

합성가스로부터 경질 올레핀의 선택적 생산을 위한 OX-ZEO(Oxide-Zeolite) 촉매기술

<2016.10.31. 한국에너지기술연구원 천동현>

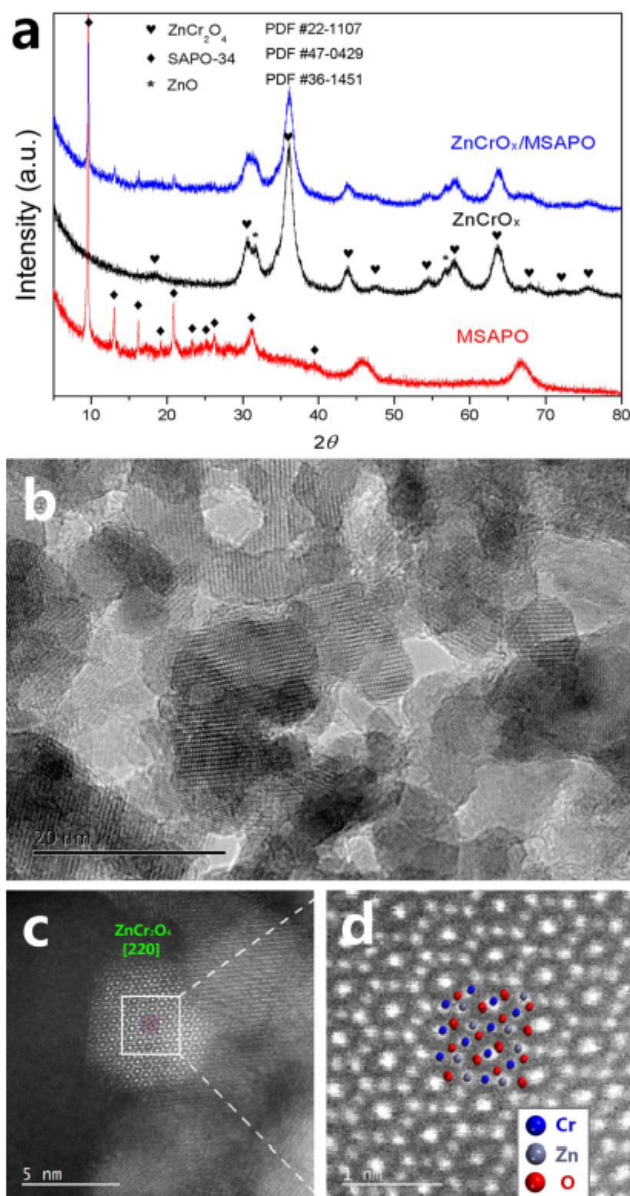
1. 서론

FT(Fischer-Tropsch: 피셔-트로프쉬) 합성기술은 석탄, 바이오매스, 천연가스/세일 가스 등에서 얻을 수 있는 합성가스($H_2 + CO$)를 탄화수소($C_nH_{2n(+2)}$)로 전환시킬 수 있는 기술로, 1920년대에 독일의 과학자 Franz Fischer와 Hans Tropsch에 의해 발명된 기술이다. 초창기의 FT 합성기술은 액체연료 생산에 초점을 맞추어 연구/개발이 이루어 졌으나, 최근에는 FT 합성기술을 이용하여 합성가스로부터 에틸렌, 프로필렌, 부텐 등의 고부가 경질 올레핀을 선택적으로 생산하기 위한 FTO(Fischer-Tropsch to Olefins) 기술에 대한 연구도 활발히 이루어 지고 있다[1-4]. FTO 연구의 가장 대표적인 사례로는 네덜란드 위트레흐트 대학의 de-Jong 교수 연구진이 2012년도에 Science지에 게재한 결과를 들 수 있으며, 탄화수소 분포 기준으로 약 60 wt%의 C_2-C_4 올레핀 선택도를 얻은 결과를 보고한 바 있다[4]. 그러나 FT 합성반응에서의 탄화수소 분포는 ASF(Anderson-Schulz-Flory) 분포라는 이론적인 분포의 제약을 받기 때문에, C_2-C_4 탄화수소의 선택도를 60 wt%보다 현저히 높은 값으로 높일 수 없다는 점과 C_2-C_4 탄화수소의 선택도를 이론적 최고치인 60 wt% 수준까지 끌어올릴 경우 CH_4 의 선택도도 함께 높아진다는 점이 FT 합성기술을 통한 경질 올레핀 생산의 한계점으로 지적되고 있다[5]. 본고에서는 중국 DICP-CAS(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science)의 Bao 교수 연구진이 2016년도 Science지에 게재한 합성가스로부터 C_2-C_4 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 OX-ZEO(Oxide-Zeolite) 촉매기술을 소개한다[6].

