

고온 기체 분리용 세라믹 분리막

서봉국, 이규호
한국화학연구원 분리막대기공소재연구센터

1. 서 론

다공성 세라믹 재료는 촉매 담체, 각종 필터에서부터 흡음제, 경량전재, 단열재에 이르기까지 필요 불가결한 공업재료로서 그 응용 분야가 상당히 넓어, 오래 전부터 많은 연구가 이루어져왔다. 다양한 구조를 가지는 많은 다공성 세라믹 재료 중에서, 특히, 나노 또는 그 이하(sub-nanometer)의 세공 크기를 가지는 세라믹 막은 원하는 분자를 크기에 따라 선택적으로 투과하는 기체 분리용 막(membrane)으로 이용할 수 있다. 이러한 목적으로 개발된 microporous silica, alumina, titania, zirconia, zeolite와 같은 세라믹 분리막은 내열성, 화학적 안정성, 기계적 물성 등이 유기 고분자 분리막 보다 우수하기 때문에 고온·고압, 부식성 분위기에서의 응용이 기대되고 있다. 분리막에 의한 고온 기체 분리는 상(phase) 변화를 동반하지 않기 때문에 잠열(latent heat)에 의한 에너지 손실이 없으므로 효율적(energy saving)인 분리법이라고 할 수 있다. 또한, 온도를 떨어뜨리지 않고 고온

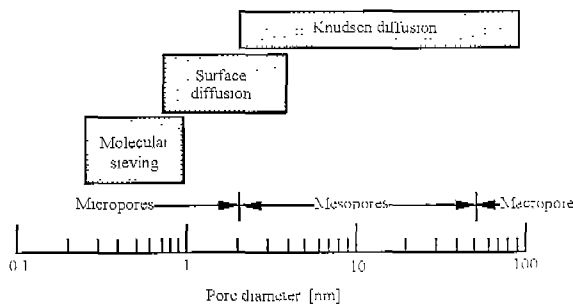


Fig. 1. Relationship between pore size and permeation mechanism.

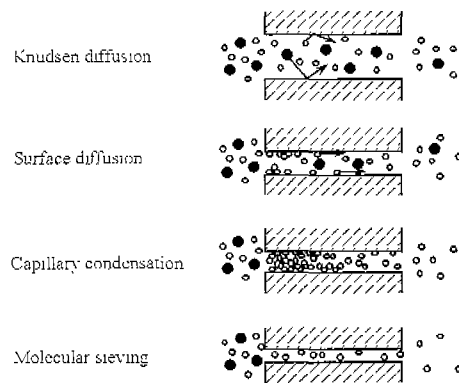


Fig. 2. Flow of molecules in a porous membrane.

가스를 분리해냄으로서, 이것을 그 다음 공정의 원료로 직접 이용할 수 있는 이점이 있다.^{1,2)}

세라믹 분리막에는 부서지기 쉬운(brittle) 결점 등이 있어 공업화 및 실용화를 위해서는 어려운 점들이 있었지만, 최근 fine ceramics 분야의 진전과 함께 기체 분리용 세라믹 분리막에 대한 관심이 높아지면서 관련 연구가 증가하고 있으며, 시장의 확대와 함께 크게 발전할 수 있을 것으로 기대된다. 본 논문에서는 세라믹 분리막에 의한 선택적 기체 투과 분리 이론, 세라믹 분리막의 종류, 제법, 그리고 그 응용 분야, 최근 연구 동향 및 향후 전망 등에 관해서 서술하였다.

2. 기체 투과 분리 이론

세공의 크기는 IUPAC의 정의에 따라 micropore (~2 nm), mesopore(2 nm~50 nm), macropore(50 nm~)

로 구분되며, 기체 분자는 세공의 크기 또는 표면 특성에 따라 Knudsen 확산, 표면 확산(surface diffusion), 분자체(molecular sieve) 영역에서의 활성화 확산(activated diffusion) 등에 의해 세공을 투과한다. 세라믹 멤브레인의 세공 크기와 기체 투과 메커니즘의 관계를 Fig. 1과 2에 나타냈다.¹⁾

Knudsen 확산은 기체가 투과하는 분리막의 평균 세공 크기가 기체 분자의 평균자유행로(mean free path)보다 작을 때 일어난다. He와 N₂의 평균자유행로는 각각 130 nm와 65 nm이다. Knudsen 확산의 경우 각 분자들은 다른 분자와의 충돌보다는 세공 벽과 충돌하면서 이동한다. 기체 i 성분의 투과 속도(permeance, mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹)는 다음과 같이 정의한다.

$$P(i) = \frac{\text{(Moles of gas permeated per unit time)}}{\text{(Membrane area)(Partial pressure difference)}} \quad (1)$$

Knudsen 확산 영역에서 투과 속도는 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$P(i) = (2\varepsilon\nu r)/(3\tau RTL) \quad (2)$$

여기서, $\nu = (8RT/\pi M)^{0.5}$, ε 는 기공률(porosity), τ 는 세공 형상 계수(tortuosity), r 는 세공 반경, R 은 기체 상수, T 는 절대 온도, L 은 막 두께, M 은 투과 기체 분자량을 나타낸다. 투과도는 $(TM)^{-0.5}$ 에 비례하고, 온도가 증가함에 따라 투과 속도는 감소한다. Knudsen 확산 영역에서 j 성분에 대한 i 성분의 분리 계수(separation factor) $\alpha(ij)$ 는 다음 식으로 표현된다.

$$\alpha(ij) = (M_j/M_i)^{0.5} \quad (3)$$

따라서, 질소에 대한 수소의 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수는 3.74가 된다.

Table 1. Separation factors by Knudsen diffusion and molecular size.

