

## 기체 분리용 무기막의 제조와 응용

하 흥 용\* · 남 석 우 · 홍 성 안

한국과학기술연구원 환경·공정 연구부  
(1999년 6월 30일 접수)

### Fabrication and Application of Inorganic Membranes

Heung Yong Ha\*, Suk Woo Nam, and Seong-Ahn Hong

Environment and Process Technology Division, Korea Institute of Science and Technology  
P.O. Box 131, Cheongryang, Seoul 130-650, Korea

(Received June 30, 1999)

#### 1. 서 론

금속, 세라믹, 무기 고분자 등으로 제조된 무기막을 이용한 분리기술은 오랫동안 기체 또는 액체의 분리공정에 이용되어 왔으며, 재료기술의 발달로 양질의 무기 분리막의 제조가 가능하게 됨에 따라 기공 크기가 4nm~5 μm 범위의 다공성 유리, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아 등의 무기 분리막이 상용화되기 시작하였다[1, 2]. 무기막은 대부분의 유기고분자 분리막에 비하여 열에 강하고, 구조적 안정성이 크며, 생화학적 내성이 큰 장점이 있기 때문에(Table 1), 폐수처리, 식품가공, 석유화학 분리공정 등의 목적으로 많은 연구가 이루어져 왔으며[3], 최근 들어서는 이러한 무기막을 기체 분리에 이용하려는 노력이 활발히 이루어지고 있다. 특히, 무기막은 높은 열 안정성을 갖고 있기 때문에 적당한 선택도와 투과도를 갖게된다면 상용화된 유기고분자막의 사용이 불가능한 200℃ 이상의 고온에서 기체를 분리하는데 이용될 수 있다. 또한 이러한 무기막을 고온 촉매반응에 사용하게 되면 생성물 중 일부를 선택적으로 분리시키므로써 반응과 분리를 하나의 공정에서 진행시킬 수 있을 뿐만 아니라, 열역학적 수치 이상의 높은 전환율을 얻을 수 있게 된다. 또한, 반응물 중 일부를 막을 통해 주입하여 반응 정도를 조절함으로써 원하는 생성물의 수율을 높일 수도 있다.

무기막은 크게 다공성 (porous)과 비다공성 (non-porous)으로 구분된다. 유리, 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아, 금속 등의 재질로 이루어진 다공성 무기

막은 기공이 커서 투과도가 큰 반면에, 기체분리가 주로 Knudsen diffusion에 의해 이루어지기 때문에 분리선택도가 너무 낮고 따라서, 분리막 반응기 등에 사용하여 반응효율을 증가시키는 데는 한계가 있다. 이에 비해 비다공성의 무기막들은 특정기체에 대해 매우 높은 선택도를 보이나, 반대로 투과도는 매우 작은 특성을 갖고 있다. 예를 들어, 팔라듐이나 지르코늄 등의 금속은 수소에 대한 선택 투과도가 매우 높아 수소 분리 및 탈수소 반응 등과 연계하여 많이 연구되고 있으며, 실리카 유리도 수소를 투과시키는 특성을 갖고 있기 때문에 이를 이용하려는 연구가 이루어지고 있다. 그러나, 이러한 비다공성 물질들은 기체의 투과도가 낮기 때문에 투과도를 높이기 위해서는 막을 매우 얇게 만들어야 하나, 이 경우 막의 기계적 강도가

**Table 1.** Advantages of inorganic membranes over organic membranes

- Thermal and chemical stability
- Structural stability without the problems of compaction or swelling
- Mechanical strength
- Resistance toward microbiological attack
- Ease of cleaning and regenerating
- Well defined pore structures

현저히 저하되는 단점이 있다. 또한, 팔라듐과 같은 금속은 값이 비싸기 때문에 실용화에 문제가 있다.

최근 들어서는 기존의 분리막들이 갖고 있는 이러한 단점들을 해결하고 무기막의 분리특성을 향상시키기 위해 다공성 무기막의 기공을 미세기공 또는 비다공성의 얇은 막(수  $\mu\text{m}$ )으로 덮은 새로운 형태의 복합 무기막에 대한 연구가 활발히 이루어지고 있다. 이러한 복합막은 다공성 막이 지지체의 역할을 하기 때문에 기계적 강도가 크게 향상되며, 또한 기체의 투과는 비다공성의 박막을 통해 이루어지므로써 높은 선택도를 갖게 된다. 이때 미세공 또는 비다공성 박막의 재료로는 실리카, 알루미늄, 지르코니아, 타이타니아, 제올라이트, 분자채 탄소, 팔라듐 등이 이용된다. 복합막을 구성하는 다공성 지지체와 박막은 출발물질과 제조방법이 매우 다르다. 일반적으로 사용되는 다공성 세라믹 지지체는 주로 입자크기 10~50  $\mu\text{m}$  정도의 분말을 사용하여 압출법 및 캐스팅 법으로 제조된다[4, 5]. 이에 비해, 박막 제조에는 솔-젤(sol-gel), 무전해도금(electroless-plating), 수열합성법(hydrothermal synthesis) 등의 액상합성법이나, 화학증착(chemical vapor deposition), 스퍼터링(sputtering) 등의 기상합성법 등이 주로 사용된다.

