# Membrane reactors and its application

이 규 호 박사
(KRICT)

# 분리막 반응기와 청정에너지분야 응용
# ( Membrane Reactors and Their Application for Clean Energy)

이규호

한국화학연구원 분리막 다기능연구센터
(e-mail: khlee@krict.re.kr)

## 서론

최근, 분리막의 응용에서 가장 활발하게 연구되고 있는 것이 반응과 분리를 동시에 수행하는 분리막 반응기(막 반응기)이다. 분리막 반응기 (membrane reactor)는 분리막과 반응기를 결합하여 분리와 반응의 단위공정을 하나로 결합하여 전체공정을 단순화하고 반응 효율을 높이고자 하는 새로운 기술이다. 반응과 분리를 동시에 수행할 수 있는 막 반응기를 도입하면, 생성물이 분리막을 이용하여 선택적으로 제거함으로서, 열역학적 평형을 뛰어넘는 전환율과 부반응물 (by-product) 억제에 의한 반응 효율을 향상시킨다. 분리막 반응기 개념도를 Fig. 1에 나타낸다. 가역 반응의 생성물을 분리막에 의해 연속적으로 선택 제거하여 역반응을 억제시키고 정반응을 진행시킴으로서, 열역학적인 평형에 의한 것 보다 높은 전환율을 얻을 수 있다. 또한, 보다 온화한 반응 조건에서 원하는 생성물의 선택율 및 수율을 향상시킬 수 있으며, 반응과 분리 공정의 결합에 의한 에너지 절약과 전환율 향상으로 시너지 효과를 기대할 수 있다. 이렇게 적용 가능한 반응의 예로서 탈수소 (dehydrogenation) 반응이 가장 많이 연구되고 있다. 실제로, 수소 선택 투과 silica 막이 alkanes의 탈수소(dehydrogenation) 반응에 적용하여, 생성물 중의 수소를 선택적으로 제거함으로서 평형 전환률을 향상시키는 효과를 나타내었다[1, 2]. 또한, 분리막 반응기를 ethylbenzene의 탈수소 반응에 적용하면, 전환율이 70%에서 90%로 향상되고, 이것은 곧 에너지 효율의 향상으로 이어져 탄산가스 배출량의 삭감에도 기여하게된다. 그러나, 생성된 수소를 충분히 빠르게, 선택적으로 제거하지 않으면, 막이 반응의 전환율 및 생성 수율의 제한 요소가 되므로, 이러한 반응과 분리를 동시에 진행하는 막 반응기에 적용하기 위해서는 높은 수소 투과도 뿐 만 아니라 높

은 수소 선택성이 요구된다. 불가역 반응계에 있어서도 분리막은 탄화수소의 부분 산화 반응에서 산소 투과 공급을 제어하는 역할을 할 수 있다. 그 외에도 탄화수소의 수증기 개질 반응, 탈수(dehydration) 반응, $H_2S$ 분해 공정 등에 적용도 기대되고 있다. 분리막 반응기를 적용할 수 있는 반응 모델들을 Table 1에 나타내었다[3]. 특히, 석유화학 산업에서는 탈수 및 탈수소 막반응기를 대체 이용할 수 있는 공정이 많으며, 막반응기 적용에 의한 에너지 절감 효과와 효율 향상에 의한 생산성 효과는 매우 클 것으로 예상된다. 반응 효율을 크게 증대시킬 수 있는 막반응기 개발이 활발해짐에 따라 화학공정에 분리막 기술의 응용 범위를 확대시키기 위해서 내열, 내식성 무기막 소재의 개발과 이 소재를 이용한 분리막 제조 기술의 개발이 중요해 진다. 반응공정에서의 기체분리막을 이용한 분리공정의 도입가능성에 대해 현재 세계적으로 많은 연구가 수행되어지고 있으며 이러한 반응공정들이 200 ℃ 이상의 고온 또는 고압의 조건에서 이루어지므로 유기고분자막에 비해 내열성, 내압성 및 내화학성 등 기계적 물성이 우수한 무기고분자막과 금속막에 대한 연구에 많은 관심이 집중되고 있다. 무기막이 기체 분리 분야에서의 실용화가 활발히 추진되지 못하고 있는 이유는 제조상의 난이점 등이 문제가 된다. 특히 고온의 온도범위와 격심한 조업 조건에서 효과적으로 사용할 수 있기 위해서는 고선택 투과성과 고온 안정성을 동시에 만족시킬 수 있는 막의 제조가 중요한 관건이 된다. 이러한 특성을 갖는 막 소재의 개발과 이 소재를 이용한 치밀한 박막 제조 기술 개발과 더불어 기계적 강도, 제조상의 용이성, 경제성 등을 함께 고려한 복합막 제조 기술 개발이 필수적이다. 위의 여러 문제들을 고려하여 고선택투과성 고온 분리막 제조 기술이 확립된다면 분리막의 활용분야는 획기적으로 넓어질 것이다.