A \ B	Separation factor, (A/B) ^a [-]					Molecular size ^b [nm]
	H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	
H ₂	-	4.69	3.74	2.83	4.69	0.26
CO ₂	0.21	-	0.80	0.60	1.00	0.33
N ₂	0.27	1.25	-	0.76	1.25	0.36
CH ₄	0.35	1.66	1.32	-	1.66	0.38
C ₃ H ₈	0.21	1.00	0.80	0.60	-	0.43

a. Separation factor by Knudsen diffusion, $(A/B)=[(mw.)_B/(mw.)_A]^{1/2}$ in where $mw.$ is molecular weight.

b. Molecular size based on Lennard-Jones potential(Breck, 1974).

기체 분자들의 크기와 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리 계수를 Table 1에 나타내었다. Knudsen 확산 영역에서는 가벼운 분자가 먼저 투과하게 되며, 투과 속도는 높지만 이론적 분리 계수 이상의 분리 성능을 기대하기는 어렵다. 분리 성능을 향상시키기 위해서는 세공 크기 및 세공 구조 제어, 세공 표면 개질 등이 이루어져야 한다.

표면 확산은 분자와 세공간의 흡착성(chemical affinity)에 의해 세공 벽에 흡착되어, 표면을 따라 투과하는 메커니즘이다. 응축성 기체에서 주로 관찰되며, 흡착 분자가 세공내에서 응축될 경우, 모세관 응축(capillary condensation)에 의한 분리가 일어난다.³⁾ 온도가 높아지면 흡착성의 저하로 투과 속도가 감소하는 경향을 나타낸다.

분자체(molecular sieving) 효과는 분자 크기에 따라 분리하는 메커니즘으로 세공 크기가 분자 크기 수준까지 접근했을 때 나타난다. 세공 크기 보다 큰 분자는 전혀 투과하지 않으므로 분리 계수 측면에서는 가장 이상적이지만, 투과 속도가 너무 낮다. 이 영역에서는 투과 속도가 온도에 따라 증가하여 활성화 에너지가 (+) 값을 가지게 되어, 투과 속도가 $\exp(-E/RT)$ 에 비례하는 활성화 확산을 나타낸다. 많은 경우, 분리막의 세공 크기 분포에 의해 서로 다른 투과 메커니즘이 동시에 작용하게 된다.

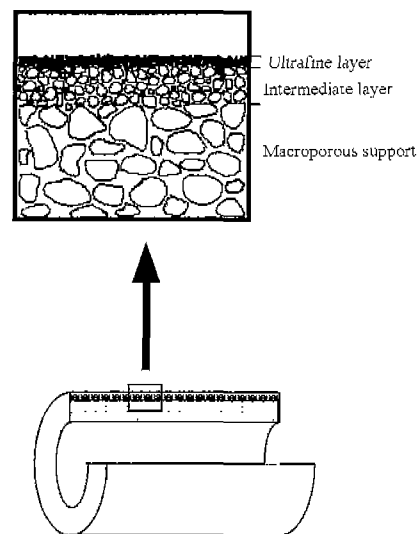


Fig. 3. Architecture of an asymmetric composite membrane.

3. 세라믹 분리막 소재 및 제법

3-1. 분리막 재료 및 설계

기체 분리용 세라믹 분리막 소재로서 silica, alumina, titania, zirconia 및 zeolite가 주로 연구되고 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 분리 층, 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 열팽창 계수 차이에 의해 고온에서 복합 재료의 안정성이 저하될 우려가 있으므로, 열팽창에 따른 응력을 최소화할 수 있는 재료의 선택이 필요하다. 다공성 지지체로는 5-200 nm의 세공을 가지는 alumina 또는 Vycor glass가 주로 연구에 사용되고 있으며, 세공 크기 및 분포를 제어하기 위해 중간층(intermediate layer)을 도입하는 경우도 있다. Fig. 3에 비대칭 복합 분리막(asymmetric composite membrane) 제조를 위한 개념도를 나타내었다. 대표적인 분리막 지지체인 Coming사의 다공성 Vycor glass는 SiO₂-B₂O₃-Na₂O(-Al₂O₃)계 glass를 400°C 이상의 고온에서 열처리에 의해 SiO₂와 B₂O₃-Na₂O상으로 상분리 후 응축시켜 제조한 것으로, 3-4 nm의 비교적 균일한 세공 분포를 가진다. Alumina

미립자에 dimethylformamide와 polysulfone을 첨가한 slurry로부터 압출 성형하여 소성한 다공성 alumina 지지체가 보다 경제적이다.^{4,6)}

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 용점을 가지는 내열성이 우수한 재료이지만, 분리용 세라믹 분리막은 많은 micropore를 형성하기 위해 미립자로 구성된 소결 재료이므로 용점의 1/2 또는 1/3을 넘어서면서 입자가 성장하기 시작한다. 즉, 고온이 되면 소결에 의해 입자가 성장하여 세공 크기 증대 및 기공률 감소가 일어나고 세라믹의 결정 구조 변화도 발생한다. 예를 들면, 500 °C에서 소성한 alumina는 γ 상이지만, 850°C 이상이 되면 세공의 구조적 변화와 함께 δ 상으로의 상 변화가 일어나 분리막으로 사용하기 어렵다. 세라믹 분리막으로 사용되는 주요 재료의 용점 및 온도에 따른 상 변화를 Table 2에 나타냈다. 세라믹 재료의 내부 식성은 산성, 염기성 가스 이외에도 할로젠, SO₂와 같은 반응성 가스에 대한 안정성도 요구된다.

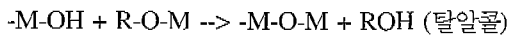
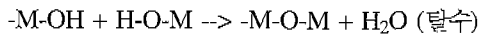
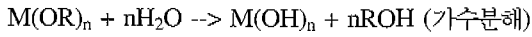
3-2. 분리막 합성법

기체 분리용 세라믹 분리막의 대표적인 합성법으로는 졸-겔법(sol-gel), 기상 화학 증착법(chemical vapor deposition, CVD)등이 있다.

