

무기막 촉매 활용기술

박 상 언[†] · 이 상 호 · 장 종 산 · 박 준 택^{*}

한국화학연구소 촉매연구부 공업촉매팀

*한국에너지 기술연구소

(1995년 7월 16일 접수)

Utilization of Inorganic Membrane in Catalysis

Sang-Eon Park[†], Sang-Ho Lee, Jong-San Chang, and Jun-Taeg Park^{*}

Industrial Catalysis Research Team

Korea Research Institute of Chemical and Technology

*Korea Institute of Energy Research

(Received July 16, 1995)

1. 서 론

화학산업의 급속한 성장으로 인해 많은 혜택을 얻고 있지만 반대급부적으로 배출되는 오염물질로 인한 환경오염과 석유 및 석탄과 같은 한정된 화석연료 자원의 과다한 사용이 큰 문제가 되고 있다. 그에 따라 최근에는 효율적인 에너지 활용과 함께 오염물질의 배출을 최대로 억제할 수 있는 경제적이고 선택적인 화학공정을 필요로 하고 있다. 선진국을 비롯한 세계 각국에서는 황폐화되고 있는 지구환경을 개선하기 위해 여러 가지 규제조치를 강화하고 있으며, 아울러 환경분야의 연구투자를 크게 확대해 가고 있는 추세이다. 현재 세계적인 기술의 흐름은 대기오염의 억제와 소량 배출되는 오염물질의 제거를 위해 촉매 및 흡착제를 사용하여 다량의 오염물질 또는 기체를 처리할 수 있는 공정의 개발 및 변형에 많은 노력을 기울이고 있다. 그러나 보다 바람직하게는 높은 전환율과 선택적인 화학공정의 도입으로 에너지 효율을 증대시켜 에너지를 절약하고 부산물이 적은 보다 청결한 화학공정으로의 전환을 필요로 하고 있다. 이러한 목적을 위해 무기막의 분리능력과 촉매의 활성을 결

합하여 촉매반응과 반응물 및 생성물의 분리능을 동시에 수행할 수 있는 무기막 촉매기술이 최근들어 광범위하게 연구되고 있다[1-12]. 또한 최근에는 무기막 및 무기막 촉매의 환경분야에의 이용이 크게 확산되어 가고 있는 추세이기 때문에 막 및 막 촉매기술은 중요성이 매우 높은 분야이다.

무기막 촉매기술은 하나의 매체에서 원하는 촉매반응과 함께 반응물 또는 생성물의 선택적 투과에 의한 기체분리가 동시에 일어날 수 있기 때문에 반응의 평형이 생성물에 유리하게 변화되어 온화한 반응조건에서도 전환율과 선택도가 향상되며, 그로 인해 분리과정의 부하가 크게 감소되는 특징을 지니고 있다[13]. 이러한 무기막 촉매기술은 촉매와 분리를 하나의 공정으로 결합하여 실질적인 에너지 절약과 함께 폐쇄계에서의 제한된 평형 전환율을 극복할 수 있는 장점을 갖고 있다. 무기막이 생물공정이나 분리공정에 실용화된 예는 있지만 최근에 본격적으로 연구가 시작되었고 또한 산업에 활용될 수 있는 유망한 분야로 생각된다. 따라서 본 고찰에서는 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 무기막 촉매기술의 특성과 연구 현황 및 방향에 관해 살펴보고 향후 연구방향의 기초자

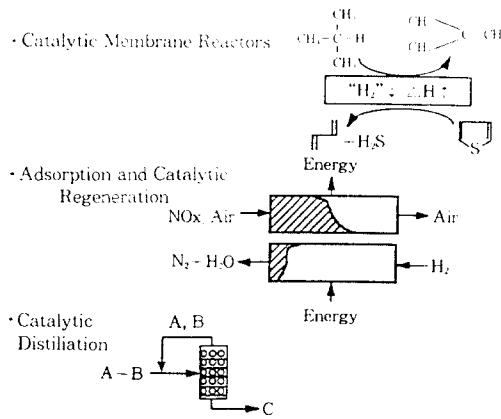


Fig. 1. Approaches to catalysis and separation by three distinct methods[15, 16].

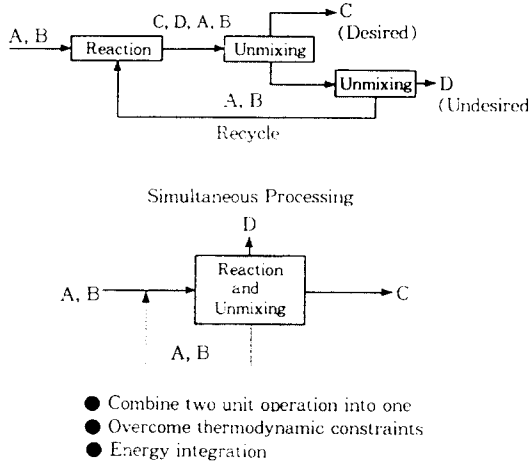


Fig. 2. Classical sequential processing versus simultaneous processing with integrated reaction and separation[14].

- Combine two unit operation into one
- Overcome thermodynamic constraints
- Energy integration

료로서 활용하고자 한다.

2. 무기막 촉매 기술

2. 1. 무기막 촉매 기술의 원리

현재 연구되고 있는 반응과 분리 기술의 결합공정은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 무기막 촉매반응기 (Catalytic Membrane Reactor), 흡착 및 촉매적 재생법(Adsorption and Catalytic Regeneration), 촉매 증류법(Catalytic Distillation)의 3가지 접근방법으로 시도되고 있다. 무기막 촉매반응기를 활용하는 무기막 촉매기술은 용어 그대로 촉매활성과 분리기능이

Table 1. Some Reactions of Potential Interest for Inorganic Membrane Reactor Application in the Petrochemical Industry

Conversion enhancement (equilibrium-limited reactions)

- Methans steam reforming
- Ethane dehydrogenation
- Propane dehydrogenation
- Cyclohexane dehydrogenation
- Ethylbenzene dehydrogenation
- Water-gas shift reaction

Selectivity enhancement

- Oxidative coupling of methane
- Partial oxidation of propane to acrolein
- Partial oxidation of butane to maleic anhydride
- Partial oxidation of ethene
- Partial oxidation of butene to methacrolein
- CO hydrogenation to hydrocarbons

통합된 기술로서 특징지을 수 있으며, 이를 거시적으로 나타내면 아래 Fig. 2와 같다[14]. 막 촉매, 막 촉매 반응 및 막 촉매 반응기를 총괄하는 무기막 촉매기술은 재료과학적 연구, 촉매화학적 연구, 그리고 화학공학적 연구가 함께 병행되어야만 효과적으로 개발되고 활용될 수 있다[15, 16].

