J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 23, No. 1. March, 2006. 63~69

메탄의 부분산화에 의한 메탄올 및 포름알데히드의 합성

신기석 · 김송형 · 안성환 · 김명수 · 박홍수 · 함현식†

명지대학교 공과대학 화학공학과
(2005년 10월 17일 접수 : 2005년 12월 15일 채택)

Synthesis of Methanol and Formaldehyde by Partial Oxidation of Methane

Ki-Seok Shin · Song-Hyoung Kim · Sung-Hwan Ahn · Myung-Soo Kim
Hong-Soo Park · Hyun-Sik Hahm†

Department of Chemical Engineering, Myongji University, Yongin 449-728, Korea
(Received October 17, 2005 ; Accepted December 15, 2005)

Abstract : Methanol and formaldehyde were produced directly by the partial oxidation of methane. The catalysts used were mixed oxides of late-transition metals, such as Mn, Fe, Co, Ni and Cu. The reaction was carried out at 450℃, 50 bar in a fixed-bed differential reactor. The prepared catalysts were characterized by XRD, TPD and BET apparatus.
Of the catalysts, A-Mn0.2-6, which contains 0.2 mole of Mn and calcined at 600℃, showed the best catalytic activity: 3.7% methane conversion, and 30 and 28% methanol and formaldehyde selectivities, respectively. The catalytic activity was changed with the content of Mn and the calcination temperature. Catalytic activity increased with the specific surface areas of the catalysts. With XRD, it was found that the structure of the catalysts are changed with calcination temperature. Through O_2-TPD experiment, it was found that the catalysts showing good catalytic activity showed O_2 desorption peak around 800℃.

Keywords : synthesis of methanol and formaldehyde, partial oxidation of methane, mixed oxide catalyst, fixed-bed reactor.

1. 서 론

천연가스는 산지에 따라서 차이는 나지만 80~90% 이상이 메탄이며, 미량의 에탄, 프로판, 부탄 등의 성분들로 구성되어 있다. 이들 중 에탄, 프로판, 부탄 등은 쉽게 분리되어 이용할 수 있지만, 문제는 천연가스의 주성분인 메탄이 주로 연료로 사용되고 있기 때문에 자원의 고부가가치화를 위한 연구가 필요하다[1]. 이러한 이유로 천연가스로부터 고부가가치의 화합물을 생산하고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다[2-6].

천연가스의 활용기술은 주성분인 메탄으로부터 C_2 이상의 화합물을 합성하고자 하는 연구가 주를 이루어 왔으나, 이에 못지않게 메탄으로부터 직접 액상의 C_1 화합물들로 전환하는 기술은

† 주저자 (e-mail : hahm@mju.ac.kr)

천연가스의 운송과 저장이 용이해 진다는 점과 부가 가치를 높인다는 점에서 경제적으로 큰 장점이 있다. 현실적으로 의미가 있는 메탄의 전환기술은 대표적인 화학원료 물질인 메탄올과 포름알데히드로의 직접 전환이라고 할 수 있겠다[4].

메탄에서 직접 메탄올이나 포름알데히드를 제조하는 공정에 대한 초기 연구는 1930년대부터 시작되었다. Newitt와 Szego [7]는 반응시간을 짧게 하고 산소의 농도를 낮게 하여 고압으로 메탄의 산화반응에 관해 연구하였으며, 그들은 메탄의 산화반응에서 초기 생성물은 메탄올이라 하였고, 고압에서 메탄이 메탄올로 전환되는 최적 반응 온도가 450℃라고 하였다. 그들은 이 연구에서 고압에서 메탄이 산화 될 때 주생성물이 메탄올뿐만 아니라 포름알데히드, 포름산과 같은 부생성물들도 생성된다고 보고하였다[8].

최근의 연구 동향은 촉매의 활성이 뛰어난 한 가지 금속을 사용한 경우보다는 좋은 활성을 보였던 금속들을 복합적으로 사용하는 다성분 복합 산화물 형태의 촉매를 이용하여 본 반응을 시도하고 있다[9-12]. 그러나 메탄의 부분산화에 의하여 바로 메탄올 및 포름알데히드를 합성하고자 하는 연구는 아직 미진한 실정이다.