2. OX-ZEO 촉매의 구조

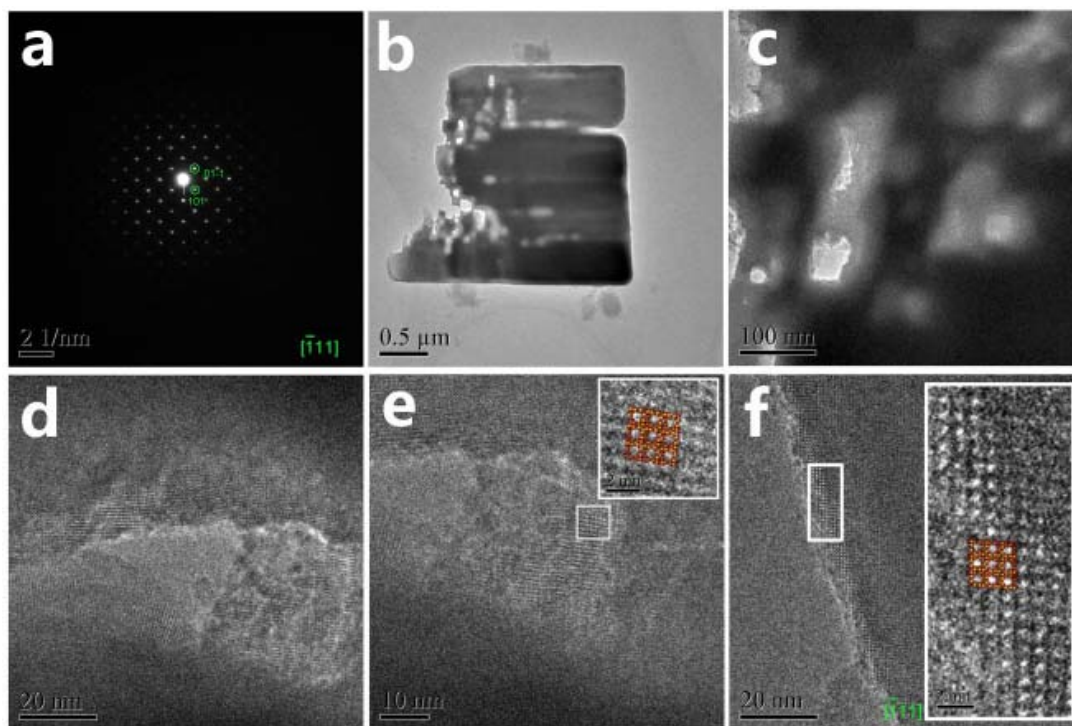
DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 보고하고 있는 OX-ZEO 촉매기술은 CO activation과 C-C coupling에 각각 다른 활성점을 적용한 기술로, CO activation에는 $ZnCrO_x$ 촉매를 C-C coupling에는 MSAPO(Mesoporous SAPO zeolite) 촉매를

적용한 기술이다[6]. Bao 교수 연구진이 보고하고 있는 OX-ZEO 촉매의 구조를 그림 1에 나타내었다. 그림 1 (a)의 XRD(X-Ray Diffraction: X-선 회절) 분석결과를 통해, OX-ZEO 촉매에서 $ZnCrO_x$ 촉매는 $ZnCr_2O_4$ 와 유사한 결정구조를, MSAPO 촉매는 SAPO-34와 유사한 결정구조를 나타냄을 확인할 수 있다. 또한 그림 1 (b)-(d)의 TEM(Transmission Electron Microscopy: 투과전자현미경) 분석을 통해 $ZnCrO_x$ 촉매는 스피넬 구조로 이루어져 있음을 확인할 수 있다.