Table 2. Melting points and phase transition temperatures of ceramic materials.

Material	Melting point[K]	Temp. of phase transitions [K]	Phase transition
SiO ₂	2003	>846	Low temp. quartz → High temp. quartz
		>1143	High temp. quartz → Tridymite
		>1743	Tridymite → Cristobalite
Al ₂ O ₃	2323	>663	Boehmite → γ , δ -Al ₂ O ₃
		>1123	γ , δ -Al ₂ O ₃ → θ -Al ₂ O ₃
		>1273	θ -Al ₂ O ₃ → α -Al ₂ O ₃
		>723	Amorphous → Tetragonal
ZrO ₂	2923	<723	Tetragonal → Monoclinic
		>723	Amorphous → Anatase
TiO ₂	2113	>373-723	Anatase → Rutile
		>1100	α -SiC ₃ N ₄ → β -Si ₃ N ₄
Si ₃ N ₄	2173	>1673-1873	β -SiC → α -SiC
SiC	2963	>2373	

졸-겔 합성법은 유기 또는 무기 금속 화합물 용액을 출발 원료로 하여 가수분해, 중합을 거쳐 금속 산화물 또는 수산화물의 미립자가 용해된 졸 상태로 합성한 후, 이 졸을 dip-coating 또는 spin-coating에 의해 지지체에 박막화 하여 건조, 가열 과정을 거쳐 다공성 지지체 표면에 고체 산화물 멤브레인을 제조하는 방법이다.⁷⁾



분리막 표면의 결함(crack)을 없애기 위해서는 coating-drying-calcination 과정을 3-4회 이상 반복하여야 한다. 졸-겔법의 장점은 저온에서 합성이 가능하며, 다성분 박막 및 그 구조 제어가 용이하고, 분리막의 대면적화가 가능하다. Aluminum isopropoxide를 원료로 하여 졸-겔법에 의해 γ -alumina 멤브레인을 합성하는 과정과 750°C에서 열 처리한 멤브레인의 단면을 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. γ -alumina 층의 두께는 2 μ m이하의 박막으로 균일하게 pinhole 없이 형성되었으며, BET법에 의해 측정된 평균 세공 크기는 6-8 nm이었다. 졸-겔법을 이용하면, 10 nm내외의 Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 , ZrO_2 입자를 합성하여 5 nm 내외의 세공을 가지는 분리막을 제조할 수가 있다. 졸 합성 과정에서 중합 속도 및 농도와 같은 조건에 의해 입자 크기를 적절히 제어하거나, 열 처리 온도를 변화시킴으로서 분리막의 세공을 제어할 수 있다. 졸에 고분자를 첨가하면 소성시에 template로 작용하여 세공 구조를 효과적으로 제어할 수 있다.

기상 화학 증착법(CVD)은 전구체(precursor)를 고온에서 열분해 하여 다공성 지지체에 분리막을 합성하는

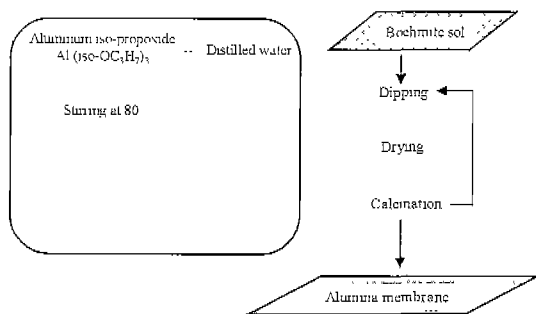


Fig. 4. Procedure for γ -alumina membrane preparation by sol-gel method.

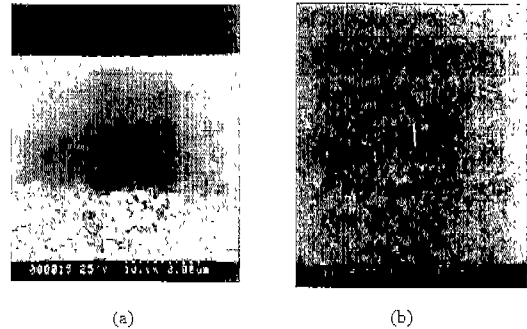
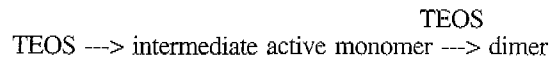


Fig. 5. SEM image of γ -alumina membrane formed on a porous α -alumina support tube. (a) fractured section, (b) top surface.

방법으로, 졸-겔법에 비해 비교적 공정이 간단하고 보다 고순도의 균질한 박막을 합성할 수 있다. 세공 크기를 제어하기 위해 다공성 지지체의 세공 양측에서 기상 원료를 도입하여 세공내에서 반응하여 석출시키는 방법이 이용되어 왔다. 이 방법은 Vycor glass와 같이 균일한 크기의 세공을 가지는 지지체에 대해서는 효과적이지만, 세공 분포가 있는 큰 세공을 가지는 지지체의 경우, 반응 기체가 큰 세공으로 빠져나가거나 약간의 압력 변동에 의해 일방적으로 통과하여 균일한 분리막을 합성하기가 어렵다. 그래서, 세공 크기의 분포가 존재하는 경우, 지지체의 한쪽을 감압(evacuation)하여 세공 양측에 압력차를 발생시킴으로서 기상 원료를 강제적으로 세공을 통과하도록 하여 세공 내측에서 반응 석출시키는 강제 유동(forced cross-flow) CVD법을 이용할 수 있다. 반응 초기에는 작은 크기의 세공이 먼저 막히고, 그 다음에 큰 세공이 차례로 막히게된다. 일단 막힌 세공으로는 반응물이 흐르지 않으므로 층이 쌓이지 않아 박막화할 수 있어 투과 성능이 우수한 멤브레인을 합성할 수 있다. 강제 유동 CVD법의 개념도와 이 방법에 의해 alumina tube에 합성한 silica 막을 Fig. 6과 7에 각각 나타내었다. Sorita 등은 TEOS의 열분해 반응 메커니즘을 다음과 같이 제안하였다.⁸⁾



Zeolite는 3-9 Å의 균일한 세공 구조를 가지는 다공질

Table 3. Gas permselectivity of supported inorganic membranes.

