

마이크로웨이브 플라즈마를 통한 메탄의 산화반응

안 범 수

대전대학교 화학과
(2000년 4월 16일 접수, 2000년 6월 2일 채택)

Oxidation of Methane via Microwave Plasmas

Beom - Shu Ahn

Dept. of Chemistry, Daejin University, Pocheon, Kyunggi 487-711, Korea
(Received, April 16, 2000 ; Accepted June 2, 2000)

Abstract : The oxidation of methane was carried out in six different configurations of plasma reactors in order to study the radical reactions inside and outside of the plasma zone and to explore the method to control them. Various radicals and reactive molecules, such as CH, CH₂, CH₃, H, and O (from O₂) were generated in the plasma. A variety of products were produced through many competing reaction pathways. Among them, partial oxidation products were usually not favored, because the intermediates leading to the partial oxidation products could be oxidized further to carbon dioxides easily. It is important to control the free radical reactions in the plasma reactor by controlling the experimental conditions so that the reactions leading to the desired products are the major pathways

1. 서론

천연가스의 주성분인 메탄을 다른 연료나 화합물로 변환시키는 작업은 경제적인 면에서뿐만 아니라 에너지 자원의 측면에서 대단히 중요한 의미를 지니고 있다. 메탄을 기체 상태에서 멀리 운반하는데 따르는 어려움 등을 고려하여 운송이 용이한 다른 화합물로 전환하는 문제에 관하여 많은 노력이 있어 왔다. 초기에는 메탄을 간접적인 전환을 통하여 부분 산화시켜 다루기 쉽고 수송하기 용이한 메탄올이나 포름알데히드를 얻는 방법이 주로 연구되어 왔다.^{1,2)} 메탄은 세 단계 과정을 거쳐 포름알데히드로 전환되는데 먼저 메탄은 산화니켈 촉매하에서 뜨거운 증기와 반응하여 일산화탄소와 수소가 만들어지고 이어서 ZnO/Al₂O₃ 하에서 메탄올로 변환한 후 마지막으로 탈수화 과정을 거쳐 포름알데히드가 얻어진다. 메탄을 직접 다른 화합물로 전환시키는 연구는 Pitchai와 Klier³⁾, Garcia와 Loffler⁴⁾, Foster⁵⁾, Gesser-Hunter-Praksh⁶⁾, Scurrie⁷⁾, Sinev와 Koeshak⁸⁾ 등에 의하여 폭넓게 이루어졌는데 메탄의 직접 전환에서 어려운 점은 이 화합물이 매우 안정하고 반응성이 낮아 C-H 결합을 활성화시키는 것

이 쉽지 않다는 점이다. 따라서 불균일 촉매 반응일 경우에도 비교적 높은 온도(450 ~ 650°C)가 필요하며 이때 기체상 또는 촉매 표면에 라디칼이 생성되고 연쇄 반응에 의해 반응이 진행된다. Oxidative coupling 반응은 환원성 산화물 촉매하에서 산소를 사용하여 에탄이나 에탄올 같은 C₂ 탄화수소로의 전환이 알려진 후 이들 외에도 비환원성 금속 산화물 및 희토류 금속도 메탄의 산화반응에서 우수한 성질을 나타낸다고 보고되었다.⁹⁾ 담지된 Pb/oxide 촉매상에서 C₂ 탄화수소로의 선택성은 산성도에 크게 영향을 받는다고 알려져 있는데, Asami 등은 Pb/oxide를 여러 담체에 담지시켰을 때 염기성 담체인 MgO나 Al₂O₃가 보다 우수한 활성을 갖는다고 발표하였다.^{10,11)} 또한 Argawal 등은 Pb/oxide 촉매계에서 전환율과 선택성에서 최대가 되는 volcano 형태를 나타내는 isolated site type 반응 기구를 제안하였다.¹²⁾ MoO₃에 바탕을 둔 촉매계도 메탄올로의 전환에 우수한 특성을 가진다고 알려져 있는데 특히 메탄과 산소의 비율이 97:3, 압력이 50기압 정도, 온도가 430 ~ 500°C 조건에서 매우 높은 선택도를 나타낸다고 보고되었다.¹³⁾