[그림 1] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 개발한 OX-ZEO 촉매의 구조: (a) OX-ZEO 촉매의 XRD 패턴, CO activation용 $ZnCrO_x$ 촉매의 (b) HRTEM(TEM에서 고분해능 모드) 사진 및 (c), (d) STEM(TEM에서 주사전송 모드) 사진[6]

Bao 교수 연구진이 OX-ZEO 촉매에서 C-C coupling용으로 사용한 MSAPO 촉매의 미세구조를 그림 2에 나타내었다[6]. 그림 2 (a)의 TEM 전자회절패턴으로부터 MSAPO의 결정구조가 SAPO-34와 동일한 결정구조를 갖고 있음을 확인할 수 있고, 이는 앞의 그림 1(a)의 XRD 결과와도 잘 일치하는 결과라 할 수 있다. 또한 배율을 차츰 증가시키면서 샘플의 미세구조를 관찰한 그림 2 (b)-(f)의 (HR)TEM 결과로부터 MSAPO에 형성되어 있는 macropore, mesopore, micropore의 구조를 뚜렷하게 관찰할 수 있다. 특히 그림 2 (e), (f)에 삽입한 확대사진을 통해 MSAPO의 micropore 구조가 CHA(Chabazite)형 zeolite의 micropore 구조와 잘 일치함을 확인할 수 있다.

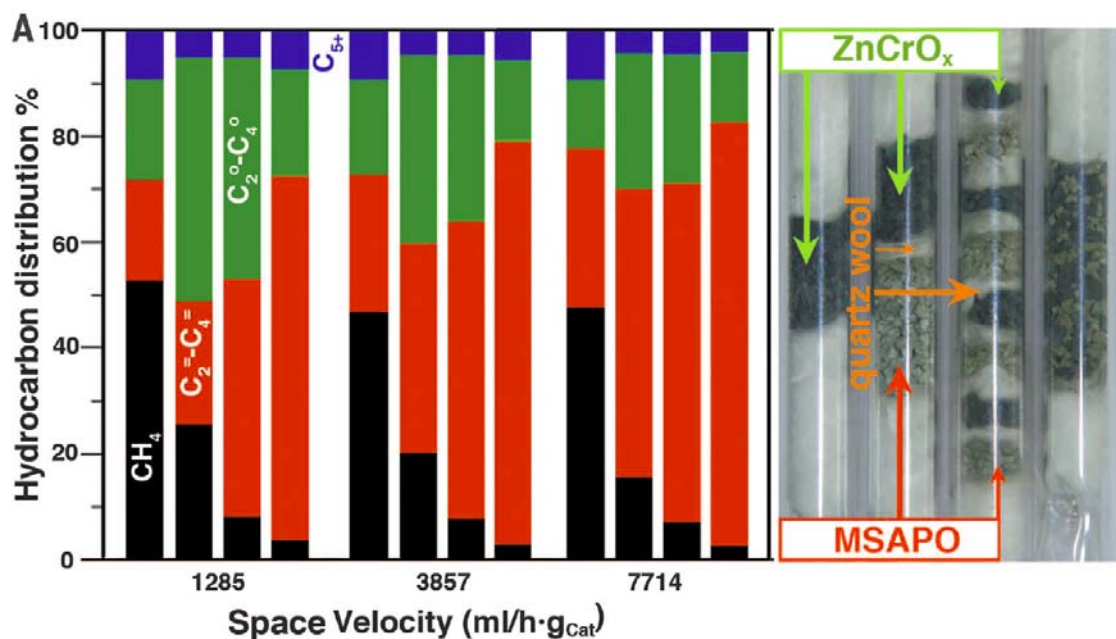


[그림 2] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 OX-ZEO 촉매에서 C-C coupling용으로 사용한 MSAPO 촉매의 미세구조: (a) TEM 전자회절패턴, (b)-(e) 배율을 점차적으로 확대하면서 촬영한 (HR)TEM 사진[6]