이와 함께 분리막 반응기가 실용화되기 위해서는 막의 안정성 및 선택 투과 분리 성능, 촉매 활성화 및 비활성화에 대한 개선과 함께 효율적인 모듈 설계 및 엔지니어링이 뒷받침되어야만 한다. sealing 및 모듈화의 기술적 문제를 해결해야하며, 분리막 시스템이 다른 공정과 잘 조합할 수 있도록 공정 최적화가 이루어져야 할 것이다. 이러한 기술적 문제들을 해결하기 위해서는 촉매, 재료 및 화학공학 분야의 유기적인 결합에 의한 시너지 효과가 발휘되어야 할 것이다.

그 동안 여러 종류의 분리막 공정(RO, UF, MF, GS등)이 기존의 여러 공정을 대체하면서 산업에 적용되었으며 다양한 분리막이 개발되어 그 적용범위를 급격히 넓혀가고 있다. 최근에 미국 유럽 일본 등에서는 여러 종류의 분리막을 함께 사용하여 환경적인 영향과 에너지소비를 줄이고 최종

생성물의 품질을 높이는 시너지효과를 얻을 수 있는 집적 분리막 공정(Integrated membrane operation)과 분리와 반응을 결합한 분리막 반응기가 특별히 관심을 끌고 있다. 지구 온난화 문제가 대두됨에 따라 일본을 중심으로 분리막을 이용한 이산화탄소 분리 회수 및 화학물질로의 전환 연구가 활발해졌으며 일부 요소기술들이 실용화단계에 있다. 전 세계적으로 청정 환경이나 청정에너지 분야에 분리막 공정의 응용이 급격히 늘어날 것이며 특히 공정의 효율을 높이기 위한 Integrated 또는 hybrid 공정 그리고 반응 효율을 높일 수 있는 분리막 반응기의 개발이 중요해질 것으로 기대된다

최근, 수소를 이용한 연료전지 및 DME (Dimethyl Ether)의 대체 청정연료로 사용 가능할 것으로 알려져, 청정 수송에너지로 각광을 받고 있으며 이러한 미래형 청정연료인 수소 및 DME를 분리막과 반응기를 결합한 분리막 반응기를 이용하여, 반응효율을 향상시키고 오염물질 배출이 적은 환경친화형 청정 생산 공정으로 제조하고자 하였다.

## 막 반응기용 분리막

막 반응기용 분리막소재로서 silica, alumina, titamia, zirconia 및 zeolite 등의 무기소재가 주로 연구되고 있다. 그러나 금속소재와 고분자 소재도 적용분야에 따라 사용되고 있다. 이러한 분리막이 우수한 분리 성능을 가지기 위해서는 다음과 같은 조건이 만족되어야 한다. 즉, i) 박막화에 의한 투과 속도 증대, ii) 결함(defect or pinhole)이 없는 양질의 분리층, iii) 균일한 세공 분포, iv) 투과 저항이 거의 없는 지지체, v) 내구성 및 화학적 안정성이 요구된다. 이러한 조건을 고려하면서 동시에 분리 층의 기계적 물성을 보완하기 위해, 다공성 지지체(porous support)에 박막을 코팅하여 복합화 하는 것이 일반적이다. 이때, 코팅막과 지지체의 열팽창계수 차이에 의해 고온에서 복합 재료의 안정성이 저하될 우려가 있으므로, 열팽창에 따른 응력을 최소화할 수 있는 재료의 선택이 필요하다. 다공성 지지체로는 5-200nm의 세공을 가지는 alumina 또는 stainless steel이 주로 연구에 사용되고 있으며, 세공 크기 및 분포를 제어하기 위해 중간층(intermediate layer)을 도입하는 경우도 있다. Fig.2에 비대칭 복합 분리막(asymmetric composite membrane) 제조를 위한 개념도를 나타내었다.[4]

