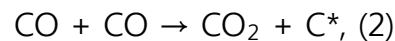
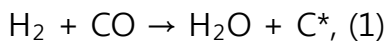


단일원자 Fe계 촉매를 이용한 메탄의 비산화성 직접전환기술

<2015.03.27. 한국에너지기술연구원 천동현>

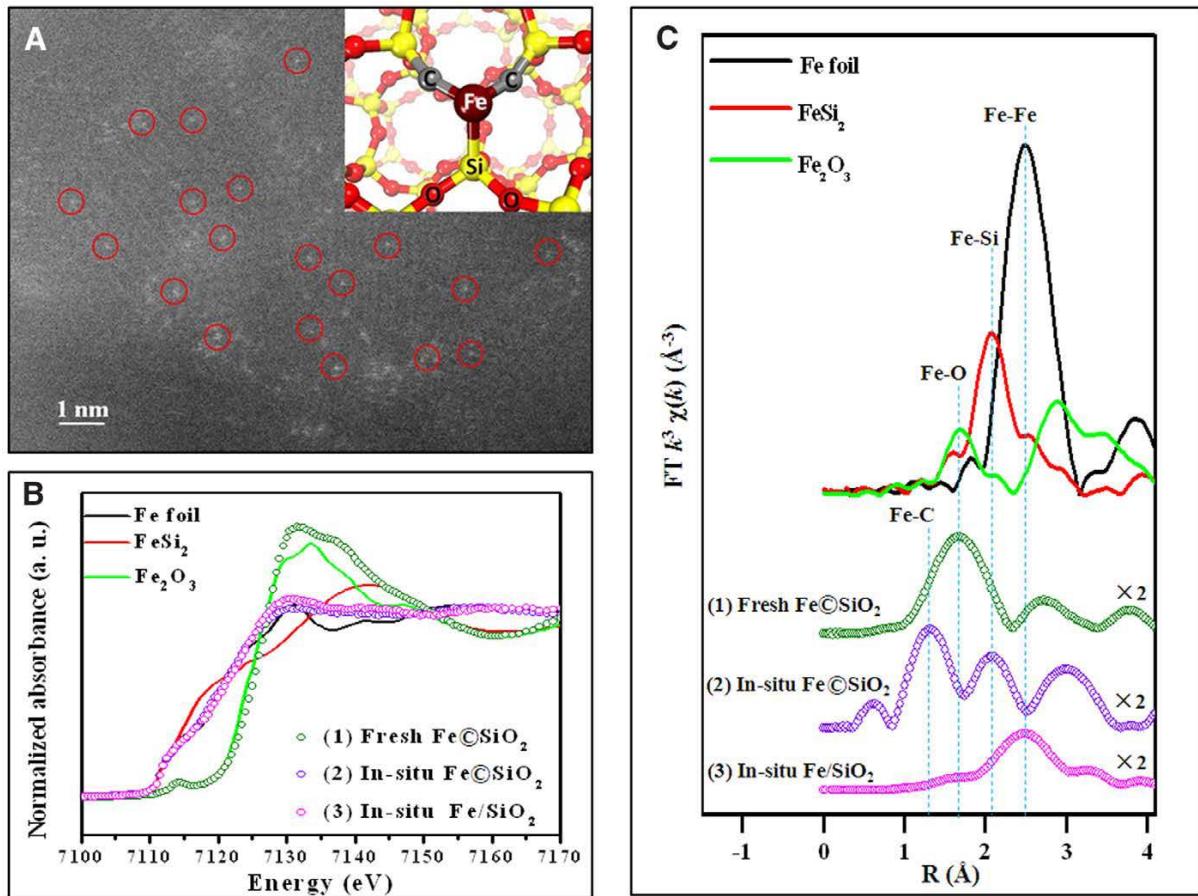
1. 서론

최근 들어 천연가스, 셰일가스 등으로부터 얻을 수 있는 메탄(CH₄)을 수송용 연료 또는 화학원료와 같은 고부가 산물로 전환하기 위한 노력이 꾸준히 이루어지고 있다. 메탄으로부터 얻을 수 있는 고부가 산물의 대표적인 예로는 경질 올레핀을 들 수 있으며, 메탄 개질을 통해 얻어진 합성가스(H₂ + CO)를 메탄올을 경유해 경질 올레핀을 제조하는 MTO(Methanol to Olefins) 기술[1]과 합성가스로부터 경질 올레핀을 직접 생산하는 FTO(Fischer-Tropsch to Olefins) 기술[2]이 가장 실현 가능한 기술로 알려져 있다. 그러나 이와 같이 합성가스를 경유하여 고부가 산물을 생산하는 기술의 경우, CO로부터 O 원자를 제거하기 위해 H₂ 또는 CO가 부가적으로 필요하게 되며, 이는 전체 공정에서 H 또는 C 원자의 활용효율을 저하시키는 결과를 초래한다.



