

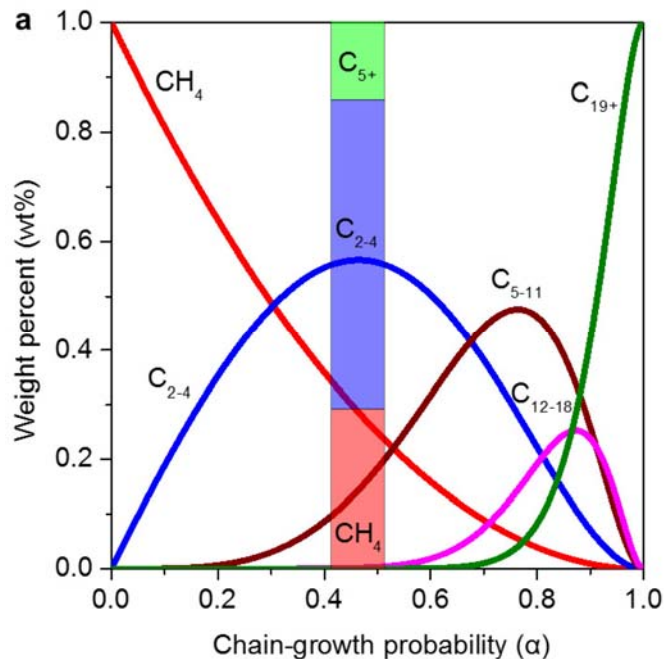
합성가스로부터 경질 올레핀을 직접 생산하기 위한

탄화코발트 나노프리즘 촉매기술

<2016.11.30. 한국에너지기술연구원 천동현>

1. 서론

지난 IP 자료에서도 소개한 바와 같이, 최근 합성가스로부터 에틸렌, 프로필렌과 같은 고부가 경질 올레핀을 직접 생산하기 위한 FTO(Fischer-Tropsch to Olefins) 기술에 대한 연구가 활발히 이루어 지고 있다[1-3]. 특히 2012년에 네덜란드 위트레흐트 대학의 de-Jong 교수 연구진이 약 60 wt%의 C₂-C₄ 올레핀 선택도를 얻을 수 있는 FTO 기술을 Science지에 보고한 이래로[1], 합성가스로부터 경질 올레핀을 직접 생산할 수 있는 기술에 대한 세계적 관심은 더욱 크게 증대되고 있다. FT(Fischer-Tropsch) 합성반응에서 얻을 수 있는 탄화수소의 분포는 ASF(Anderson-Schulz-Flory) 분포라는 이론적인 분포의 제약을 받는 점을 고려하면(그림 1, 표 1 참조), de-Jong 교수 연구진이 보고한 결과는 ASF 분포 상에서 얻을 수 있는 C₂-C₄ 올레핀의 최대치라 할 수 있겠다.



[그림 1] ASF 모델에서 사슬성장확률(Chain-Growth Probability, α) 변화에 따른 FT 탄화수소 분포 변화[4]

<표 1> ASF 모델에서 사슬성장확률(Chain-Growth Probability, α)을 0.3에서 0.7까지 변화시켰을 때 이론적으로 얻을 수 있는 FT 탄화수소의 분포 예시[4]

Chain-growth probability α	Hydrocarbon distribution (wt%)					
	CH ₄	C ₂	C ₃	C ₄	C ₂₋₄	C ₅₊
0.3	49.0	29.4	13.2	5.3	47.9	3.1
0.4	36.0	28.8	17.3	9.2	55.3	8.7
0.46	29.2	26.8	18.5	11.4	56.7	14.1
0.5	25.0	25.0	18.8	12.5	56.3	18.8
0.6	16.0	19.2	17.3	13.8	50.3	33.7
0.7	9.0	12.6	13.2	12.3	38.2	52.8