분리막의 선택적 분리 성능뿐만 아니라 그 재료의 열적, 기계적, 화학적 안정성도 실용성의 관점에서 중요하다. 재료의 안정성을 향상시키기 위해 미립자로부터 치밀한 소결체를 합성할 필요가 있으나, 분리막의 투과 성능을 저하시키는 문제가 있다. 일반적으로 세라믹은 높은 융점을 가지는

내열성이 우수한 재료이지만, 분리용 세라믹 분리막은 많은 micropore를 형성하기 위해 미립자로 구성된 소결 재료이므로 융점의 1/2 또는 1/3을 넘어서면서 입자가 성장하기 시작한다. 즉, 고온이 되면 소결에 의해 입자가 성장하여 세공 크기 증대 및 기공률 감소가 일어나고, 세라믹의 결정구조 변화도 발생한다. 세라믹 재료의 내부식성은 산성, 염기성 가스이외에도 할로겐, $SO_2$와 같은 반응성 가스에 대한 안정성도 요구된다.
기체 분리용 무기막의 대표적인 합성법으로는 졸-겔법(sol-gel), 기상 화학증착법(chemical vapor deposition, CVD)등이 있다. 이 외에도 무기막 합성법으로 수열합성법, plasma-CVD, 열분해, sputtering법 등을 이용하고 있다

## 화학연의 막 반응기 관련 연구개발

국내에서 막반응기 관련 무기막 연구는 80년대 후반부터 시작되었으며 본 연구실에서 89년부터 열분해에 의한 중공사Alumia, Silica 막 제조, sol-gel 법에 의한 무기막 coating법 등이 기초적으로 진행되었다. 이와 함께 대성산소와 palladium 합금막을 이용한 고순도 수소 제조장치 개발을 지난 수년간 공동으로 수행하였다. 최근 이산화탄소 저감 Frontier 사업으로 메탄 개질용 막 반응기, 탈수반응, 에스테르화 반응용 막 반응기 연구가 화학연구원내의 여러 연구팀에서 진행되고 있다. 화학연구원 분리막 다기능소재 연구센터에서는 공정 배출가스중의 이산화탄소 분리회수와 연계하여 무기막 연구를 계속하였고 최근에는 수소분리정제에 사용될 수 있는 팔라듐 합금과 silica막, 탈수용 titania, silica-alumina 막을 개발하고 있다. 이들 막을 이용한 막 반응기를 메탄올 수증기개질, 탈수반응에 적용하는 연구를 수행하고 있다.

## 메탄올 개질 막 반응기에 의한 수소 제조

본 연구팀이 개발한 팔라듐 합금 복합막과 실리카 복합막은 고온 상태에서의 고순도 수소 분리에 적용할 수 있었다. 개발된 복합막은 기존의 방법에 의해 제조된 복합막의 성능에 비해 매우 우수한 선택적 투과성을 갖는 것으로 팔라듐 합금막 및 실리카 복합막을 장착한 막 반응기를 사용하여 메탄올 수증기 개질반응을 실시하여 막 반응기 사용에 의해 반응전환율 상승 효과를 확인하였다.
Proton exchange membrane fuel cell(PEMFC)의 anode로 공급되는 수소를 메탄올 수증기 개질 반응을 통하여 생산하였고, 이 시스템에 막 반응기를 적용하여 PEMFC의 성능을 저하시키는 일산화탄소 제거와 전환율 향