무기막은 고온의 혼합기체 중에서 수소나 이산화탄소 등을 분리하거나, 배출기체에 존재하는 고형입자의 분리 등에 이용될 수 있으며, 고온의 촉매 반응기로 사용하여 반응과 동시에 생성물을 분리하므로써 반응 효율을 향상시킬 수 있다. 촉매 반응으로는 주로 탈수소 반응에 대한 연구가 이루어져 왔으나, 최근 들어서는 메탄 부분산화 반응에서와 같이 반응물의 공급 속도를 조절하므로써 반응속도와 반응생성물의 선택도를 변화시키려는 연구가 이루어지고 있다. 이외에도 배기 기체 중에 존재하는 미량의 VOCs(volatile organic compounds) 제거에 무기막을 적용할 수도 있다.

무기막 제조기술의 발달로 인해 새로운 형태의 고성능 무기막이 개발됨에 따라 적용분야와 무기막 시장이 점차 커지고 있으나, 무기막의 상용화는 현재로서는 정밀여과(microfiltration), 한외여과(ultrafiltration), 생화학분리(bioseparation) 등과 같이 주로 액상분리 분야에 국한되어 있다. 고온의 기체 분리 등에 상용화 가능한 새로운 무기막의 개발은 더디게 진행되고 있고, 무기막의 생산비는 여전히 높은 상태이기 때문에 기체 분리 분야에서의 무기막의 상용화 가능성에 대한 평가는 엇갈리고 있는 실정이다. 따라서, 무기막의 상용화는 적용분야에 따라 매우 다른 양상을 나타낼 것이며, 무기막의 성능, 공정의 운전조건, 디자인, 장

기적인 전망 등과 같은 요인에 의해 결정될 것이다. 무기막의 상용화를 위해서는 무기막 고유의 장점을 살리는 동시에 현재 드러나 있는 여러 가지 기술적 문제점들을 해결해야 한다. 다음 Table 2는 이러한 문제점들을 나열한 것이다.

현재 기체 분리나 촉매반응기 분야에서의 무기막 시장은 Fig. 1에 나타난 바와 같이 급격하지는 않으나 서서히 증가 추세에 있으며, 무기막 반응기의 경우는 앞으로 약 10년 정도 이후에 상용화가 가능할 것으로 예상된다. Business Communication Company[6]의 1994년도 통계에 따르면 무기막의 총 판매액은 1993년 현재 약 4천만 달러로 추산되며, 2003년에는 2억2천8백만 달러에 이를 것으로 예상된다(이 중 70%가 세라믹 분리막임). 현재 분리막 시장은 액상분리나 기상분리에 관계없이 고분자 분리막이 주류를 이루고 있으며, 고분자 분리막을 포함한 전체 분리막 시장은

**Table 2.** Requirements for commercial application of membrane systems[4]

1. Low cost production of separation units (modules and/or installations)
  - easy scaling up from laboratory to production installations
  - reproducible fabrication processes
  - not too expensive high quality supports
2. Reliability of components in
  - ambient conditions
  - high temperature applications ( $T \geq 200^\circ\text{C}$ )
    - : reliability of ceramic components availability
    - of reliable sealing technologies
3. Long-term stability of pore (material) structure
  - thermal or chemical properties
  - separation and/or permeation properties
  - mechanical stability of support and separation layer under cyclic temperature and/or pressure regime
4. High surface area to volume ratio
  - module architecture
5. Specific conditions of high separation and permeation
  - intrinsic membrane properties and limitations
  - process conditions and membrane architecture
  - fabrication technology of thin separation layers on large surface areas of asymmetric graded support systems
  - knowledge of permeation limiting surface processes

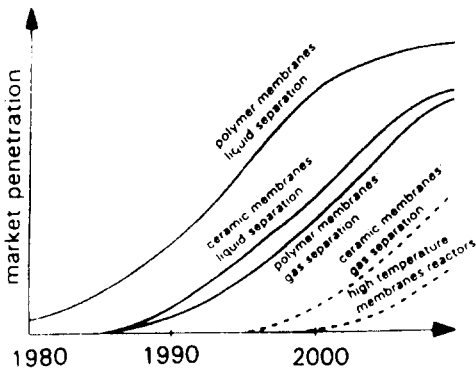


Fig. 1. Qualitative scheme of expected market penetration as a function of time for different groups of membrane applications[4].