금년 3월에는 DICP-CAS(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science)의 Bao 교수 연구진이 CH₄의 선택도는 약 2 wt% 수준으로 낮게 유지한 가운데 C₂-C₄ 올레핀의 선택도를 80 wt% 수준까지 끌어올린 결과를 Science지에 게재한 바 있다[3]. Bao 교수 연구진은 FT 합성반응 방식을 탈피한 OX-ZEO(Oxide-Zeolite) 개념을 도입하여 이러한 이론적 한계점을 극복하였으며, CO activation에는 ZnCrO_x 촉매를 C-C coupling에는 MSAPO(Mesoporous SAPO zeolite) 촉매를 적용하였다. 본고에서는 중국 SARI-CAS(Shanghai Advanced Research Institute, Chinese Academy of Science)의 Sun 교수 연구진이 금년도(2016년 10월) Nature지에 게재한 합성가스로부터 C₂-C₄ 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 FTO 반응용 탄화코발트 나노프리즘(Cobalt Carbide Nanoprisms) 촉매기술을 소개한다[4].

2. FTO 반응용 탄화코발트 나노프리즘 촉매의 성능

SARI-CAS의 Sun 교수 연구진은 Bao 교수 연구진이 보고한 OX-ZEO 방식이 아닌 전통적인 FTO 방식으로 합성가스로부터 C₂-C₄ 올레핀을 직접 생산하였다. SARI-CAS의 Sun 교수 연구진이 보고하고 있는 FTO 반응용 탄화코발트 나노프리즘 촉매의 성능을 표 2에 요약하여 나타내었다[4]. H₂/CO = 2, 압력 = 1 bar의 조

건에서 약 60 C% 수준의 높은 C₂-C₄ 올레핀 선택도를 얻었음을 확인할 수 있다. C₂-C₄ 올레핀 선택도 자체만을 놓고 보면 de-Jong 교수 연구진이 보고한 값[1]과 유사하지만, CH₄의 선택도를 약 5 C% 수준으로 낮게 유지한 점이 Sun 교수 연구진이 제시한 결과의 가장 특징적인 부분이라 할 수 있겠다.

