

## 담지된 납산화물 촉매상에서 메탄의 전환반응

張鍾山·朴尙彦\*

한국화학연구소 촉매연구부

(1991. 6. 26 접수)

## Methane Conversion over Supported Lead Oxide Catalysts

Jong-San Chang and Sang-Eon Park\*

Korea Research Institute of Chemical Technology, Daedug-Danji,

P.O.Box 9, Taejeon 305-606, Korea

(Received June 26, 1991)

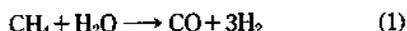
**요약.**  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -알루미나 및 MgO를 담체로 사용하여 담지된 납산화물 촉매를 제조하였다. 담지된 납산화물 촉매상에서 메탄의  $C_2^+$  탄화수소로의 전환반응은 MgO 담지촉매에서  $C_2^+$  선택도가 최대로 얻어졌으며,  $\gamma$ -알루미나 담지 PbO 촉매에서는  $CO_2$  선택도가 높았다. 그리고  $\alpha$ -알루미나 담지촉매에서는 중간 정도의 활성이 얻어졌으며,  $\beta$ -알루미나 담지촉매에서는 활성이 거의 나타나지 않았다. 이러한 반응특성은 촉매의 격자산소의 활성에 크게 의존하였으며, 또한 격자산소의 활성은 담체와 산화물간의 상호작용과 담체의 성질에 영향받았다. 특히 MgO 담지 촉매에서는 X-선 회절분석에서 여타의 담체에서보다 PbO 산화물의 (002)면의 피크 세기가 (111)면의 세기에 비해 훨씬 크게 나타난 것으로 볼 때 메탄의 Oxidative Coupling은 이른바 Structure-Sensitive한 반응의 한 증거로 생각되었고, 또한 Oxidative Coupling 반응에서의 표면 산화물-담체 상호작용(SOSI)의 한 예로 여겨졌다.

**ABSTRACT.** Supported lead oxide catalysts were prepared by using  $\alpha$ -,  $\beta$ - &  $\gamma$ -alumina, and MgO as a support. Among the supported lead oxide catalysts, MgO-supported catalyst showed the highest  $C_2^+$  hydrocarbon selectivity for the methane conversion into  $C_2^+$  hydrocarbons, but  $\gamma$ -alumina-supported PbO catalyst gave the highest  $CO_2$  selectivity. And  $\alpha$ -alumina-supported catalyst showed the medium activity, whereas  $\beta$ -alumina-supported catalyst gave little activity. These reaction characteristics seemed to be largely dependent on the activity of lattice oxygens in supported catalysts, which would be influenced in the interaction between the supports and lead oxides and the properties of supports. Especially, much higher ratio of (002)/(111) peak intensities for PbO phase on MgO support than on the other supports in X-ray diffraction analysis was considered to be an evidence that methane oxidative coupling of methane might be so-called structure-sensitive reaction, and this seemed to be an example of surface oxide-support interaction (SOSI) in the oxidative coupling reaction.

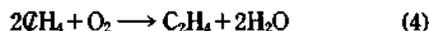
### 서론

천연가스의 주성분인 메탄은 매우 안정한 화학적 성질 때문에 유용한 화학원료로의 전환이 제한되어 왔으며, 그에 따라 수증기 개질에 의한 합성가스 ( $CO+H_2$ )의 제조 및 이로부터 메탄올 등의 기초

화학원료를 합성하는 이른바 간접적 전환 공정이 주로 이용되어 왔다. 그러나 1982년 유니온 카바이드사의 Keller와 Bhasin은 산소를 사용하여 환원성 산화물 촉매상에서 메탄으로부터 에탄, 에틸렌과 같은 저급 탄화수소로 직접 전환시킬 수 있는 메탄의 Oxidative Coupling(이하 OCM으로 표기) 반응을 제시하였으며, 이 후 여러 학자들이  $C_2$  탄화수소로의 직접적 전환을 위해 노력한 결과로 환원성



금속산화물 외에 비환원성 금속산화물<sup>2,3</sup> 및 회토류계 산화물<sup>4</sup> 등 많은 촉매들이 이 반응에 높은 활성



을 갖는다고 알려져 있다.

알칼리금속 및 알칼리토금속 등의 비환원성 금속산화물 촉매상에서 일어나는 OCM 반응의 반응기구는 Li/MgO 촉매상에서 생성된  $\text{O}^-$  산소종과 기상에서의 메틸라디칼의 관찰로부터 Lunsford 그룹에 의해 처음 제안되었으며<sup>5</sup>, 환원성 금속산화물 촉매상에서는 금속의 산화상태가 순환되는 산화-환원 반응기구가  $\text{C}_2$  탄화수소 형성에 가능한 과정으로 보고된 바 있다<sup>1</sup>.

OCM 반응의 촉매로서 납산화물계 촉매의 활성은 Keller와 Bhasin에 의해 처음 보고되었다<sup>1</sup>, 그리고 Bytyn과 Baerns는 담지 PbO 촉매에서의  $\text{C}_2$  탄화수소 선택도가 담체의 산성도에 의해 크게 영향을 받는다고 설명하였다<sup>2</sup>. 즉, 촉매의 표면 산성도가 증가함에 따라  $\text{CO}_2$ 로의 비선택적 반응이 증가하는 반면에  $\text{C}_2$  탄화수소 선택도는 감소하는 결과를 보였다. 그리고 Asami 등은 여러 담체 가운데에서도 염기성 산화물인 MgO와  $\beta$ -알루미나를 담체로 한 PbO 촉매에서 메탄의 전환율과  $\text{C}_2$  선택도가 크게 향상되었음을 보고하여 Bytyn 등의 결과를 지지하였다<sup>6</sup>. 한편 Wendt 등<sup>7</sup>은  $\gamma$ -알루미나를 담체로 한 PbO 촉매에서 납산화물의 환원도가 반응활성에 큰 영향을 미치며, 특히 낮은 온도에서 쉽게 환원될 수 있는 담체상의 납산화물이 OCM 반응의 활성성분이라고 보고한 바 있다. 그리고 Park 등<sup>8</sup>은  $\gamma$ -알루미나에 담지된 납산화물 촉매에서의 반응활성은 다른 연구결과<sup>5,7</sup>에 비해서 담지량이 훨씬 높은 60 wt%의 PbO 담지시에 가장 높은 전환율과  $\text{C}_2^+$  선택도를 얻었으며, 라만분광 분석과 X-선 회절분석에 의해 촉매의 구조를 분석한 결과는 60 wt%의 PbO 함량에서  $\gamma$ -알루미나와 PbO의 상호작용에 의해 생성된  $\text{PbAl}_2\text{O}_4$  스핀넬의 농도가 최대가 되었음을 지적하였다. 그리고 이러한  $\text{PbAl}_2\text{O}_4$ 는 촉매 격자산소의 활동성을 조절하여 OCM 반응의 선택도에 영향을 미친다고 설명하였다. 한편 Argawal 등은 MgO에 담지된 Pb-산화물 촉매상에서 OCM 반응