플라즈마는 많은 라디칼들의 원천으로, 플라즈마

를 이용한 합성에서 이들 라디칼을 적절히 조절하는 것은 매우 중요하다.¹⁴⁻¹⁶⁾ 이와같은 라디칼은 플라즈마 반응기를 어떤 형태로 하느냐에 따라 조절이 가능하다. 메탄올은 공업적으로 중요한 화합물이며 가솔린 첨가제, 자동차연료 가능성 등 다양한 용도로 쓰일 수 있기 때문에 메탄을 이들 메탄올이나 포름알데히드같은 산화물로 전환시키는 일은 매우 유용한 과정이라 할 수 있다. 메탄을 직접 산화 반응에 의해 높은 효율로 메탄올로 변화시킬 수 있으면 매우 바람직하나 전통적인 금속 산화물을 이용한 불균일 촉매 반응으로는 전환율이 낮다고 알려져 있다.¹⁷⁻²⁰⁾ Lunsford 등에 의하면 lithium이 함유된 MgO, 알칼리 금속이 포함된 CaO가 산화 결합 반응에서 선택성이 좋은 촉매로 알려져 있는데 여기서 촉매 활성 자리는 Li+O-로 밝혀졌다.²¹⁾ Fang과 Yeh는 메탄을 Th/SiO₂ 촉매로 고온에서 처리하면 고급탄화수소가 만들어진다고 보고하였다.²²⁾

여기서는 마이크로웨이브 플라즈마를 이용하여 메탄을 다른 유용한 화합물로 전환시키는 방안에 대하여 알아 보고자 한다. 메탄 플라즈마에서 메탄은 높은 선택도로 에탄이나 에탄올같은 C₂ 화합물로 전환된다. 플라즈마에 의해 생성된 라디칼이나 반응성 강한 화학종을 어떻게 조절하고, 또한 메탄의 산화 과정을 적절한 시점에서 멈추게 하여 원하는 생성물을 얻을 수 있는지 본 연구를 통하여 논의하고자 한다. 메탄의 산화반응을 실행하기 위해 산소와 메탄을 함께 플라즈마 반응기에 넣어 주었다. 중요한 것은 메탄을까지만 산화하고 더 이상 진전되지 않도록 하는 것과 라디칼을 포함한 반응성 강한 중간체들이 관여하는 반응을 조절하는 일이다.

2. 실험

메탄의 산화반응은 Beenakker 공동안에 놓여있는 석영 반응기에서 이루어졌다. 마이크로웨이브는 25GHz의 고정된 주파수에서 100W까지 일으킬 수 있는 Ophos microwave generator를 사용하였다. 이 발전기는 1/4 in 석영관이 부착된 Beenakker 공동과 서로 연결되어 있도록 하였다. 반응기의 다른 쪽은 시료관, 진공펌프, 조절밸브에 연결되도록 하였다. 생성물의 분석은 GC를 이용하였고 HP Porapack Q 1/8 in x 6 ft column과 Poraplot Q 25m x 0.32mm column이 시료의 분리를 위해 사용되었다.