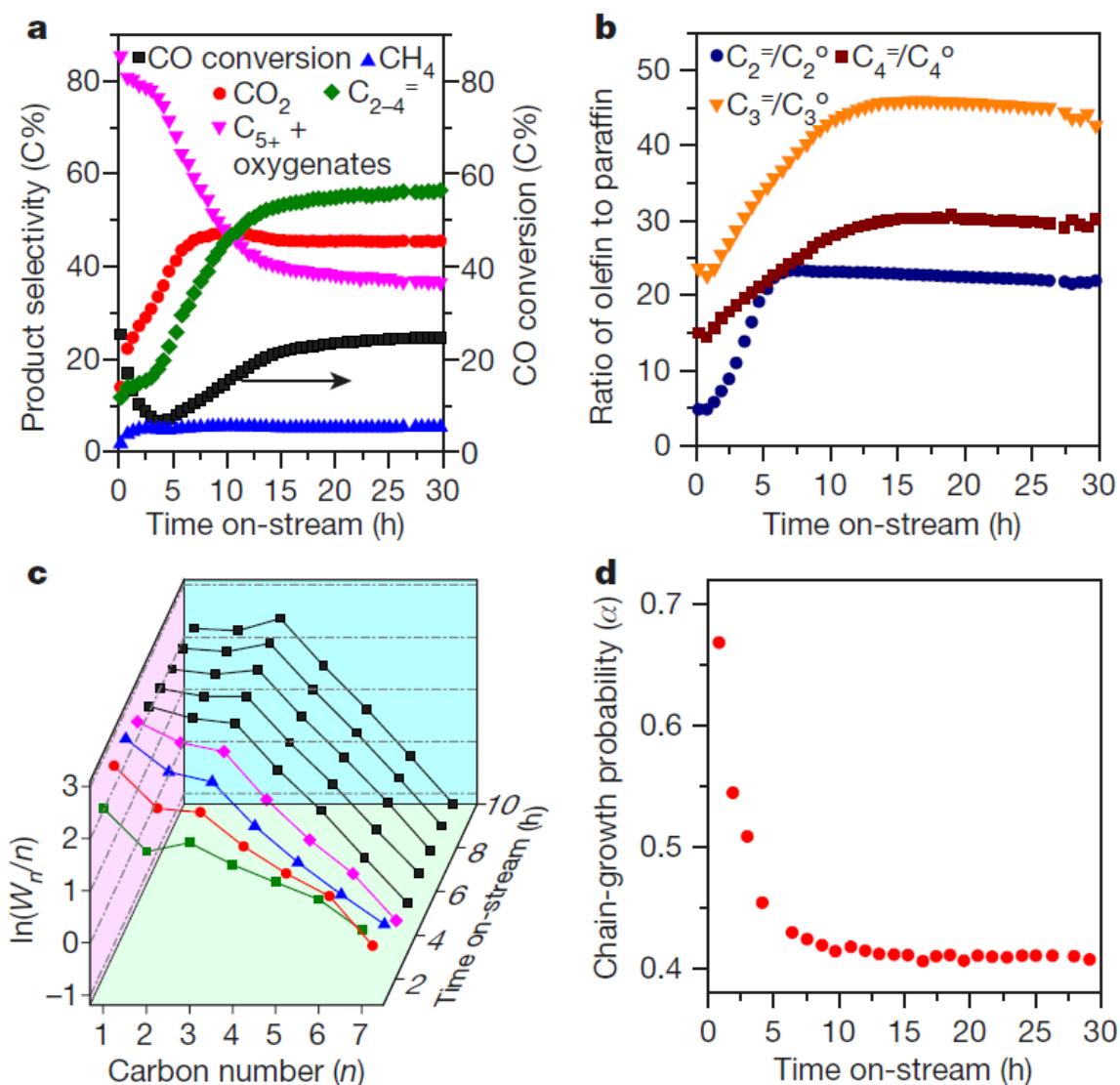
<표 2> SARI-CAS의 Sun 교수 연구진이 보고하고 있는 FTO 반응용 탄화코발트 나노프리즘 촉매의 성능(정상상태에서의 측정치)[4]
(반응조건: 온도 = 250 °C, 공간속도 = 2 L/g_(cat)/h)

Pressure (bar)	H ₂ /CO ratio	CO conversion (C%)	CO ₂ selectivity (C%)	
1	2	31.8	47.3	
1	1	11.5	48.0	
1	0.5	6.3	48.3	
3	0.5	14.3	48.4	
5	0.5	23.6	48.0	
10	0.5	28.6	46.6	

Product selectivity (C%, CO ₂ -free)					Olefin/paraffin ratio			
CH ₄	C ₂₋₄ [≡]	C ₂₋₄ ^o	C ₅₊	Oxy.	C ₂	C ₃	C ₄	C ₂₋₄
5.0	60.8	2.0	31.4	0.8	19	41	29	30
3.7	50.0	1.3	43.5	1.5	27	53	36	40
2.4	45.1	0.9	48.7	2.0	35	68	46	51
4.2	44.3	2.9	38.6	10.0	7	26	20	15
3.7	41.2	4.7	35.7	14.7	4	13	10	8
4.6	31.9	5.7	39.1	18.6	2	8	6	5

Sun 교수 연구진이 개발한 촉매는 제조 직후에는 코발트와 망간의 복합산화물로 이루어져 있으며, 반응이 진행됨에 따라 탄화코발트 나노프리즘 형태로 변화되는 특징이 있는 촉매이다(촉매의 구조에 대한 자세한 내용은 다음 장에 소개). Sun 교수 연구진이 개발한 촉매의 반응 초기 성능변화를 그림 2에 나타내었다[4]. 반응 초기의 촉매는 일반적인 코발트계 촉매와 유사하게 C₁-C₄ 탄화수소 선택도 및 CO₂ 선택도가 낮은 값을 나타내지만, 반응 시간이 증가함에 따라 C₂-C₄ 탄화수소 선택도 및 CO₂의 선택도가 급격히 증가하고 약 10시간 이후 높은