무기막 촉매의 원리를 간단히 살펴 보면 다음과 같다. 예를 들면 다음과 같은 가역적인 기상반응을 생각할 때 이러한 반응이 어떤 주어진 조건에서 화학적 평형에 도달해 있다면 시간에 따라 더 이상의 반응물



및 생성물의 조성변화가 일어나지 않으며, 반응의 화학적 평형에 따라 전환율 또는 생성물의 수율이 제한된다. 이러한 제약은 생성물 농도의 감소와 같은 평형의 교란에 의해 제거될 수 있으며, 바로 무기막 촉매상에서 생성물이 무기막을 통해 선별적으로 제거될 때 반응은 더 많은 생성물이 형성되는 방향으로 진행된다. 즉, 무기막에서 반응물에 비해 생성물의 투과 선택도(Permselectivity)가 더 높은 경우 반응의 열역학적 전환율에 도달할 수도 있고 생성물의 제거에 의해 열역학적으로 불리한 반응이 완결될 수 있는 원동력을 제공해 준다. 또한 두 생성물 중의 한 성분이 미반응된 반응물과 반응하여 원치않는 중간체를 생성

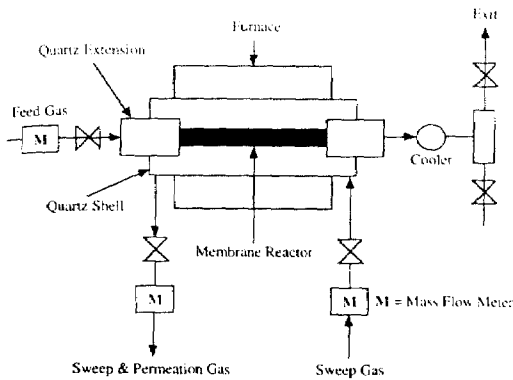


Fig. 3. Schematic layout of a membrane reactor system[17].

할때 무기막을 통해 부반응을 일으키는 생성물을 빠르게 제거할 경우 부반응이 억제되고 원하는 생성물의 선택도를 증대시킬 수도 있다.

여러 가지 석유화학 관련 반응에 무기막 촉매기술을 응용할 경우에 Table 1에 나타낸 바와 같이 크게 전환율을 향상시킬 수 있는 반응과 선택도를 향상시킬 수 있는 반응으로 구별될 수 있다. 즉, 제한된 평형반응의 경우는 전환율을 향상시킬 수 있는 반면에 비가역 반응인 경우에는 선택도를 향상시킬 수 있다. 선택도가 향상되는 이유는 반응이 일어나기 전에 반응물들이 서로 혼합되는 것과 부반응을 무기막 촉매에서 억제할 수 있기 때문이며, 무다공성 무기막 촉매의 경우에는 반응물이 활성화된 형태로 즉, 팔라듐 무기막에서는 hydride, 고체 전해질 무기막에서는 O^{2-} 이온의 단원자 화학종으로 공급되기 때문에 선택적인 반응이 일어날 수 있기 때문이다. 또한 $\gamma-Al_2O_3$, Vycor 등의 다공성 무기막은 촉매작용이 일어나는 영역에서의 체류시간과 반응물의 농도를 변화시켜 선택도를 향상시킬 수도 있고, 연속반응에서 중간 생성물에 투과 선택적인 무기막에서 선택도를 향상시킬 수 있다.

2.2. 무기막 촉매기술의 특징

무기막 촉매로서 막 재료를 선별할 때 고려해야 할 변수로는 무기막의 다공성, 세공크기, 투과도, 투과선택도 및 Retention Property, 표면적 등이 있다. 또한 무기막 내부에서 연결된 세공 방향성의 무질서도를 나타내는 "Tortuosity" 역시 중요한 요인으로 간주된다. 이것의 계산은 막 내부 표면적, 세공부피 분포, 세

공 모양, 막 두께와 같은 막 성질과 투과 점도(permeate Viscosity), 그리고 막의 투과도로부터 가능하다.

무기막 촉매기술의 반응에의 적용은 주로 200℃ ~ 600℃ 범위에서의 기상-고상 촉매반응에 많은 연구가 진행되어 왔는데 이러한 온도 범위는 열안정성이 낮은 고분자 분리막의 사용을 크게 제한하며, 무기막을 촉매 반응에 적용할 경우 반응의 전환율 향상과 선택도 증대 외에 또다른 장점은 위험한 반응의 안정성을 높일 수 있는데 있다. 예를 들면 연소화 반응과 같이 심한 발열 반응의 경우 막을 통하여 촉매 표면에서의 반응물에 대한 산소농도를 조절하여 과도한 에너지의 발생을 최소화할 수 있어 반응의 안정성을 높일 수 있다.

한편 무기막 촉매의 모체가 되는 세라믹 막의 장단점을 고분자 분리막과 비교하면 다음과 같다. 세라믹 막의 장점으로는 고온에서의 열안정성, 유기용매 및 수증기와 같은 화합물에 대한 화학적 안정성, 30기압 이상의 압력강하에도 견딜 수 있는 기계적 강도, 미생물 분해에 대한 안정성, 긴 수명, 세척의 용이성 등이 지적되고 있으며, 특히 촉매 및 촉매담체로의 적용성이 높다는 장점이 있다. 반면에 단점으로는 높은 생산비 및 수리비, 부서짐, 부피대비 낮은 표면적, 무기막과 장치와의 결합이 고온에서 불안정하다는 점이 지적되고 있으며, 특히 이론적으로는 전환율 및 선택성 향상에 큰 효과가 있지만 실제적으로는 아직까지 일부의 실험실 결과에 의해서만 높은 선택도를 얻었을 뿐 공업화에 필요한 데이터가 부족한 것이 실용화에 큰 제약이 되고 있다.

2.3. 무기막 촉매 반응기의 유형

Fig. 3에서 보는 바와 같이 무기막 촉매 반응기의 단면 구조도는 보통 한면에서는 반응물의 주입, 다른 면에서는 기체의 투과로 양면에서 cocurrent 혹은 countercurrent flow 형식으로 작동된다[17]. 이때 기체의 투과는 진공을 걸어 주거나 sweep gas를 주입함으로써 가능해진다.

또한 무기막 촉매 반응기의 형태는 막이 활성을 나타내는지의 여부와 반응기가 고정층으로 충전되거나 유동층으로 구성되는지에 따라 아래와 같이 크게 4가지 형태로 구분될 수 있다. Table 2에서는 이러한 무기막 촉매 반응기 형태와 무기막 촉매의 종류에 따라 여러 가지 화학반응에 응용할 수 있는 예들을 기술하였고 그에 따른 운전조건을 기술하였다.