따라서 본 연구는 메탄의 부분산화를 이용한 메탄올 및 포름알데히드로의 직접전환에 적합하다고 보고된[13] 4주기 전이금속 산화물 혼합촉매를 사용하여, 촉매의 조성과 소성온도 변화에 따른 촉매의 활성을 조사하여 보았다.

2. 실 험

2.1. 촉매의 제조

촉매는 4주기 전이금속 중 Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 이용하였다. 사용한 금속들은 물에 대한 용해성이 뛰어나고, 소성 시 불순물의 제거가 용이한 금속질산염들을 사용하였으며, 그 자료를 Table 1에 나타내었다. 모든 촉매는 공침법으로 제조하였다. 필요한 시약의 양은 시약 중 금속성분의 양을 순도를 고려하여 계산하였다. 계량한 시약들을 100 ml의 증류수에 녹여 혼합 질산염 수용액을 만들었다. 균일한 혼합을 위해 온도를 약 40℃로 유지하면서 1 시간 동안 교반시켰으며, 침전제로 0.1M Na_2CO_3 수용액을 사용하여 오차 범위 ±0.2에서 pH가 7이 될 때까지 천천히 침전시켰다. 제조된 슬러리는 완전 반응과 침전의 효과를 충분히 보기 위하여 24시간 방치시켜 겔화 하였다[14]. 슬러리는 침전제로 쓰인 Na_2CO_3의 Na^+이온을 제거하기 위하여 약 70℃의 증류수로 충분히 세척하였고, 세척된 전구체를 100℃에서 진공 분위기로 12 시간 동안 건조시켰다. 건조된 전구체는 적당한 크기로 분쇄한 후 500~800℃에서 공기 분위기로 5 시간 동안 소성하였다. 제조한 촉매는 실리카겔이 들어 있는 데시케이터에 보관하였다. Table 2에 제조한 촉매를 정리하였다.

Table 1. Materials for Catalysts Preparation

Precursor Chemicals	Assay(%)
$Mn(NO_3)_3\ 6H_2O$	72
$Fe(NO_3)_3\ 9H_2O$	98
$Co(NO_3)_3\ 6H_2O$	97
$Ni(NO_3)_3\ 6H_2O$	97
$Cu(NO_3)_3\ 3H_2O$	99
Na_2CO_3	99

2.2. 실험 방법

반응기는 길이 13 in, 직경은 3/8 in인 stainless steel 316을 이용하여 제작하였다. 반응기에서 촉매 층 아래와 윗부분에는 유리섬유를 채워서 촉매를 고정하였고, 반응압력은 반응기 출구에 설치된 back pressure regulator를 이용하여 조절하였다. 실험은 제일 먼저 촉매 0.2 g을 반응기에 채운 후 He을 15 ml/min으로 흘려주면서 반응온도인 450℃까지 승온시킨다. 그 후 질량유속조절기(MFC)를 이용하여 메탄과 산소의 비를 10:1로 하여 주입하였고, 전체의 유속은 79 ml/min으로 고정하였다. 반응 후 생성물의 분석은 GC를 이용하였으며, GC의 검출기는 TCD와 FID를 이용하였다.

2.3. 기기분석

기기분석을 통하여 제조된 촉매의 특성을 조사하여 보았다. 먼저 비표면적을 알아보기 위하여 BET장치(Autosorb-1, Quantachrome)를 이용하였다. O_2-TPD 실험(Pluse Chemisorb 2700, Micromeritics) 을 통하여 촉매의 산소 흡·탈착 특성을 조사하였다. 촉매의 전처리를 위해서