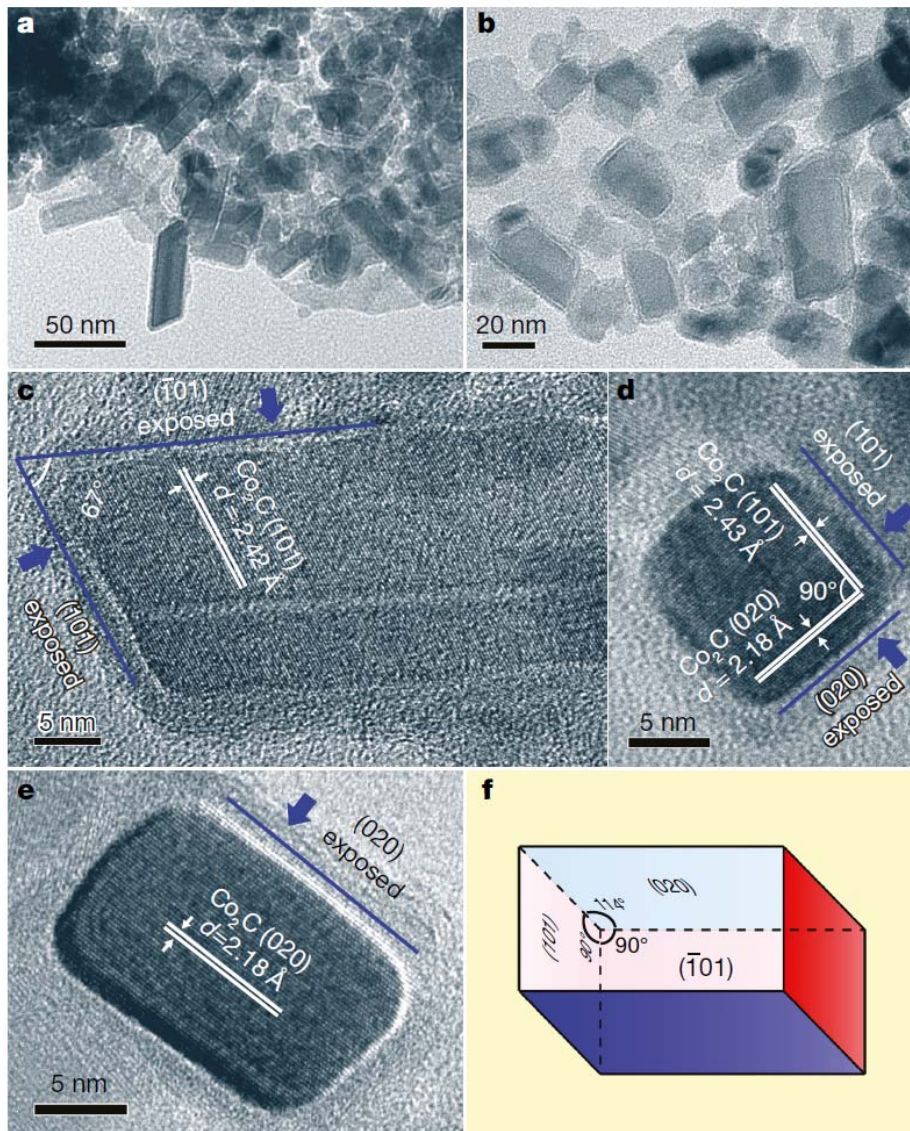
값에서 안정화 되는 경향을 나타내었다(그림 2a 참조). 또한 이와 동시에 C₂-C₄ 탄화수소 내에서 올레핀/파라핀의 비율도 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있다(그림 2b 참조). 이러한 결과를 ASF 모델을 이용해서 도시할 경우, 반응 초기에는 사슬성장확률이 약 0.6-0.7 수준을 나타내지만 반응 시간이 증가함에 따라 급격히 감소하여 약 0.4 수준에서 안정화 되는 것을 확인할 수 있다(그림 2c, 2d 참조).