Table 2. Application of Inorganic Membrane Reactors

Reaction	Membrane	Reactor Configuration	Operating Conditions	Main Conclusion
Decomposition of hydrogen sulfide	Glass, Alumina Composite alumina	IMPBR	600-800°C	Double the equilibrium yield could be obtained
Dehydrogenation of ethane	Composite alumina	CMR, PBCMR	450-600°C, Pt catalyst	Conversion up to six times the equilibrium obtained
Dehydrogenation of propane	Composite alumina	IMPBR	480-625°C, Pt/ γ -alumina catalyst	Conversion 1.8 times the equilibrium obtained
Dehydrogenation of n-Butane	Composite alumina	IMPBR	400-500°C, Pt/SiO ₂ catalyst	Simultaneous catalyst regeneration by addition of oxygen on permeate side
Dehydrogenation of cyclohexane	Glass	IMPBR, PBCMR	187°C, Pd catalyst	Back reaction affects the performance of the membrane reactor, which in turn depends on the nature of impregnation of the catalyst
Dehydrogenation of cyclohexane	Glass	IMPBR	197-297°C, Pt catalyst	Equilibrium shift depends on space time and reaction stoichiometry
Dehydrogenation of cyclohexane	Composite alumina	IMPBR	197°C, Pt/alumina catalyst	Hybrid reactor performed better than membrane reactor
Dehydrogenation of ethylbenzene	Composite alumina	IMPBR	600-640°C, iron oxide catalyst	Membrane reactor gave 15% more conversion compared to PBR
Dehydrogenation of ethylbenzene	Composite alumina	IMPBR	555-602°C, iron oxide catalyst	Inadequate permselectivity and deterioration of membrane permeability were identified to be the main problems
Dehydrogenation of methanol	Glass	IMPBR	300-400°C, Ag catalyst	Lower temperature operation is possible in membrane reactor
Dehydrogenation of methanol	Composite alumina	CMR, IMPBR	300-500°C, catalysts: γ -alumina and γ -alumina modified with silver	Membrane reactor perform better than PBR, Novel configurations are presented
Steam reforming of methane	Composite alumina	IMPBR	445-590°C, Ni/alumina catalyst	High conversion at lower temperature will enhance the use of the reaction in nonconventional applications such as fuel cells

1. Inert membrane packed bed reactor(IMPBR)
2. Inert membrane fluidized bed reactor(IMFBR)
3. Packed bed catalytic membrane reactor(PBCMR)
4. Fluidized bed catalytic membrane reactor(FBCMR)

막 반응기의 모양은 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 크게 3가지 형태가 제시될 수 있다. 첫번째의 평면 형태의 막이 겹겹이 쌓인 형태(Fig. 4(a))로서 이것의 기술적인 문제점은 모듈화할 때 막의 완벽한 봉합이

어렵다는 점이다. 또한 이것의 단위부피당 표면적은 30m²/m³으로 매우 작기 때문에 응용에 큰 제한이 있다. 두번째로 Fig. 4(b)의 Shell-and-tube 모듈은 일종의 multitubular 형태로서 250m²/g의 단위 부피당 표면적을 갖고 있어 응용성이 더 높다. Tsotsis 등은 공업용 무기막 반응기로서 가장 응용 가능성이 높다고 지적한 바 있다[10]. 세번째로 dead-end-tube 형태의 모듈은 Fig. 4(a)와 같이 막의 봉합이 문제가 되는 경우에 유리하다. 그러나 이것의 단점은 압력강

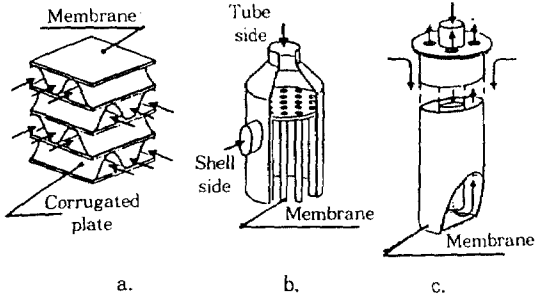


Fig. 4. Possible membrane reactor configurations :

- (a) flat membranes packed onto one another,
- (b) shell-and-tube module;
- (c) dead-end tube system [10].

하가 크고 막의 직경을 줄일 때 제약이 있다는 점이다.

2.4. 무기막의 유형

무기막 촉매 재료의 두 가지 유형을 살펴 보면 무 다공성 무기막(dense membrane)과 다공성 무기막 (porous membrane)으로 크게 구분할 수 있다. 무기 막 가운데 무다공성막이 먼저 연구되었으며, 최근에 Armor[15]와 Hsieh[16]에 의해 기술현황이 자세히 소개된 바 있다. 이것은 다공성을 갖지 않아 기체의 투과도는 낮지만 친화도를 갖는 기체를 활성화된 형태로 예를 들면, 수소는 hydride로 그리고 산소는 O²⁻ 이온으로 선별적으로 투과시킬 수 있기 때문에 수소화/탈수소화 및 산화반응에 응용 가능성을 갖는다. Table 3에 나타난 바와 같이 수소에 대해 투과 선택도를 나타내는 무다공성 무기막으로는 대표적으로 파라듐 막이 가장 많이 쓰이고, 파라듐과 함께 루테튬, 니켈, 그리고 6족에서 8족까지의 전이금속과의 합금체를 원료로 제조되고 있으며, 은이나 지르코니아, 페로프스카이트 산화물 등이 산소에 대해 선택적인 무다공성 무기막으로 이용되고 있다. 특히 지르코늄계의 무기막은 고체산화물 전해질이며, 이들의 투과도는 이온 전도도에 크게 의존한다.

다공성 무기막은 무다공성 무기막에 비해 더 큰 투과도를 나타낼 뿐 아니라 경제적이기 때문에 더 큰 응용성을 갖는다. 다공성 무기막의 예로서는 알루미늄, 실리카, 티타니아, Vycor glass, 다공성 금속(porous metal), 그리고 제올라이트를 비롯한 분자체 등

Table 3. A Survey of Permeabilities of Catalytic Membranes[17].

Membrane material	Temperature (K)	Permeability (mol/m ² Pa s)	Gas
<i>Dense membranes</i>			
Ag	675	5.4 · 10 ⁻¹⁶	O ₂
Ag	1075	2.0 · 10 ⁻¹³	O ₂
Pd	293	1.2 · 10 ⁻¹²	H ₂
Pd	673	5.7 · 10 ⁻¹²	H ₂
Pd-Ag(23%)	673	1.7 · 10 ⁻¹¹	H ₂
Pd-Y(7.8%)	573	8.9 · 10 ⁻¹¹	H ₂
SiO ₂	723	1.3 · 10 ⁻¹⁵	H ₂
Y ₂ O ₃ (8%)-ZrO ₂	1073	5-50 · 10 ⁻¹⁶	O ₂
Y ₂ O ₃ (25%)-ZrO ₂	923	1.7 · 10 ⁻¹³	O ₂
SrCo _{0.8} Fe _{0.2} O ₃	923	3.6 · 10 ⁻¹²	O ₂
La _{0.9} Sr _{0.1} MnO _{3-a}	973	5 · 10 ⁻¹³	O ₂
La _{0.9} Sr _{0.1} MnO _{3-a}	1133	5 · 10 ⁻¹³	O ₂
<i>Porous membranes</i>			
γ-Al ₂ O ₃ (4nm)	1000	3 · 10 ⁻¹²	O ₂
γ-Al ₂ O ₃ (3nm)	293	1.5 · 10 ⁻¹¹	H ₂
γ-Al ₂ O ₃ (4nm)	295	2 · 10 ⁻¹¹	H ₂
Vycor glass	293	1.1 · 10 ⁻¹⁹	H ₂
Vycor glass	293	3.1 · 10 ⁻¹¹	O ₂
Porous SiO ₂ (<2nm)	343	9.5 · 10 ⁻¹²	H ₂
Porous SiO ₂ (<2nm)	473	1 · 10 ⁻¹³	H ₂
Carbon(mol-sieve)	773	2.4 · 10 ⁻¹³	H ₂