특성을 조사하였는 바 MgO 담체에 Pb를 첨가함에 따라 메탄의 전환율과  $\text{C}_2$  선택도는 점차 증가하여 Pb의 중간 농도에서 최대가 되는 "Volcano" 형태를 나타낸다고 하였다<sup>9</sup>. 또한 이러한  $\text{C}_2$  선택도의 관찰을 통해 산화력이 강한 활성점이 효과적으로 고립되는 적당한 Pb의 담지량에서 선택도가 가장 높게 나타난다는 이른바 "Isolated-site"형 반응기구를 제시하였다.

본 연구에서는 OCM 반응의 활성물질로 알려진 PbO를 MgO 및 여러 종류의 알루미나 담체에 담지시킨 촉매를 제조한 후 담체에 따른 반응특성과 함께 담체의 효과 및 담체와 납산화물간의 상호작용에 대해 조사하였다.

## 실 험

**담지 납산화물 촉매의 제조.** 반응에 사용된 촉매는  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Aldrich, 99.999%)의 수용액과 담체와의 합침법으로부터 제조되었다. 담체로는 MgO (Aldrich, 99.99%),  $\alpha$ -알루미나(Wako Pure Chemicals, 99%),  $\beta$ -알루미나( $\text{Na}_2\text{O} \cdot 11\text{Al}_2\text{O}_3$ , High Purity Chemicals, 99.9%) 및  $\gamma$ -알루미나(Strem, 99%)를 사용하였다. 합침시킨 후  $120^\circ\text{C}$ 에서 12시간 동안 건조하고, 그런 다음  $750^\circ\text{C}$ 에서 4시간 동안 공기 중에서 열처리를 통해 질산염을 납산화물로 분해시켜 담지 PbO 촉매를 제조하였다. 본문 중에 표시된 PbO 함량은 모두 무게비로 나타낸 것이다.

**반응장치 및 촉매 활성 조사.** 담지된 납산화물 촉매에 의한 OCM 반응의 활성조사는 석영관(내경, 10 mm)으로 제작된 상압의 고정층 반응기에서 상호유통식(Cofeed method) 방법으로 수행되었다.

반응에 사용된 기체는 메탄(Alphagaz, 99.9%)과 산소(한국가스, 99.99%)이며, 반응기체를 회석시켜 주기 위해 질소(한국가스, 99.999%)가 회석기체로 사용되었다. 반응기체들은 유량조절장치(Datametrix type 825)에 의해 유량이 조절되어 촉매가 충전된 반응기에 주입되었다.

반응 후 생성물의 분석은 반응기에 직접 연결된 TCD-기체 크로마토그래프(Gow-Mac 850)를 이용하였으며, MS 5A 컬럼을 이용하여 메탄, 산소, 질소 및 일산화탄소 기체를 분석하고, Porapak N 컬럼에

외해 에탄, 에틸렌, 이산화탄소 및 C<sub>3</sub> 탄화수소를 분석하였다. 그리고 이로부터 메탄과 산소의 전환율 및 CO<sub>x</sub>와 탄화수소의 선택도를 측정하였다.

이 때 탄화수소에 대한 반응의 선택도는 다음과 같이 정의되었다.

$$S(C_i) \% = \frac{i \cdot n(C_i) \times 100}{n((CH_4)^0 - n(CH_4))}$$

여기서 S(C<sub>i</sub>)는 탄화수소 C<sub>i</sub>의 선택도, n(C<sub>i</sub>)는 탄소수 i인 탄화수소의 몰수, n(CH<sub>4</sub>)<sup>0</sup>는 반응전 메탄의 몰수, n(CH<sub>4</sub>)는 반응 후 메탄의 몰수이다.

한편, 분말상태의 촉매를 750기압의 압력으로 가압하여 가로와 세로가 각각 2mm×3mm 정도 크기의 박편을 만들어 반응기에 0.2g 정도 충전시켜 석영솜으로 지지하였으며, 유속 5 ml/min의 산소기류 하에서 750°C에서 1시간 동안 활성화시킨 뒤 반응에 사용하였다.

**촉매의 특성조사.** 제조된 촉매의 결정구조를 관찰하기 위해 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku 2155D 6)를 사용하여 X-선 회절패턴을 얻었으며, 담체에 따른 결정형의 변화를 살펴보기 위해 주사 전자현미경(SEM, Jeol JSM 840)에 의한 전자현미경 사진을 얻었다.

그리고 촉매 표면의 산화상태 및 표면조성을 분석하기 위해 X-선 광전자 분광기(XPS, VG ESCALAB MKII)의 Mg-Kα 광원(hν=1253.6 eV)을 시료에 조사하여 각 촉매의 Pb 4f와 O 1s, 그리고 Al 2p, Mg 2p 라인을 각각 관찰하였다. 이 때 표시된 결합에너지는 촉매상에서 함께 관찰된 C 1s 라인(B. E.=284.6 eV)을 기준으로 나타내었다.

또한 촉매상의 납산화물들의 결합 및 구조에 관한 정보를 얻기 위해 레이저 라만 분광기(LRS, Jobin

Yvon U1000)에 의한 스펙트럼을 얻었다. 이 때 레이저원은 514.5 nm 파장의 아르곤이온 레이저(Coherent's INNOVA 70)를 사용하였으며, 시료의 분해를 막기 위해 50 mW 전력하에서 레이저 광원을 시료에 조사하였다. 이 때 촉매시료는 두께 2mm, 직경 10 mm의 시편을 만들어 분석하였다.

