

질화붕소 촉매를 이용하는 프로판 산화탈수소반응을 통한 프로필렌의 선택적 생산기술

<2017.01.31. 한국에너지기술연구원 천동현>

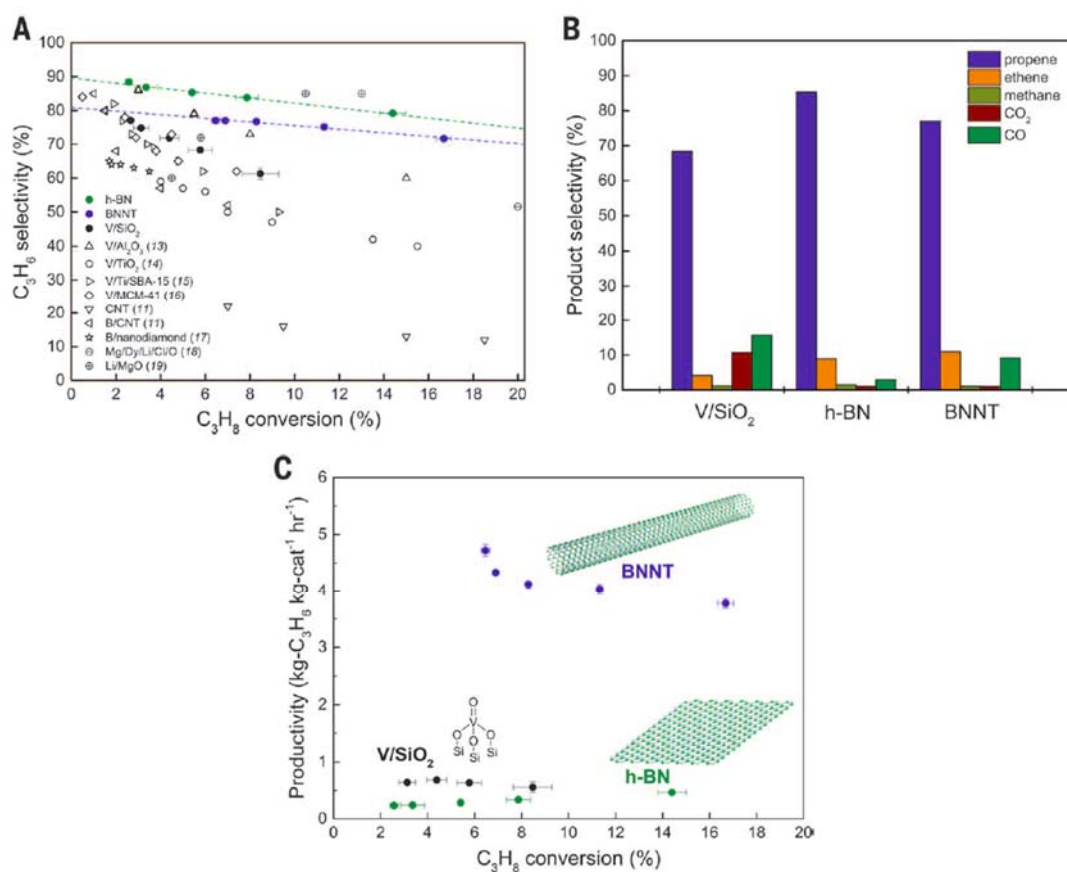
1. 서론

지금까지 에텐 및 프로펜과 같은 기초유분 수요의 대부분은 나프타의 열분해를 통해 생산되어 왔다. 이 중 에텐의 경우, 최근 들어 북미지역을 중심으로 셰일가스의 공급이 용이해짐에 따라 셰일가스에 포함된 에탄으로부터 직접 에텐을 생산하는 방식을 통해 더욱 저렴한 가격에 생산이 가능해지고 있다. 따라서 프로펜과 에텐의 공급량 격차가 커질 것에 대한 우려로 인해, 탈수소반응을 통해 프로판으로부터 프로펜을 직접 생산할 수 있는 기술에 대한 관심이 크게 증대되고 있다[1, 2]. 탈수소반응은 크게 산화성과 비산화성 방식으로 구분할 수 있으며, 프로판의 탈수소반응은 비산화성 방식에 비해 산화성 방식이 반응효율 및 촉매 안정성 측면에서 더 유리한 것으로 알려져 있다[3, 4]. 프로판 산화탈수소반응용 촉매에서는 프로판이 열역학적으로 안정한 일산화탄소 또는 이산화탄소로 과산화(over-oxidation)되는 것을 방지하는 것이 가장 핵심이슈라 할 수 있으며, 현재까지는 바나듐 산화물 촉매가 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 그러나 바나듐 산화물 촉매에서도 프로펜의 선택도는 아직까지 약 60% 수준에 머물러 있다[5-7]. 따라서 더 높은 프로펜 선택도를 나타낼 수 있는 새로운 촉매 개발이 필요한 실정이다. 본고에서는 미국 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 2016년도 Science지에 게재한 질화붕소 촉매를 이용하는 프로판 산화탈수소반응을 통한 프로필렌의 선택적 생산기술을 소개한다[8].

2. 산화탈수소반응용 질화붕소 촉매의 특징 및 성능

위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 사용한 질화붕소 촉매는 h-BN(hexagonal boron nitride, 육방정계 질화붕소) 및 BNNT(boron nitride nanotube, 질화붕소 나노튜브)의 2가지로, 상용으로 판매되는 제품을 그대로 사용한 것이 가장 큰 특징이라고 할 수 있다. 따라서 Hermans 교수 연구진이 제시하고 있는 기

술은 촉매 측면에서 상업적 이용 가능성이 매우 높은 기술이라 할 수 있다. 질화 붕소를 이용하여 프로판 산화탈수소반응을 수행한 결과를 종래의 V/SiO₂ 촉매를 이용한 결과와 비교하여 그림 1에 나타내었다[8]. 그림 1A에 나타낸 바와 같이, 전체적으로 모든 촉매들이 프로판 전환율이 1% 수준에서 20% 수준으로 증가함에 따라 프로펜 선택도가 감소하는 경향성을 나타내었다. 이렇게 프로펜 선택도가 감소하는 것은 프로판이 CO_x(CO + CO₂) 로 과산화되기 때문이다. 종래에 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 알려진 V/SiO₂ 촉매도 약 9% 수준의 프로판 전환율에서 약 61% 수준의 프로펜 선택도를 나타내었지만, h-BN 촉매의 경우 약 14% 수준의 상대적으로 높은 프로판 전환율에서도 약 79% 수준의 높은 프로펜 선택도를 나타내었다.