메탄과 산소는 반응기 형태에 따라 반응기내에

들어가기 전 또는 입구에서 혼합되었다. 이들 기체의 흐름은 needle valve를 써서 조절하였으며 rotameter를 이용하여 속도를 측정하였다. 반응기안의 압력은 Omega dial-type 진공측정기로 측정하였다. 생성물은 사구 valve와 시료 loop을 이용하여 기체크로마토그램에 연결하여 분석하였다. 여섯 가지의 반응기가 이용되었는데 반응기들은 Beenakker 공동을 통과하게 하였다. 플라즈마는 전기 방전을 통해 얻어졌으며 마이크로웨이브는 Beenakker 공동을 통해 플라즈마와 상호 작용(coupled)하도록 하였다. 메탄의 부분 산화반응은 여러 형태의 플라즈마 반응기안에서 이루어지며 플라즈마 지대(zone) 안과 밖에서 라디칼 반응을 조사하고 이들을 조절하는 방안에 대해 알아 보았다. 모든 실험 조건에서 플라즈마는 푸른색을 띠었다. Vortex flowing reactor는 중심에 1/4 in 석영봉이 있는 석영 튜브로 이루어졌고, 이 튜브와 석영봉은 나선형 코일로 상호 연결되어 있다. 메탄과 산소는 나선형 코일안으로 들어가기 전에 섞이며 약 10 m/s로 통과하면서 석영봉의 끝 부분에서 소용돌이 형태의 흐름을 만든다. 소용돌이 흐름의 중심부는 압력이 매우 낮아 마이크로웨이브 플라즈마 상태가 잘 유지된다. 다른 실험에서는 중앙 부분이 블록한 3/8 in 석영튜브 반응기를 사용하였다. (그림1b 참조) 그림1(c) - (f)는 직경이 각각 1/8 - 3/8 in인 튜브로 이루어진 플라즈마 반응기들을 보여 주고 있다. 이들 반응기들은 플라즈마 지대를 지나 안쪽 튜브에 조그만 구멍을 내어 이를 통하여 반응물이 통과하도록 하였다. 플라즈마는 두 튜브 사이에서 유지되도록 하였고 안쪽 튜브에는 생기지 못하도록 하였다. 안쪽 튜브의 끝은 플라즈마 영역 바로 밖에 위치하고 있다.

3. 결과 및 고찰

그림1(a)의 vortex 반응기에서 주 생성물은 표에서 보듯 C₂ 탄화수소와 CO_x였다. 메탄올의 부분 산화 생성물인 메탄올이나 포름알데히드는 거의 관찰되지 않았다. 압력이 상대적으로 높고 power가 세면 C₂ 생성물이 많아 졌고 산소 : 메탄의 비율이 높으면 CO_x가 많이 생겼다. 1(b)에서 주 생성물은 (a)의 그것과 같았으나 여기서는 부분 산화물인 메탄올이 조금 생성됨을 볼수 있었다. 플라즈마 지대에서 주요 중간체들이 파괴되는 것을 방지하기 위해 그림1(c) - (f)와 같은 모양의 반응기를 사용하였다. 그림(c)에서 보면 메탄은 안쪽 튜브의 끝에서

나와 바깥 튜브의 라디칼 또는 반응성 강한 화학종과(이들은 플라즈마 영역을 통과하면서 형성되었다) 섞이게 된다. 플라즈마가 만들어진 후 안 튜브의 메탄 분출구로부터 붉은 불꽃이 관찰되기도 하였다. 이 경우 반응 주 생성물은 표에서 보듯 이산화탄소였다 (약 70%의 선택성). 그림(d)는 안쪽 튜브의 끝에서 조금 떨어진 곳에 물체를 놓아 양쪽 튜브로부터 나오는 반응물들이 더 잘 섞이도록 한 것 외에는 (c)와 같다. 여기서는 불꽃이 관찰되지 않았으며 메탄은 안쪽 튜브에서 흐르고 있다. 표에서 보듯이 이 경우의 주 생성물은 이산화탄소였으나, (c)와 달리 메탄올이 조금 관찰되었다. 낮은 압력, 낮은 세기, 낮은 전환율은 메탄올로의 선택도를 높게 하고 그 반대의 경우는 C2 탄화수소로의 변환을 유리하게 한다. 그림(e)에서는 안쪽 튜브의 끝 부분에 작은 구멍을 새겨 만들어 바깥 튜브에서 나오는 반응물과 잘 섞이도록 하였다.

두 종류의 실험이 이루어 졌는데 첫째(e-1)는 산소를 안쪽 튜브에서 흐르게 하고 플라즈마 기체와 메탄은 바깥 공간에 흐르게 하였다. 두번째(e-2)는 메탄을 안쪽 튜브에 플라즈마 기체와 산소를 바깥에 흐르게 하였다. 플라즈마 기체, 메탄에서 주 생성물은 앞의 vortex 반응기에서 처럼 C2 탄화수소로 나타났는데, 메탄 : 산소의 비율을 높게하면 이산화탄소로의 선택도는 무시할 수 있을 정도로 떨어졌다. 플라즈마 기체, 산소에서 주 생성물은 (e)와 비슷하였으나, 메탄올로의 선택도가 증가하였다. 그림 (f)에서는 (e)구조에 플라즈마 지대 아래쪽 바깥 튜브를 넓혀 벽면으로 인한 라디칼 반응의 변화를 최소화하도록 하였다. 결과는 (d)와 유사하였으며 100% 이산화탄소 선택성을 나타내었다.