따라서 합성가스를 경유하지 않고 메탄을 직접 고부가 산물로 전환할 수 있는 새로운 기술이 요구되고 있다. 메탄을 직접 고부가 산물로 전환하기 위해서는 메탄 내에 강하게 형성되어 있는 C-H 결합(434 kJ/mol)을 절단하여 메탄을 활성화시키는 것이 우선적으로 수행되어야 하는데, 이러한 관점에서 O₂를 이용해서 메탄을 활성화시키는 OCM(Oxidative Coupling of Methane) 기술에 대한 연구가 활발히 이루어져 왔다[3]. 그러나 OCM 반응에서도 O₂의 격렬한 반응성 때문에 열역학적으로 안정한 H₂O 및 CO₂가 다량 형성되어 H 또는 C 원자의 활용효율이 저하되는 것이 여전히 문제점으로 지적되고 있다[4]. 본고에서는 중국 DICP-CAS(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science)의 Bao 교수 연구진이 2014년도 Science지에 게재한 단일원자 Fe계 촉매를 이용한 메탄의 비산화성 직접전환기술[5]을 소개한다.

2. 단일원자 Fe계 촉매

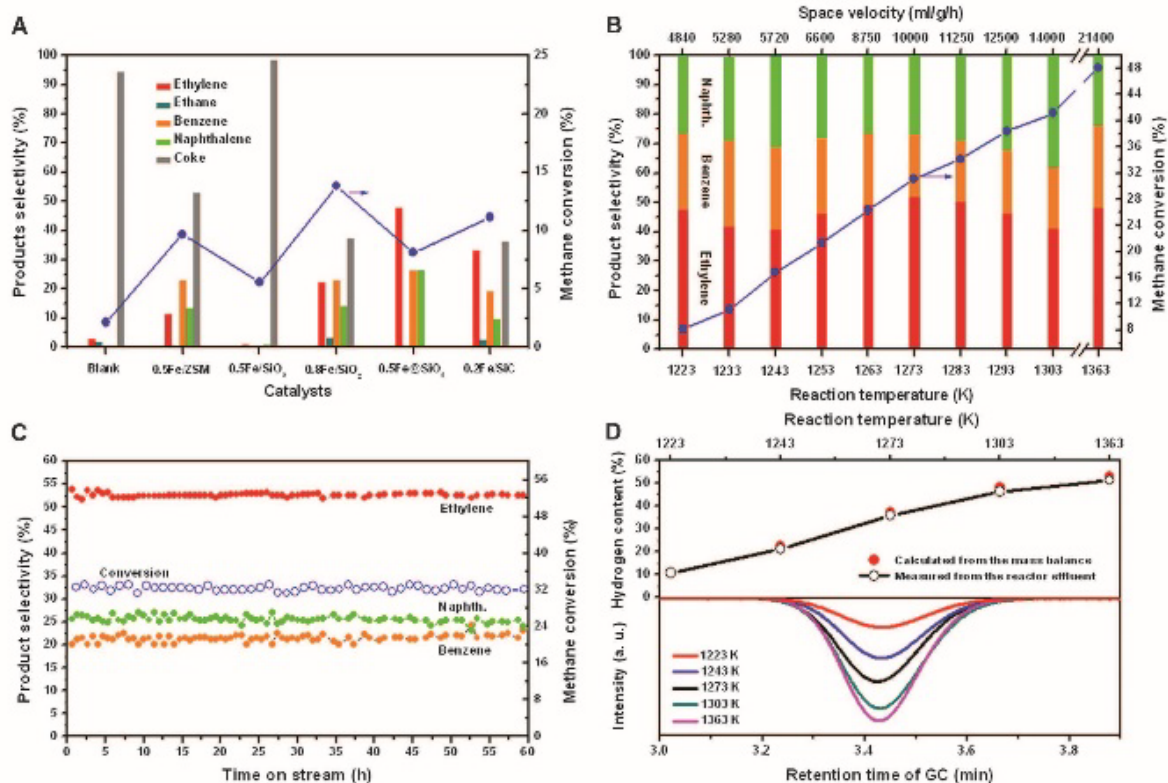


[그림 1] DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 제조한 단일원자 Fe계 촉매의 구조: (A) STEM-HAADF 사진 및 계산된 모델구조(삽입 그림), (B) XANES 결과, (C) EXAFS 결과[5]

Bao 교수 연구진이 제조한 단일원자 Fe계 촉매의 구조를 그림 1에 소개하였다[5]. Fe 단일원자에 C 원자 2개 및 Si 원자 1개가 결합되어 SiO₂ 기저에 박혀있는 구조이며, STEM(Scanning Transmission Electron Microscopy)-HAADF(High-Angle-Annular-Dark Field) 사진, XANES(X-ray Absorption Near-Edge Spectroscopy) 및 EXAFS(Extended X-ray Absorption Fine Structure) 결과를 통해 제조된 촉매의 구조를 확인하였다.