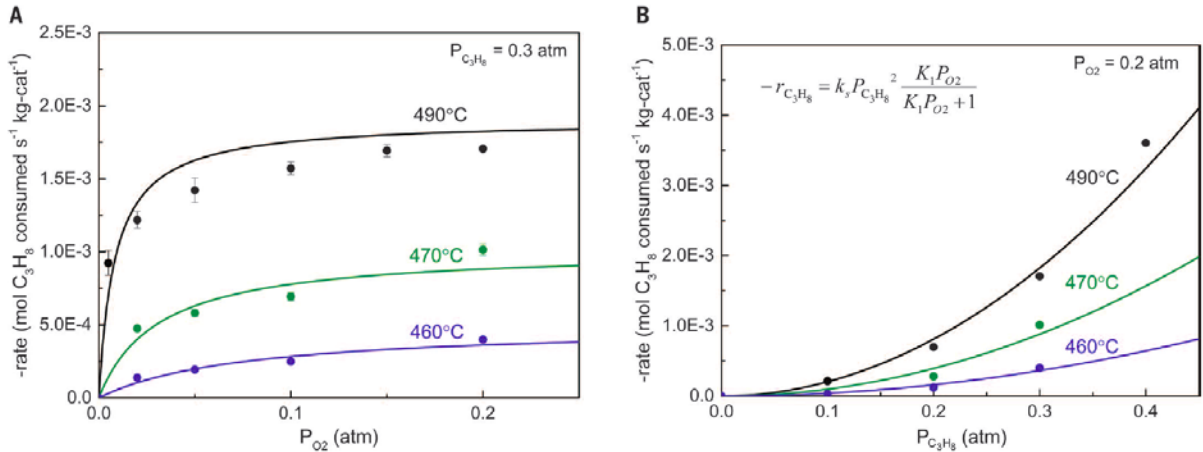


[그림 1] 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 보고하고 있는 프로판 산화탈수소반응용 질화붕소 촉매(h-BN, BNNT)의 성능 및 종래의 V/SiO₂ 촉매와의 비교 [8]: (A) 프로판 전환율 증가에 따른 프로펜 선택도의 변화, (B) 전체 생성물의 분포, (C) 프로판 전환율 증가에 따른 프로펜 생산성의 변화

프로판 산화탈수소반응을 통해 얻을 수 있는 모든 생성물의 분포를 그림 1B에 나타내었다. 프로펜 이외에 에텐, 메탄, CO, CO₂가 부산물로 얻어졌으며, 이중 메탄의 선택도는 모든 촉매에서 낮은 값을 나타내었고, 프로펜, 에텐, CO_x의 선택도는 촉매에 따라 차이를 나타내었다. 종래의 V/SiO₂ 촉매에서는 CO_x의 선택도가 약 33% 수준으로 부산물 중에서는 가장 많은 양이 얻어졌는데, CO_x가 프로펜 및 에텐에 비해 저부가 물질임을 고려할 때 산화탈수소반응용 촉매에서는 CO_x의 선택도를 줄이는 것이 가장 핵심이 되는 부분이라 할 수 있다. 반면 h-BN 촉매에서는 부산물 중 에텐이 가장 많은 양이 얻어졌으며, 프로펜과 에텐을 합산할 경우 약 91% 수준의 높은 선택도로 고부가 물질을 얻을 수가 있었다. BNNT 촉매의 경우 종래의 V/SiO₂ 촉매보다는 높고 h-BN 촉매보다는 다소 낮은 프로펜 선택도를 나타내었지만, 프로펜 생산성 측면에서는 V/SiO₂ 촉매 및 h-BN 촉매에 비해 현저히 우수한 성능을 나타내었다(그림 1C 참조).