상의 두 가지 효과를 동시에 보았다. PEMFC의 수소공급원으로 메탄올 수증기 개질반응을 이용했을 때 생성물 중 연료전지의 성능을 저감시키는 일산화탄소를 제거하기 위해 막 공정을 적용하였다. 기존의 알루미나 막의 중간층에 백금 촉매를 도입함으로서 일산화탄소 제거효율을 약 100%정도 향상시켰으며, 백금 촉매를 포함한 알루미나 막을 지지체로 사용하여 실리카 복합막을 soaking-rolling법을 통해서 제조하였다. 실리카 복합막의 $H_2$(99%) /CO(1%) 혼합기체 투과실험결과에 의하면, 막의 투과측에서 CID 검출기로 일산화탄소가 검출이 되지 않을 정도로 탁월한 일산화탄소 제거 효율을 보였다(Fig.3). 또한, 수소/물 분리도가 약 7.8 정도인 것으로 나타났다(Table 2). 백금촉매를 포함한 실리카 복합막을 실제 메탄올 개질 막반응기에 적용한 결과, 일산화탄소 제거와 동시에 메탄올 전환율이 약 20%정도 향상되었다(Table 3).

## 막반응기에 의한 DME 제조

메탄올 탈수 반응에 의한 DME 제조시 생성되는 수증기를 연속적으로 제거함으로서 반응 분리 효율을 향상시킬 수 있는 막반응기에 적용하기 위해서, 고온 수증기 선택 투과성능이 우수한 세라믹 복합막을 개발하였다. 고온 수증기 선택 투과막은 다공성 금속 지지체에 실리카/알루미나/티타니아 복합막을 졸-겔법을 이용하여 코팅하여, 250℃의 수증기-메탄올-DME 혼합계에 대하여 선택 투과 성능을 측정하였다. 고온 수증기 선택 투과성이 우수한 복합막을 DME 제조를 위한 메탄올 탈수 막반응기에 적용하여 반응 효율 향상을 평가하였다. 이와 함께 미반응 메탄올의 정제를 위한 메탄올/물 분리막을 개발하고자 하였다. 티타니아막의 경우 수증기와 다른 알코올 혼합물에 대해 증기 투과 결과, DME의 합성시 요구되는 물과 메탄올 혼합계에 대해서는 메탄올이 약간 더 빠른 투과 속도를 보였지만 에탄올, 프로판올에 대해서는 물이 선택적인 투과성을 보였다(Table 4). 알루미나/SUS 막의 경우, 물이 메탄올 및 DME에 대해서도 상대적으로 높은 선택도를 나타냈다(Table 5,6) 물/메탄올 선택도가 좋은 알루미나 막을 사용하여 DME 막반응기에 적용하여 전환율 향상을 살펴보았다. 고온탈수 분리막은 청정에너지 생산을 위한 공정 및 다양한 탈수 반응 공정에서 반응 분리 효율 향상을 위한 막 반응기로서 활용이 가능하며, DME 제조공정, 알코올 탈수 정제등과 같은 분야에서도 적용이 가능할 것으로 기대된다. 이러한 공정에서 반응 분리 효율 향상에 의한 에너지 절감으로 친환경 분리막 공정으로 적용 가능할 것으로 예상된다.

## 향후전망

많은 공정에서 발생하는 반응가스들은 대부분 고온을 유지하고 있으며 반응성이 있는 혼합물이기 때문에 이들을 효율적으로 분리하기 위한 분리막 개발이 중요하며 반응 효율을 크게 증대시킬 수 있는 막 반응기 개발이 활발해짐에 따라 본 연구에서 개발된 무기 복합막은 고온공정인 화학공정에 유용하게 적용 가능할 것으로 예상된다. 팔라듐 합금 복합막과 실리카 복합막은 고온 상태에서의 고순도 수소 분리에 적용할 수 있었다. 개발된 복합막은 기존의 방법에 의해 제조된 복합막의 성능에 비해 매우 우수한 선택적 투과성을 갖는 것으로 활용가능성이 매우 높은 것으로 판단된다. 특히 메탄올의 수증기 개질에 의한 수소제조 공정에 활용할 계획이다. 고온 탈수 분리막은 청정에너지 생산을 위한 공정 및 다양한 탈수 반응 공정에서 반응 분리 효율 향상을 위한 막반응기로서 활용이 가능하며, DME 제조공정, 알코올 탈수 정제등과 같은 분야에서도 적용이 가능할 것으로 기대된다. 이러한 공정에서 반응 분리 효율 향상에 의한 에너지 절감으로 친환경 분리막 공정으로 적용 가능할 것으로 예상된다.