Table 2. Molar Ratio and Designation of Prepared Catalysts

Molar Ratio	Designation	Calcination Temperature(℃)
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.1	A-Mn0.1-6	600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.1		800
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.15	A-Mn0.15-6	600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.15		800
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.2	A-Mn0.2-6	600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.2	A-Mn0.2-8	800
Fe0.1-Cu0.1-Co0.15-Ni0.1-Mn0.1		600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.15-Ni0.1-Mn0.1		800
Fe0.1-Cu0.1-Co0.2-Ni0.1-Mn0.1		600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.2-Ni0.1-Mn0.1		800
Fe0.1-Cu0.05-Co0.1-Ni0.1-Mn0.1		600
Fe0.1-Cu0.05-Co0.1-Ni0.1-Mn0.1		800
Fe0.1-Cu0.025-Co0.1-Ni0.1-Mn0.1		600
Fe0.1-Cu0.025-Co0.1-Ni0.1-Mn0.1		800
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.25	A-Mn0.25-6	600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.3	A-Mn0.3-6	600
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.2	A-Mn0.2-5	500
Fe0.1-Cu0.1-Co0.1-Ni0.1-Mn0.2	A-Mn0.2-7	700

120℃에서 수분을 완전히 제거하였고, 그 후 50℃에서 1 시간 동안 산소를 흡착시켜 900℃까지 승온하면서 탈착하는 산소의 양을 온도의 함수로 조사하였다. 소성 온도와 첨가된 금속의 조성에 따른 촉매의 구조를 관찰하기 위하여 분말법으로 X선 회절 분석기(Rigaku, D/MAX-B)를 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 촉매의 조성 변화에 따른 활성 변화

4주기 전이금속인 Mn, Fe, Co, Ni 및 Cu를 이용하여 촉매를 제조하였다. 이는 Mn은 생성물의 산화를 억제하고, Co 및 Ni은 각각 메탄의 활성과 산소의 활성을 높이고, Co는 전이단계에서 원하는 생성물의 선택성을 높이며, Cu는 메탄의 활성을 높이는 것으로 알려져 있어 선택하였다[13].

촉매물질의 기본 선별과정에서 Mn의 함량 변화가 전환율과 선택도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 그러므로 Fe, Co, Ni, Cu의 몰수는 모두 0.1로 동일하게 유지하고 Mn의 몰수를 0.1, 0.15, 0.2, 0.25, 0.3으로 변화시켜 제조한 촉매를 600℃에서 소성하여 반응 활성에 미치는 영향을 살펴보았으며, 그 결과를 Fig. 1, 2, 3에 나타내었다. Fig. 1에서 메탄 전환율은 Mn의 몰수가 다른 금속과 동일한 조성을 갖고 600℃에서 소성한(A-Mn0.1 -6)촉매가 가장 높게 나타났으며, 나머지 촉매들은 모두 2.5~3.3% 정도의 전환율을 나타내었다.

그러나 Fig. 2에 나타낸 메탄올 선택도는 A-Mn0.2-6 촉매가 가장 좋은 결과로 25%정도의 메탄올 선택도를 보였고, 다른 촉매들은 약 10~15%정도의 메탄올 선택도를 보였다. Fig. 3에 나타낸 포름알데히드 선택도도 메탄올 선택도와 같은 순서로 나타났으며, A-Mn0.2-6 촉매의 포름알데히드 선택도는 약 30%로 메탄올 선택도 약간 더 높게 나타났다.

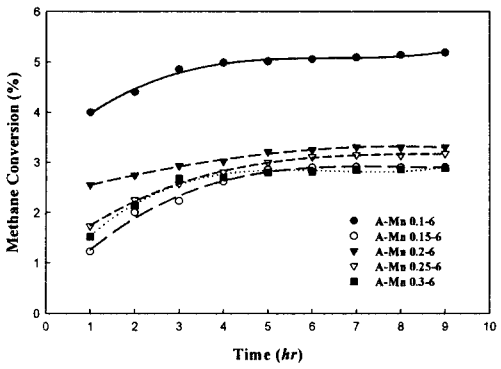

Fig. 1. Methane conversion with different Mn content (T=450℃, P=50 bar, CH_4/O_2=10, Flow rate=79 ml/min).