[그림 2] SARI-CAS의 Sun 교수 연구진이 개발한 촉매의 반응 초기 성능변화[4]:
 (a) 반응시간에 따른 CO 전환율 및 CO₂, CH₄, C₂-C₄, C₅₊ 탄화수소의 선택도 변화,
 (b) 반응시간에 따른 C₂-C₄ 탄화수소에서 올레핀/파라핀 비율 변화, (c) 반응시간에 따른 ASF 분포 변화, (d) 반응시간에 따른 사슬성장확률 변화
 (반응조건: 온도 = 250 °C, 압력 = 1 bar, 공간속도 = 2 L/g_(cat)/h, H₂/CO = 1)

3. 탄화코발트 나노프리즘 촉매의 구조

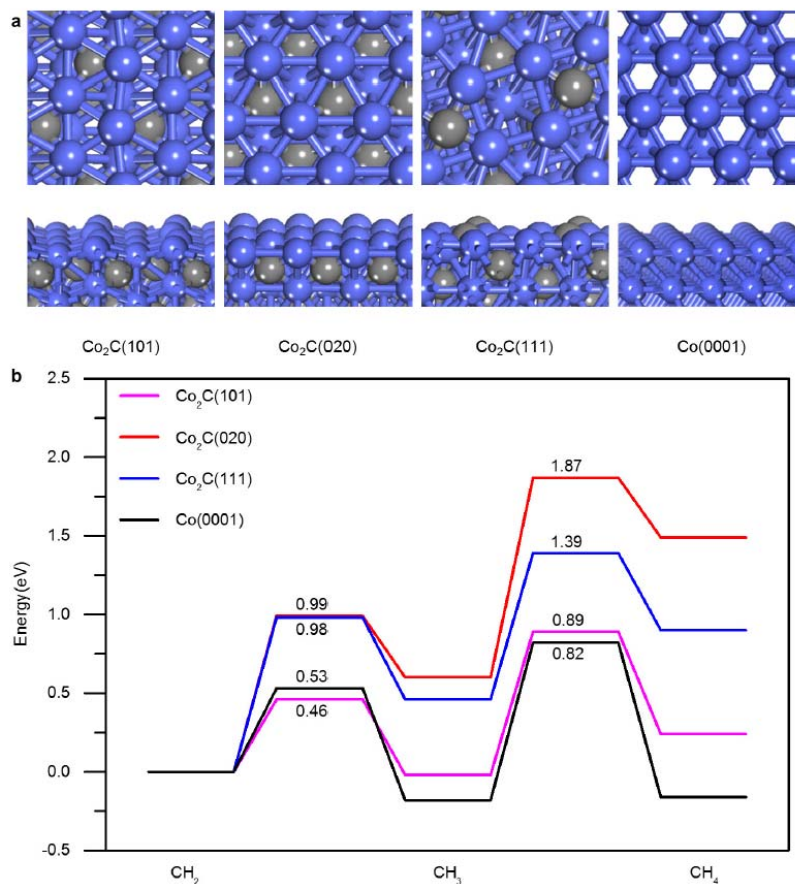
앞서 언급한 바와 같이 Sun 교수 연구진이 개발한 촉매는 반응이 진행됨에 따라 탄화코발트 나노프리즘 형태로 변화되는 특징이 있는 촉매이다. 그림 3은 반응이 정상상태에 도달한 후 촉매의 미세구조를 TEM(Transmission Electron Microscopy, 투과전자현미경)으로 분석한 결과이다[4]. 그림 3c-3f에 나타난 바와 같이 정상상태에 도달한 후의 촉매는 Co_2C 의 (101)면과 (020)면이 지배적으로 형성되어 있는 나노프리즘 형태인 것을 확인할 수 있다.