이 있으며, 대부분 세라믹 막이 주류를 이루고 있다. 이들 다공성 무기막의 세공크기는 제올라이트의 경우 가장 작은 수 Å 단위부터 다른 세라믹 막의 경우 수 마이크로 미터에 이르기까지 다양하다. 이들 무기막들은 투과도가 높은 반면에 선택도가 낮은 특성을 갖는다. 최근에 여러 가지 기술을 이용하여 다공성 담체 위에 무다공성 막을 보완하여 무다공성의 안정도를 높임과 동시에 보다 얇고 작은 세공을 갖는 무기막도 개발할 수 있기 때문에 무기막 촉매로서의 응용 가능성이 매우 높다. 한편 다공성 무기막중에 분자크기의 세공과 다양한 세공구조를 갖는 제올라이트의 무기막에의 응용 역시 최근에 중요한 연구분야로 등장하고 있다[19].

2.5. 무기막 촉매 반응기의 특성

무기막 촉매 반응기의 특성을 살펴 보면 가장 중요

Table 4. Application of Surface Modification Techniques

Membrane	Technique	Deposition	Application
Composite alumina	Impregnation	Catalyst	Dehydration and other reactions
Composite alumina	Ion exchange	Catalyst(Pt)	Hydrogenation of toluene
Composite alumina	Sol-gel	Catalyst(Ni)	Dehydrogenation of methanol
Composite alumina	Sol-gel	Silica	Gas separation(CO ₂ -CH ₄ , hydrocarbons, inerts)
Composite alumina	Sol-gel	Ru	Gas separation, steam reforming reaction
Composite alumina	Reverse micelles	Zirconia	Gas separation
Glass	Silylation	Silanol group	Gas separation
Silica/composite alumina	Silylation/dispersion	Rh	Gas separation

Table 5. Summary of Application of Supported Membranes

Membrane	Substrate	Technique	Application
Pd	Glass	Electroless plating	Hydrogen separation, water gas shift reaction, steam reforming
Pd	Silver	Electroless plating	Hydrogen separation
Pd, Pd-Ag	Alumina	Electroless plating	Hydrogen separation, dehydrogenation of isobutane
Pd-Ag	Stainless steel	Electroless plating	Hydrogen separation
SiO ₂ , TiO ₂ , Al ₂ O ₃ , B ₂ O ₃	Glass	CVD	Hydrogen separation
Silica	Glass	CVD	dehydrogenation of isobutane
YSZ	Alumina	CVD	He permeability measurement
Pd	Anodic alumina	Sputtering and permeation	Hydrogen separation
Ni, Pd	Alumina	Ion plating	Hydrogen purification
Pd alloys with Mn, Co, Sn and Pd	Polymer, metal, oxide	Sputtering	Hydrogen separation, hydrogenation of carbon monoxide, hydrogenation of pentadiene
Pd-Ag	Alumina	Spray pyrolysis	Hydrogen separation
YSZ	Alumina	EVD	Oxygen permeation

한 특징은 촉매반응기와 분리공정을 일원화하여 반응공정을 단순화시킬 수 있는데 있다. 또한 무기막 촉매 반응기를 사용함으로써 높은 투과 선택성으로 제한된 평형한계를 극복하여 보다 온화한 반응조건에서 반응 생성물을 보다 선택적으로 높은 전환율을 이끌어내는데 있으며, 반응과 투과가 동시에 진행될 때 생성물의 분리가 반응기 자체내에서 이루어지므로 반응공정후 분리공정의 하중을 줄일 수 있다. 그에 따라 미반응된 반응물의 재순환에 따른 반응물의 재가열이 불필요하고 분리공정의 단순화를 꾀할 수 있어 에너지 효율이 크게 증대하게 되며, 반응기의 크기가 감소되어 설치비를 절약할 수 있는 특징을 갖고 있다. 또 한편으로 기존에 사용하는 고분자 분리막에 비해 열안정성을 갖기 때문에 고온 영역에서 작업하는 촉매 화학공정에 이용될 수 있으며, 환경적으로

오염을 일으킬 수 있는 중간체의 생성을 억제할 수 있는 점이 장점으로 작용할 수 있다.

3. 무기막 촉매의 제조

현재 다공성 무기막이 무다공성막에 비해 광범위한 응용성을 갖기 때문에 다공성 무기막 제조에 관해 더 많이 연구되고 있다. 제올라이트와 같이 미세세공을 갖는 분자체형 다공성막을 제외하고는 크게 비직선형과 직선형 세공구조를 갖는 다공성막의 제조방법으로 분류할 수 있다. 비직선형 세공 무기막은 Washcoating법, Phase Separation/Leaching법, 열분해(Pyrolysis)법, 박막 증착법, 중합법 등에 의해 제조되고, 직선형 세공 무기막의 제조방법으로서 음극 산화법, Track Etching법 등이 제시되고 있다[20-22]. 이 가

운데 Washcoating법은 상품화되고 있는 무기막 제조에 가장 널리 이용되고 있는 방법으로서 1차적으로 다공성 담체를 형성시킨 후 2차적으로 다공성 담체가 무기막층을 형성하는 단계로 구성된다. 최근에는 Washcoating법으로 졸-겔법이 많이 활용되고 있다.

Table 4에는 표면수식에 의한 다공성 무기막에 활성촉매를 담지하는 방법들이 소개되었으며, 주요 담지방법으로는 졸-겔법, 함침법, 이온교환법 등이 제시되고 있다. 한편 Table 5에 나타난 바와 같이 수소 및 산소에 대해 높은 투과선택도를 갖는 귀금속 및 지르코니아 등을 담지시키는 방법으로는 CVD (Chemical Vapor Deposition), EVD(Electrochemical Vapor Deposition), Electroless Plating 등의 막막 증착법들이 보편적으로 사용되고 있다.

4. 무기막 촉매의 화학공정에서의 응용

은 무기화합물로 이루어져 내열성과 기계적 강도가 뛰어난 무기막과 다양한 형태로 합성될 수 있는 특징을 갖고 있으나 열에 약하고 기계적 강도에 문제가 있는 고분자 분리막으로 대별될 수 있다. 이 가운데 내열성과 기계적 강도가 뛰어난 무기막이 촉매 공정에 주로 적용, 연구되고 있다.

