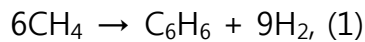


메탄의 방향족화합물로의 직접전환을 위한 CMR(Co-Ionic Membrane Reactor) 기술

<2017.01.31. 한국에너지기술연구원 천동현>

1. 서론

비산화성 MDA(methane dehydroaromatization) 반응은 천연가스를 벤젠과 같은 고부가 석유화학물질로 직접 전환시킬 수 있는 매우 유망한 기술로, 아래와 같은 반응식으로 표현할 수 있다.

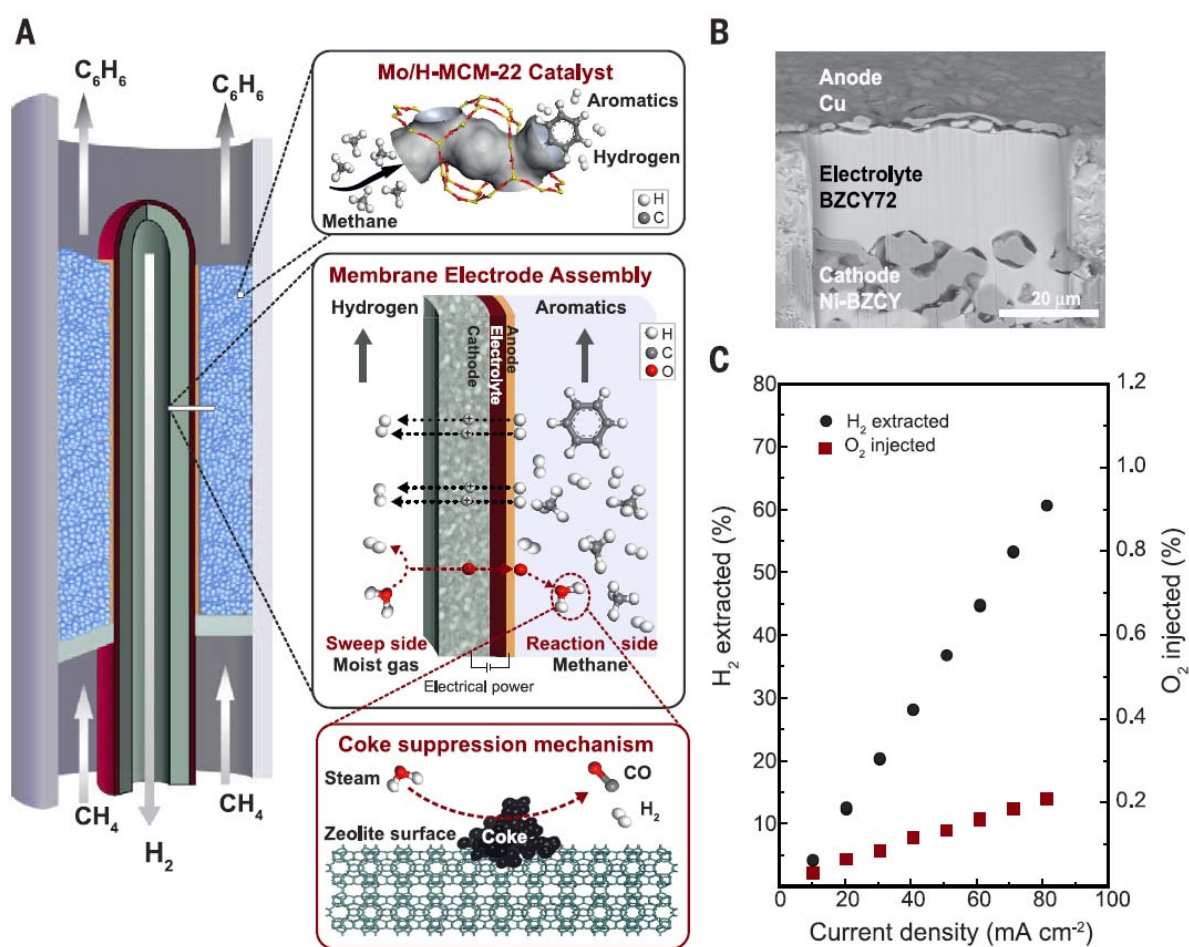


MDA 반응이 발생하기 위해서는 2가지의 활성점을 갖고 있는 촉매가 필요한데, 지금까지는 Mo가 Zeolite에 담지 되어 있는 이작용기 촉매(bifunctional catalysts)가 가장 우수한 성능을 나타내는 것으로 보고되고 있다[1]. 그러나 Mo/Zeolite 촉매를 이용한 MDA 공정은 (i) 열역학적 한계로 인해 단위반응에서 메탄의 전환율이 낮다는 점과 (ii) 코크생성으로 인해 촉매가 급격히 비활성화 되는 점이 아직까지도 극복해야 할 문제점으로 남아있다[2, 3]. 본고에서는 노르웨이 CoorsTek사의 Kjølseth 박사 연구진이 2016년도 Science지에 게재한 MDA 반응용 CMR(co-ionic membrane reactor) 기술을 소개한다[4].