- STEM-HAADF: 촉매 내 Fe의 크기가 단일원자 수준임을 확인
- XANES: 활성화된 상태에서 촉매 내 Fe의 산화수가 0임을 확인
- EXAFS: 1차 및 2차 이웃원자 위치에 각각 C 및 Si가 존재함을 확인

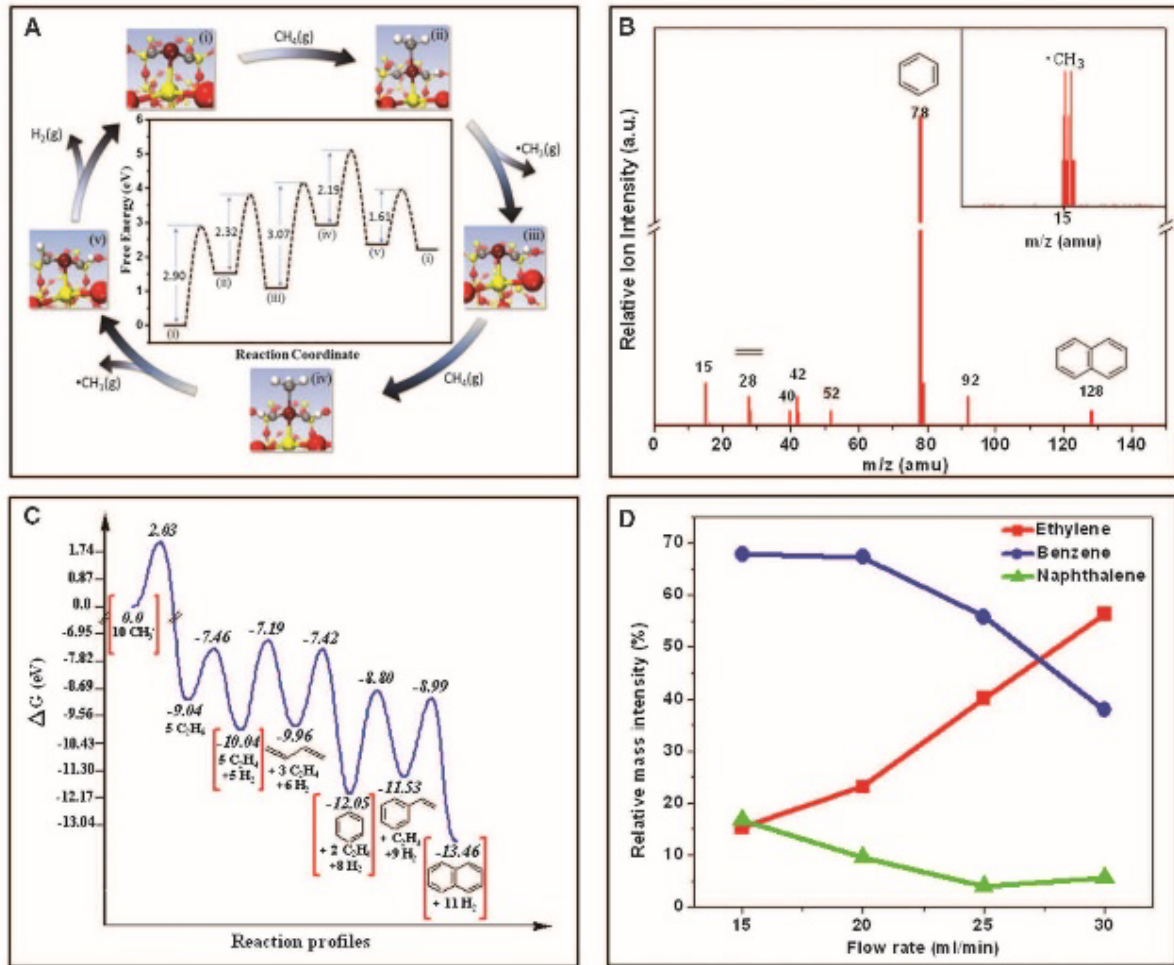
3. 메탄의 비산화성 직접전환



[그림 2] 메탄의 비산화성 직접전환 결과: (A) 단일원자 Fe계 촉매와 Fe계 나노입자 촉매의 성능비교(950 °C, 4.84 L/g_(cat)/h), (B) 반응온도 및 공간속도에 따른 성능 변화, (C) 촉매성능의 안정성 평가(1020 °C, 14.5 L/g_(cat)/h), (D) 반응온도에 따른 H₂ 발생량 비교(실험치/계산치)[5]