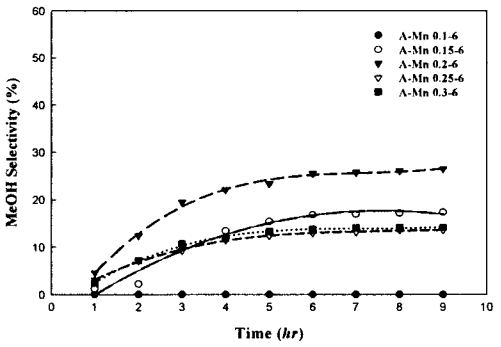

Fig. 2. Methanol selectivity with different Mn content (T=450 ℃, P=50 bar, CH_4/O_2=10, Flow rate=79 ml/min).

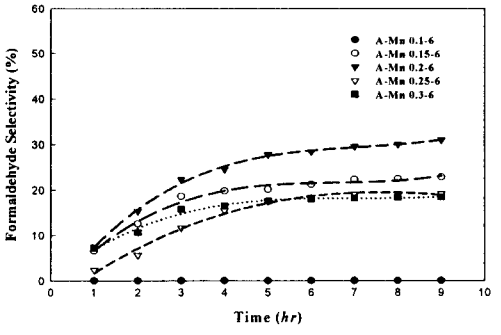

Fig. 3. HCHO selectivity with different Mn content(T=450 ℃, P=50 bar, CH_4/O_2=10, Flow rate=79 ml/min).

나머지 촉매들도 메탄올보다는 포름알데히드에 대하여 더 높은 선택도를 보였다. 이상의 결과들을 종합해 볼 때 Mn의 함량 변화가 촉매의 활성 변화에 영향을 미침을 알 수 있었다. 그 영향에 대해서는 다음 절에서 살펴보도록 하겠다.

3.2. 소성온도에 따른 촉매 활성의 변화

복합 산화물 촉매의 경우 소성온도가 촉매 활성에 영향을 미침이 알려져 있다[15]. 본 연구에서는 앞의 실험에서 가장 활성이 좋았던 A-Mn0.2-6 촉매를 500, 600, 700, 800℃에서 소성하여 소성온도에 따른 촉매의 활성변화를 조사하여 보았다.

Fig. 4에는 소성온도에 따른 메탄의 전환율을 나타내었다. 600℃에서 소성한 촉매가 가장 좋은 활성을 보였으며, 소성온도변화에 따른 메탄 전환율의 큰 변화는 발견되지 않았다.

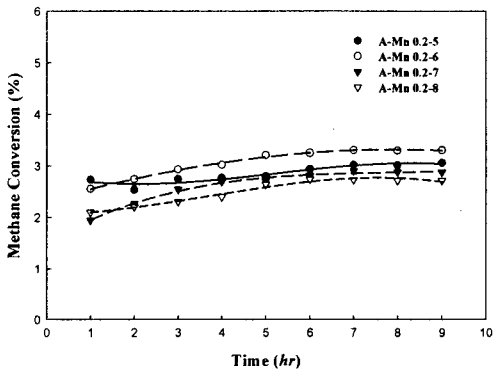

Fig. 4. Methane conversion with different calcination temperatures (T=450 ℃, P=50 bar, CH_4/O_2=10, Flow rate=79 ml/min).

Fig. 5에는 소성온도를 달리한 촉매들의 메탄올 및 포름알데히드 선택도를 나타내었다. 촉매의 소성온도에 따른 생성물 선택도는 600℃ > 500℃ > 700 ℃> 800℃의 순서이고, 메탄올과 포름알데히드 모두 비슷한 경향을 보였으며 메탄올보다 포름알데히드의 선택도가 더 높았다. 일반적으로 포름알데히드의 생성 메커니즘은 이미 생성되어진 메탄올이 산화되어 포름알데히드가 생성된다는 주장이 유력하게 받아들여지고 있는데, 본 실험의 결과에서 메탄올의 선택도

보다 포름알데히드의 선택도가 더 높은 것으로 보아 본 실험 조건에서는 생성된 메탄올 중 많은 양이 포름알데히드로 전환된 것으로 추정된다[16]. 지금까지의 결과들을 종합하여 볼 때 Mn의 몰비가 0.2로 첨가되고 소성온도가 600℃일 경우가 본 반응에 유리하다는 것을 알 수 있었다.