Membrane	substrate	Method	Permeance mol m ⁻² .s ⁻¹ .Pa ⁻¹	Selectivity H ₂ /N ₂	Permeation temp. [K]	Ret.
Pd, Pd-Ag	α -alumina	Electroless plating	H ₂ ~ 10 ⁻⁶	∞	773	9-11 38-39
Pd	α -alumina	CVD	H ₂ ~ 10 ⁻⁶	10000	873	11
SiO ₂	α -alumina	sol-gel	H ₂ ~ 10 ⁻⁷	400	773	12
	γ -alumina	sol-gel	CO ₂ ~ 8×10 ⁻⁷	CO ₂ /CH ₄ , 12	298	13
	γ -alumina	sol-gel	H ₂ ~ 10 ⁻⁶	H ₂ /CH ₄ , 200	473	14
	γ -alumina	sol-gel	H ₂ ~ 10 ⁻⁶	H ₂ /C ₃ H ₆ , 160	473	16
	Vycor glass	CVD	H ₂ 10 ⁻⁹ ~ 10 ⁻⁸	500-2000	773	16-20
	γ - α -alumina	CVD	H ₂ 10 ⁻⁸ ~ 10 ⁻⁷	>1000	873	21-22
	γ -alumina	CVD	H ₂ ~ 1.4×10 ⁻⁶	27	873	23
Glass	-	Leaching	H ₂ ~ 2×10 ⁻⁸	84	303	24
	-	Leaching	H ₂ ~ 2×10 ⁻⁹	550	298	25
Carbon	-	Pyrolysis	He ~ 10 ⁻⁷	He/N ₂ , 20	298	26-27
	Graphite	Dip/Pyroly.	C ₂ H ₆ ~ 1×10 ⁻⁶	C ₂ H ₆ /N ₂ , 10	298	28
	α -alumina	Dip/Pyroly.	CO ₂ ~ 10 ⁻⁷	CO ₂ /CH ₄ , 200	303	29
	-	Pyrolysis	O ₂ ~ 8×10 ⁻⁹	O ₂ /N ₂ , 10	298	30
Si-based	Vycor glass	Pyrolysis	10 ⁻⁹	10 ⁻¹⁴	298	31-33
Zeolite	α -alumina	Hydrothermal	n-C ₄ H ₁₀ , 6×10 ⁻⁸	n-C ₄ /i-C ₄ , 31	458	35
	α -alumina	Hydrothermal	n-C ₄ H ₁₀ , 6×10 ⁻⁸	n-C ₄ /i-C ₄ , 31	458	35

결정체로 molecular-sieving 작용이 우수하여, 분자 인식성을 가지는 막으로 활용이 기대된다. 수열(hydrothermal) 합성법 및 기상법에 의한 다양한 결정 구조의 zeolite 멤브레인 제거막이 연구되고 있으며, 지지체의 세공에 zeolite 결정을 석출시켜 분리막의 박막화 및 치밀화에 의해 입자 경계를 통한 기체 투과를 억제하고 결정내 확산에

의한 molecular-sieving 효과를 극대화하기 위해 zeolite의 핵발생과 결정 성장을 제어하는 방향으로 연구 발전되고 있다. 이 외에도 세라믹 분리막 합성법으로 plasma-CVD, 열분해, sputtering법 등을 이용하는 연구도 있다.

4. 세라믹 분리막의 응용

4-1. 고온 기체 분리

서론에서 기술한 바와 같이 고온에서 기체를 분리하는 것은 에너지 측면에서 매우 유리하므로, 화학 및 제조 공정에서 수소, 메탄 등과 같은 각종 가스를 분리 정제하는 데 있어서 분리막이 유용하게 응용될 수 있을 것

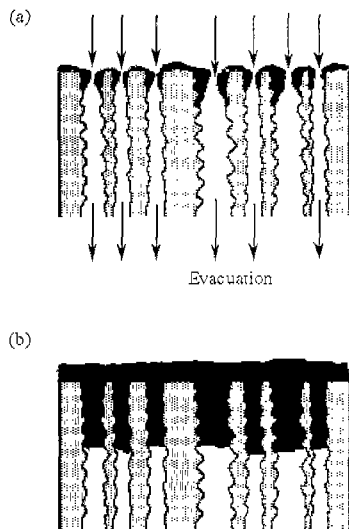


Fig. 6. Pore plugging model by CVD with forced cross-flow.

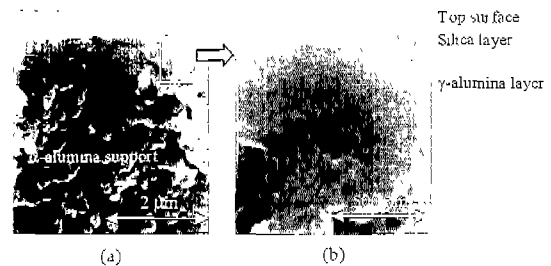


Fig. 7. SEM image of silica membrane formed in γ -alumina coated α -alumina support tube by CVD with forced cross-flow.

