{0.5} - 1 \right]^2$$

로 표시된다.

2. 에틸렌은 2차 반응으로 생성된 생성물이라고 예측할 수 있으며, $\text{CH}_3\cdot$ 생성에 참여한 반응 산소종은 촉매 표면에 흡착된 O_2^- 나 O_2^{2-} 의 이원자 산소종으로 제시할 수 있고, 그때의 활성화 에너지는 약 39.3 kcal/mol이었다.

3. CO_x 를 생성시키는 반응에서 산소의 화학 양론계수는 약 1.5이었으며, 이로부터 $\text{CH}_3\cdot$ 의 일부가 기상의 산소 또는 표면의 O^- 와 반응하여 $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$ 의 중간 라디칼을 형성하여 CO_x 를 생성한다고 판단된다.

Nomenclature

C₂: C₂H₆ and C₂H₄
 CH₃O₂ · * : adsorbed CH₃O₂
 CH₄ · * : adsorbed CH₄
 CO_x: CO and/or CO₂
 E_a: activation energy (kcal/mol)
 HO₂ · * : adsorbed HO₂·
 k: reaction rate constant (mol/g-cat · hr)
 K_m: adsorption equilibrium constant of CH₄ (atm⁻¹)
 K_o: adsorption equilibrium constant of O₂ (atm⁻¹)
 O₂ · * : adsorbed O₂
 OCM: oxidative coupling of methane
 P: partial pressure (atm)
 R₁: production rate of CO₂ (mol/g-cat · hr)
 R₂: production rate of C₂H₆ (mol/g-cat · hr)
 T: temperature (°C)

Greek letters

θ: fraction of surface coverage(-)
 λ_m: adsorption heat of CH₄ (kcal/mol)
 λ_o: adsorption heat of O₂ (kcal/mol)
 α_{av}: average stoichiometry coefficient of O₂ in the reaction of CH₃· radical to CO_x

Subscripts

m: methane
 o: oxygen

참고 문헌

1. R. Pitchai and K. Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 13 (1986).
2. K. Otsuka, *Sekiyu Gakkaishi*, **30**, 385 (1987).
3. S. Han, D. J. Martenak, R. E. Palermo, J. A. Pearson, and D. E. Walsh, *J. Catal.*, **136**, 578 (1992).
4. J. S. Lee and S. T. Oyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 249 (1988).
5. Y. Amenomiya, V. Birss, M. Goledzinowski, J. Galuszka, and A. Sanger, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **32**, 163 (1990).
6. T. Ito, J. X. Wang, C. H. Lin and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985).
7. M. Joseph Fox III, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **35**, 169 (1993).
8. G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.*, **73**, 1 (1982).
9. J. A. Roos, S. J. Kore, R. H. J. Veehof, J. G. Van Ommen, and J. R. H. Roos, *Appl. Catal.*, **52**, 131 (1989).
10. E. Iwamatsu and K. I. Aika, *J. Catal.*, **117**, 416 (1989).
11. S. C. Reyes, E. Iglesia, and C. P. Kelkar, *Chem. Eng. Sci.*, **48**, 2643 (1993).
12. L. Lehmann and M. Baerns, *J. Catal.*, **135**, 467 (1992).
13. A. M. Efstathiou, D. Boudouvas, N. Vamvouka, and X. E. Verykios, *J. Catal.*, **140**, 1 (1993).
14. Y. Feng, J. Niiranen, and D. Gutman, *J. Phys. Chem.*, **95**, 6558 (1991).
15. K. Otsuka and K. Jinno, *Inorganica Chimica Acta*, **121**, 237 (1986).
16. S. J. Korf, J. A. Roos, J. W. H. C. Derksen, J. A. Vreeman, J. G. Vanommen, and J. R. H. Ross, *Appl. Catal.*, **59**, 291 (1990).
17. W. Y. Tung and L. L. Lobban, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 1621 (1992).
18. H. J. Seo and E. Y. Yu, *J. Res. Ins. Catal.*, **14**, 177 (1992).
19. K. Ebert, H. Ederer, and T. L. Isenhour, "Computer Applications in Chemistry", 359, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim(1989).