### 결과 및 고찰

**담체의 종류 및 PbO 함량 효과.** 반응에 대한 촉매의 활성은 반응시작 2시간 후 정상상태에서 측정하였다. 촉매를 사용하지 않은 경우 메탄의 전환율은 750°C에서 0.2%로 매우 낮게 나타났다. 그리고 담체의 종류에 따른 담지 PbO 촉매의 활성을 720°C에서 조사하여 Table 1에 나타내었다. 반응결과는 담체에 따라 전환율과 선택도에 큰 차이를 보였다. 즉, 메탄의 전환율은 MgO 담체상에서 10.2%로 가장 높게 얻어졌으며, β-알루미나 담체상에서 1.4%로 가장 낮은 활성을 보였다. 그리고 산소의 전환율은 MgO와 γ-알루미나 담지촉매에서 거의 100%에 도달했으며, α- 및 β-알루미나에서는 각각 50.5%와 38.1%의 낮은 전환율을 보였다. 한편 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 탄화수소 선택도는 MgO 담지촉매에서 68.4%로 가장 높은 반면에 γ-알루미나 담지촉매에서는 32.0%로 가장 낮게 얻어져 다른 담지촉매에 비해 γ-알루미나 담체에서 완전산화 반응이 촉진됨을 알 수 있었다. 그리고 생성된 에틸렌 대 에탄의 몰비는 γ-알루미나 담지촉매에서 0.77로 다른 담체에 비해 특히 높게 얻어졌다.

또한 MgO 담체상의 PbO 함량 변화에 따른 반응결과를 Table 2에 제시하였다. OCM 반응에 대한 MgO 담체와 PbO 그 자체의 활성은 담지된 촉매에 비해 훨씬 낮게 나타났다. 즉, MgO와 PbO의 C<sub>2</sub><sup>+</sup>

Table 1. Effect of support on activity and selectivity over supported lead oxide catalysts

Support	PbO loading (wt.%)	Conv. (%)		Selectivity (%)				S <sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup></sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
		CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>2</sub>		
MgO	10	10.2	100	23.8	40.1	4.5	31.6	68.4	0.59
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13	5.5	50.5	18.6	36.1	—	45.3	54.7	0.52
β-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10	1.4	38.1	10.2	38.8	—	51.0	49.0	0.26
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	6.3	98.2	14.0	18.0	—	68.0	32.0	0.77

Reaction conditions; Temp.=720°C, W/F=1.14 g·sec/ml, P(CH<sub>4</sub>)=28 kPa, P(CH<sub>4</sub>)/P(O<sub>2</sub>)=8.7.

Table 2. Effect of PbO loading over MgO-supported catalysts

PbO loading (wt.%)	CH <sub>4</sub> -conv. (%)	Selectivity (%)				C <sub>2</sub> <sup>+</sup> yield (%)
		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> <sup>+</sup>	CO <sub>x</sub>	
0	3.3	27.8	43.6	—	28.6	2.4
5	13.2	22.7	37.7	1.5	37.1	8.3
10	10.2	23.8	40.1	4.5	31.6	7.0
15	9.1	28.4	38.9	7.2	25.5	6.8
29	10.0	23.6	40.0	2.9	33.5	6.7
100	2.5	23.4	46.8	—	29.8	1.8

same reaction conditions as Table 1.

Table 3. Effect of temperature on activity and selectivity over 10% PbO/MgO catalyst

React. temp. (°C)	Conv. (%)		S <sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
	CH <sub>4</sub>	O <sub>2</sub>		
650	4.7	75.3	22.0	<0.1
700	6.5	95.1	61.1	0.44
720	10.2	100	68.4	0.59
750	12.2	100	71.7	0.80

same reaction conditions as Table 1.

탄화수소 수율은 각각 2.4, 1.8%로 나타났으며, PbO가 MgO에 담지된 촉매의 경우는 6.7~8.3%로 담지되지 않은 경우에 비해 약 3배 이상의 높은 수율이 얻어졌다. 이것은 MgO에 PbO가 담지됨에 따라 이들간의 상호작용으로 촉매의 격자산소가 활성화되어 반응활성의 상승효과(synergistic effect)가 관찰된 것으로 보여진다. 그리고 5% 담지 PbO 촉매의 경우는 그 보다 높은 PbO 함량시에 비해 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 수율이 약간 우세하였으며, 다른 함량에서는 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 수율이 거의 비슷한 값을 나타냈다. 앞서 언급한 바와 같이 Argawal 등은 MgO에 담지된 Pb-산화물 촉매상에서 OCM 반응의 'Volcano-형' 반응패턴을 관찰하였는데<sup>9</sup> 본 연구에서는 반응활성도에서 그와 같은 'Volcano-형'이 관찰되지는 않았으나 저함량의 5% 담지 PbO 촉매에서 가장 높은 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 탄화수소 수율을 얻었으며, CO<sub>2</sub> 선택도가 함께 증가하였다.

**온도 및 산소분압 효과.** 반응온도에 따른 반응 결과를 10% PbO/MgO 촉매상에서 조사하여 Table 3에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 메탄의 전환율은 650°C에서 750°C까지의 온도 구간에서 지속적으로 증가하였으며, 산소의 전환율은 720°C에서 이미 100%에 도달하였다. 그리고 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 선택도는 온

Table 4. Effect of oxygen partial pressure on activity and selectivity over 10% PbO/MgO catalyst

P(CH <sub>4</sub> )/P(O <sub>2</sub> )	CH <sub>4</sub> -conv. (%)	S <sub>C<sub>2</sub><sup>+</sup></sub> (%)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
10.4	8.3	75.6	0.52
8.7	10.2	68.4	0.59
7.4	11.4	63.5	0.64
5.6	13.3	57.3	0.68

Reaction conditions; Temp. = 720°C, W/F = 1.14 g·s/ml, P(CH<sub>4</sub>) = 28 kPa, P<sub>total</sub> = 1 atm.

도가 높을수록 증가하였는데 특히 700°C 이상에서 크게 상승하였다. 한편 에틸렌 대 에탄의 비는 650°C 이하에서는 0.1 이하로 에틸렌이 거의 생성되지 않다가 온도가 증가함에 따라 크게 증가하였다. 이것은 메탄의 농도 증가에 따른 메탄의 산소에 의한 탈수소가 촉진되기 때문이다. 즉, 메탄의 C-H 결합 해리에너지(97.6 kcal/mol)가 메탄의 결합 해리에너지(103.6 kcal/mol)에 비해 낮을 뿐 아니라 반응온도가 증가할수록 메탄의 C-H 결합의 해리가 메탄에 비해서 더욱 용이해지기 때문이다. 반응온도에 따른 이러한 경향은 다른 연구결과<sup>10</sup>에서도 역시 관찰된 바 있다.