현재까지 탄화수소의 탈수소화[1, 3, 6, 23-27], 메탄의 수증기 개질[28-30], 메탄의 산화이합체화[31-33], 탄화수소의 부분산화[34-37], 수성가스화 반응[38, 39], 합성가스로부터 탄화수소 합성공정[40] 등에 무기막 촉매를 적용한 연구들이 주고 보고되고 있다. 무기막 촉매 반응기의 응용은 주로 탈수소화 및 수소화 반응에 이용되어 왔다. 최근에 가장 흥미로운 반응은 공업적으로 매우 중요한 저급 탄화수소, 시클로헥산, 그리고 에틸벤젠의 탈수소화 반응과 H_2S 의 분해반응이다. 무기막 촉매 반응기의 이들 공정에 대한 응용은 반응온도를 낮출 수 있어 에너지 효율을 향상시키고 부수적으로 발생하는 환경오염 물질의 생성을 제어할 수 있으며, 100%의 전환율에 도달할 수 있다는 점에서 주목받고 있다. 앞에서 제시한 Table 2에서 볼 수 있듯이 무기막의 촉매반응에의 응용 예를 도표화하고 있는데 탈수소화 반응에의 응용이 주류를 이루고 있음을 알 수 있다[17].

또한 무기막 촉매 가운데는 팔라듐계 무기막 촉매를 이용한 화학공정의 응용이 실용화 가능성이 매우 높은 것으로 생각되고 있다. 팔라듐계 무기막 촉매의

응용과 함께 무기막 촉매의 응용성이 높은 탄화수소의 탈수소 공정과 분해 공정에 관해 살펴 보면 다음과 같다.

4. 1. 팔라듐계 무기막 촉매의 응용

무기막 촉매 반응기 형태와 무기막 촉매와 종류에 따라 여러 가지 화학반응에 응용할 수 있는 예들이 보고되고 있다. 무다공성막 중에서 팔라듐계의 막 촉매들은 수소에 대해 고선택적이기 때문에 탈수소화반응[41-44] 및 탈수소 산화반응[25, 45, 46], 수소화반응[47-49], 그리고 수증기 개질반응[50, 51]에 사용된다. 순수한 팔라듐은 반복되는 수소의 흡착, 탈착 반응 후에 기계적 강도가 약해지기 때문에 팔라듐을 다른 금속들과 합금하여 사용하고 있다. 이들 막의 투과도나 기계적인 성질, 그리고 내구성 등이 수년에 걸쳐 광범위하게 연구되어져 왔으며, 최근에 발표된 팔라듐계 막 촉매의 응용을 살펴 보면 다음과 같다. Schmitz 등[50]은 Pd-Ag 합금으로 된 무기막을 700°C, 10-35bar에서 사용하여 25% 수증가율을 얻었다. 그들은 또한 팔라듐계(Pd, Pd-Ag, Ni로 도금된 Ti-Ni 합금, Cu와 Pd로 도금된 바나듐) 막 촉매로 수소의 투과도를 조사한 결과는 티타늄-니켈 막은 낮은 투과율을 보였고, 도금된 바나듐 막이 최고의 투과도를 보였다. Itoh 등[46]은 최근에 팔라듐 막 촉매를 통한 수소 투과도의 메카니즘을 연구하기 위한 실험들을 수행하였다. 그 결과 수소 투과도는 Siebert's law에 의해 지배되며, 무기막 표면에서 일어나는 탈수소화 반응의 활성은 낮게 얻어졌다. 무기막 촉매반응기는 120시간 이상 동안에도 안정한 조건하에 운전되었으며 팔라듐 합금 막(67% Pd, 20% Au, 13% Ag)은 순수한 팔라듐 막보다 약 1.7배 이상의 투과도를 보여주었다. 그들은 일반적으로 팔라듐 합금으로 된 무기막 촉매 반응기가 높은 수소 침투도와 무기막의 내구성을 향상시킨다고 결론지었다. Itoh그룹[47]에서는 또한 반응면에서 1-부텐을 부타디엔으로 전환시키는 탈수소화 반응을 그리고 팔라듐 무기막 촉매 반응기의 투과면에 sweep 기체인 산소에서 물에 의해 투과된 수소의 산화반응의 수행 가능성을 보여주었다. 이 경우에 있어서 팔라듐 막 반응기는 양쪽 모든 반응면에서 촉매로서 역할을 하며 산화반응은 무기막을 통과하는 수소 flux가 증가하여 흡열인 탈수소화 반응에 열에너지가 공급된다. Edlund와 Pledger[52]는 황화수소를 분해하는데 바나듐계

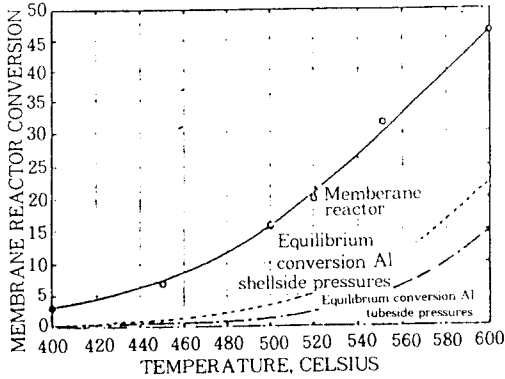


Fig. 5. Ethane conversion to ethylene vs. temperature[9].

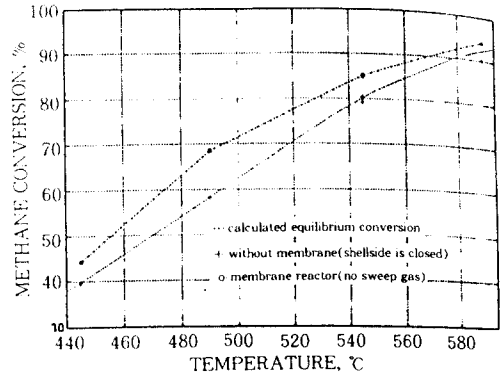


Fig. 7. Effect of membrane reactor on methane conversion[23].

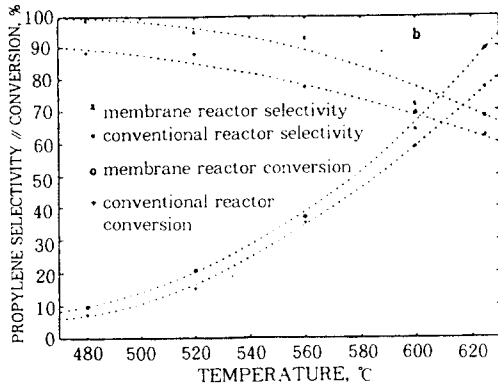


Fig. 6. Propane conversion and selectivity to propylene vs. temperature[8].

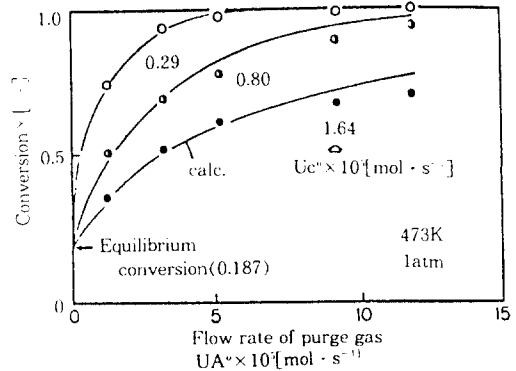


Fig. 8. Experimental and calculated results[25].