3. 질화붕소 촉매 상에서 프로판 산화탈수소반응의 반응 속도론

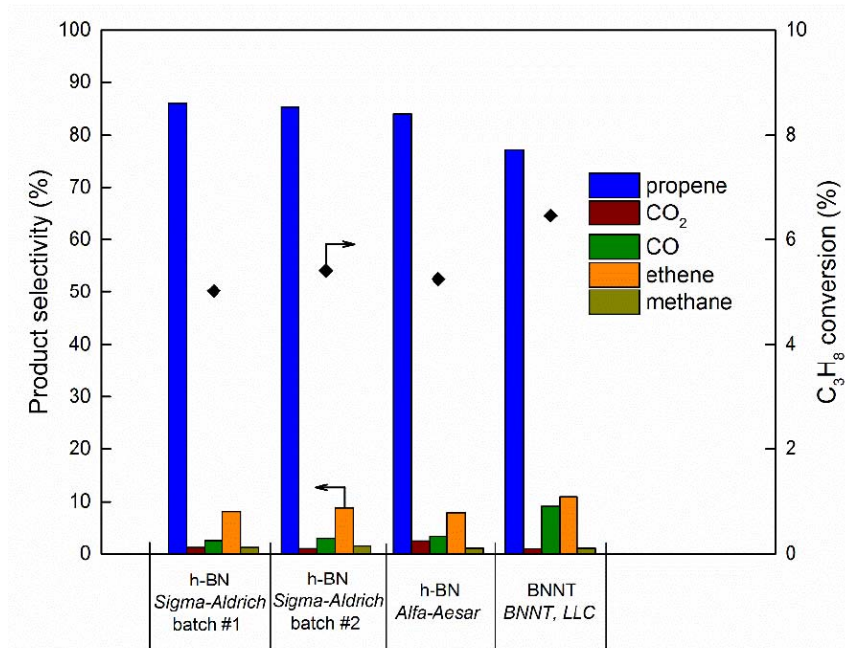
질화붕소 촉매 상에서 산소 및 프로판의 역할을 반응 속도론 측면에서 규명하기 위해, 프로판 분압을 0.3 기압으로 고정한 가운데 산소 분압을 증가시키면서 프로판의 전환속도 변화를 관찰한 결과 및 산소 분압을 0.2 기압으로 고정한 가운데 프로판 분압을 증가시키면서 프로판의 전환속도 변화를 관찰한 결과를 그림 2에 나타내었다[8]. 그림 2A에 나타낸 바와 같이, 산소의 분압이 0.05 기압 이하의 낮은 수준에서는 산소 분압이 증가함에 따라 프로판의 전환속도가 급격히 증가하지만, 임계치 이상의 분압으로 산소가 공급될 경우에는 산소의 분압이 증가하여도 프로판의 전환속도가 크게 변화하지 않는 경향성을 나타내었다. 따라서 질화붕소 촉매에서 산소는 촉매의 활성화 역할만을 수행하는 것으로 판단된다. 반면 산소의 분압을 임계치 이상인 0.2 기압으로 고정한 가운데 프로판의 분압을 증가시킬 경우에는 프로판의 전환속도가 프로판 분압의 제곱에 비례해서 증가하는 것을 확인할 수 있다. 이는 종래의 V/SiO₂ 촉매에서 보고되고 있는 반응 속도론과는 매우 상이한 결과로, V/SiO₂ 촉매에서는 프로판의 전환속도가 프로판 분압에 1차 함수로 비례해서 증가하는 것으로 알려져 있다[9].