으로 기대된다. 또한, 지구 온난화 가스인 CO₂를 발전소 및 각종 산업 공정의 고온 배기 가스로부터 분리 제거하여 활용하는 데 있어서도 분리막을 적용할 수 있다. 고온 기체 분리용으로는 microporous silica, alumina, titania, zirconia중에서도 silica 막이 가장 많이 연구 개발되어 왔으며, 최근에는 zeolite 막이 큰 관심을 끌고 있다. Table 3에 지금까지 연구된 각종 분리막의 종류 및 그 성능을 나타내었다. 수소의 용해-확산 메커니즘을 이용하는 palladium 막은 금속막으로써 우수한 수소 선택 투과 성능을 나타내어 고 순도의 수소를 제조할 수 있지만,³⁶⁻³⁹⁾ 제조 비용 및 탄화수소 및 수증기 분위기에서 막의 성능이 저하되는 것으로 알려져, 적용 분야가 상당히 제한적이다.^{40,41)} 반면에, silica 막은 고온에서도 비교적 화학적 안정성이 뛰어나 적용 범위가 상대적으로 넓으므로, 세공 제어에 의한 분리 성능 향상이 시도되고 있다.

졸-겔법에 의해 합성한 polymeric silica 졸을 mesoporous 지지체에 코팅하여 제조한 분리막은 일반적으로 높은 기체 투과도를 나타낸다. Burggraaf 그룹은 4-10 nm의 mesoporous γ -alumina에 TEOS로부터 합성한 silica 졸을 60-100 nm의 두께로 코팅하여 분리 계수를 향상시킬 수 있었다.^{15,42,43)} Lange 그룹이 합성한 silica 막은 H₂, CO₂, CH₄를 선택적으로 분리 투과하였으며, 200 °C에서 H₂ 투과 속도가 10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ 이상이었다.^{14,44,46)} N₂에 대한 H₂ 분리 계수는 10정도로 낮았지만, CH₄, i-C₄H₁₀에 대해서는 각각 50과 200정도의 분리 계수를 나타냈다. 졸-겔법에 의해 α -alumina에 합성한 다층 구조 silica 막을 이용하여 Propane과 propylene의 분리를 시도하였으나, 분리 계수가 2를 넘지 못했다. 반면에, Asaeda 그룹이 제조한 졸-겔 silica 막은 70°C에서 propane 투과 속도와 propylene에 대한 분리계수가 각각 10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ 및 58정도의 성능을 보였다.^{47,48)} Brinker 그룹은 tetraethoxysilane과 methylethoxysilane의 공중합에 의해 유기-무기 hybrid 졸을 합성하여 분리막을 제조하였다.^{13,49-51)} 그 성능은 10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹ 정도의 CO₂ 투과 속도와 70 정도의 CO₂/N₂ 분리 계수를 나타냈다. 또한, 진보된 templated 졸-겔법을 이용하여 silica막의 micropore를 정교하게 제어함으로써 투과 선택

성이 우수한 silica 막을 합성하였으며, 그 수소 투과 속도 및 H₂/CH₄ 분리계수는 150-200 °C에서 각각 10⁻⁷-10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹, 50-200 이었다. Zirconia는 고온 안정성이 우수하여 silica-zirconia 또는 yttria-zirconia 복합막 형태로 합성하여 10⁻⁶ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹의 높은 수소 투과 속도를 나타내었으나 H₂/N₂ 분리계수는 10정도로 충분하지 못했다.⁵²⁻⁵⁴⁾ 졸-겔법을 이용하여 titania, zirconia, alumina등과 같은 분리막의 합성도 몇몇 연구자들에 의해 시도되었지만, silica 막에 비해 그 선택 투과 분리 성능은 좋지 못했다.⁵⁵⁻⁵⁸⁾

한편, Gavalas 그룹이 TEOS의 CVD법을 이용하여 Vycor glass에 수소 선택성이 우수한 비정질 silica 막의 합성에 성공한 이후,²⁰⁾ CVD법에 의한 분리막 제조가 많이 연구되었다. Vycor glass에 합성한 silica 멤브레인은 10⁻⁸ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹의 수소 투과 속도와 500-1000 정도의 H₂/N₂ 분리 계수를 보였다. 수소 선택 투과도를 향상시키기 위해, 다공성 지지체에 carbon barrier를 도입하거나, 기상 원료 가스 및 반응 시스템의 변화 등을 시도한 연구 결과들도 있다.¹⁶⁻²³⁾ 또한, 졸-겔법에 의해 합성한 분리막에 잔존하는 mesopore를 제거하기 위해 CVD법을 적용하여, 수소 투과 속도와 분리계수를 각각 10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹과 500-1000 정도로 개선하였다. Morooka 그룹은 강제 유동 CVD법에 의해 다공성 α -alumina tube에 silica 막을 합성하여, 물의 열화학적 분해에 의한 수소에너지 생산 공정에 적용하여 그 실용화 가능성을 확인하였다.^{59,60)} 강제 유동 CVD법으로 합성한 silica 막의 수소 투과 속도는 600°C에서 각각 5×10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹, 및 H₂/N₂ 분리계수는 1000 이상이었다. 이 방법은 분리막의 세공 분포를 효과적으로 줄일 수 있었으며, pinhole 없이 균일한 박막을 합성함으로써 분리막의 기체 선택 투과 성능을 개선하였다. 또한, γ -alumina 중간층을 도입하여 투과 속도를 향상시킬 수 있었고, Si-source의 종류에 따라 세공 크기를 적절하게 제어함으로써 molecular-sieve 효과를 실현할 수 있었다.⁶¹⁾

Zeolite의 비교적 균일한 세공 분포와 표면 확산을 기체 분리에 이용하기 위해, 주로 MFI-type의 zeolite 멤브레인을 alumina 지지체에 합성한다.⁶²⁻⁶⁶⁾ 그 분리 성능은 n-C₄H₁₀/i-C₄H₁₀의 분리 계수가 실온에서 50-90, 200

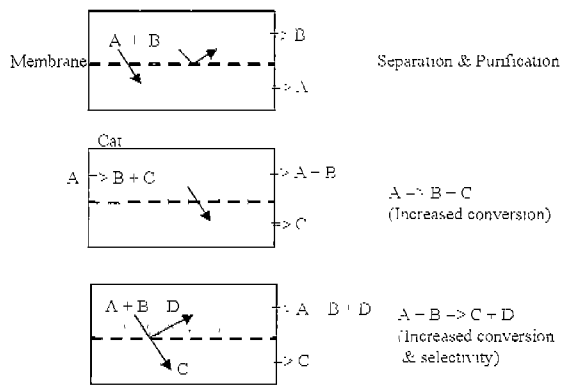


Fig. 8. Schematic illustration of catalytic membrane reactor.