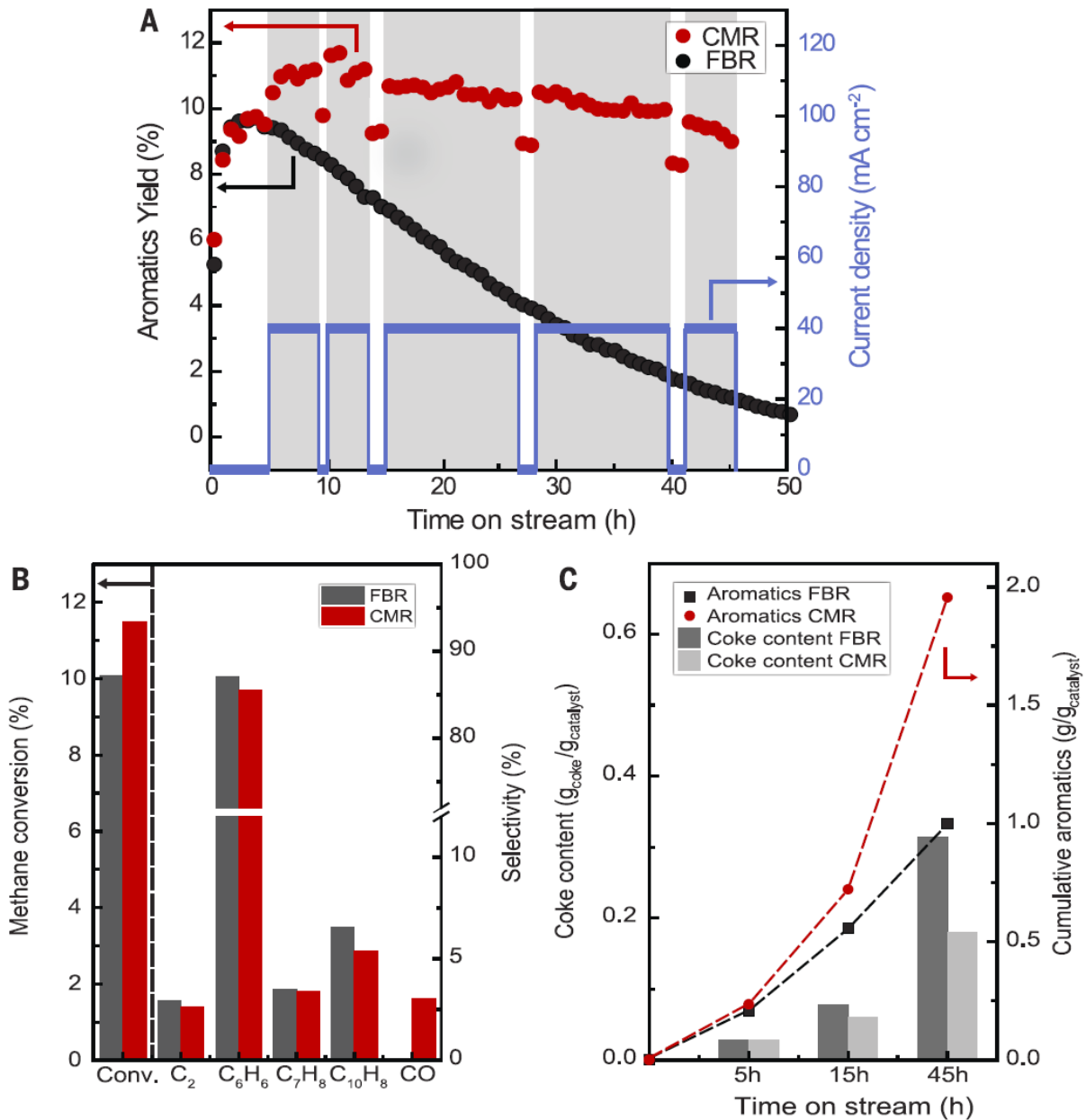
2. MDA 반응용 CMR의 구조 및 성능

CoorsTek사의 Kjølseth 박사 연구진이 개발한 MDA 반응용 CMR의 구조를 그림 1에 나타내었다[4]. 반응기는 크게 MDA 반응부와 H₂ 추출부로 구성되어 있으며, MDA 반응부 및 H₂ 추출부에 각각 H₂/CH₄(10/90) 혼합가스 및 H₂O/H₂/Ar(3/5/92) 혼합가스가 공급되는 형태로 이루어져 있다. MDA 반응부에는 Mo/H-MCM-22 촉매가 충전되어 있고, H₂ 추출부 벽면에는 MEA(membrane electrode assembly)가 부착되어 있다. MEA에서 양극에는 Cu, 분리막에는 BZCY72(BaZr_{0.7}Ce_{0.2}Y_{0.1}O_{3-δ}), 음극에는 BZCY72-Ni이 사용되었으며, 양극은 MDA 반응부에, 음극은 H₂ 추출부에 맞닿아 있는 구조로 이루어져 있다(그림 1A의 개략도 및 그림 1B의 SEM(scanning electron microscopy) 사진 참조). MEA는 2가지