3. OX-ZEO 촉매를 이용한 합성가스로부터 경질 올레핀의 선택적 생산

Bao 교수 연구진은 OX-ZEO 촉매를 이용하여 합성가스로부터 경질 올레핀을 선택적으로 생산하는 기술에 있어, 촉매에서는 ZnCrO_x/MSAPO의 충전방식 및 사

용비율, 반응조건에서는 공간속도 및 H_2/CO 비율을 가장 중요한 변수로 보고하고 있다. 그 중 $ZnCrO_x/MSAPO$ 의 충전방식 및 공간속도가 탄화수소 내 C_2-C_4 올레핀의 선택도에 미치는 영향을 그림 3에 나타내었다[6]. 그림 3에서 오른쪽의 그림은 $ZnCrO_x/MSAPO$ 의 충전방식 4가지를 나타낸 사진으로, 사진의 맨 왼쪽으로부터 첫 번째가 $ZnCrO_x$ 만을 충전한 경우(M1), 두 번째가 $ZnCrO_x/MSAPO$ 를 2개의 층으로 나누어 충전한 경우(M2), 세 번째가 $ZnCrO_x/MSAPO$ 를 8개의 층으로 나누어 순차적으로 충전한 경우(M3), 맨 마지막이 $ZnCrO_x/MSAPO$ 를 층을 나누지 않고 혼합한 경우(M4)를 나타낸다. 또한 그림 3 왼쪽의 그래프에서도 각 공간속도마다 4개의 막대 그래프를 도시하여 충전방식에 따른 탄화수소 분포 변화를 나타내었으며, 오른쪽의 사진과 동일한 순서로 막대 그래프를 도시하였다. 그림 3에 나타낸 바와 같이, $ZnCrO_x/MSAPO$ 를 층을 나누지 않고 혼합한 M4 방식(각 공간속도에서 맨 오른쪽 그래프)이 가장 높은 C_2-C_4 올레핀 선택도를 나타내었으며, $ZnCrO_x/MSAPO$ 의 충전방식이 동일할 경우 공간속도가 증가할수록 C_2-C_4 올레핀 선택도가 증가하는 경향성을 나타내었다.