산소분압에 따른 반응에의 영향을 살펴보기 위해서 10% PbO/MgO 촉매상에서의 반응결과를 Table 4에 제시하였다. 산소의 분압이 2.7 kPa에서 5.0 kPa로 증가함에 따라 메탄의 전환율은 8.3%에서 13.3%로 증가하였으며 이에 반해 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 선택도는 75.6%에서 57.3%로 감소하였다. 또한 에틸렌 대 에탄의 비는 산소의 분압이 증가함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 산소 분압의 증가에 따른 메탄의 전환율과 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 선택도의 감소는 기상에서의 비선택적 산화반

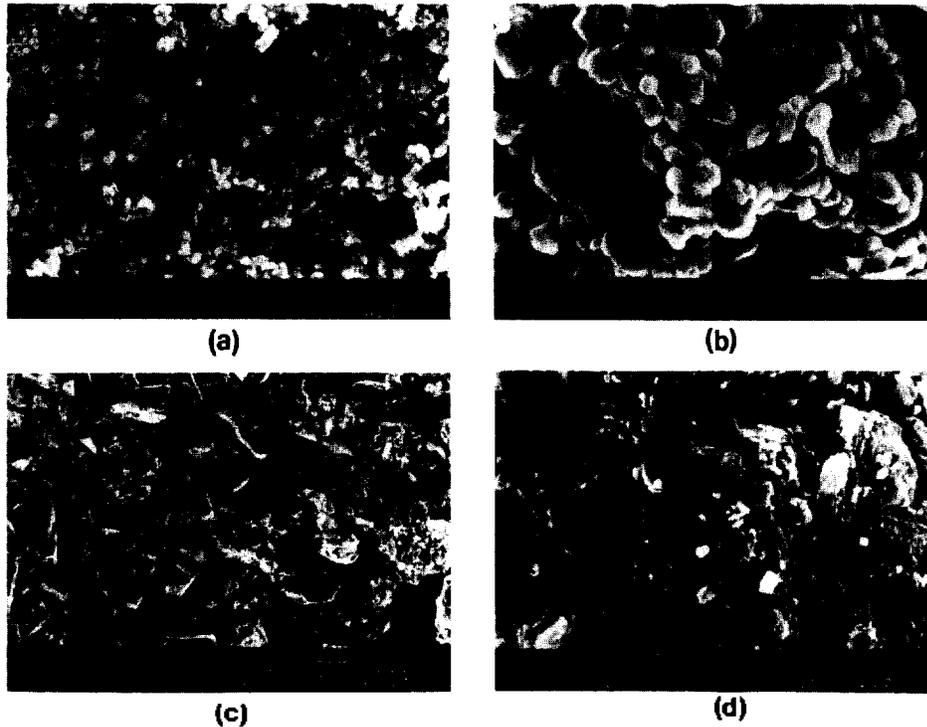


Fig. 1. Scanning electron micrographs of supported lead oxide catalysts. (a) 10% PbO/MgO, (b) 13% PbO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 10% PbO/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

용이 산소농도 증가와 함께 촉진되기 때문이다.

**전자현미경 분석.** 담체의 종류에 따라 각각 다른 반응성을 나타내는 담지 PbO 촉매들의 결정형상을 관찰하기 위해 전자현미경 분석에 의해 얻어진 SEM 사진을 Fig. 1에 제시하였다. 담지 PbO 촉매의 결정형태는 담체에 따라 크게 다른 모습을 나타냈다. 먼저 13% PbO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 형상을 볼 때 1  $\mu$ m 정도의 비교적 균일한  $\alpha$ -알루미나 입자(그림에 나타내지 않았지만)는 납산화물이 담지된 뒤에 2~3  $\mu$ m 크기의 입자가 부분적으로 증가되어 나타났다. 그러나 PbO 입자의 혼적은 관찰하기가 어려웠는데 이것은  $\alpha$ -알루미나 담체에 납산화물이 잘 분포되어 있기 때문으로 생각된다.

10% PbO/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는 전반적으로 수10~수100  $\mu$ m 크기의 불균일한  $\beta$ -알루미나 입자는 PbO가 담지된 후에도 담체입자의 형상에 큰 변화 없이 PbO 입자가 군데군데 분리되어 존재하는 것으로 관찰되었다. 이것은 현재의 열처리 온도가 PbO와  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 간의 상호작용이 잘 일어나게 할 수

있는 조건이 아님을 보여준다. 이와 같은 담체와 납산화물 간의 상호작용의 결여는 반응 활성의 저하와 밀접한 관련이 있다고 생각된다.

또한 가장 높은 CO<sub>2</sub> 선택성을 나타냈던 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 경우, 무정형의  $\gamma$ -알루미나의 형상과 큰 차이가 없으므로 납산화물의 입자가 표면적이 큰  $\gamma$ -알루미나에 잘 분포되어 있다고 보였다. 그런데 이 촉매에서는 납산화물과 담체간의 상호작용은 강하지만  $\gamma$ -알루미나 담체의 매우 활발한 격자산소의 영향으로 인해 오히려 완전산화 반응에 대한 선택도가 훨씬 더 높게 나타나는 것으로 생각되었다.

한편 반응의 활성과 선택도가 가장 뛰어났던 10% PbO/MgO 촉매의 경우 미세한 MgO 입자가(그림으로 나타내지 않았지만) 납산화물의 담지에 따라 적절한 상호작용으로 인해 크기는 약간 증가하였으나 담지되기 전보다 더 균일한 형상을 나타냈다.