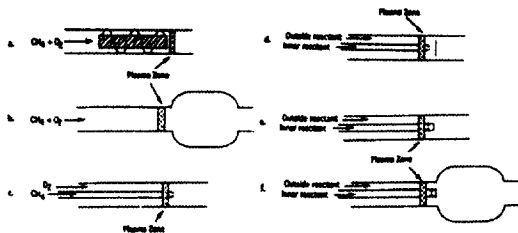


Fig. 1. Various types of quartz plasma reactor : (a) vortex reactor, (b) bulb reactor, (c) type I, (d) type II, (e) type III, (f) type IV.

플라즈마 반응기에서 메탄의 부분 산화반응은 기체상 자유 라디칼 반응으로 CH, CH₂, CH₃, H, O와 같은 여러 종류의 라디칼과 함께 반응성 강한 분자들을 포함하고 있다. 이들 사이의 여러 반응을 통

해 다양한 생성물이 얻어지는데 이때 부분 산화반응에 의한 생성물은 여건상 유리하지 못하다. 이것은 중간 생성체들이 계속 산화되어 CO_x 계열로 변화하기 때문이다. 더구나 CH_x 화학종들이 많게 되면 메탄의 산화 반응보다는 이합체 반응등이 유리하게 된다. 따라서 반응조건을 변화시켜 라디칼을 조절하고 원하는 생성물이 많이 얻어지도록 시도하는 것이 중요하다. vortex 반응기에서는 메탄과 산소 모두 플라즈마 지대 안쪽으로 들어가 메탄은 CH_x 형태로, 산소 분자는 원자형태로 분해되고, CH_x 중간체는 자기들끼리 반응하여 C2 탄화수소를 만들기도 하고 산소분자, 원자와 반응하여 산화 생성물을 만들기도 한다. 어떤 종류의 생성물이 만들어질 것일지를 결정하는 활성 중간체들의 농도비(CH_x : C2, O)는 산소와 메탄의 유량 비율에 따라 결정된다. 부분 산화반응 생성물은 매우 조금밖에 나오지 않는데 이는 플라즈마 반응기 안에서 메탄의 산화 과정이 메탄올 또는 포름알데히드 단계에서 멈추지 않고 계속 진행되기 때문이다.

두번째 bulb 반응기에서, 플라즈마 지대 아래쪽 커진 부분은 벽면 관련 반응을 최소화한다. 도안I 반응기에서 안쪽 튜브의 메탄은 직접 바깥 튜브로 나오게 되는데 이때 바깥 튜브에 있는 산소와 순간적으로 덜 섞인 상태가 된다. 바깥 튜브의 플라즈마에서 만들어진 반응성 강한 산소원자는 메탄과 산소분자 사이의 경계에서 반응을 개시한다. 이 산화 과정은 붉은 불꽃을 발하며 주 생성물은 이산화탄소이다. (d) 반응기에서 안쪽 튜브 출구 앞에 놓여있는 물체는 메탄과 플라즈마 지대 아래쪽 산소분자 및 원자와의 혼합을 보조하는 역할을 한다. 그러나 여기서도 주 생성물은 이산화탄소였고 다만 부 생성물의 분포가 조금 변화하였다. 메탄올의 선택도는 증가하였다. 좀더 좋은 혼합은 안쪽 튜브의 끝 부분에 조그만 구멍을 만들므로써 이루어졌다. 플라즈마로부터 형성된 활성 화학종을 포함하여 바깥 튜브로부터의 반응물이 안쪽 튜브에서 나오는 반응물과 충돌하면서 이차 중간체를 만든다. 안과 밖의 튜브에 흐르는 기체의 종류를 적절히 선택하므로써 생성물의 분포를 조절할 수 있다. 메탄이 바깥쪽 튜브에, 산소가 안쪽 튜브에 흐를 때 주 생성물은 C2 탄화수소였다. 이것은 플라즈마 지대에서 만들어진 매우 짧은 수명을 갖는 CH_x 중간체가 안쪽 튜브의 작은 구멍에서 나오는 산소와 반응하기 전에 자기들끼리 반응하여 C2 탄화수소를 생성하기 때문이다. 따라서 안쪽 튜브의 산소는 주 생성물의 분포에 별로 영향을 미치지 못한다. 산소가 바깥 튜브에 흐르고 메탄이 안쪽 튜브에