[그림 2] 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 제안하고 있는 질화붕소 촉매 상에서 프로판 산화탈수소반응의 반응 속도론[8]: (A) 프로판 분압을 0.3 기압으로 고정한 가운데 산소 분압 증가에 따른 프로판 전환속도의 변화, (B) 산소 분압을 0.2 기압으로 고정한 가운데 프로판 분압 증가에 따른 프로판 전환속도의 변화

4. 질화붕소 촉매에서 프로판 산화탈수소반응에 대한 고선택성 활성점 규명

앞서 언급한 바와 같이 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 사용한 질화붕소 촉매는 상용으로 판매되는 제품을 그대로 사용하였으며, 질화붕소의 제조사 및 제조 회분(batch)에 관계없이 성능이 재현되는 것이 가장 큰 특징이라 할 수 있다(그림 3 참조). 따라서 질화붕소 촉매가 프로판 산화탈수소반응에서 높은 프로펜 선택도를 나타내는 것은 질화붕소 자체의 특성인 것으로 판단된다. 이러한 질화붕소 촉매에서 프로판 산화탈수소반응에 대한 활성점을 규명하기 위해 XPS(X-ray photoelectron spectroscopy), ATR-IR(attenuated total reflectance-infrared), DRIFTS(diffuse reflectance infrared Fourier transformation spectroscopy)를 이용하여 분석한 결과를 표 1 및 그림 4에 각각 나타내었다[8]. 표 1의 XPS 분석결과에 요약한 바와 같이 반응 후 h-BN 촉매 표면에서 산소의 농도가 반응 전에 비해 크게 증가한 것을 확인할 수 있다(BNNT 촉매에서도 마찬가지로 현상이 발견됨). 그러나 단순 산화처리(대기 분위기 열처리)만 수행한 경우에는 h-BN 촉매 표면에서의 산소농도에 큰 변화가 없었다.