측면에서 MDA 반응을 촉진하는 역할을 수행하는데, 그 중 첫 번째 역할이 반응부에서 생성된 H₂ 추출을 통한 열역학적 한계 극복이고 두 번째 역할이 반응부에 O₂ 주입을 통한 코크 생성의 억제이다. H₂ 추출은 MEA의 양극에서 음극 방향으로, O₂ 주입은 MEA의 음극에서 양극 방향으로 동시에 이루어지며, H₂ 추출을 및 O₂ 주입율은 MEA에 공급해 주는 전류밀도에 비례해서 증가한다(그림 1C 참조).



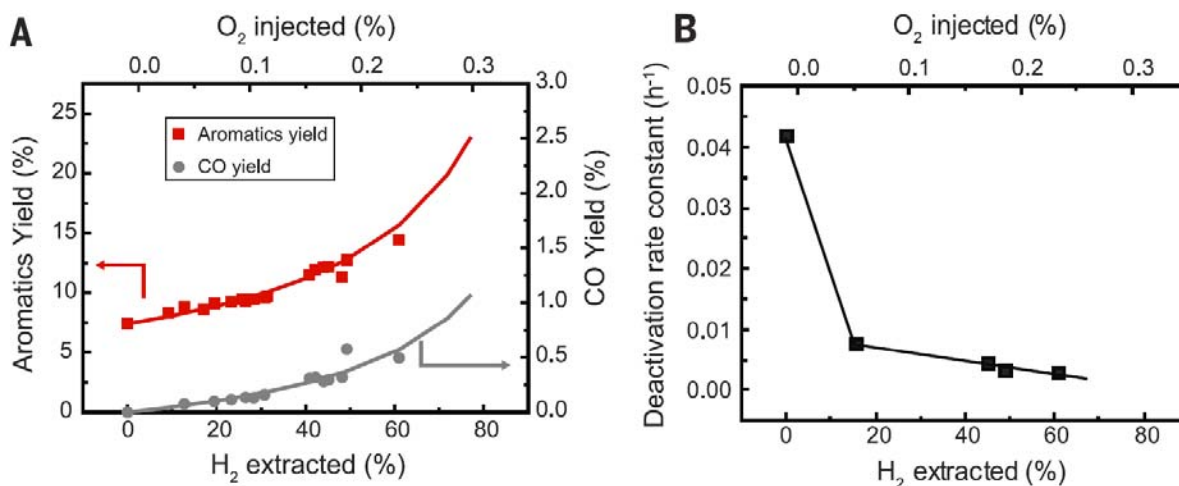
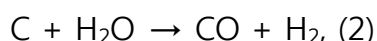
[그림 1] CoorsTek사의 Kjølseth 박사 연구진이 개발한 MDA 반응용 CMR의 구조 [4]: (A) 반응기 구조 개략도, (B) MEA 단면을 SEM으로 관찰한 결과, (C) MEA에서 전류밀도 증가에 따른 H₂ 추출율 및 O₂ 주입율의 변화