담체가 각각 다른 담지 PbO 촉매의 활성이 큰 차이가 있는 바와 같이 각 촉매의 형상도 담체의

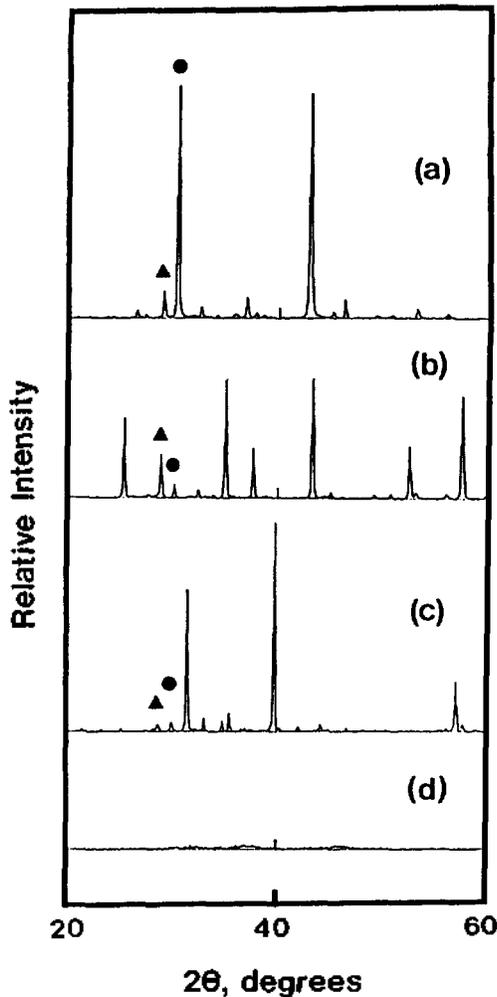


Fig. 2. XRD patterns of supported lead oxide catalysts. (a) 10% PbO/MgO, (b) 13% PbO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 10% PbO/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (▲; (111) plane and ●; (002) plane of PbO<sub>n</sub>).

종류에 따라 다르게 나타나고 있으며, 이것은 담체와 납산화물과의 상호작용의 강약에 크게 기인한다고 생각된다.

**X-선 회절분석.** X-선 회절분석으로 얻어진 담지 PbO 촉매의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 일반적으로 X-선 회절분석은 결정상의 결정구조에 관한 정보를 제공해 준다. 다시 말해서 회절선의 세기는 관찰하려는 상의 결정성과 입자의 크기 및 농도에 비례하는데 100 nm 이하의 작은 입자들은 마치 무정형과 같이 X-선 분석에 의해 관찰되지 않는

경우가 종종 있다. 그러한 예로 Fig. 2의 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매에서는  $\gamma$ -알루미나 상의 어떠한 납산화물의 상도 관찰되지 않았는데 이것은 고표면적의  $\gamma$ -알루미나 담체상에 납산화물이 잘 분포되어 있기 때문이다.

한편, 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 제외한 나머지 촉매에서는 사방정계 구조의 결정성 PbO 상(이하 PbO<sub>n</sub>로 표기)이 주로 관찰되었다. PbO 산화물의 두 가지 상이한 결정상으로 존재한다<sup>11</sup>. 하나는 적색 산화물로 Litharge(PbO<sub>tet</sub>로 표기)로 명명되며, 층상구조의 정방정계 결정구조를 갖는다. 또 다른 하나는 Massicot로 알려진 황색 산화물이며, 2[PbO] 단위가 반복되어 지그재그형의 사슬구조를 갖는 사방정계 결정구조로 존재한다. 일반적으로 PbO<sub>n</sub> 상은 370°C 이상의 고온에서 안정하며, 저온에서는 PbO<sub>tet</sub> 상이 안정한 것으로 알려져 있다<sup>12</sup>. 그런데 담지 PbO 촉매에서는 PbO<sub>n</sub> 상이 주로 관찰되었으며, PbO<sub>tet</sub> 상의 존재는 거의 관찰되지 않았는데 이것은 촉매제조시 750°C의 고온에서 열처리하였기 때문이다.

각 촉매에서 PbO<sub>n</sub> 상에 대한 회절선의 세기는 담체에 따라 차이가 있었으며, 그 순서는 MgO >  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> >  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 순으로 나타났다. 이러한 경향은 결정성 PbO<sub>n</sub> 상의 농도의 순서와 같으며, 반응에서 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 선택도의 순서와도 일치하였는데  $\gamma$ -알루미나 담지 촉매에서처럼 담체와 표면산화물과의 너무 강한 상호작용은 C<sub>2</sub><sup>+</sup> 선택도를 감소시키는 요인으로 생각되었다.

X-선 회절패턴의 또 다른 특징은 PbO<sub>n</sub> 상의 각 결정면들의 세기가 촉매에 따라 각각 다르다는 점이다. PbO<sub>n</sub> 상은 20~60° 사이의 회절각에서 세 종류의 결정면 즉, 2 $\theta$ =29.6, 30.4, 32.6°에서 각각 (111), (002), (200)면이 관찰되는데 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 특히 (002)면과 (111)면의 피크 세기비를 나타내는 I<sub>002</sub>/I<sub>111</sub>의 값이 담체에 따라 큰 차이를 보였다. 촉매 제조에 사용된 납화합물, 즉 질산화 납염을 촉매의 열처리 조건과 같이 분해시켜 얻어진 PbO는 거의 사방정계 구조의 PbO<sub>n</sub> 상이었으며, 이 때 PbO<sub>n</sub>의 I<sub>002</sub>/I<sub>111</sub>=1.0이었다. 그런데 10% PbO/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 I<sub>002</sub>/I<sub>111</sub>=1.0으로 PbO<sub>n</sub> 자체의 값과 일치하였지만 10% PbO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 I<sub>002</sub>/I<sub>111</sub>=0.1이며, 더욱이 10% PbO/MgO에서는 I<sub>002</sub>/I<sub>111</sub>=12.5로

큰 차이가 있었다.  $\beta$ -알루미나 담체상에 담지된 PbO는 담체와의 상호작용이 거의 없어 일반적인  $PbO_m$ 와 동일한 형태로 존재하는 것으로 보이지만  $\alpha$ -알루미나와 MgO 담체에서는 이와는 다르게 상호작용으로 인해  $PbO_m$ 의 결정면들이 어느 한 방향으로 지향되어 있는 것으로 생각되었다. 특히 MgO 담체상의 납산화물은 표면에 (002)면이 크게 노출되어 있음을 알 수 있다. 매탄의 수소원자 해리에 의한 매틸라디칼의 생성은 담지 PbO 촉매에서 촉매의 표면 특히 PbO 산화물의 격자산소에 의해 일어난다고 보고된 바<sup>13</sup> 있듯이 MgO 담체상에서  $PbO_m$  (002)면의 두드러진 표면 노출은 OCM 반응의 활성화와 선택도에 큰 영향을 미친다고 판단된다. 그리고 이러한 형상학적 영향과 반응활성과의 관계는 산화물 촉매에 의한 산화반응에서 설명되는 구조적 민감성(Structure-Sensitivity)<sup>14</sup>을 나타내는 한 예로 생각된다.