2000년에 약 13억 달러에 이를 것으로 예측되고 있다.

본고에서는 분리막에서의 기체 분리 메카니즘, 무기막의 제조 방법 및 분리막 특성, 분리막의 성능 제고 방안, 기체분리 및 촉매 반응기로서의 응용 예 등에 대한 여러 가지 연구 사례들을 검토해 보고자 한다.

## 2. 기체 분리 메카니즘

무기막에 대해 검토하기에 앞서 분리막을 통한 기체 투과 메카니즘에 대해 간단히 정리하고자 한다. 막을 통한 유체 또는 용질의 이동은 막의 물리적 구조와 화학적 성질 등에 따라 여러 가지 다른 메카니즘에 의해 이루어진다. Fig. 2는 분리막의 기공크기에 따라 지배적으로 나타나는 기체 투과메카니즘을 나타낸 것이다.

### 2.1. 비다공성 막의 기체 투과 메카니즘

비다공성 막 (non-porous membrane) 에서 기체의 투과기구는 막의 재질에 따라 달라지는데, 금속막에서는 기체가 이온 또는 원자 형태로 분해되어 이동하기 때문에 불활성 기체는 금속막을 투과하지 못하며, 용해-확산(solution-diffusion) 메카니즘에 의해 기체가 이동하게 된다[7]. Fig. 3은 팔라듐 막을 통한 수소의 이동 메카니즘을 도시한 것으로 막의 한 쪽 면에서 기체가 흡착되어 막을 통해 이동한 다음, 반대쪽 면에서 증발되거나 또는 막과 접하고 있는 유체 속으로 녹아 들어가며, 막의 표면과 유체 사이에는 열

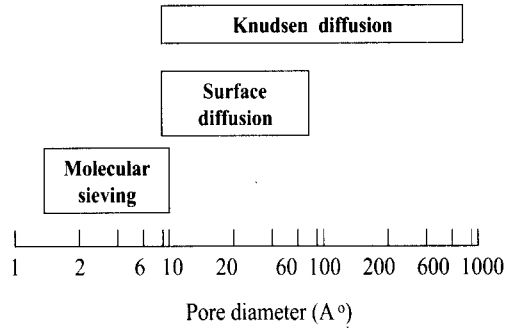


Fig. 2. Approximate operative pore size ranges for various mechanisms. Assuming a typical penetrant diameter of 4Å for placing the range for surface diffusion and molecular sieving.

역학적 평형이 이루어진다. 막을 통한 기체의 투과 공정은 다음과 같이 몇 단계로 구분할 수 있다: (1) 기체 분자들과 막 표면의 충돌, (2) 흡착 — 또는 흡착에 따른 기체 분자의 분해, (3) 기체 분자의 용해, (4) 농도 차에 의한 확산, (5) 반대 쪽 표면으로의 이동 — 원자 또는 이온의 재결합, (6) 탈착. 이때 기체의 투과도는 식(1)에서와 같이 기체 압력의 제곱근에 비례한다[8].

$$J = Q [P_1^n - P_2^n] / L \tag{1}$$

J = permeate flux, Q = permeability,

L = membrane thickness,

P<sub>i</sub> = gas pressure on the membrane surface

(1 = upstream, 2 = downstream)

윗 식에서 상수 n은 일반적으로 0.5인 것으로 알려져 있는데[9, 10], 이것은 기체 투과 과정 중에서 팔라듐 막 내부에서의 기체 확산 (bulk diffusion)이 율속단계이며, 용해된 수소의 농도는 수소 압력의 제곱근에 비례한다는 가정 하에 얻어진 값이다. 즉, 윗 식에서 제곱근은 막 내부에서 기체가 원자형태로 존재한다는 것을 의미한다. 그러나, 연구결과에 따라서는 n이 0.6~0.8 일 때 실제 데이터와 잘 일치되는 경우도 보고되고 있다[11, 12].

이에 비해, 세라믹 물질인 비다공성 실리카 유리에서는 Fig. 3에 도시된 바와 같이 기체가 분자형태로 이동되며, 따라서 투과도는 압력차에 정비례하여 증가한다.