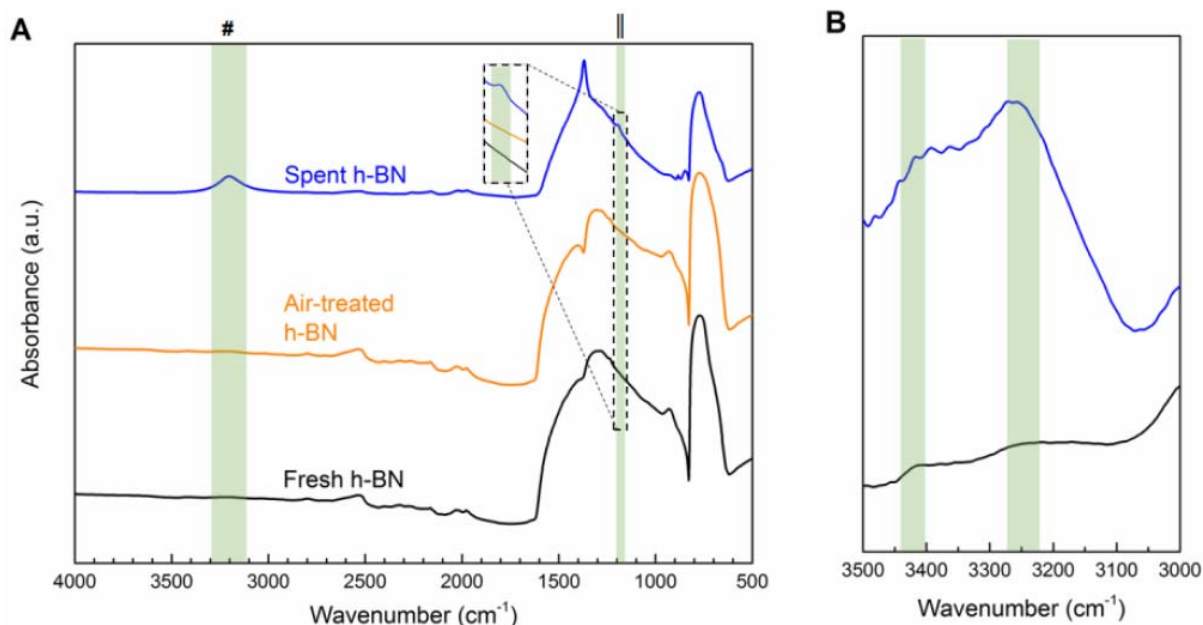


[그림 3] 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 보고하는 있는 질화붕소 촉매의 제조사 및 제조 회분별 성능 재현성[8]

<표 1> 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 보고하는 있는 질화붕소 촉매의 반응 전, 단순 산화처리(대기 분위기 열처리) 후, 반응 후 표면조성(B, N, O)을 XPS를 통해 분석한 결과[8]

Sample	B (at%)	±	N (at%)	±	O (at%)	±
Fresh hBN	54.00	0.07	43.44	0.06	2.56	0.02
Air-treated hBN	54.04	0.09	43.74	0.09	2.22	0.04
Spent hBN	52.03	0.10	40.33	0.20	7.64	0.28
Fresh BNNT	53.85	0.05	42.62	0.28	3.54	0.23
Spent BNNT	47.41	0.44	28.11	0.42	24.48	0.06