[그림 2] CoorsTek사의 Kjøseth 박사 연구진이 개발한 CMR을 이용하여 MDA 반응을 수행한 결과 및 종래의 FBR을 이용한 결과와의 비교[4]: (A) 반응시간에 따른 방향족화합물 수율의 변화, (B) 메탄 전환율 및 C계 생성물의 선택도 분포, (C) 반응시간에 따른 방향족화합물 및 코크의 누적 생성량 변화

CMR을 이용하여 MDA 반응을 수행한 결과를 종래의 기술과 비교하여 그림 2에 나타내었다[4]. 그림 2A에 나타난 바와 같이, 종래의 FBR(fixed-bed reactor)을 이용한 경우에는 반응시간이 증가함에 따라 촉매가 비활성화되어 방향족화합물의

수율이 급격히 감소하지만, CMR을 이용할 경우 촉매의 안정성이 크게 개선된 것을 확인할 수 있다. 또한 CMR을 이용하여 MDA 반응을 수행하는 도중에 간헐적으로 전류 공급을 중단할 경우 그 즉시 방향족화합물의 수율이 감소하는 것을 발견할 수 있는데, 이는 CMR의 정상 운전조건에서 반응부에서 생성된 H₂ 추출이 잘 이루어지고 있음을 의미한다. MDA 반응을 통해 얻을 수 있는 생성물 중 C계 생성물의 선택도를 그림 2B에 나타내었다. CMR과 종래의 FBR은 CO 선택도에서 가장 큰 차이를 나타내었다. 종래의 FBR에서는 CO가 생성되지 않았지만, CMR에서는 약 2-3% 선택도 수준으로 CO가 생성되었는데 이는 그림 2C에 나타난 코크 생성과 아주 밀접한 관계가 있다. CMR을 이용한 경우에는 MEA를 통해 주입된 O₂로부터 형성된 H₂O가 코크를 합성가스(H₂ + CO)로 개질시키기 때문에(아래의 식 2 참조) 코크가 제거된 만큼 CO가 형성이 되지만, 종래의 FBR을 이용한 경우에는 이러한 코크의 제거가 이루어지지 않기 때문에 CO가 생성되지 않는다고 할 수 있다.



[그림 3] CoorsTek사의 Kjølseth 박사 연구진이 개발한 CMR을 이용하여 MDA 반응을 수행할 때 MEA 작동에 따른 (A) 방향족화합물 및 CO 수율 변화, (B) 비활성화도 변화[4]

CMR에서 MEA를 통한 O₂ 주입이 MDA용 촉매의 성능에 미치는 영향은 그림 3을 보면 더욱 명확하게 확인할 수 있다[4]. 그림 3A로부터 O₂ 주입율이 증가함에 따라 CO의 수율이 증가하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 앞서 그림 2에서 설명한 바와 같이 O₂ 주입율이 증가할수록 코크의 제거가 원활히 이루어지기 때문이라 할 수 있다. 이는 그림 3의 결과와도 잘 일치한다. 따라서 O₂ 주입율이 증가할수록 촉매의 비활성화가 억제되어 방향족화합물의 수율이 증가하는 결과를 얻을 수 있다.

3. 시사점 및 전망

CoorsTek사의 Kjøseth 박사 연구진이 2016년도 Science지에 게재한 결과는 창의적인 반응기 설계를 통해 촉매의 성능을 극대화 시킬 수 있는 기술을 제시했다는 점에서 의미가 있다고 할 수 있다. 특히 메탄의 고부가 화합물로의 직접전환 기술을 구현하였다는 점과 촉매의 안정성을 크게 향상시켰다는 점에서 매우 유망한 기술인 것으로 판단된다. 다만 무기분리막을 기반으로 하는 기술이기 때문에, 향후 스케일-업 단계에서 분리막의 기계적 성질을 향상시키는 것이 관건일 것으로 생각된다.

4. 참고문헌

- [1] J. Gao et al., Science 348 (2015) 686.
- [2] Y. Xu et al., J. Catal. 216 (2003) 386.
- [3] C.H.L. Tempelman and E.J.M. Hensen, Appl. Catal. B 176-177 (2015) 731.
- [4] S.H. Morejudo et al., Science 353 (2016) 563.