[1] H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten and R. Leysen, *AIChE J.*, **43**, 1819 (1997).

[2] H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, and R. Leysen, *Catalysis Today*, **56**, 3 (2000).

[3] R.D. Noble and S.A. Stern, *"Membrane separation technology"*, Elsevier, Netherlands (1995).

[4] 서봉국, 이규호,"고온기체분리용 세라믹분리막" 세라미스트 4(6), 24-33 (2001)

[5] 이규호 외 " 청정환경과 청정에너지를 위한 분리막 반응기 연구" 보고서,KK-0303-E0, 한국화학연구원 (2003)

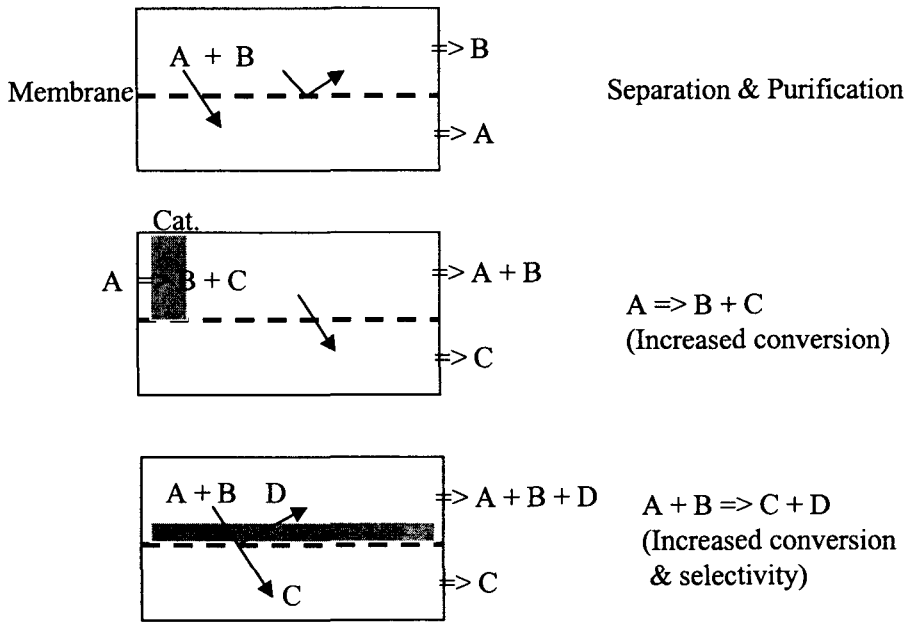


Figure 1. Schematic illustration of catalytic membrane reactor.