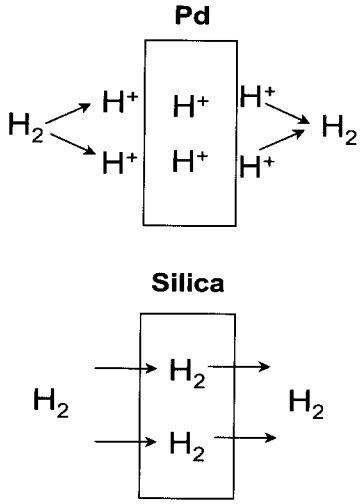


Fig. 3. Transportation of gaseous species through dense palladium and amorphous silica membranes.

2.2 다공성막의 기체 투과 메카니즘

다공성 막에서의 기체 이동 메카니즘은 Fig. 4에 도시된 바와 같이 크게 4 가지 즉, Knudsen diffusion, surface diffusion, capillary condensation with liquid flow, molecular sieving 등으로 나뉘어지며[13, 14, 15], 이것은 기체의 성질 및 막의 기공 크기에 의해 결정된다.

2.2.1. Knudsen 확산

Knudsen diffusion은 Knudsen number,  $Kn = \lambda / r > 100$  ( $r$  = pore radius,  $\lambda$  = mean free path of a species) 인 범위 즉, 기공 크기가 1~10 nm 범위에서 명확히 나타나며, 식 (1)에서처럼 기체의 투과 속도는 온도와 분자량의 제곱근에 반비례한다.

$$J_A = \frac{8\pi r^3}{3\sqrt{2\pi MRT}} \left( \frac{P_h - P_l}{l} \right) \quad (2)$$

$$J_A / J_B = (M_B / M_A)^{1/2} \quad (3)$$

$J_A, M_A$  = flux and molecular weight of a species A, respectively.

한편,  $\lambda$ 는 기체의 종류와 압력에 따라 변화하여 아래와 같은 식으로 나타내지며, 대표적인 기체들의 mean free path는 Table 3과 같다.

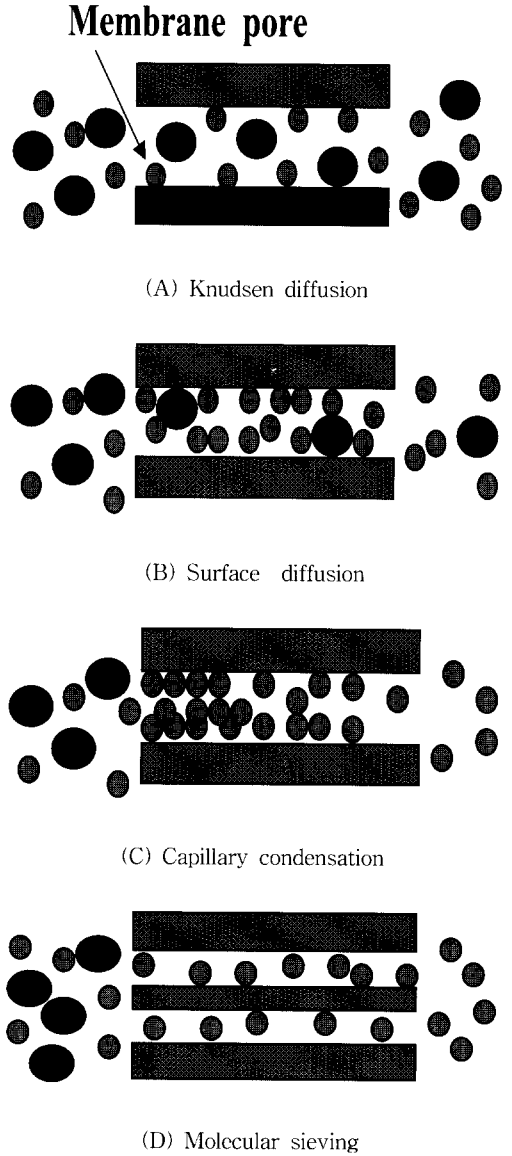


Fig. 4. Transport mechanisms for gaseous mixtures through porous membranes.