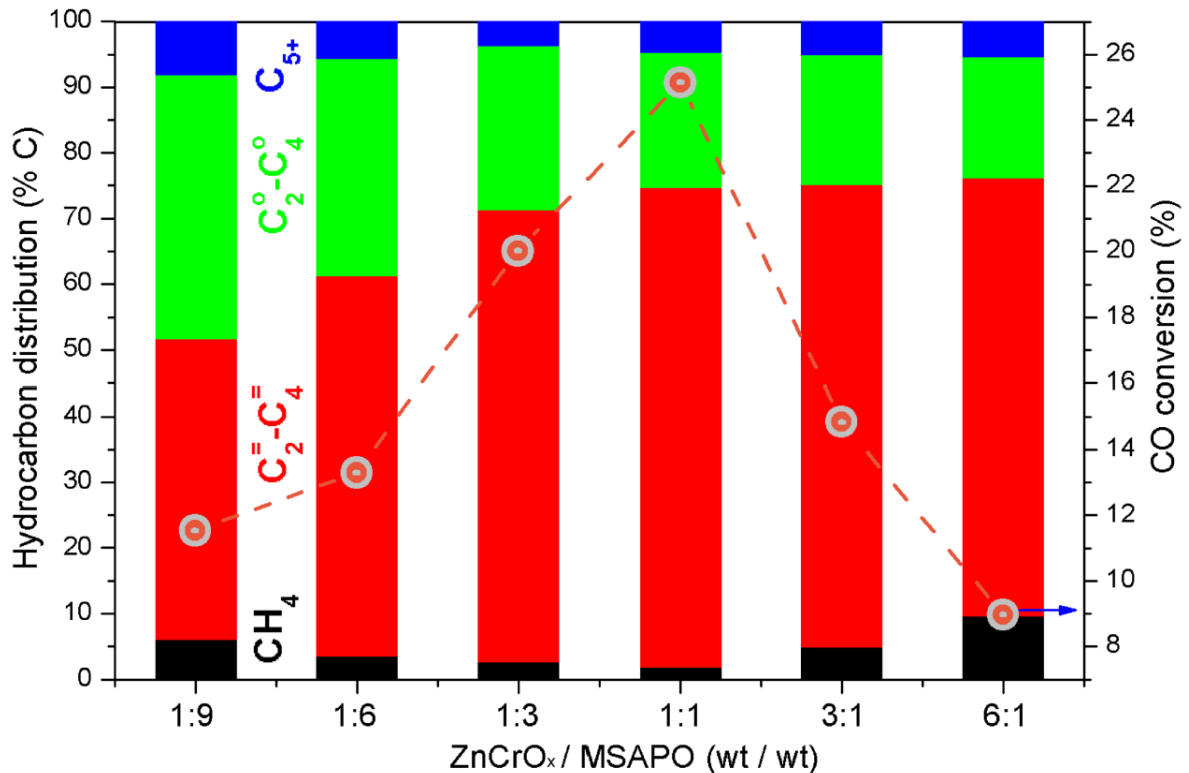


[그림 3] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 보고하는 OX-ZEO 촉매를 이용하여 합성가스로부터 경질 올레핀을 선택적으로 생산하는 기술에서 $ZnCrO_x/MSAPO$ 의 충전방식 및 공간속도가 탄화수소 내 C_2-C_4 올레핀의 선택도에 미치는 영향[6]

<촉매조건: $ZnCrO_x/MSAPO$ 사용비율 = 1/1>

<반응조건: $H_2/CO = 2.5$, $P = 2.5$ MPa, $T = 400$ °C>

그림 4는 OX-ZEO 촉매에서 $ZnCrO_x/MSAPO$ 의 사용비율에 따른 CO 전환율 및 탄화수소 내 C_2-C_4 올레핀 선택도의 변화를 나타낸 그래프이다[6]. $ZnCrO_x$ 와 MSAPO를 1대 1로 혼합한 경우가 CO 전환율 및 C_2-C_4 올레핀 선택도 모든 측면에서 가장 우수한 성능을 나타냄을 확인할 수 있다.