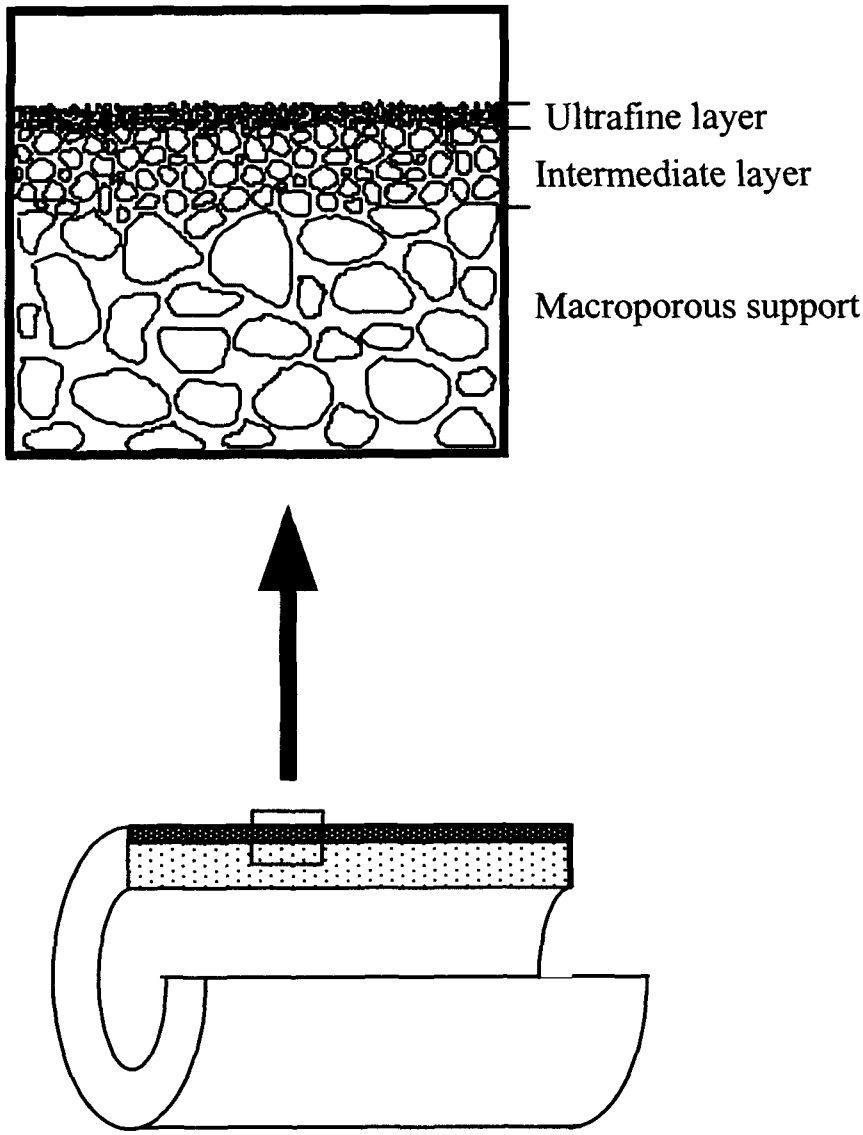


Figure 2. Architecture of an asymmetric composite membrane

| |
|---|
| **Dehydrogenation reaction** ; CnH2n+2 => CnH2n + H2<br>Cyclohexane => Benzene +H2 |
| **Hydrogen production** ; CH4 + CO2 => 2CO + 2H2<br>CH3OH => CO2 + 3H2 (PEMFC)<br>nH2S => nH2 + Sn |
| **Dehydration** ; CO2 + nH2 => ROH + H2O (200-400C)<br>CO2 + 4H2 => CH4 + 2H2O (300-450C)<br>ROH => CnH2n + H2O (200-400C) |
| **Reactant distributor** ; CH4 + 1/2O2 => CO + 2H2 |

Table 1. Reaction models for membrane reactor.

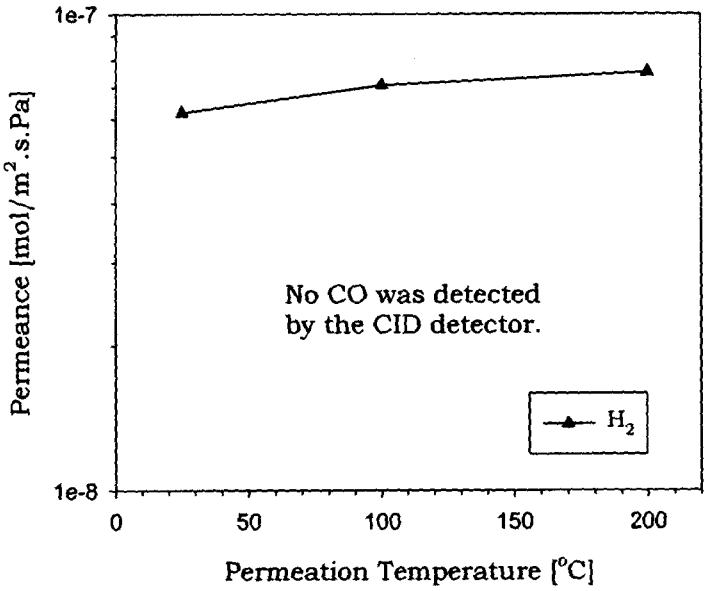


Figure 3. Permeation results of the silica composite membrane with Pt catalysts for $H_2$(99%)/CO(1%) mixture gas permeation test.