를 금속으로 하는 보합 금속 막을 700°C, $P_{H_2S} = 793kPa$ 에서 사용하였다. 바나듐계는 팔라듐과 달리 향상된 수소 투과도를 보여주며, 경제성을 향상시켰다. 이들은 또한 바나듐을 H_2S 로부터 보호하기 위해 백금을 무기막 입구에 사용하였으며, 이 백금은 분해 반응에 촉매로서 역할을 하였다. 투과면에서는 반응이 시작되고 끝나는 동안에 팔라듐의 산화를 방지하기 위하여 팔라듐으로 도금하였다. 또한 팔라듐을 무기막 입구에 사용한 결과 팔라듐은 빠르게 H_2S 에 의해 부식되는 반면에 백금은 크게 영향받지 않았으며, 거의 100%에 가까운 H_2S 의 전환율이 무기막 촉매 반응기내에서 얻어졌다.

4. 2. 탈수소 공정에의 응용

기존 탈수소화 공정에 있어서 전환율을 높임과 동

시에 선택도를 향상시키며, 분리공정의 부담을 저하시키고 운전 조건을 완화시키는 문제가 이들 반응의 커다란 관건이 되고 있다. 예를 들면 상업화된 프로판의 탈수소화 공정들은 낮은 평형 전환율로 인한 낮은 프로필렌 수율과 코크 생성으로 인한 심한 촉매 비활성화 문제가 공정의 효율을 크게 저하시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 반응의 제반적인 문제를 해결하는 방편으로 최근에 무기막 촉매 반응을 이용하는 연구가 행하여지고 있다. Tsotsis 등 [23]은 에탄, 프로판의 탈수소화 반응과 메탄의 수증기 개질 반응에서 무기막 촉매에 관한 다양하게 연구한 바 있다. 이들은 다공성 알루미늄을 원료로 하는 막 촉매 반응기(CMR) 형식의 무기막에 백금을 함침시켜 반응에 이용하였다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응기를 사용한 결과 에탄의 탈수소화 반응에서 400~600°C의 반응온도에서 6배의 전환율 향상을 얻

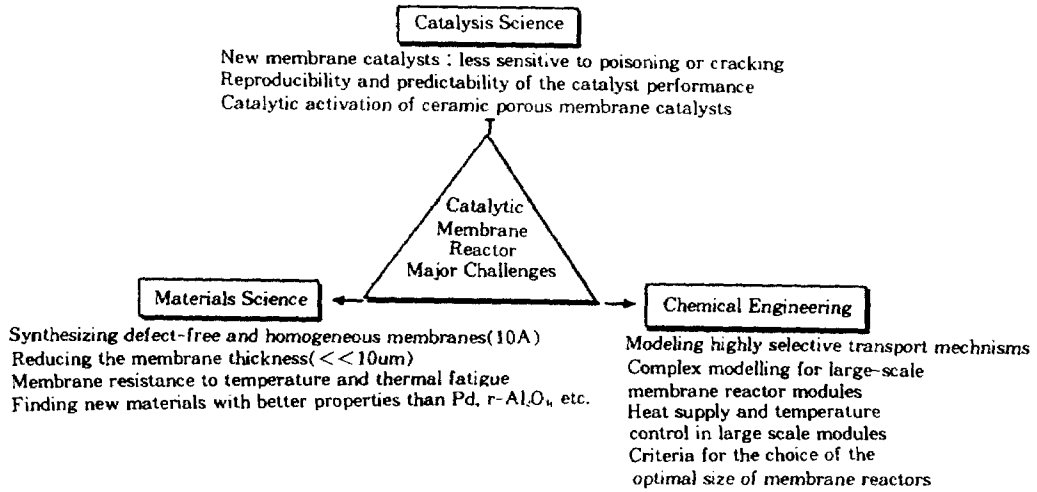


Fig. 9. Major challenges in the development of catalytic membrane reactor.

었다. 또한 프로판 탈수소화 반응의 경우 IMPER 형식의 무기막에 상업용 촉매인 r-Al₂O₃ 담체 위에 백금을 담지한 촉매를 사용하였고, 코킹으로 인한 촉매의 비활성도를 방지하기 위하여 수소를 반응물인 프로판과 함께 첨가하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 반응온도 480~625℃에서 프로판의 전환율과 프로필렌으로의 선택도가 기존의 반응기를 사용한 것보다 동시에 증가하였으며, 전환율의 경우 기존에 비해 1.8배 향상된 결과를 얻었다. 매탄의 수증기 개질반응 역시 칼슘 알루미늄에이트 위에 15% NiO가 담지된 촉매와 함께 IMPBR 형식의 무기막을 사용하였다. 알곤을 sweep 가스로 사용하여 445~590℃에서 실행한 결과 전환율이 모든 경우에 있어서 평형수치보다 증가하였다[23].

Itoh [46-48]는 Pt/Al₂P₃의 촉매를 담지한 팔라듐계 막 촉매 반응기를 사용하였다. 이 경우에 있어서 팔라듐관은 용기로써 또한 무기막으로써 사용되었다. 이 반응기는 746℃, 1기압에서 팔라듐 막을 투과하는 수소 제거를 위하여 sweep 가스로 알곤을 사용하였다. Fig. 8에 나타난 바와 같이 무기막 촉매를 사용한 경우 거의 100%에 가까운 시클로hex산 전환율에 도달하였으며, 이것은 일반 촉매반응에서 얻을 수 있는 평형치보다 현저하게 증가된 값이다. 에틸벤젠

으로부터 스틸렌으로의 탈수소화 반응의 연구가 Wu 등[53]에 의해 Iron oxide 촉매가 담지된 무기막 반응기를 사용하여 수행되었는데 이때 600~640℃온도에서의 반응결과는 기존의 반응기보다 15%의 전환율 증가를 보였다.

4.3. H₂S 분해 공정에서의 응용

Kameyama 등[54]은 Vycor 유리막과 알루미늄 막 반응기를 600~800℃에서 H₂S를 분해하는 반응에 사용하였다. 이때 무기막 반응기는 IMPBR 형식으로 무다공성 알루미늄 관으로 보호된 stainless steel shell로 둘러싸여지고, MoS₂ 촉매가 채워졌다. 이때 무기막은 H₂와 H₂S하에 온도 400℃에서 800℃, 216시간 동안 안정하게 작동하였으며, 800℃ 이상에서는 무기막이 수축되는 결과를 얻었다. Vycor 유리 막을 사용한 경우 황의 투과도가 낮았고 다공성 알루미늄을 무기막으로 사용한 경우 보다 더 높은 온도에서도 안정하였으며, 30배 이상의 투과도를 보였다. 또한 실리카나 알루미늄을 원료로 하는 세라믹 막에 몰리브덴, 텅스텐 혹은 루테튬을 얹혀 600℃ 이상의 온도에서 H₂S분해반응에 사용하기도 하고[55], 알루미늄, 실리카-알루미늄, 지르코니아 등을 원료로 하는 무기막 반응기에 MoS₂, 백금이나 팔라듐의 촉매