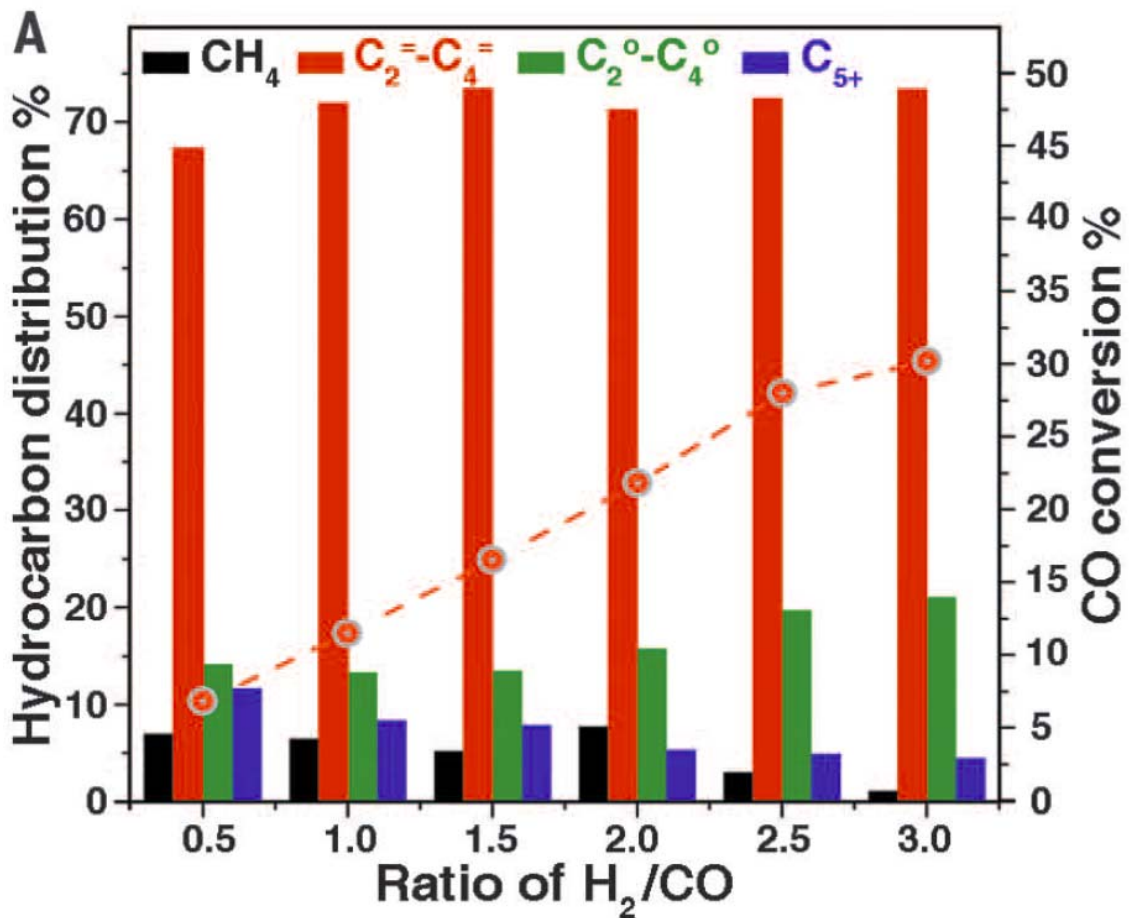


[그림 4] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 보고하는 OX-ZEO 촉매를 이용하여 합성가스로부터 경질 올레핀을 선택적으로 생산하는 기술에서 $ZnCrO_x/MSAPO$ 의 사용비율이 CO 전환율 및 탄화수소 내 C_2-C_4 올레핀의 선택도에 미치는 영향[6]

<촉매조건: $ZnCrO_x/MSAPO$ 충전방식 = M4>

<반응조건: $H_2/CO = 2.5$, $P = 2.5$ MPa, $T = 400$ °C, $GHSV = 5143$ ml/g_(cat)/h>

그림 5는 반응조건에서 H_2/CO 비율에 따른 CO 전환율 및 탄화수소 내 C_2-C_4 올레핀 선택도의 변화를 나타낸 그래프이다[6]. H_2/CO 비율이 0.5부터 3.0까지 증가할수록 CO 전환율이 증가하는 경향성을 나타내었고, $H_2/CO = 2.5$ 부터 $H_2/CO = 3.0$ 구간에서는 이러한 증가세가 다소 둔화되는 것도 관찰되었다. C_2-C_4 올레핀 선택도는 $H_2/CO = 0.5$ 인 조건을 제외하고는 모두 높은 값을 나타내었다.



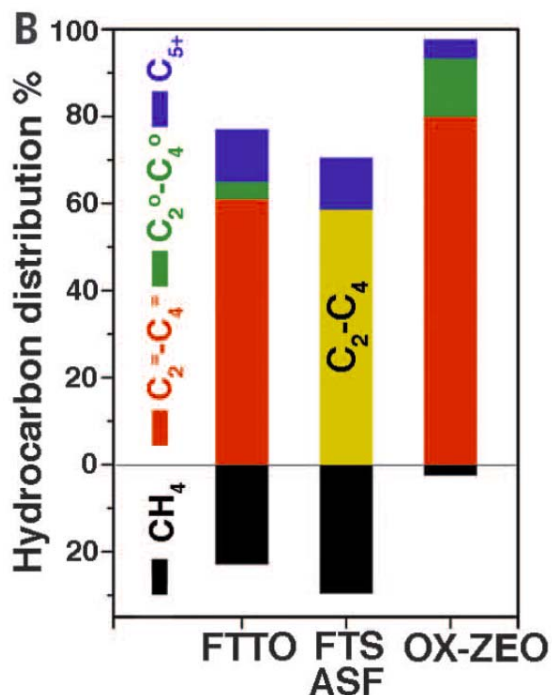
[그림 5] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 보고하는 OX-ZEO 촉매를 이용하여 합성가스로부터 경질 올레핀을 선택적으로 생산하는 기술에서 H₂/CO 비율이 CO 전환율 및 탄화수소 내 C₂-C₄ 올레핀의 선택도에 미치는 영향[6]