°C에서 11 정도이다. 이러한 hydrocarbon isomer는 일반적으로 분리하기가 매우 까다로우며, Ferrierite (single crystal of 10-membered ferrierite) 막의 경우, 100°C 이상에서 분리 계수를 116까지 향상시킬 수 있었다.⁶⁷⁾ Nano-crystal 층의 성장에 의한 oriented-silicalite 멤브레인을 합성하여, 150°C에서 60 이상의 H₂/N₂ 분리 계수를 나타내었으며,⁶⁸⁾ Y-type zeolitic 막은 9 × 10⁻⁷ mol.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹의 CO₂ 투과 속도와 100 정도의 CO₂/N₂ 분리 계수를 보였다.⁶⁹⁾ 혼합 기체의 투과 실험에서 흡착성 기체의 선택 투과도가 단독 기체일 때 보다 더 높아지는 흡착 효과도 보고되고 있다.⁶⁰⁻⁷²⁾

그 외에 silica hollow fiber 또는 polymeric film의 carbonization의해 합성한 멤브레인을 기체 분리에 이용한 연구도 있다.^{29,30,73,77)}

4-2. 분리막 반응기

최근, 세라믹 분리막의 응용에서 가장 활발하게 연구되고 있는 것이 반응과 분리를 동시에 수행하는 분리막 반응기이다. 분리막 반응기 개념도를 Fig. 8에 나타낸다. 가역 반응의 생성물을 분리막에 의해 연속적으로 선택 제거하여 역반응을 억제시키고 정반응을 진행시킴으로써, 열역학적인 평형에 의한 것 보다 높은 전환율을 얻을 수 있다. 또한, 보다 온화한 반응 조건에서 원하는 생성물의 선택을 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 많

이 연구되고 있다. 실제로, 수소 선택 투과 silica 막이 alkanes의 탈수소(dehydrogenation) 반응에 적용하여, 생성물 중의 수소를 선택적으로 제거함으로써 평형 전환율을 향상시키는 효과를 나타내었다.^{74,75)} 또한, 분리막 반응기를 ethylbenzene의 탈수소 반응에 적용하면, 전환율이 70%에서 90%로 향상되고 이것은 곧 에너지 효율의 향상으로 이어져 탄산가스 배출량의 삭감에도 기여하게 된다. 그러나, 생성된 수소를 충분히 빠르게, 선택적으로 제거하지 않으면, 막이 반응의 전환율 및 생성수율의 제한 요소가 되므로, 이러한 반응과 분리를 동시에 진행하는 막 반응기에 적용하기 위해서는 높은 수소 투과도 뿐만 아니라 높은 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, H₂S 분해 공정 등에 적용도 기대되고 있다. 분리막 반응기를 적용할 수 있는 반응 모델들을 Table 4에 나타내었다.^{1,76)}

그 동안 여러 종류의 분리막 공정(RO, UF, MF, GS 등)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 에너지 소비를 줄이고 최종생성물의 품질을 높이는 시너지효과를 얻을 수 있는 집적 분리막 공정(Integrated membrane operation)과 분리와 반응을 결합한 분리막 반응기가 특별히 관심을 끌고 있다. 유럽에서는 섬유산업, 피혁산업, 식품산업에 적용할 수 있는 집적 분리막 공정을 연구하고 있으며 청정 에너지원으로 최근에 각광을

Table 4. Reaction models for membrane reactor.

Dehydrogenation reaction; C _n H _{2n+2} => C _n H _{2n} + H ₂ Cyclohexane => Benzene + H ₂
Hydrogen production; CH ₄ + CO ₂ => 2CO + 2H ₂ CH ₃ OH => CO ₂ + 3H ₂ (PEMFC) nH ₂ S=>nH ₂ + S _n
Dehydration; CO ₂ + nH ₂ => ROH + H ₂ O (200-400°C) CO ₂ + 4H ₂ => CH ₄ + 2H ₂ O(300-450°C) ROH => C _n H _{2n} + H ₂ O(200-400°C)
Reactant distributor; CH ₄ + 1/2O ₂ => CO + 2H ₂

받고 있는 연료전지의 연료인 메탄올을 분리막과 반응기를 결합한 분리막 반응기를 이용하여 이산화탄소로부터 제조하고자 하는 연구도 기대되고 있다.

현재, 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. 이러한 기술적 문제들을 해결하기 위해서는 촉매, 재료 및 화학공학 분야의 유기적인 결합에 의한 시너지 효과가 발휘되어야 할 것이다.

5. 향후 전망

기체 분리용 막으로서 개발이 가장 많이 된 것은 수소 분리막으로 높은 선택 투과 성능을 보인다. 세공의 물리, 화학적 개질에 의해 표면 확산을 증대시켜 CO₂, CH₄ 분리막도 연구되고 있으며, 세라믹의 내부식성을 활용한 황화수소 및 할로젠화수소 등의 혼합물로부터 수소 분리도 기대되고 있다. 향후에는 NO_x 및 SO_x를 대상으로 하는 분리막 반응기, 연료전지 분야에서도 응용할 수 있을 것으로 전망하고 있다.