Table 6. Key Issues for the High-Temperature Catalytic Membranes

<i>Palladium Membranes</i>	
● Fabrication	Availability
● Cost/Performance	Durability
● Crack Free/Pinhole Free	Poisoning
● Very Thin(<10 μ m)	Sufficient hydrogen flux
<i>Inorganic Membrane</i>	
● Continued Development	
Size, Shape, Cost, Pore size	
Without cracks or macropores	
Durability	
Uniform microporosity	
● Reduced Costs	
<i>Composite Membranes</i>	
● Fabrication	
● Adhesion	
● Availability	
<i>Attachment of Membranes to Device</i>	
<i>Sufficient Heat and Mass transfer</i>	

를 사용한 결과도 보고되고 있다[56]. 이와 같이 무기막 반응기 자체에 활성촉매를 첨가하거나 결합할 경우 분해 반응에 사용함으로써 촉매반응과 생성물 분리기능을 동시에 수행하는 무기막 촉매 반응기로서의 기능을 발휘하는 것으로 알려져 있다.

5. 무기막 및 무기막 촉매의 경제적 측면

현재 생산되고 있는 세라믹 무기막은 고분자 분리막에 비해 3~10배이상 비싸며, 특히 팔라듐 합금 막과 같은 귀금속류는 훨씬 고가이다. 0.25 μ m 두께, 10 \times 10cm 크기의 Pd-Ag(30)-Ru(2) 무기막 sheet의 가격은 1,700\$, 0.1mm 두께의 Pd-Ag 합금 무기막 foil은 1m²당 52,000\$ 정도의 고가인 것으로 알려져 있다. 또한 SCT에서 생산되는 γ -Al₂O₃ 다층 무기막 튜브는 길이 25cm, 외경 1cm, 두께 1.5mm, 세공크기 4nm 규격제품이 개당 62\$ 정도인 반면에 Asahi Glass에서 시판되는 두께 0.5mm, 크기 5 \times 5cm 규격의 Vycor Glass Sheet는 개당 35.5\$로 제품에 따라 가격에 큰 차이가 있다. 특히 고가인 팔라듐 합금 막

의 경우 중간세공(20~500Å)의 크기를 갖는 세라믹 담체에 담지하여 가격을 낮추는 것이 세라믹 막 분야의 당면 과제의 하나로서 연구되고 있다.

1989년 세라믹 막 분야의 세계시장 규모는 총 31억\$로서 그 가운데 28억\$이 micro 및 ultra-microfiltration 용도에 사용된 바 있다[57]. 또한 전문가들의 예측으로는 20세기말에는 세계 시장규모가 432억\$로서 10배 이상 급신장되고 그 가운데 정유 산업에서 기체 분리용으로 80억\$이 사용될 것으로 추정되고 있다. 이러한 예측은 이미 개발된 제품보다 더 투과선택적인 세라믹 막의 대량 개발에 근거하고 있다. 앞서 언급한 것처럼 세라믹 막이 여러 가지 장점을 갖고 있지만 고온 촉매반응 및 기체분리에의 이용이 보다 확대되기 위해서는 생산비 생산량과 직결되기 때문에 세라믹 막 활용의 관건은 생산비 절감에 달려 있다고 해도 과언이 아니다. Chan과 Brownstein에 따르면 무기막의 형성으로 무기막의 엔지니어링 설계, 생산 및 사후 서비스 개선 등을 통해 세라믹 막의 생산비 절감이 가능할 것으로 지적한 바 있다[34].

6. 무기막 촉매기술의 당면과제

최근 몇 년 동안 무기막 반응기를 이용한 고온촉매 반응공정 연구분야가 빠르게 성장되어 왔다. 그러나 무기막 촉매기술이 아직까지 산업에 적극적으로 활용되지 못하고 있는 것은 촉매화학, 재료과학, 화학공학 측면에서 기술적으로 해결해야 할 과제가 남아 있기 때문이다. 즉, 무기막 촉매의 설계 및 제조비용이 비교적 고가인 관계로 제조비용의 절감이 중요하며, 원하는 성분에 대한 높은 투과선택도 및 투과도를 갖도록 설계가 가능해야 한다. 또한 고온의 반응공정인 경우에는 내열성 및 내구성을 갖는 무기막 촉매의 선정 및 제조의 재현성 문제가 된다. 이는 주로 촉매화학 및 재료과학적 측면에서 해결되어야 한다. 그리고 무기막 내부에 촉매활성점의 효율적인 도입 및 설계와 아울러 탄화수소가 관련된 반응공정의 경우 코크생성 등의 촉매 비활성화 방지를 통한 무기막 촉매의 수명개선이 관건이다. 한편 화학공학적인 측면에서는 무기막 촉매 반응기의 효율적인 모듈 설계 및 엔지니어링이 당면과제로 되어 있다.

참고로 Table 6에는 여러 가지 고온 무기막 촉매에서 해결해야 할 문제들이 열거되어 있다. 팔라듐 막

의 경우에는 고가인 관계로 원가절감 및 성능향상이 중요한 무다공성 막이기 때문에 금이 가거나 작은 구멍이 없어야 한다. 또한 귀금속들이 소결이나 피독에 의해 비활성화되는 것을 억제해야 된다. 일반적인 다공성 무기막은 세공크기 및 모양을 조절할 수 있고 미세세공의 균일성을 가져야 한다. 복합 재료 무기막은 조립과 결합 등의 문제를 해결해야 한다. 그리고 공통적으로 해결해야 할 과제는 무기막 반응기와 장치의 결합과 효과적인 열 및 물질전달 등이 지적된다.

7. 결 론

무기막 촉매기술은 고온의 촉매반응에서는 생성물의 수율 및 선택도 향상에 큰 장점을 갖고 있음을 확인할 수 있었다. 그러나 무기막 촉매 및 촉매 반응기가 실용화되기 위한 조건으로는 우선적으로 높은 투과도와 함께 매우 높은 투과선택도를 가져야 한다. 무다공성 막의 경우에는 투과도는 떨어지지만 높은 투과선택도를 얻을 수 있는 반면에 다공성 무기막의 경우에는 투과도가 높은 경우 투과선택도가 감소하는 경향이 있기 때문에 세공구조 및 크기를 조절하여 투과도와 투과선택도를 동시에 향상시키는 연구가 계속되고 있다. 아울러 충분한 투과능, 높은 열안정성, 화학적 안정성, 기계적 안정성을 필요로 하며, 적절한 촉매 활성화 및 촉매 비활성화에 대한 대책, 무기막 촉매 반응기의 모듈화, 효율적인 엔지니어링, 저가의 생산비를 필요로 하는 등의 많은 조건이 필요충분 조건으로서 고려되어야 한다. 그러나 이러한 조건을 모두 만족하는 것은 현실적으로 불가능하므로 이러한 많은 조건들을 최적화시키기위해 관련된 여러 분야의 상호보완적인 노력을 필요로 한다. Fig. 6에 나타낸 바와 같이 무기막 촉매 및 반응기 기술의 제시된 문제들을 해결하기 위해 촉매분야, 재료분야, 화학공학 분야의 상호보완적인 노력이 경주될 때 실용화 가능성을 더욱 높일 수 있다고 사료된다.