$$\lambda = (1/\sqrt{2}\sigma)(kT/P) \quad (4)$$

$\sigma$  = the collision cross-section of the gas molecules,  $\pi d^2$

$$k = 1.38 \times 10^{23} \text{ J/K}$$

0.01 < Kn < 100 의 범위에서는 laminar flow와 Knudsen flow가 동시에 나타난다. 위 관계식들은 단

**Table 3.** Mean free path and kinetic diameter data of various gases

Molecule	Molecular weight	Mean free path (nm)	Kinetic diameter (Å)
He	4	180	2.6
H <sub>2</sub>	2	112	2.89
O <sub>2</sub>	32	64.7	3.46
Ar	40	63.5	3.4
N <sub>2</sub>	28	60.0	3.64
CO	28	58.4	3.76
NH <sub>3</sub>	17	44.1	2.6
CO <sub>2</sub>	44	39.7	3.3
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	28	34.5	3.9

일 성분계뿐만 아니라 다성분계에서도 성립하나, 대부분의 기체 성분들은 분자량이 10~100 사이에 있기 때문에 Knudsen diffusion에 의한 분리선택도는 크지 않다. 예를 들어 메탄과 질소의 Knudsen 투과도 비는 1.53 정도이다. 따라서 이 영역에서는 기체 혼합물을 효과적으로 분리하기가 어렵다.

**2.2.2. 표면 확산 (Surface diffusion)**

표면 확산 (surface diffusion) 메카니즘은 흡착된 기체분자가 기공표면의 흡착 site 사이를 이동하는 것을 말하는데, 기공의 벽면에 흡착된 기체 분자들은 표면 농도차에 의해 막을 통해 이동하게 된다. 이러한 표면확산은 미세기공 막에 있어 중요한 요소가 된다. Fick's law를 이용해 2차원적 표면확산에 대한 식을 쓰면 다음과 같다[16, 17]

$$J_s = D_s \left( \frac{C_{sh} - C_{sl}}{l} \right) \tag{5}$$

$J_s$  = surface diffusion flux,  $D_s$  = surface diffusivity

$C_{sh}$ ,  $C_{sl}$  = surface concentrations of high pressure side and low pressure sides, respect.

미세기공 막에서는 Knudsen flow와 표면확산이 동시에 일어나므로 국부적 평형 개념을 도입하여 전체 기체확산 속도를 계산하면 다음 식으로 나타낼 수 있으며,

$$J = J_{kn} + J_s \tag{6}$$

이러한 전체 투과도 (permeability)를 온도와 압력의 함수로 나타내면 다음과 같다.

$$Q\sqrt{MT} = A + B T \exp\left(-\frac{C}{T}\right) \tag{7}$$

여기에서 매개변수 A, B, C는 주어진 계에 따라 달라지며, 첫 번째 항인 상수 A는 Knudsen flow를, 두 번째 항은 표면확산을 나타낸다.

표면확산은 이동되는 분자의 에너지상태와 표면과의 상호작용에 의해 결정되며, 어느 한 성분의 흡착력이 다른 성분에 비해 클 때 영향을 나타낸다. 표면에 흡착된 성분은 흡착되지 않은 성분에 비해 빠르게 이동되는데, 이것이 곧 투과도의 차이로 나타나기 때문에 기체의 분리가 가능해진다. 표면확산은 기공의 크기에 관계없이 나타나지만 기공의 공간을 통한 투과도가 지배적인 경우에는 무시할만한 정도로 작아지게 된다. 따라서 표면확산은 기공의 직경이 1~10 nm 정도이거나 비표면적이 큰 경우에 중요한 역할을 하게 된다.

**2.2.3. 모세관 응축에 의한 액상흐름 (Capillary condensation with liquid flow)**

기체분자들과 기공벽면과의 흡착력이 크면 열역학적 포화점 이하에서도 응축이 일어나게 되는데, 이러한 현상을 모세관 응축 (capillary condensation)이라 부른다. 이 때의 낮아진 응축압력은 다음의 Kelvin 식으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{RT}{\rho} \ln \frac{P_t}{P_o} = -J\gamma + (P_t - P_o) \tag{8}$$

$\rho$  : density of capillary condensate

$J$  : mean curvature,

$\gamma$  : surface tension

$P_t$ ,  $P_o$  : capillary and saturated condensation pressure, respectively.  $P_t < P_o$

모세관 응축과 액체 흐름에 의한 분리 메카니즘 (separation by capillary condensation with liquid flow)은 기체 혼합물 중 어느 한 성분이 모세관 응축 현상에 의해 응축되는 경우 매우 유효하게 된다. 이 경우 기공들은 응축액에 의해 막혀버리기 때문에 응축되지 않는 성분들은 막을 통과하지 못하게 됨으로써 분리가 이루어진다[18, 19]. 모세관 응축현상에

의한 분리는 비교적 낮은 온도에서 (예, 0°C 부근) 이루어지며, 이때 다른 성분들이 액화된 기체 속에 녹지 않아야 분리가 가능해진다. 예를 들어, H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> 계[20]와 H<sub>2</sub>O/H<sub>2</sub> 계[21]에서 이런 현상이 관찰되는데, 여기에서 H<sub>2</sub>S와 H<sub>2</sub>O는 각각 기공 내에 응축되어 이동되는 반면에 응축액에 용해되지 않는 H<sub>2</sub>는 기공이 막혀 버려 막을 투과하지 못하게 된다.