한편 X-선 회절패턴에서는  $PbO_m$  외에도 MgO와  $\beta$ -알루미나 담체상에서  $Pb_3O_4$  상의 흔적이 관찰되었지만 반응과의 연관성을 찾을 수는 없었다.

**레이저 라만 분광분석.** 문헌<sup>11</sup>과 자체 분석을 통한  $PbO_m$ 와  $Pb_3O_4$  산화물의 라만 피크를 지정하였으며, 또한 이러한 지정을 토대로 각 촉매에서 측정된 라만 스펙트럼을 분석하여 Fig. 3에 나타내었다.

각 촉매의 담체들은 50~500  $cm^{-1}$ 의 구간에서  $\beta$ -알루미나를 제외하고는 라만산란에 거의 활성을 나타내지 않았다. MgO 및  $\beta$ -알루미나 담지촉매의 라만 스펙트럼들은  $PbO_m$ 의 피크가 주로 관찰되었고  $Pb_3O_4$ 의 피크도 약하게 관찰되었다. 한편  $\alpha$ -알루미나 담지촉매에서는  $PbO_m$ 의 피크들과 함께 이와 거의 대등한 세기를 갖는  $Pb_3O_4$ 의 피크들이 관찰되었다.

담체에 따른  $PbO_m$  각 피크의 파수이동은 관찰되지 않았으며, 144  $cm^{-1}$ 에서의  $PbO_m$  피크의 세기는  $\beta$ -알루미나와 MgO 담지촉매에서 비슷한 반면에  $\alpha$ -알루미나 담지촉매에서는 이보다 훨씬 작게 나타났다.

이러한 라만 스펙트럼에서의 양상은 X-선 회절패턴과는 약간 차이가 있는데 그것은 X-선 회절선의 세기가 입자의 결정성과 입자크기에 크게 의존하는 반면에 라만 스펙트럼의 세기는 레이저가 조사되는

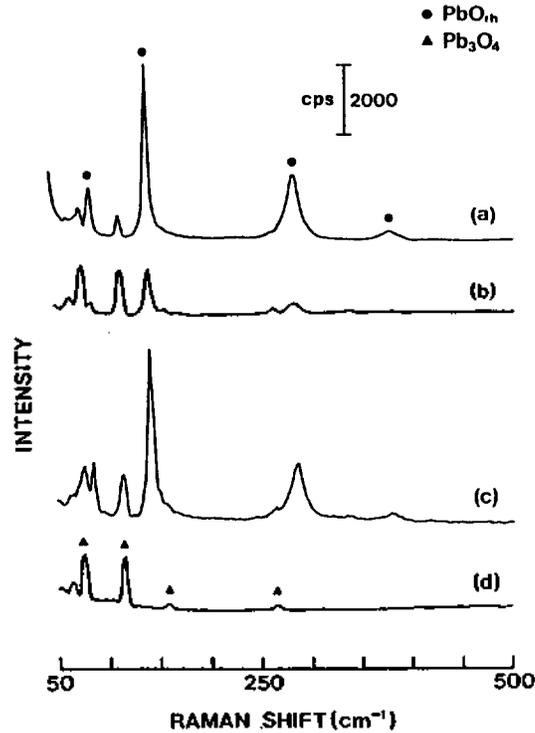


Fig. 3. Raman spectra of supported lead oxide catalysts. (a) 10% PbO/MgO, (b) 13% PbO/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (c) 10% PbO/ $\beta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (d) 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

영역에서 라만 분광법에 활성을 나타내는 성분의 농도에 비례하기 때문이다.

한편 X-선 회절패턴에서는 납산화물과 관련된 피크를 나타내지 않던 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 라만 스펙트럼은  $Pb_3O_4$ 의 존재를 나타냈다.  $Pb_3O_4$  상은  $Pb^{IV}O_6$  정팔면체 사슬과 이 사슬에 산소와 피라미드 형태로 배워된  $Pb^{II}$  원자가 연결된 구조를 갖는다고 알려져 있는데<sup>12</sup> 고표면적의  $\gamma$ -알루미나에서  $Pb^{II}$  산화상태를 함유한  $Pb_3O_4$  상이 상당량 존재하는 것은 담체인  $\gamma$ -알루미나와 표면산소의 활성화에 의해 담지된 PbO를 산화시켜 부분적으로  $Pb^{2+}$ 가  $Pb^{4+}$  상태로 전환되었기 때문이다. 또한 이전의 연구<sup>15</sup>에서 9% PbO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매의 반응 전·후의 XRD 회절분석과 레이저 라만 분광분석의 결과는  $Pb_3O_4$ 와 함께  $PbAl_{12}O_{19}$  상의 존재를 나타내주고 있다. 따라서 이들 두 상은 격자산소의 활동성이 지나치게 큰  $\gamma$ -알루미나 담체 표면의 영향을 크게 받아 다른 촉매에 비해 CO<sub>2</sub>로의 비선택적 산화반응을 높이는

Table 5. ESCA results on supported lead oxide catalysts

Catalyst	Binding energy, eV <sup>a</sup>				Surface composition <sup>b</sup> Pb/Al or Pb/Mg
	Pb 4f <sub>7/2</sub>	O 1s	Al 2p	Mg 2p	
13% PbO/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	137.7	530.5	73.8	—	0.03
10% PbO/ $\beta$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138.0	530.6	73.7	—	0.17
9% PbO/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	138.1	530.7	73.9	—	0.02
10% PbO/MgO	139.2	530.6	—	50.4	0.09
		532.4			

<sup>a</sup>all binding energies calibrated to C 1s at 284.6 eV, <sup>b</sup>atomic ratio.

것으로 생각되었다.