참고문헌

1. G. R. Gallaher Jr., T. E. Gerdes, and P. K. T. Liu, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 309(1993).
2. S. Agarwalla and C. R. F. Lund, *J. Membrane Sci.*, **70**, 129(1992).
3. A. M. Champagnie, T. T. Tsotsis, R. G. Minet,

- and E. Wagner, *J. Catal.*, **134**, 713(1992).
4. Y. V. Gokhale, R. D. Noble, and J. L. Falconer, *J. Membrane Sci.*, **77**, 197(1993).
5. J. N. Amor and T. S. Farris, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **75**, 1363(1992)
6. Z. D. Ziaka, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis, *J. Membrane Sci.*, **77**, 221(1993).
7. J. C. S. Wu and P. K. T. Liu, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, 322(1992).
8. Z. D. Ziaka, R. G. Minet, and T. T. Tsotsis, *AIChEJ.*, **39**, 526(1993).
9. A. M. Champagnie, T. T. Tsotsis, R. G. Minet, and I. A. Webster, *Chem. Eng. Sci.*, **45**, 2423(1990).
10. T. T. Tsotsis, A. M. Champagnie, S. P. Vasiletiadis, Z. D. Ziaka, and R. G. Minet, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2903(1992).
11. B. K. Abdalla and S. S. E. H. Elnashaie, *AIChEJ.*, **40**, 2055(1994).
12. Y. M. Sun and S. J. Khang, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1136(1988).
13. R. D. Noble, *Chem. Eng. Progress*, Nov., 13(1994).
14. H. C. Foley, *Catal. Today*, **22**, 235(1994).
15. J. N. Armor, *Appl. Catal.*, **49**, 1(1989).
16. J. N. Armor, *CHEMTECH*, **22**, 557(1992).
17. J. Zaman and A. Chakma, *J. Membrane Sci.*, **92**, (1994).
18. H. P. Hsieh, R. R. Bhave, and H. L. Fleming, *J. Membrane Sci.*, **39**, 221(1989).
19. A. Labot, J. A. Alary, J. P. Fabre, C. Guizard, and L. Cot, *Proc. Mat. Res. Soc. Symp.*, **73**, 659(1986).
20. R. R. McCaffrey, R. E. McAtee, A. E. Grey, C. A. Allen, D. G. Cummings, and A. D. Appelhans, *J. Membrane Sci.*, **28**, 47(1986).
21. K. H. Lee and S. J. Kang, *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **8**, 85(1987).
22. T. T. Tsotsis, A. M. Champagnie, S. P. Vasiletiadis, Z. D. Ziaka, and R. G. Minet., *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 397(1993).
23. J. F. Roth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **38**, 925(1988).

24. N. Itoh, *AIChE J.*, **33**, 1576(1987).
25. T. Okubo, K. Haruta, K. Kusakabe, S. Morooka, H. Anzai, and S. Akiyama, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 614(1991).
26. F. Tiscareno-Lechuga, G. C. Hill Jr., and M. A. Anderson, *Appl. Catal.*, **96**, 15(1993).
27. M. Oertel, J. Schmitz, W. Weirich, D. Jendrysek-Neumann, and R. Schulten, *Chem. Eng. Technol.*, **10**, 248(1987).
28. A. M. Adris, S. S. E. H. Elnashaie, and R. Hughes, *Can. J. Chem. Eng.*, **69**, 1061(1991).
29. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda, and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **67**, 223(1991).
30. T. Nozaki, O. Yamazaki, K. Omata, and K. Fujimoto, *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 2945(1992).
31. D. Eng, and M. Stoukides, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, **33**, 375(1991).
32. T. Nozaki, S. Hashimoto, K. Omata, and K. Fujimoto, *Ind. Chem. Eng. Res.*, **32**, 1174(1993).
33. K. K. Chan and A. M. Brownstein, *Ceram. Bull.*, **70**, 703(1991).
34. T. Hayakawa, T. Tsunoda, H. Orita, T. Kameyama, H. Takahashi, K. Fukuda, and K. Takehira, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 780(1987).
35. I. T. Caga, J. M. Winterbottom, and I. R. Harris, *Catal. Lett.*, **3**, 309(1989).
36. V. M. Gryaxonov, O. S. Serebryannikova, Yu. M. Serov, M. M. Ermilova, A. N. Karavanov, A. P. Mischenko, and N. P. Orekhova, *Appl. Catal.*, **96**, 15(1993).
37. S. Uemiya, N. Sato, H. Ando, and E. Kikuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 585(1991).
38. E. Kikuchi, S. Uemiya, N. Sato, H. Inoue, H. Ando, and T. Matsuda, *Chem. Lett.*, 489(1989).
39. E. A. Hazbun, *U. S. Pat.* **4**, 791, 079(1988).
40. H. Nagamoto and H. Inoue, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **14**, 377(1981).
41. H. Nagamoto and H. Inoue, *Chem. Eng. Commun.*, **34**, 315(1985).
42. H. Nagamoto and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **59**, 3935(1986).
43. B. J. Wood, *J. Catal.*, **11**, 30(1968).
44. N. Itoh, Y. Shindo, and K. Harya, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 430(1990).
45. N. Itoh, W. Xu, and K. Haraya, *J. Mem. Sci.*, **66**, 149(1992).
46. N. Itoh, and R. Govind, *AIChE Symp. Ser.*, **268**, 10(1989).
47. N. Itoh, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **23**, 81(1990).
48. R. Zhao, N. Itoh, and R. Govind, *ACS Symp. Ser.*, **437**, 216(1990).
49. J. Schmitz, L. Lucke, F. Herzog, and D. Glaubitz, in T. N. Verziroglu and A. N. Protsenko(Eds.), *Hydrogen Energy Progress VII*, Vol. 2, Int. Assoc. Hydrogen Energy, Pergamon, Oxford, 819(1988).
50. S. I. Prokopiev, Y. I. Aristov, V. N. Parnon, and N. Girodano, *Int. J. Hydrogen Energy*, **17**, 275(1992).
51. D. J. Edlund and W. A. Pledger, *J. Membrane Sci.*, **77**, 255(1993).
52. J. C. S. Wu, T. E. Gerdes, and P. K. T. Liu, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 309(1990).
53. T. Kameyama, M. Dokiya, M. Fujishige, H. Yokokawa, and K. Fukuda, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20**, 97(1981).
54. T. Kameyama, K. Fukuda, M. Dokiya, and Y. Kotera, *Jpn. Pat.* 7899, 078(1978).
55. T. Abe, *Eur. Pat. Appl.*, **228**, 885(1987).
56. B. Z. Egan, International Report ORNL/TM-11345, Oak Ridge National Laboratory, 1989.