Table 1. Selectivities and Conversions of Methane and Oxygen

Reactor type	Flow (ml/min)		selectivity (%)					
	CH ₄	O ₂	conv(%)	CO	CO ₂	C ₂ (u)	C ₂ (s)	CH ₃ OH
a	30	49	97	56	45	0	0	0
a	72	23	25	21	4.5	34	41	0
a	72	23	31	24	2.2	39	35	0
b	30	16	25	55	10	5	27.5	2.5
b	70	16	7.2	19	2.7	13	64	1.4
c	285	16	12	90	4.9	2.9	2.6	0
c	155	16	8.2	58	15	19	8.5	0
d	80	45	9.7	42	16	3.4	5.1	2.5
d	200	145	41	73	35	14	7.4	2.1
d	210	22	4.2	32	53	3.2	10	2.2
d	450	22	2.7	50	26	12	11	0
d	250	22	3.5	45	15	28	12	0
e-1	20	49	16	0	0	81	19	0
e-1	40	49	29	3.4	0.6	69	27	0
e-2	80	10	15	48	20	19	13	0
e-2	80	23	21	44	13	22	22	0
e-2	80	40	9.7	62	21	0	10	6.6
e-2	80	55	33	54	17	9.7	14	5.3
f-1	30	16	6.4	0	96.2	0	0	3.8
f-1	30	26	38	75	2.6	0	0	2.4
f-1	30	36	30	72	25.3	0	0	2.7
f-1	30	56	23	0	98.2	0	0	1.8
f-1	30	68	34	38	8.5	0	52	1.5
f-1	30	16	26	57	40	0	0	3.0
f-1	50	16	34	53	44.3	0	0	2.7
f-1	70	16	13	60	8	10.9	19.8	1.3
f-1	70	36	5.7	0	97	0	0	3.0
f-2	28	23	2.8	0	100	0	0	0
f-2	58	23	22	66	33	0	0	1.0
f-2	35	23	6.3	0	100	0	0	0

(Reactor types are shown in Figure 1. e-1, f-1 type: methane flows in the outer tube and oxygen flows in the inner tube. e-2, f-2 type: oxygen flows in the outer tube and methane flows in the inner tube.)

흐를 때 메탄올에 대한 선택도가 매우 높았다. 낮은 전환율은 메탄의 전환이 플라즈마 영역 밖에서 일어나기 때문으로 믿어진다. 산소와 메탄 사이의 좋은 혼합은 메탄올의 선택도 측면에서 매우 중요한데 이들 사이의 반응이 활성이 강한 산소에 의해서 일어나기 때문이다. 특이한 현상은 대기압에서 열에 의한 부분 산화반응에서는 메탄 : 산소의 비율이 높으면 메탄올 생성이 유리하나 플라즈마 반응에서는 메탄 : 산소 비율이 낮을 때 메탄올의 생성이 유리하다는 사실이다. (c) 반응기에서 메탄은 낮은 혼합율로 인하여 메탄과 산소의 경계에서 이들 사이의 비가 높고 이것이 메탄을 생성이 거의 이루어지지 않는 이유라고 믿어진다. 그림 (d)에서는 놓여있는 물체가 반응물 사이의 혼합을 도와 메탄과 산소사이의 비가 낮아지고 이것이 메탄을 선택

도를 증가시켰다고 본다. (f)에서 생성물들 사이의 분포는 (e)와 비슷한데 이는 플라즈마 지대 아래쪽의 벽면이 관련된 반응들은 플라즈마 반응에서 별로 중요치 않다는 사실을 말해주고 있다. 이 결과는 bulb 반응기의 것과 다르다. 그러나 bulb 반응기에서는 메탄과 산소가 함께 플라즈마 지대에 주입되지만, 그림(f)에서는 중요한 라디칼 반응이 플라즈마 지대 바깥에서 일어난다. 흥미로운 것은 안쪽 튜브의 끝이 플라즈마 지대에서 5 mm 이상 떨어지면 이산화탄소로의 선택성은 거의 100%라는 사실이다. 이것은 플라즈마 지대에서 생성된 반응성 강한 산소 화학종 중의 하나가 안쪽 튜브의 출구까지 이동한다는 것을 의미한다. 이 비교적 긴 수명을 갖는 반응성이 센 산소 화학종이 메탄과 반응하여 대부분 이산화탄소를 생성한다. 따라서 이산화