**ESCA 표면분석.** 각 촉매 표면에서 각 성분의 결합에너지 및 표면조성을 조사하여 그 결과를 Table 5에 제시하였다. 우선 각 알루미나의 O 1s와 Al 2p 결합에너지는 알루미나의 종류에 관계없이 각각  $530.6 \pm 0.1$  eV와  $73.8 \pm 0.1$  eV로 기기오차의 범위내에서 거의 일정하였다. 이것은 저함량의 PbO에서 알루미나들의 표면특성이 거의 그대로 반영되고 있음을 알 수 있다. 한편 MgO 담지촉매에서의 O 1s는 피크분리(Peak deconvolution) 작업을 통해 532.6 eV와 530.4 eV에서 두 가지 다른 결합에너지가 7:3의 면적비로 관찰되었다. 이러한 결합에너지는 Sexton 등<sup>16</sup>과 Peng 등<sup>17</sup>의 결과와 비교할 때 530.4 eV가 MgO와 PbO의 격자산소에 대한 O 1s, 532.6 eV가 Mg-OH 종의 O 1s로 지정될 수 있다. 그리고 담지 납산화물 촉매에서 관찰된 이러한 O 1s의 결합에너지는 Peng 등<sup>17</sup>과 Dubois 등<sup>18</sup>이 관찰한 O<sup>-</sup> 및 O<sub>2</sub><sup>-</sup> 산소종의 결합에너지와는 차이가 있으므로 표면에서 이들의 존재는 거의 배제할 수 있다. 따라서 담지 납산화물 촉매상에서 OCM 반응에 활성을 나타내는 표면산소종은 친핵성인 격자산소의 O<sup>2-</sup> 이온으로 생각된다.

한편, Pb 4f<sub>7/2</sub>의 결합에너지는 MgO 담지촉매를 제외하고 각각의 촉매에 대해 137.7~138.1 eV로 얻어져 Kim 등<sup>17</sup>이 PbO<sub>n</sub>에서 관찰하였던 137.9 eV와 비슷하였다. 그러나 MgO 담지촉매에서의 Pb 4f<sub>7/2</sub>의 결합에너지는 139.2 eV로 다른 촉매에 비해 1.1~1.5 eV 이상 높게 얻어졌다. 이렇게 높은 Pb 4f<sub>7/2</sub>의 결합에너지는 Argawal 등의 연구결과<sup>9</sup>에서도 역시 관찰된 바 있다. 그들은 촉매 표면에서 납산화물이 탄산염(PbCO<sub>3</sub>)으로 존재하기 때문에 높은 결합에너지가 나타난 것으로 설명하였다. 그러나 본

연구의 ESCA 결과에서는 C 1s 및 O 1s의 결합에너지와 조성으로부터 탄산염의 존재에 대한 증거를 찾을 수 없었다. MgO 담지촉매상에서 높게 관찰된 납산화물의 이러한 Pb 4f<sub>7/2</sub> 결합에너지를 설명하기 위해서는 실험결과가 더 보완되어야 할 것으로 생각된다.

각 촉매에서의 Pb 대 Al(또는 Mg)의 표면조성은 납산화물의 담체 표면에서의 분산에 관한 정보를 줄 수 있다.  $\beta$ -알루미나 담지촉매에서는 납성분의 표면농도가 원자비로 0.17로 다른 촉매에 비해 2배에서 6배까지 높게 나타났다. 이러한  $\beta$ -알루미나 담지촉매 표면에서 납성분의 집중은 납산화물의 담체표면에 고루 분포되어 있지 않음을 반영하며, 이것은 담체와 납산화물 상호간 상호작용의 결과에 크게 기인한다.  $\beta$ -알루미나 담지촉매에서의 반응활성의 저하는 바로 이러한 원인에 의해 설명될 수 있다. 반면에 나머지 촉매들은 Bulk의 농도에 비해 납의 표면농도가 낮게 나타나고 있으므로 납산화물이 담체 표면에 잘 퍼져 있음을 알 수 있다.

**담체와 납산화물 간의 상호작용과 담체효과.** 납산화물계 촉매상에서 OCM 반응은 Pb<sup>2+</sup> 이온과 Pb 금속과의 산화-환원과정에 의해 일어나는 것으로 알려져 있다<sup>13</sup>. Wendt 등<sup>7</sup>은 납산화물의 환원도가 반응활성에 영향을 주는 중요한 요인임을 강조하였고, Asami 등<sup>13</sup>은 PbO/MgO 촉매에서 MgO가 PbO의 산화-환원과정의 순환을 촉진시켜 반응의 활성이 높아진다고 설명한 바 있다. 그러나 환원성 금속산화물 촉매에 의한 OCM 반응은 주로 금속이온의 산화-환원작용에 의해 설명되어 왔으며, 산소종의 역할은 많이 간과되어 왔다.

OCM 반응에서 산소종의 역할은 Lunsford 그룹에 의해 처음 보고된 바 있다. 즉, Lunsford 등은 알

칼리토금속 산화물에 알칼리 금속을 도핑시킨 촉매상에서  $O^-$  산소이온에 의해 생성된 매트릭스 라디칼을 MIESR(Matrix-Isolation Electron Spin Resonance) 방법을 사용하여 관찰한 바 있다<sup>21</sup>. 또한 Gaffiney 등은  $Na_2O_2/Pr_6O_{11}$  촉매상에서  $Na_2O_2$ 의 Peroxide 음이온( $O_2^{2-}$ )에 의해 메탄에서 에탄으로 전환된다고 설명하였다<sup>20</sup>.

한편, Carreiro 등은  $PbMoO_4$ ,  $PbWO_4$ ,  $PbCrO_4$ ,  $Pb_3(PO_4)_2$ ,  $PbSO_4$  및  $PbO$  등의 납산화물을 촉매로 사용한 반응결과로부터 격자산소의 운동성이 OCM 반응에서 아주 중요한 역할을 한다고 제시하였다<sup>21</sup>. 이들은 특히 운동성이 큰 격자산소를 함유한 납산화물에서 낮은  $C_2^+$  선택도를 관찰하였다. 또한 Thomas 등은 Kentrolite( $Pb_2Mn_3Si_2O_9$ )라는 새로운 형태의 촉매가 높은  $C_2^+$  선택도를 나타내며, 반응의 선택도가 촉매의 격자산소의 활성과 관련된다고 가정하는 바 있다<sup>22</sup>.