1980년대 이후 개발이 활성화된 세라믹 분리막은 주로 Knudsen 확산에 의한 분리 성능을 보였고, 1990년대에는 표면 확산 및 활성화 확산을 활용하기 위한 세공 제어와 분리막 반응기의 응용에 관한 연구가 활발히 진행되어 왔다. 앞으로도 응용 분야 및 분리 대상에 따라 막의 세공 구조를 물리 화학적으로 적합하게 제어할 수 있는 기술 개발과 전산 모사를 통한 투과 분리 메커니즘의 규명에 관한 연구가 더 진행되어야 하며, 이것은 촉매 및 센스와 같은 다른 분야에도 파급 효과가 있을 것으로 기대된다. 또한, 실용화와 관련해서 sealing 및 모듈화의 기술적 문제를 해결해야 하며, 분리막 시스템이 다른 공정과 잘 조합할 수 있도록 공정 최적화가 이루어져야 할 것이다.

분리막 공정은 기타 다른 공정에 비하여 에너지를 적게 소비하고 공정 규모를 쉽게 조정할 수 있어 매우 환경 친화적이라 평가받고 있으며 여러 공정에 적용하고 있다. 미국 일본 유럽 등 선진국에서는 이미 다양한 분리막과 분리막 공정이 개발되어 환경, 에너지분야에 활용

되고 있으며 국내에서도 이 분야의 신기술로써 분리막의 가능성 및 잠재성 때문에 연구개발이 활성화되고 있다. 특히 1990년대에 들어와 청정분야 응용이 더욱 활발해졌으며 각종 분리막의 개발과 함께 각 응용공정별 효율성을 효과를 높이기 위한 여러 종류의 분리막과 분리공정을 함께 사용하는 Hybrid 또는 Integrated 공정에 대한 연구가 많이 진행되고 있다. 지구 온난화 문제가 대두됨에 따라 일본을 중심으로 분리막을 이용한 이산화탄소 분리 회수 및 화학물질로의 전환 연구가 활발해졌으며 유럽 및 미국을 포함하여 G-7 국가에서는 일부 요소기술들이 실용화단계에 있다. 전세계적으로 청정환경이나 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.

참고 문헌

1. H. P. Hsieh, "Inorganic Membranes for Separation and Reaction", Elsevier, Amsterdam, NL (1996).
2. K. Kusakabe and S. Morooka, *Kagaku Kougyo*, **9**, 748 (1994).
3. K.-H. Lee and S.T. Hwang, *J. Colloid. Int. Sci.*, **110**, 544 (1986).
4. A. B. Shelekhin, A. G. Dixon and Y. H. Ma, *J. Membrane Sci.*, **75**, 233 (1992).
5. J. D. Way and D. L. Robert, *Sep. Sci. Tech.*, **27**, 29 (1992).
6. K.-H. Lee and Y. M. Kim, *Key Eng. Materials*, **61&62**, 17(1991)
7. C. J. Brinker and G. W. Scherer, "Sol-Gel Science", Academic Press Inc. San Diego (1990).
8. T. Sorita, S. Shiga, K. Ikuta, Y. Egashira and H. Komiyama, *J. Electrochem. Soc.*, **140**, 2952 (1993).
9. S. Uemiyama, N. Sato, H. Ando, Y. Kude, T. Matsuda and E. Kikuchi, *J. Membrane Sci.*, **56**, 303 (1991).
10. S. Uemiyama, T. Matsuda and E. Kikuchi, *J. Membrane Sci.*, **56**, 315 (1991).
11. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 616 (1994).
12. M. Asaeda, Y. Oki and T. Manabe, Sub-area C, Report on Energy Conversion and Utilization with High Efficiency, Ministry of Education, Science and

- Culture, Japan, 253(1993).
13. N.k. Ranman and C.J. Brinker. *J. Membrane Sci.*, **105**, 273 (1995).
 14. R.S.A de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **99**, 57 (1995).
 15. R.J.R Uhlhorn, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **66**, 271 (1992).
 16. M. Tsapatsis and G. Gavalas. *J. Membrane Sci.*, **87**, 281 (1994).
 17. S. Jiang, Y. Yan and G.R. Gavalas. *J. Membrane Sci.*, **103**, 211 (1995).
 18. S. Kim and G.R. Gavalas. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 168 (1995).
 19. S.W. Nam and G.R. Gavalas. *AIChE Symp. Ser.*, **85**, 68 (1989).
 20. G.R. Gavalas, C.E. Megiris and S.W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**, 1829 (1989).
 21. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka and Y. Akiyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **33**, 2096 (1994).
 22. S. Morooka and S. Yan. K. Kusakabe, Y. Akiyama, *J. Membrane Sci.*, **101**, 89 (1995).
 23. J.C.S. Wu, H. Sabol, G.W. Smith, D.L. Flowers and P.K.T. Liu, *J. Membrane Sci.*, **96**, 275 (1994).
 24. A.B. Shelekhin, A.G. Loxon and Y.H. Ma, *J. Membrane Sci.*, **75**, 233 (1992).
 25. J.D. Way and D.L. Roberts, *Sep. Sci. Technol.*, **27**, 29 (1992).
 26. J.E. Koresh and A. Soffer, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 723 (1983).
 27. J.E. Koresh and A. Soffer, *Sep. Sci. Technol.*, **22**, 973 (1987).
 28. M.B. Rao and S. Sircar. *J. Membrane Sci.*, **85**, 253 (1993).
 29. J. Hayashi, M. Yamamoto, K. Kusakabe and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 4364 (1995).
 30. C.W. Jones and W.J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 158 (1995).
 31. D. Li and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **59**, 331 (1991).
 32. D. Li and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **66**, 119 (1992).
 33. A.B. Shelekhin, E.J. Grogoeat and S.-T. Hwang, *J. Membrane Sci.*, **66**, 129 (1992).
 34. Y. Yan, M.E. Davis and G.R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652 (1995).
 35. K. Kusakabe, 188th Electrochemical Society Meeting, Chicago, October, 157(1996).
 36. D.-W. Lee and K.-H. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **12**, 45 (2001).
 37. S.-E. Nam, S.-H. Lee and K.-H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **153**, 163 (1999).
 38. S.-E. Nam and K.-H. Lee, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **11**, 113 (2000).
 39. S.-E. Nam and K.-H. Lee, *J. Membrane Sci.*, **170**, 91 (2000).
 40. A. Li, W. Liang and R. Hughes, *J. Membrane Sci.*, **165**, 135 (2000).
 41. S. Jung, K. Kusakabe, S. Morooka and S. Kim, *J. Membrane Sci.*, **170**, 53 (2000).
 42. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 219 (1991).
 43. B.N. Nair, K. Keizer, W.J. Elferink, M.J. Gilde, H. Verweij and A.J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **116**, 161 (1996).
 44. R.S.A. de Lange, K. Keizer and A. J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **104**, 81 (1995).
 45. R.S.A. de Lange, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 3838 (1995).
 46. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *Microporous Mater.*, **4**, 169 (1995).
 47. M. Asaeda, A. Yamamichi, M. Satho and M. Kamakura. Proc. of 2nd Int. Conf. on Inorganic Membranes, 315 (1994).
 48. S. Kitao, H. Kameda and M. Asaeda, *Membrane*, **15**, 222 (1990).
 49. C.-Y. Tsai, S.-Y. Tam, Y. Lu and C. J. Brinker, *J. Membrane Sci.*, **169**, 255 (2000).
 50. C.J. Brinker, T.L. Ward, R. Sehgal, N.K. Raman, S.L. Hietala, D.M. Smith, D.-W. Hua and T.J. Headly, *J. Membrane Sci.*, **77**, 165 (1993).
 51. N.K. Raman and C.J. Brinker, *J. Membrane Sci.*, **105**, 273 (1995).
 52. H. Ohya, T. Onodera, M. Aihara and Y. Negishi, *J. Membrane Sci.*, **110**, 249 (1996).
 53. J. Fan, H. Ohya, T. Suga, H. Ohashi, K. Yamashita, S. Tsuchiya, M. Aihara, T. Takeuchi and Y. Negishi, *J. Membrane Sci.*, **170**, 113 (2000).
 54. Q. Xu and M. A. Anderson, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**, 1939 (1994).
 55. Y. S. Lin and A. J. Burggraaf, *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**, 219 (1991).
 56. C. C. Yu and L. C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78**, 3149 (1995).
 57. H. Y. Ha, J. S. Lee, S. W. Nam, I. W. Kim and S.-A. Hong, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1023 (1997).
 58. L.-Q. Wu, P. Huang, N. Xu and J. Shi, *J. Membrane Sci.*, **173**, 263 (2000).
 59. S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe and Y. Akiyama,