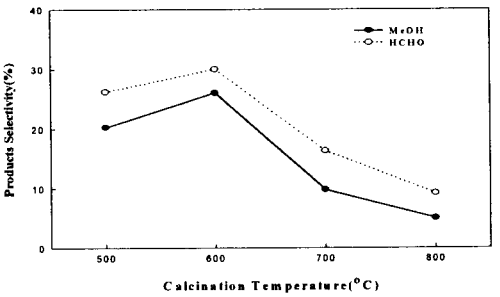

Fig. 5. Product selectivities with different calcination temperatures (T=450 ℃, P=50 bar. CH_4/O_2=10. Flow rate=79 ml/min).

그 이유를 좀더 명확히 알아보기 위하여 BET 장치를 이용하여 촉매의 비표면적을 조사하여 보았고, XRD를 이용하여 촉매 결정상태의 차이를 조사하여 보았다, 아울러 O_2-TPD 실험을 통하여 촉매의 흡·탈착능을 조사하여 보았다. Table 3에는 Mn의 몰비를 변화시키고 600℃에서 소성한 촉매들의 비표면적 측정 결과를 나타내었다. Mn의 몰수가 0.05 mol씩의 변화에서도 비표면적이 2배 이상의 차이가 났다.

Table 4에는 Mn과 다른 금속들 각각의 몰비를 2:1로 고정하고 500~800℃로 소성온도를 변화시킨 촉매들의 비표면적을 나타내었다. 일반적으로 소성온도가 높을수록 비표면적이 감소하는 것으로 알려져 있는데, 600℃에서의 비표면적이 500℃의 비표면적보다 약간 높게 나타났다. 600℃에서 소성한 촉매의 비표면적이 제일 크게 나타난 것은 이 온도가 결정화를 잘 이루면서 또한 큰 비표면적도 유지되는 온도이기 때문인 것으로 추정된다. 500℃에서 소성한 촉매의 경우 비표면적은 비슷한 값을 나타내면서도 반응활성이 좋지 않은 것으로 판단해 볼 때 본 촉매 계에서 최적의 소성온도는 600℃라고 판단된다. 비표면적이 40.55 m^2/g로 가장 큰 A-Mn0.2-6촉매의 결과가 가장 좋으며 비표면적의 값의 순서와 반응 결과 순서가 같은 추세인 것으로 볼 때 Mn의 어떠한 작용에 의해 비표면적의 값이 커지는지 그 이유를 정확히 알 수는 없지만 비표면적이 넓을수록 촉매의 활성이 비례하여 증가하는 것을 알 수 있었다. 따라

Table 3. Surface Areas of Catalysts Having Different Mn Content Calcined at 600℃

	A-Mn0.1-6	A-Mn0.15-6	A-Mn0.2-6	A-Mn0.25-6	A-Mn0.3-6
Area[a](m^2/g)	14.7	20.7	40.6	19.9	10.7
Pore Volume[b](cc/g)	0.006	0.008	0.016	0.007	0.007
Pore Width[c](A)	17	16	16	17	14

(a. Multipoint BET, b. HK Method Cumulative Pore Volume, c. HK Method Pore width)

Table 4. Surface Areas of Catalysts Having the Same Mn Content Calcined at Different Temperatures

	A-Mn0.2-5	A-Mn0.2-6	A-Mn0.2-7	A-Mn0.2-8
Area[a](m^2/g)	38.2	40.6	10	1.7
Pore Volume[b](cc/g)	0.0206	0.0156	0.0023	0.0003
Pore Width[c](A)	19	16	36	41.7

(a. Multipoint BET, b. HK Method Cumulative Pore Volume, c. HK Method Pore width)

서 촉매에서 Mn의 첨가량과 소성온도가 비표면적에 영향을 주는 인자로 판명되었으며, 또한 비표면적이 본 반응의 활성에 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다.