본 연구에서  $\beta$ -알루미나를 제외한 담체에서는 상호작용이 잘 일어나고 있음을 알 수 있었다. 강한 산점과 활발한 격자산소를 포함하고 있는  $\gamma$ -알루미나에 저함량의 납산화물이 담지된 촉매에서는 상호작용은 충분한 반면에 격자산소의 활성이 너무 강해  $CO_2$  선택도가 현저히 높게 나타났다. 또한 염기성 산화물인  $MgO$ 에 담지된 촉매에서는  $PbO$  격자산소의 활성이 최적으로 조절되어 최대의 메탄 전환율과  $C_2^+$  선택도가 얻어졌다. 그리고 중성의  $\alpha$ -알루미나에 담지된 촉매에서는  $PbO$  격자산소의 활성을 크게 향상시키지는 못하지만 담체상의  $PbO$  산화물이 비교적 고르게 분포하여 중간정도의 활성이 얻어졌다. 따라서 담체에 따른 이러한 반응성의 차이를 통해 OCM 반응은 담지 납산화물 촉매상에서 담체의 성질, 특히 담체와 납산화물과의 상호작용과 담체의 격자산소에 대한 운동성에 크게 영향받는다는 것을 알 수 있었다. 특히 담지  $PbO$  촉매에서  $MgO$  담체에 의한 반응활성의 상승효과는 표면산화물과 담체와의 상호작용(Surface Oxide-Support Interaction(SOSI))<sup>23</sup>으로  $PbO_n$  (002)면의 세기가 크게 증가함에 따라 나타난 것으로 여겨졌다.

## 결 론

$\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ -알루미나와  $MgO$  담체에 납산화물을

담지시킨 촉매상에서의 메탄의 OCM 반응에 대한 반응특성과 담체의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 메탄의 OCM 반응은 반응온도가 증가함에 따라 메탄의 전환율과  $C_2^+$  선택도, 에틸렌 대 에탄의 몰비가 각각 증가하였다. 한편, 산소의 분압이 증가함에 따라 메탄의 전환율과 에틸렌 대 에탄의 몰비는 증가하였으나  $C_2^+$  선택도는 감소하였다.

2. 담지 납산화물 촉매상에서 메탄의 OCM 반응은  $MgO$  담지촉매에서 메탄의 전환율과  $C_2^+$  선택도가 최대로 얻어졌으며,  $\gamma$ -알루미나 담지촉매에서는  $CO_2$  선택도와 에틸렌 대 에탄의 몰비가 가장 높았다. 그리고  $\alpha$ -알루미나 담지촉매에서는 중간정도의 활성이 얻어졌으며,  $\beta$ -알루미나 담지촉매에서는 활성이 거의 나타나지 않았다.

3. 이러한 반응특성은 촉매의 격자산소의 활성에 크게 의존하였으며, 또한 격자산소의 활성은 담체와 산화물 간의 상호작용과 담체의 성질에 크게 영향을 받았다. 특히  $MgO$  담지촉매에서는  $PbO$  산화물과의 표면산화물-담체간 상호작용(SOSI)으로  $PbO_n$  (002)면의 세기가 크게 증가하여 OCM 반응에 대한 최대의 반응성이 얻어졌다.

## 인 용 문 헌

1. G. E. Keller and M. M. Bhasin, *J. Catal.*, **73**, 9 (1982).
2. (a) T. Ito, J. -X. Wang, C. -H. Lin, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5062 (1985); (b) D. J. Driscoll, W. Martir, J. -X. Wang, and J. H. Lunsford, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 58 (1985); (c) H. -S. Zhang, J. -X. Wang, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **112**, 336 (1988); (d) C. -H. Lin, J. -X. Wang, and J. H. Lunsford, *J. Catal.*, **111**, 302 (1988).
3. N. Yamagata, K. Tanaka, S. Sasaki, and S. Obazaki, *Chem. Lett.*, 81 (1987).
4. (a) K. Otsuka, Q. Liu, M. Hatano, and A. Morikawa, *Chem. Lett.*, 467 (1986); (b) J. M. DeBoy and R. F. Hicks, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 982 (1988).
5. W. Bytyn and M. Baerns, *Appl. Catal.*, **28**, 199 (1986).
6. K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, K. Fujimoto, and H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 1485

- (1987).
7. G. Wendt, C. -D. Meinecke, and W. Schmitz, *Appl. Catal.*, **45**, 209 (1988).
  8. S. -E. Park, J. -S. Chang, and Y. K. Lee, *Catal. Sci. Tech.*, **1**, 433 (1991).
  9. S. K. Argawal, R. A. Migone, and G. Marcelin, *J. Catal.*, **121**, 110 (1990).
  10. K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, K. Fujimoto, and H. Tominaga, *Chem. Lett.*, 1233 (1986).
  11. D. M. Adams and D. C. Stevens, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 1096 (1977).
  12. A. F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry", 5th Ed., p. 558, Clarendon Press., Oxford, England, 1984.
  13. K. Asami, S. Hashimoto, T. Shikada, K. Fujimoto, and H. Tominaga, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26**, 2348 (1987).
  14. J. Haber, "Structure and Reactivity of Surfaces", p. 447, C. Morterra *et al.*, Ed., Elsevier, Amsterdam, Holland, 1989.
  15. S. -E. Park, J. -S. Chang, and Y. K. Lee, *Proc. 7th ROK/ROC Joint Symp. Catal.*, 62 (1990).
  16. B. A. Sexton, A. E. Hughes, and T. W. Turney, *J. Catal.*, **97**, 390 (1986).
  17. X. D. Peng, D. A. Richards, and P. C. Stair, *J. Catal.*, **121**, 99 (1990).
  18. J. -L. Dubois, M. Bisiaux, H. Mimoun, and C. J. Cameron, *Chem. Lett.*, 967 (1990).
  19. K. S. Kim, T. J. O'leary, and N. Winograd, *Anal. Chem.*, **45**, 2214 (1973).
  20. A. M. Gaffiney, C. A. Jones, J. J. Leonard, and J. A. Sofranko, *J. Catal.*, **114**, 422 (1988).
  21. J. Carreiro and M. Baerns, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **35**, 309 (1987).
  22. J. M. Thomas, X. Kuan, and J. Starchurski, *J. Chem. Soc., Chem. Commu.*, 162 (1988).
  23. G. Deo and I. E. Wachs, *J. Catal.*, **129**, 307 (1991).