Bao 교수 연구진이 제시한 단일원자 Fe계 촉매의 메탄의 비산화성 직접전환 반응에 대한 성능을 그림 2에 소개하였다[5]. 반응온도는 950-1090 °C 범위, 공간속도는 4.84-21.4 L/g_(cat)/h 범위에서 조절하였다. 단일원자 Fe계 촉매를 이용할 경우 에틸렌, 벤젠, 나프탈렌, 수소를 생성물로 얻을 수 있었고, Fe계 나노입자(다수의 Fe 원자 포함)를 이용한 경우와는 다르게 코크스의 생성을 억제할 수 있었다. 이는 C-C 결합을 통한 코크스 생성에는 2개 이상의 Fe 원자가 필요함을 의미하며, 동시에 Fe 단일원자 구현을 통해 C-C 결합의 생성을 원천적으로 차단할 수 있음을 의미하기도 한다. 또한 반응조건 조절을 통해 생성물의 분포 및 메탄의 전환율 조절이 가능하였고, 약 60시간 수준에서 안정적인 촉매성능을 얻었다.

4. 반응 메카니즘



[그림 3] 메탄의 비산화성 직접전환의 메카니즘: (A) 메틸 라디칼 생성에 대한 DFT 계산결과, (B) 생성물질 분석결과, (C) 반응경로에 대한 DFT 전산모사 결과, (D) 반응물(CH_4)의 유량에 따른 주요 생성물의 선택도 변화[5]

Bao 교수 연구진이 제시한 단일원자 Fe계 촉매 상에서 메탄의 비산화성 직접전환반응의 메카니즘을 그림 3에 소개하였다[5]. DFT(Density Functional Theory)를 기반으로 한 원자단위 전산모사를 통해 반응 분위기에서 촉매의 가장 안정한 구조가 1개의 Fe 원자에 2개의 C 원자 및 1개의 Si 원자가 결합되어 있는 형태임을 규명하였다. 계산된 Fe-C 및 Fe-Si의 결합길이는 각각 1.6 및 2.4 Å으로 EXAFS를 통해 추산한 결과와도 잘 일치 하였다. 또한 DFT를 이용한 반응경로 전산모사를 통해, 안정하게 얻을 수 있는 생성물이 에틸렌, 벤젠, 나프탈렌, 수소임을 확인하였다.

5. 시사점 및 전망

DICP-CAS의 Bao 교수 연구진이 제시하고 있는 단일원자 Fe계 촉매를 이용한 메탄의 비산화성 직접전환 기술은 CO₂ 및 코크스의 생성이 전혀 없는 가운데 메탄을 고부가 산물인 에틸렌, 벤젠, 나프탈렌, 수소로 전환할 수 있다는 점에서 크게 주목할 만한 기술인 것으로 생각된다. 향후 촉매의 변화를 통해 반응온도를 더욱 낮추고 에틸렌, 벤젠, 나프탈렌, 수소 이외의 고부가 산물로도 반응경로를 제어할 수 있다면 산업적인 응용도 크게 기대해 볼만 할 것이다. 또한 단일원자 수준의 촉매 구현을 통해 생성물의 선택도를 조절(코크스 생성 억제)했다는 점은 촉매 관점에서도 크게 주목할 만한 결과인 것으로 판단된다. 따라서 앞으로의 촉매 연구는 현재의 나노입자 수준에서 단일 또는 이중원자 수준까지로 세밀해 질 수 있을 것으로 예상되며, DFT를 기반으로 한 원자단위 전산모사 및 XANES/EXAFS와 같은 방사광가속기를 이용한 원자단위 특성분석 기법이 향후 촉매 연구에 미치는 영향이 더욱 커질 것으로 전망된다.

6. 참고문헌

- [1] F. Diederich, *Angew. Chem. Int. Ed.* 52 (2013) 6–7.
- [2] H. M. T. Galvis et al., *Science* 335 (2012) 835–838.
- [3] H. Arakawa et al., *Chem. Rev.* 101 (2001) 953–996.
- [4] S. Arndt et al., *Catal. Rev. Sci. Eng.* 53 (2011) 424–514.
- [5] X. Guo et al., *Science* 344 (2014) 616–619.