Table 2. $H_2O/CH_3OH$ permeation results of the silica composite membrane.

| | Mole fr. In the feed side | Mole fr. In the permeate side | Permeance [mol/m$^2$.s.Pa] | Selectivity ($H_2O/CH_3OH$) | Selectivity ($H_2/H_2O$) |
|---|---|---|---|---|---|
| $H_2O$ | 0.5 | 0.86 | $9.6 \times 10^{-9}$ | 4.9 | 7.8 |
| $CH_3OH$ | 0.5 | 0.14 | $1.9 \times 10^{-9}$ | | |

Table 3. Comparison of methanol reforming conversion between conventional reactor and membrane reactor system.

| | **Conversion at different reaction temperatures [%]** | | |
|---|---|---|---|
| | 170°C | 200°C | 230°C |
| **Conventional reactor** | 62.4 | 73.4 | 91.2 |
| **Membrane reactor** | 84.4 | 93.2 | 100.0 |

Table 4. Permeane and selectiviy of the $TiO_2$ composite membrane for water/alcohol binary mixture vapor test.

| $TiO_2$ /γ-$Al_2O_3$ / $SiO_2$ / SUS | | | |
|---|---|---|---|
| Permeation temperature [℃] | Permeance [mol/$m^2$ · s · Pa] | | Selectivity |
| 250 | $H_2O$ | Me-OH | $H_2O$/Me-OH |
| | 4.25E-8 | 4.38E-8 | 0.97 |
| | $H_2O$ | Et-OH | $H_2O$/Et-OH |
| | 6.62E-8 | 1.24E-10 | 53.4 |
| | $H_2O$ | Pr-OH | $H_2O$/Pr-OH |
| | 8.14E-8 | - | ∞ |

Table 5. Water vapor permslectivity of composite membranes.

| | 투과도 [mol/m$^2$·s·Pa] (Detection limit ; 1.0×10$^{-11}$) | | | 선택도 [-] | |
|---|---|---|---|---|---|
| 분리막 종류 | $H_2O$ | Methanol | DME | $H_2O$/Methanol | $H_2O$/DME |
| 실리카/알루미나 | 1.09×10$^{-9}$ | -<br>no detected | -<br>no detected | -<br>(≥108.7) | -<br>(≥108.7) |
| 알루미나/SUS | 5.27×10$^{-8}$ | 1.01×10$^{-8}$ | - | 5.23 | - |
| 티타니아/SUS | 6.78×10$^{-8}$ | 5.65×10$^{-8}$ | 2.65×10$^{-9}$ | 1.20 | 25.6 |

Table 6. Water vapor permslectivity of composite membranes prepared by suction-dipping method.

*$H_2O$/Methanol 혼합계(mole ratio, 3:7)

| | 투과도 [mol/m$^2$·s·Pa] (Detection limit ; 1.0×10$^{-11}$) | | | 선택도 [-] | |
|---|---|---|---|---|---|
| 분리막 종류 | $H_2O$* | Methanol* | DME | $H_2O$/Methanol | $H_2O$/DME |
| CVD-$SiO_2$/SUS | 2.59×10$^{-9}$ | 1.11×10$^{-10}$ | - | 22.7 | - |
| γ-$Al_2O_3$/$SiO_2$/SUS | 1.14×10$^{-7}$ | 1.36×10$^{-8}$ | 1.81×10$^{-9}$ | 8.4 | 62.9 |
| γ-$Al_2O_3$/Ni/SUS | 3.04×10$^{-8}$ | 2.80×10$^{-9}$ | 3.82×10$^{-10}$ | 10.9 | 79.6 |