<촉매조건: ZnCrO_x/MSAPO 충전방식 = M4, ZnCrO_x/MSAPO 사용비율 = 1.4/1 >

<반응조건: P = 2.5 MPa, T = 400 °C, GHSV = 4800 ml/g_(cat)/h>

Bao 교수 연구진의 OX-ZEO 기술과 종래에 보고되고 있는 FTO 기술 및 FT 합성반응에서의 이론적인 ASF 분포를 비교하여 그림 6에 나타내었다[4-6]. 앞서 서론에서도 언급한 바와 같이, 네덜란드 위트레흐트 대학의 de-Jong 교수 연구진이 FTO를 통해 약 60 wt% 수준의 높은 C₂-C₄ 올레핀 선택도를 구현한 결과를 2012년도 Science지에 보고한 바 있으나[4], 이 역시 FT 합성반응에서 ASF 분포의 제약을 크게 벗어나지는 못한 것이 한계점이라 할 수 있겠다[5]. 반면 DICP-CAS의 Bao 교수 연구진은 FT 합성반응 방식을 탈피한 OX-ZEO 개념을 도입하여

이러한 이론적 한계점을 극복하였으며, CH₄의 선택도는 약 2 wt% 수준으로 낮게 유지한 가운데 C₂-C₄ 올레핀의 선택도를 80 wt% 수준까지 끌어올렸다는 점이 매우 주목할 만한 결과라 할 수 있겠다[6].



[그림 6] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 보고하는 OX-ZEO 촉매를 이용하여 합성가스로부터 경질 올레핀을 선택적으로 생산하는 기술과 종래의 FT 합성반응 기반의 기술과의 비교[4-6]

<OX-ZEO 촉매조건: ZnCrO_x/MSAPO 충전방식 = M4, ZnCrO_x/MSAPO 사용비율 = 1/1 >
 <OX-ZEO 반응조건: H₂/CO = 2.5, P = 2.5 MPa, T = 400 °C, GHSV = 7714 ml/g_(cat)/h >

4. 시사점 및 전망

최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세는 (1) multi-metallic 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석, (3) DFT(Density-Functional-Theory)를 바탕으로 한 원자단위 촉매 모델링이라 할 수 있으며, 이러한 3가지 항목을 균형 있게 조합한 결과를 전면에 내세운 논문들이 Nature지 또는 Science지 등에 게재 되는 촉매관련 논문들의 주류를 이루고 있다. DICP-CAS의 Bao 교수 연구진의 논

문 역시 이러한 세계적인 추세를 어느 정도는 반영하고 있으나, 촉매의 선택도 결과를 전면에 내세운 점이 매우 특이한 점이라 할 수 있으며, 이는 합성가스로부터 고부가 올레핀을 선택적으로 생산하는 기술에 대한 세계적 관심이 투영된 결과라 할 수 있겠다. 또한 최근 중국을 중심으로 CTO(Coal To Olefins) 기술의 산업화가 꾸준히 증가하는 추세임을 고려할 때(CTO 기술은 석탄가스화를 통해 얻은 합성가스로부터 기초화학원료물질인 C₂-C₃ 올레핀을 생산하는 기술로, 아직까지는 메탄올을 경유하는 방식을 사용하고 있음), 향후 합성가스로부터 직접 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 촉매기술에 대한 관심은 더욱 증대될 것으로 기대된다.

5. 참고문헌

- [1] S. Abello and D. Montane, ChemSusChem 4 (2011) 1538.
- [2] B. Sun et al., ChemCatChem 4 (2012) 1498.
- [3] M.E. Dry, Catal. Today 71 (2002) 227.
- [4] H.M. Torres Galvis et al., Science 335 (2012) 835.
- [5] H.M. Torres Galvis and K.P. de Jong, ACS Catal. 3 (2013) 2130.
- [6] F. Jiao et al., Science 351 (2016) 1065.