촉매의 XRD 패턴을 Fig. 6에 나타내었다. 소성온도가 다른 A-Mn0.2-5 및 A-Mn0.2-6 촉매의 XRD 피크를 살펴보면 차이가 없음을 발견할 수 있다. 촉매의 활성 실험에서도 두 촉매간의 활성도 차이는 별로 없었다. 특이한 점은 Mn의 몰비가 0.3인 촉매의 경우 다른 촉매들 모두에서 발견되는 2θ 39° 부근의 피크가 발견되지 않는다. 여러 금속의 복합 산화물 촉매에서 이 피크가 무엇에서 기인하였는지를 알 수는 없지만, A-Mn0.3-6 촉매의 촉매 활성 실험에서 메탄올이나 포름알데히드의 선택도가 낮게 나온 것은 39° 부근에서 발견되는 피크가 없다는 것이 이유가 될 수도 있다고 추정된다. 지금까지 메탄의 부분 산화반응에서는 촉매의 격자산소가 반응에 기여하고 반응물로 유입되는 산소가 격자산소의 빈 자리를 다시 채우는 메커니즘이 크게 인정받고 있기 때문에 39° 부근의 피크는 격자산소에 영향을 미치는 어떤 성분과 관련이 있을 것으로 추정된다.

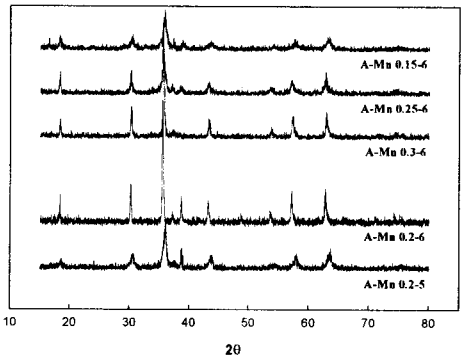

Fig. 6. XRD patterns of Fe-Mn-Ni-Co-Cu mixed oxide catalysts calcined at different temperatures.

Fig. 7에는 촉매 중 본 반응에 좋은 결과를 보인 A-Mn 0.2-6촉매와 가장 나쁜 결과를 보인 A-Mn 0.2-8촉매의 O_2- TPD 결과를 비교하여 나타내었다. 그리고 Mn의 조성에 따른 활성 산소 종을 비교해 보기 위하여 A-Mn 0.15-6촉매의 결과도 같이 비교하여 보았다. 그 결과를 살펴보면 600℃에서 소성한 촉매들은 격자 산소라고 예상되는 750℃ 이상의 온도에서 나오는 산소의 양이 많았고, 800℃에서 소성한 촉매는 그보다 낮은 450℃ 근처에서 흡착 산소로 예상되는 피크가 나타났다.

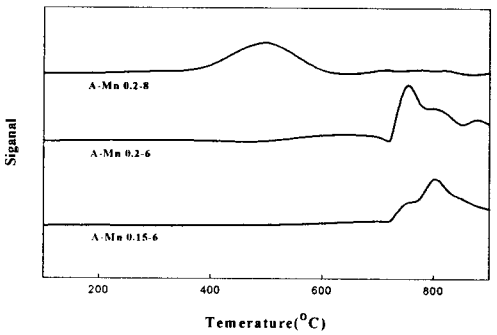

Fig. 7. O_2-TPD curves for various catalysts.

이는 메탄의 부분산화반응에 산화제로 알려져 있는 격자산소가 600℃에서 소성한 촉매에서 잘 형성된다고 판단되며, 앞에서 살펴본 촉매 활성 실험의 결과와 잘 부합된다.

4. 결 론

천연가스의 주성분인 메탄에서 직접 메탄올이나 포름알데히드를 합성하기 위하여 전이금속 복합 산화물 촉매를 이용하여 메탄의 부분 산화반응 실험을 수행하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1. Mn과 다른 금속들의 몰비를 2:1:1:1:1로 하여 제조한 촉매가 메탄 전환율 약 3.7%, 메탄올 및 포름알데히드의 선택도 각각 약 30% 및 28%로 본 반응에서 제일 좋은 촉매 활성을 나타내었다.
2. 촉매의 활성이 소성온도에 따라 크게 좌우됨을 확인 할 수 있었다. 그리고 450℃, 50 bar에서 본 실험에서 사용한 촉매의 경우에는 최적의 소성온도는 600℃임을 확인 할 수 있었다.
3. 촉매의 비표면적은 메탄의 전환율과 생성물의 선택도에 영향을 미치는 것으로 판단되며, 비표면적 값이 클수록 메탄의 전환율과 메탄올이나 포름알데히드의 선택도가 증가하

였다.