[그림 3] SARI-CAS의 Sun 교수 연구진이 개발한 탄화코발트 나노프리즘 촉매의 TEM 분석결과(고분해능 모드로 촬영)[4]: (a, b) 저배율 사진, (c-e) 고배율 사진, (f) 탄화코발트 나노프리즘의 구조에 대한 개요도

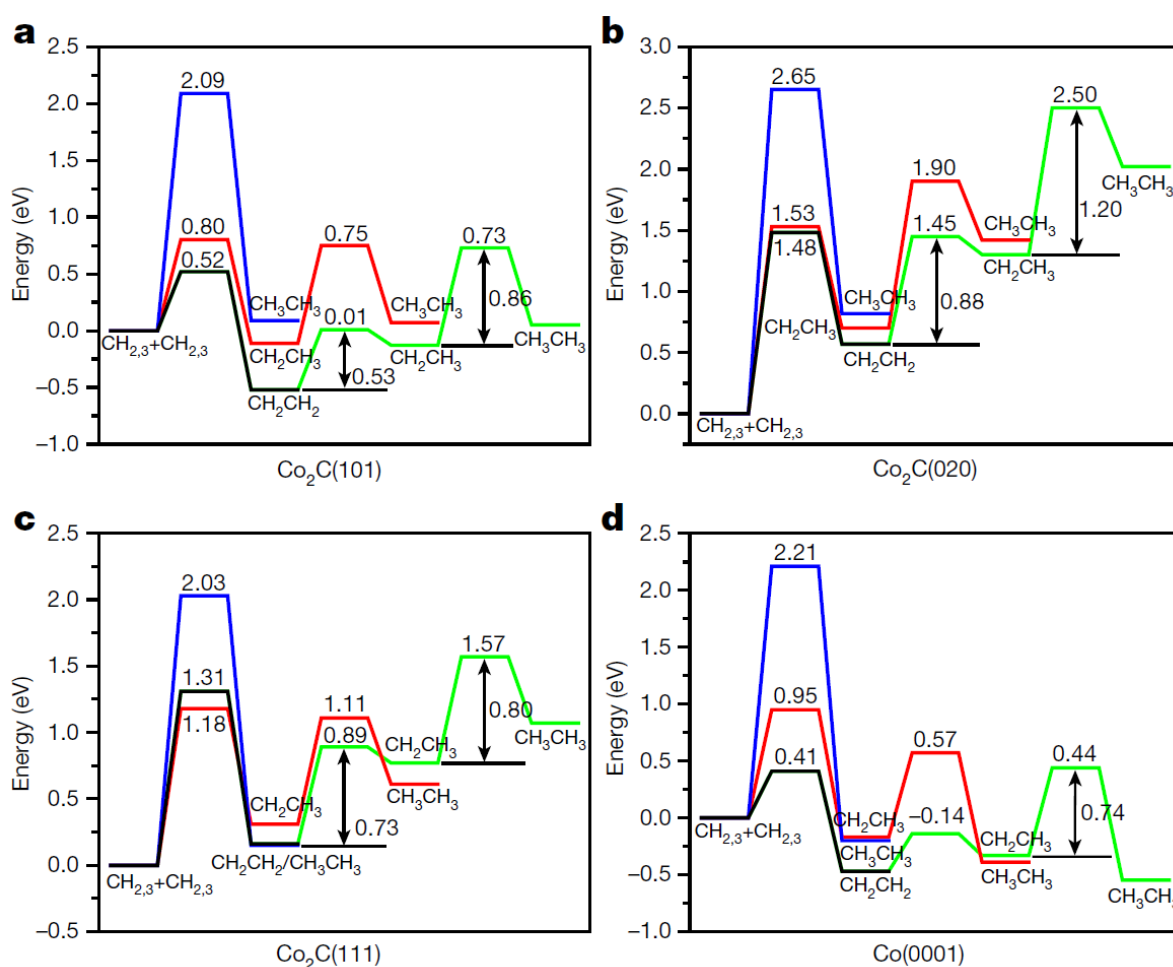
4. 활성점에 대한 원자단위 계산화학 분석결과

3장의 탄화코발트 나노프리즘 촉매의 구조와 2장의 촉매성능 결과를 연계해서 생각해 보면, Co_2C 의 (101) 및 (020)면이 FTO 반응에서 낮은 CH_4 선택도 및 높은 $\text{C}_2\text{-C}_4$ 올레핀 선택도를 나타내는 활성점으로 작용했을 것으로 예측할 수 있다. 이러한 예측을 검증하기 위해 DFT(Density Functional Theory)를 이용해 계산한 결과를 그림 4 및 그림 5에 나타내었다[4]. 그림 4에 나타난 바와 같이, Co(0001)면의 경우 CH_2 단위체에 비해 CH_4 가 에너지적으로 안정하기 때문에 CH_2 단위체가 CH_4 로 쉽게 변환되지만, Co_2C (101), (020), (111)면에서는 CH_2 단위체에 비해 CH_4 가 에너지적으로 불안정하기 때문에 CH_2 단위체가 CH_4 로 쉽게 변환되지 않는 것을 확인할 수 있다. 따라서 Co_2C (101), (020)면에서 CH_4 의 에너지적 불안정성이 Sun 교수 연구진이 개발한 탄화코발트 나노프리즘 촉매가 낮은 CH_4 선택도를 나타내는 원인인 것으로 판단된다.



[그림 4] Co_2C (101), (020), (111)면 및 Co (0001)면에서 CH_2 단위체가 CH_4 로 변환될 때의 에너지준위 변화[4]

C₁ 단위체가 C₂ 생성물로 변환될 때의 에너지준위 변화에 대한 DFT 계산결과를 그림 5에 나타내었다[4]. Co (0001)면의 경우 CH₂ 또는 CH₃의 단위체가 C₂ 생성물로 변환될 때 C₂H₄에 비해 C₂H₆가 에너지적으로 안정한 반면, Co₂C (101), (020), (111)면에서는 C₂H₆가 C₂H₄에 비해 현저히 높은 에너지준위를 나타내는 것을 확인할 수 있다. 