#### 2.2.4. 분자체 가름 (Molecular sieving)

Molecular sieving 은 엄밀한 의미에서 말하면 특정 크기나 모양을 갖는 분자들은 전혀 통과되지 않고 분자 크기가 작거나 다른 모양을 갖는 분자들은 자유롭게 통과하는 현상을 말한다. 이것은 제올라이트에서 가장 명확히 관찰되며, 이외에도 molecular sieve carbon처럼 크기가 비슷한 분자들에 대해 큰 투과도 차이를 갖게 하는 물질들이 있다[22, 23]. 분자체에서 분자들이 통과하는 미세관벽 (microporous barrier) 들은 3차원 구조를 갖고 있고, 크기가 일정하지 않으며, 또한 각 기공들이 서로 연결되어 있기 때문에 막을 통과하는 동안 분자들은 여러 가지 다른 조건에 접하게 되고 따라서, 이동되는 메커니즘이 구간마다 달라지게 된다. 즉, 어떤 구간에서는 molecular sieving 이 지배적이고, 다른 구간에서는 Knudsen diffusion 이나 표면확산이 유효하게 된다. 그러나 기공의 크기가 분자크기의 2~3배 이내인 경우에는 전체적으로 molecular sieving 에 의해 분자이동이 결정된다.

#### 2.2.5. 활성 확산 (Activated diffusion)

기공크기가 작아져서 분자크기 수준에 도달하게 되면 기공의 공간은 아주 좁아져서 기체상에 존재하는 분자와 표면에 흡착된 분자들과의 구분이 명확치 않게 된다. 또한 기공 벽면들이 서로 아주 근접해 있기 때문에 interaction potential이 증폭되어 증폭되므로써 기공내의 분자들은 더욱 큰 potential을 갖게 된다. 즉, 기체 분자들은 기공벽면의 강한 인력을 받는 상태에서 좁고 긴 통로를 따라 이동하게 되는데, interaction potential이 크게 증폭되어 있기 때문에 기체 분자들이 이동하기 위해서는 activation energy barrier를 극복해야 한다. 이것이 분자체나 제올라이트에서 나타나는 현상이며[15], 이러한 분리막에서는 기체의 분자크기가 결정적인 인자로 작용한다. 작은 분자들은 (또는 큰 기공 내에서는) 작은 interaction potential을 갖게 되고, 따라서 확산계수가 크다. 그러나, 분자크기가 증가하면 (또는 작은 기공 내에서는) potential이 커지게 되고, 확산계수는 감소하게 된다. 즉, 이러한 경우에 있어서는 확산계수가 기체 분자의

kinetic diameter에 의해 결정된다.

활성확산(activated diffusion)은 표면확산과 유사한 식으로 표현되는데, 확산계수는 다음과 같은 활성화에너지(activation energy, E<sub>a</sub>)와 상수 D<sub>0</sub>를 갖는 Arrhenius 형태의 식으로 나타내진다.