- J. Membrane Sci.*, **101**, 89 (1995).
60. B. Sea, K. Kusakabe and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 2509 (1998).
 61. B.-K. Sea, K. Kusakabe and S. Morooka, *J. Membrane Sci.*, **130**, 41 (1997).
 62. Z.A.E.P. Vroon, K. Keizer, M.J. Gilde, H. Verweij and A.J. Burggraaf, *J. Membrane Sci.*, **113**, 293 (1996).
 63. E.R. Geus, M.J. den Exter and H. van Bekkum, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
 64. M.-D. Jia, K.-V. Peinemann and R.-D. Behling, *J. Membrane Sci.*, **82**, 15 (1993).
 65. M.-D. Jia, B. Chen, R.D. Noble and J.L. Falconer, *J. Membrane Sci.*, **90**, 1 (1994).
 66. C. Bai, M.-D. Jia, J.L. Falconer and R.D. Noble, *J. Membrane Sci.*, **105**, 79 (1995).
 67. J.E. Lewis, G.R. Gavalas and M.E. Davis, *AIChE J.*, **43**, 83 (1997).
 68. M.C. Lovallo and M. Tsapatsis, *AIChE J.*, **42**, 3020 (1996).
 69. K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 649 (1997).
 70. J. Xiao and J. Wei, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1123 (1992).
 71. F. Kapteijn, W.J.W. Bakker, G. Zheng, J. Poppe and J.A. Moulijn, *Chem. Eng. J.*, **57**, 145 (1995).
 72. W.J.W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe and J.A. Moulijn, *J. Membrane Sci.*, **117**, 57 (1996).
 73. M.H. Hassan, J.D. Way, P.M. Thoen and A.C. Dillon, *J. Membrane Sci.*, **104**, 27 (1995).
 74. H. Weyten, K. Keizer, A. Kinoo, J. Luyten and R. Leysen, *AIChE J.*, **43**, 1819 (1997).
 75. H. Weyten, J. Luyten, K. Keizer, L. Willems, and R. Leysen, *Catalysis Today*, **56**, 3 (2000).
 76. R.D. Noble and S.A. Stern, *Membrane separation technology*, Elsevier, Netherlands (1995).
 77. K.-H. Lee and S.-J. Khang, *Chemical Engineering Comm.* **44**, 121 (1986)



서봉국

- 1988-1992년 부산대학교 화학공학과(학사)
- 1992-1999년 부산대학교 대학원(석사)
- 1995-1998년 Kyushu Univ., 기능물질 화학전공(공학박사)
- 1998-2000년 일본 新에너지·산업기술 개발기구(NEDO) 연구원
- 현재 한국화학연구원 분리소재연구센터 선임연구원
- E-mail : bksea@pado.kRICT.re.kr
- 연구분야 : 고온 기체 분리정제용 무기 막 및 분리막 공정



이규호

- 1971-1975년 서울대학교 응용화학과(학사)
- 1975-1977년 한국과학원 화학과(석사)
- 1980-1984년 Univ. of Iowa 화학 및 재료공학(박사)
- 1984-1987년 Cincinnati Univ. 분리막 센터 연구원
- 1993-1994년 일본물질공학연구소 초빙 연구원
- 1987-현재 한국화학연구원 분리소재연구센터 책임연구원(센터장)
- E-mail : khlee@kRICT.re.kr
- 연구분야 : 분리막 제조 및 분리막 공정