따라서 이러한 에너지준위 차이 때문에 Co₂C의 (101)면과 (020)면이 지배적으로 형성되어 있는 탄화코발트 나노프리즘 촉매에서는 C₁ 단위체가 C₂ 생성물로 변환될 때 파라핀에 비해 올레핀의 생성이 훨씬 용이하게 발생하는 것으로 판단된다.



[그림 5] C₁ 단위체가 C₂ 생성물로 변환될 때의 에너지준위 변화[4]: (a) Co₂C (101), (b) Co₂C (020), (c) Co₂C (111), (d) Co (0001)

5. 시사점 및 전망

최근 촉매분야 연구의 세계적인 추세는 (1) Multi-Metallic 나노입자 합성 및 활용, (2) 방사광가속기 기반의 촉매특성분석, (3) DFT를 바탕으로 한 원자단위 촉매 모델링이라 할 수 있으며, SARI-CAS의 Sun 교수 연구진 역시 이러한 세계적인 추세를 잘 반영하고 있는 결과를 Nature지에 게재하였다. 또한 한 가지 더 주목할 만한 점은 금년 3월에 Science지가 합성가스로부터 경질 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 OX-ZEO 촉매기술을 소개한 것에 이어, 같은 해 10월에 Nature지 역시 동일한 주제의 연구내용을 소개한 점인데, 이는 중국의 석탄화학 기술에 대한 세계적 관심이 투영된 결과라 할 수 있겠다. 따라서 향후 합성가스로부터 직접 올레핀을 선택적으로 생산할 수 있는 촉매기술에 대한 관심은 더욱 증대될 것으로 전망되며, 우리나라에서도 이러한 세계적 추세를 반영하는 연구가 본격적으로 이루어 질 수 있기를 기대해 본다.

6. 참고문헌

- [1] H.M. Torres Galvis et al., Science 335 (2012) 835.
- [2] H.M. Torres Galvis and K.P. de Jong, ACS Catal. 3 (2013) 2130.
- [3] F. Jiao et al., Science 351 (2016) 1065.
- [4] L. Zhong et al., Nature 538 (2016) 84.