$$D = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (9)$$

### 3. 무기막의 종류와 특성

#### 3.1. 무기막의 종류와 구조

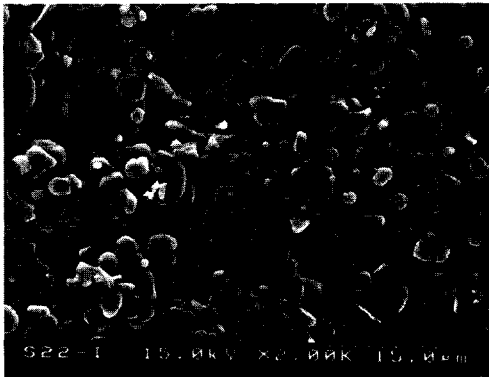
무기막은 재질에 따라 ceramic, metallic, polymer analog, carbon 의 4 종류로 분류할 수 있으며, 이것은 다시 구조에 따라 다공성 (porous)과 비다공성 (non-porous) 막, 그리고 대칭막 (symmetric) 과 비대칭막 (asymmetric) 으로 구분된다[2, 5]. 다공성 막을 이루는 기공은 크기에 따라 macropore (50 nm 이상), mesopore (2~50 nm), 그리고 micropore (2 nm 이하)로 구분된다. 대칭막은 막의 기계적 강도가 큰 장점이 있으나 막의 두께 (0.5~3 mm)가 매우 두껍기 때문에 유체 흐름에 대한 저항이 커서 실용화에는 적합치 않다. 현재 산업적으로 많이 사용되고 있는 다공성 무기막은 주로 세라믹 계통의 비대칭 막이며, 원자력 산업에서 기체 분리용으로 개발된 막을 이용 또는 발전시킨 것들이다. 이들 세라믹 막은 기공 크기, 지지체의 종류, 그리고 형태 등에서 서로 차이가 있으며, 주요 구성 성분으로는 알루미늄, 타이타니아, 지르코니아, 실리카 등이 있다. 비대칭 복합막을 구성하는 각 층의 표면구조를 살펴보면 Fig. 5와 같다. 다공성 세라믹 막은 사출법이나 슬립캐스팅 법으로 제조하며, 기공크기는 5~10 μm 정도이다(Fig. 5(A)). 다공성 지지체의 기공크기를 줄이기 위해 먼저 슬러리 코팅법으로 기공크기 0.1~1 μm의 중간층을 형성시키고 (Fig. 5(B)), 이 위에 솔-젤이나 CVD 등의 방법을 사용하여 분리층 역할을 하는 박막을 코팅한다 (Fig. 5(C)). 제조된 박막의 기공은 4~100 nm 정도 범위가 된다. Fig. 5(C)의 박막은 솔-젤법으로 제조된 γ-alumina 박막으로 기공크기는 약 4 nm 수준이다. Fig. 5(D)는 비대칭 복합막의 단면사진으로서 막의 기계적 강도를 부여하는 다공성 지지체 (macroporous support : 두께 = 0.5~2 mm) 부분과 중간층 (두께 = 0.01~0.1 mm) 그리고 분리가 이루어지는 미세기공 박층 (microporous thin layer, 두께 = 1 μm)이 명확히 구분된다. 필요에 따라서는 미세기공 박층 위에 다시 극미세 기공 박층(기공직경 < 2

nm)을 입히게 된다. 다공성 지지체로 사용되는 물질로는 alumina, granular carbon, sintered metals, silicon carbide 등이 있으며, 분리층은 주로 알루미늄, 실리카, 타이타니아, 지르코니아 등이 사용된다. 한편, Vycor나 미세공 유리와 같은 유리막은 대칭형 기공구조와 단일분포의 기공크기를 갖는다. 일반적으로 무기막의 형태는 판, 원판, 원형관, 중공사(hollow fiber) 또는 벌집형으로 되어 있으며, 실제 공정에서는 Fig. 6과 같은 관다발 형태의 모듈을 사용한다.

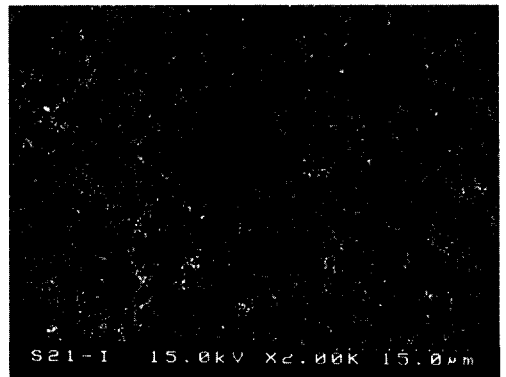
일부 비다공성 금속은 특정 기체 (수소 또는 산소)에 대해서만 투과성을 가지며, 이때 기체는 용해-확산 기구 (solution-diffusion mechanism)에 의해 금속막을 투과하게 된다. 대표적인 예로 팔라듐 또는 팔라듐 합금체 (Ag, Ni 또는 6족, 7족 금속과의 합금)

가 있으며, 이들은 수소에 대해서만 선택적인 투과성을 갖는다[24]. 순수 팔라듐은 반복적인 수소의 흡,탈착에 의해 부서지기 쉬운 상태로 변화되는 단점이 있기 때문에 이를 방지하기 위해 은이나 니켈 등의 금속과 합금을 만들어 사용하는 것이 보통이다. 팔라듐계통의 무기막은 은박지(foil) 또는 원형관 형태로 만들어지며, 투과도를 증진시키기 위해 막의 두께를 얇게 하고 또한, 반응기의 단위 부피당 표면적을 높이기 위해 이중 나선형의 구조를 취하기도 한다[24, 25].