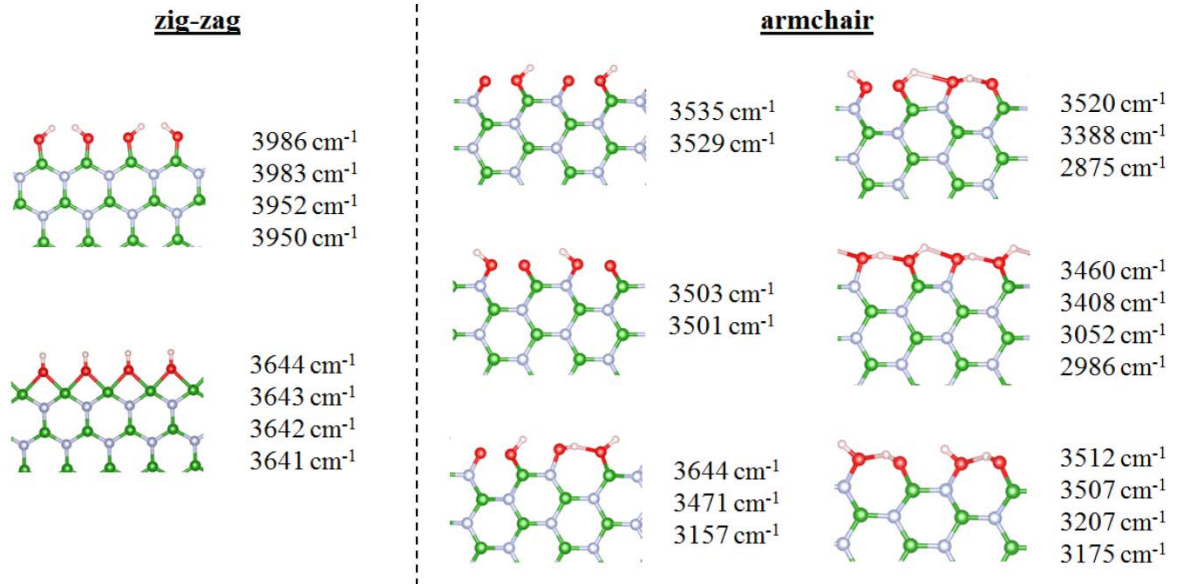
그림 4의 ATR-IR 및 DRIFTS 분석결과를 통해 이러한 현상을 좀 더 자세히 확인할 수 있다. 반응 후 h-BN 촉매에서는 ATR-IR 분석결과에서 3200 cm^{-1} 및 1190 cm^{-1} 의 위치에서 peak이 관찰되었는데, 이는 각각 촉매 표면에서의 OH-stretching 및 B-O stretching vibration에 의한 것이라 할 수 있다(그림 4A). 반면 반응 전 촉매 및 단순 산화처리 된 촉매에서는 이러한 peak들이 관찰되지 않았다. 또한 DRIFTS 분석결과에서는 반응 후 h-BN 촉매에서만 3420 cm^{-1} 및 3250 cm^{-1} 위치의 peak이 관찰되었는데, 이는 각각 single OH-stretching 및 concerted OH-stretching에 의한 것이라 할 수 있다(그림 4B). 따라서 앞서 그림 2에서 규명한 산소에 의한 질화붕소 촉매의 활성화는 프로판과 산소가 동시에 공급될 때만 유효하게 발생하는 현상인 것으로 판단된다.



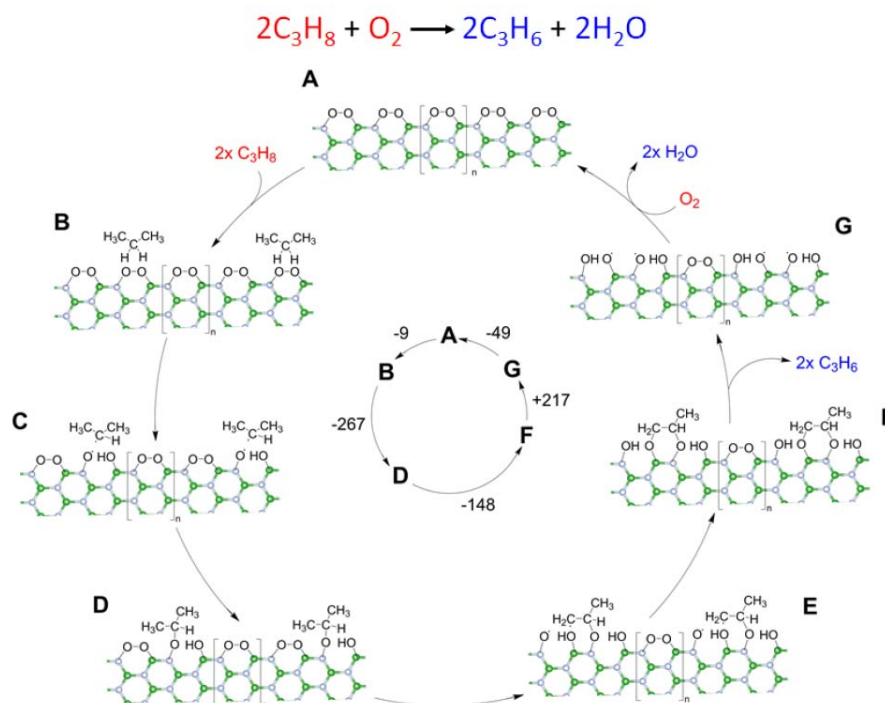
[그림 4] 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 보고하는 있는 h-BN 촉매의 (A) 반응 전, 대기 분위기 열처리 후, 반응 후 ATR-IR 분석결과 및 (B) 반응 전, 반응 후 DRIFTS 분석결과[8]