4. 촉매의 O_2-TPD 실험을 통하여 다른 산소종의 존재를 확인할 수 있었고, 메탄올과 포름알데히드의 선택도를 증가시키는 산소 종은 800℃ 부근에서 탈착되는 산소종임을 확인할 수 있었다. 또한 이러한 산소 종은 소성온도와 Mn의 조성과 관계가 있다는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지정 경기도 후원 명지대학교 천연 신기능성 소재 연구센터(RRC)의 지원에 의한 것으로 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. J. G. Michael and N. W. Green, Economic of natural gas conversion processes, *Fuel Processing Technology,* **42**, 65(1995).
2. R. Pitchai and K. Klier, Partial oxidation of methane, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **28,** 13(1986).
3. E. W. James, D. Mahajan, and G. Michael, Catalytic route to transport fuels utilizing natural gas hydrates, *Catalysis Today,* **50**, 97(1999).
4. M. J. Brown and N. D. Parkyns, Progress in the partial oxidation of methane to methanol and formaldehyde *Catal., Today* **8**, 305(1991).
5. O. V. Krylov, Catalytic reactions of partial methane oxidation, *Catalysis Today,* **18**, 209(1993).
6. R. Paul and R. Ratnasamy, Direct conversion of methane to methanol, *Applied Catalysis A: General,* **158**(1), 7(1997).
7. D. M. Newitt and P. Szego, Slow oxidations at high pressures. I. Methane and ethane. II. Methanol, ethyl alcohol, acetaldehyde and acetic acid, *Proc. Roy. Soc., 320* (1934).
8. D. M. Newitt and A. E. Haffner, Formation of methanol and formaldehyde in the slow combustion of methane at high pressures, *Proc. Roy. Soc.,* 591(1932).
9. A. Erdohelyi, K. Fodor, and F. Solymosi, Partial oxidation of methane on supported potassium molybdate, *J. Catal.* **166**, 244(1997).
10. Q. Zhang, H. Dehua, Z. Han, X. Zhang, and Q. Zhu, Controlled partial oxidation of methane to methanol/formaldehyde over Mo-V-Cr-Bi-Si Oxide catalyst" *Fuel.* 127(2002).
11. Z. Han, W. Pan, W. Pan, J. Li, Q. Zhu, K. Tin, and N. Wong, Preparation and effect of Mo-V-Cr-Bi-Si oxide catalysts on controlled oxidation of methane to methanol and formaldehyde *Korean Journal of Chemical Engineering,* **15**(5), 496(1998).
12. Q. Zhang, H. Dehua, L. Jinlu, X. Boqing, L. Yu, and Z. Qiming, Comparatively high yield methanol production from gas phase partial oxidation of methane, *Appl. Catal. A: General,* **224**, 201(2002).
13. Y. Shiota and K. Yoshizawa, Methne-to-Methanol Conversion by First-Row Transition-Metal Oxides Ions, *J. Amr Chem. Soc.,* **122**, 12317(2000).
14. C. J. Brinker and W. S. George, "The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing", pp. 25-30, *Academic Press,* (1990).
15. N. Keawprak, Z. M. Sun, H. Hashimoto, M. W. Barsoum, Effect of sintering temperature on the thermoelectric properties of pulse discharge sintered $(Bi_{0.24}Sb_{0.76})_2Te_3$ alloy, Journal of Alloys and Compounds, **397**(1-2), 236(2005).
16. R. G. Herman and Q. Sum, Development of active oxide catalysts for the direct oxidation of formaldehyde, *Catalysis Today,* **37**, 12(1997).