탄소로의 전환을 최소화하기 위해서는 이 비교적 긴 수명의 산소 화학종을 제거하는 것이 필요하다.

4. 결론

메탄과 산소의 플라즈마 반응 생성물 분포는 복잡하고 다양하다. 원하는 반응 생성물의 수율을 극대화 하기 위해서는 반응기 안의 라디칼 반응을 조절할 수 있어야 한다. 마이크로웨이브 세기, 메탄과 산소의 흐름 속도와 비율 등이 생성물의 분포에 영향을 미친다고 본다. 반응기의 구조를 변화 시키므로써 라디칼을 조절하는 것이 가능하였다. 여러 가지 반응기에 따르는 특성은 표에 요약되어 있다. 중요한 사실은 메탄의 이합체화 반응에 의해 만들어 지는 C₂ 탄화수소는 플라즈마 지대 아래쪽으로 메탄을 보내므로써 대부분 억제 할 수 있었다. 그렇지만 메탄올로의 선택성은 높지 않았다. 여러 형태의 반응기를 통한 생성물 변화를 조사하여 플라즈마 반응에서 반응기의 구조가 생성물 분포에 어떻게 영향을 미치는지 알 수 있었다. 앞으로 다른 반응 물질과 촉매를 이용한 지속적인 연구를 통하여 원하는 생성물의 선택성이 더욱 향상 될 수 있을 것이다.

참고문헌

1. N. D. Parkins, *Chem. Br.*, **26**, 841(1990).
2. J. R. Anderson and P. Tsai, *Appl. Catal.*, **19**, 141(1985).
3. R. Pitchai and K. Klier, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **28**, 13(1986).
4. E. Y. Garcia and D. G. Loffler, *Rev. Latinoam. Ing. Quim.*, **14**, 267(1986).
5. N. R. Foster, *Appl. Catal.*, **19**, 1(1985).
6. H. D. Gusser, N. R. Hunter, and C. R. Prakash, *Chem. Rev.*, **85**, 235(1985).
7. M. S. Scuriel, *Appl. Catal.*, **32**, 1(1987).
8. M. Sinev and V. N. Korshak, *Russ. Chem. Rev.*, **58**, 22(1988).
9. J. S. Lee and S. T. Oyama, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **30**, 249(1988).
10. W. Bytyn and M. Baerns, *Appl. Catal.*, **28**, 199(1986).
11. K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, and K. Fujimoto, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 248(1987).
12. S. K. Argawal, R. A. Migone, and G. Marcelin, *J. Catal.*, **121**, 110(1990).
13. D. A. Dowden and C. R. Schnell, *Proceedings of the 4th Inter. Congress on Catalysis*, 201(1968).
14. J. E. Flinn, *Engineering, Chemistry and Use of Plasma Reactor*, NY, 1985.
15. K. Akshi, *Pure Appl. Chem.*, **57**, 1197(1985).
16. M. Venugopalan and S. Veprek, *Top. Curr. Chem.*, **107**, 1(1983).
17. R. W. Borry, E. C. Lu, Y. H. Kim, and E. Igracia, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **119**, 403 (1998).
18. F. Solymosi, A. Szoki, and A. Oszoko, *J. Catal.*, **165**, 150(1997).
19. R. W. Borry, A. Huffsmith, and A. Reimer, *J. Phys. Chem. B.*, **103**, 5787(1999).
20. B. M. Weckhuysen and M. P. Rosynek, *Catal. Lett.*, **52**, 31(1998).
21. T. Ito and J. H. Lunsford, *Nature*, **314**, 721(1985).
22. T. Fang and C. T. Yeh, *J. Catal.*, **69**, 227(1981).