앞서 제시한 실험결과(그림 2-4, 표 1) 및 DFT(density functional theory)를 이용한 계산결과를 바탕으로 Hermans 교수 연구진이 제안하는 활성화점의 구조를 그림 5에 나타내었다[8]. 촉매의 활성화에 필수조건인 산소가 일분자층으로 표면을 덮고 있다는 가정을 바탕으로 zig-zag 및 armchair의 2가지 구조에 대하여 DFT

계산을 수행하였으며, armchair 구조로 계산할 때 앞서 DRIFTS 분석을 통해 확인한 실험결과와 잘 일치하는 것을 확인할 수 있었다.



[그림 5] 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 제안하는 질화붕소 촉매에서 프로판 산화탈수소반응에 대한 고선택성 활성점의 구조[8]



[그림 6] 위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 제안하는 질화붕소 촉매 상에서 프로판 산화탈수소반응의 반응 사이클[8]

그림 5의 활성점 구조를 바탕으로 Hermans 교수 연구진이 제안하는 프로판 산화탈수소반응의 반응 사이클을 그림 6에 나타내었다[8]. 총 7단계로 구성된 반응 사이클을 제안하였다. A → F는 프로판이 흡착되고 프로펜으로 전환되는 표면 반응이 일어나면서 엔탈피가 낮아지는 단계를 나타내고, F → G는 프로펜이 탈착되면서 엔탈피가 높아지는 단계를 나타낸다. 또한 가장 마지막 단계인 G → A는 프로판이 프로펜으로 전환됨에 따라 활성점에 부산물로 남게 된 OH의 수소를 산소가 H₂O 형태로 제거하면서 엔탈피가 낮아지는 단계로, 촉매가 재활성화 되는 단계를 나타낸다.

5. 시사점 및 전망

위스콘신 대학의 Hermans 교수 연구진이 2016년도 Science지에 게재한 결과는 LPG에서 저렴한 가격으로 얻을 수 있는 프로판을 고부가 화학원료 물질인 프로펜 및 에텐으로 선택적으로 전환시킬 수 있는 기술을 제시했다는 점에서 의미가 있다고 할 수 있다. 특히 상용으로 판매되는 질화붕소를 촉매로 활용하여 우수한 성능을 구현하였다는 점에서 산업계에도 크게 기여할 수 있는 유망한 기술인 것으로 판단된다. 다만 종래의 촉매에 비해 프로판 전환율을 현저히 높였음에도 불구하고 프로판 전환율이 여전히 10-20% 수준에 머물러 있는 점이 극복해야 할 문제인 것으로 생각된다. 따라서 향후 우리나라에서 프로펜 선택도를 높게 유지한 가운데, 공정 효율 측면에서 타당성이 있을 만큼 높은 수준의 프로판 전환율을 구현할 수 있는 프로판 산화탈수소반응용 촉매가 개발될 수 있기를 기대해 본다.

6. 참고문헌

- [1] J.J.H.B. Sattler et al., Chem. Rev. 114 (2014) 10613.
- [2] T. Degnan, Focus Catal. 2 (2016) 1.
- [3] E.G. Rightor and C.L. Tway, Catal. Today 258 (2015) 226.
- [4] T. Ren et al., Energy 31 (2006) 425.

[5] K. Chen et al., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 1292.

[6] Z. Wu et al., *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 2793.

[7] C.A. Carrero et al., *ACS Catal.* 4 (2014) 3357.

[8] J.T. Grant et al., *Science* 354 (2016) 1570.

[9] K. Chen et al., *J. Catal.* 186 (1999) 325.