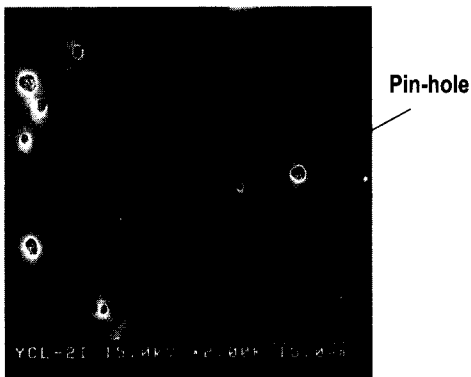
비정질 실리카 유리 (amorphous silica glass)는 격자 구조에 극미세 의 빈 공간 (open space)이 존재하기 때문에 수소(분자크기=2.5Å)와 헬륨(1.95Å)과 같은 작은 기체에 대해 높은 투과성을 보이며, 질소(3.4Å)와 같은 큰 분자들은 수소에 비해 1/10<sup>5</sup> 이하



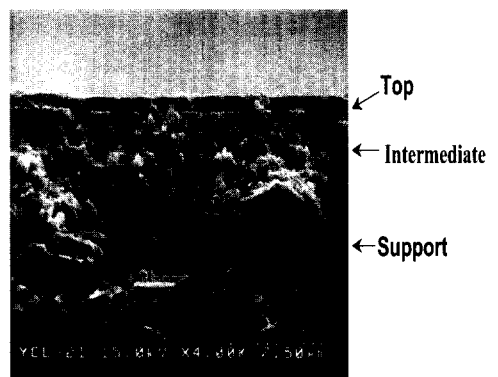
(A) Alumina porous support, pore dia. = 0.8 μm



(B) Intermediate layer,  $d_p = 0.2 \mu\text{m}$



(C)  $\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$  top layer with pin-holes formed by sol-gel process



(D) Crosssection of a composite membrane

**Fig. 5.** Morphologies of the surfaces of (A) porous support, (B) intermediate layer, and (C) top layer, and (D) crosssection of a composite ceramic membrane

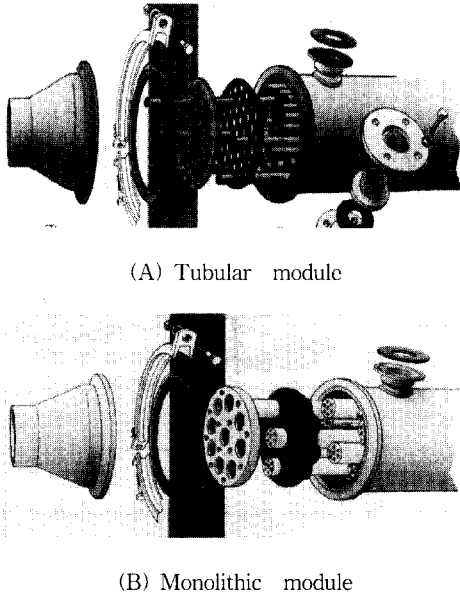


Fig. 6. Ceramic membrane modules with (A) tubular and (B) monolithic membranes

의 투과도를 갖는다[7]. 이에 비해 결정성 실리카(quartz)는 격자구조가 치밀하기 때문에 빈 공간이 없어져서 수소의 투과도가 비정질 실리카에 비해  $1/10^7$  정도에 불과하다. 따라서, 비정질 실리카를 박막으로 사용하면 수소나 헬륨을 선택적으로 분리할 수 있다.

### 3.2. 박막의 종류 및 제조방법

앞에서 살펴본 바와 같이 무기막은 고온의 기체 분리에 이용이 가능하며, 또한 분리막 촉매 반응기는 반응과 생성물 분리가 동시에 이루어지기 때문에 반응 수율이 기존의 반응기에 비해 크게 증가되는 장점을 갖고 있다. 반응기로 사용되는 무기막으로는 porous Vycor glass, porous alumina, 팔라듐 또는 그 합금체가 주로 사용되는데, 이 중에서 Vycor 유리막은 기공 크기가 40Å 이상이므로 주로 Knudsen diffusion 메카니즘에 의해 기체 분리가 이루어지고 따라서, 선택투과도가 비교적 낮기 때문에 반응 전환율을 높이는 데 한계가 있다. 한편, 팔라듐 막은 수소만을 투과시키기 때문에 반응 전환율을 크게 높일 수 있으나, 막의 강도를 유지시키기 위해서는 막이 두꺼워야 하기 때문에 (0.1 mm 이상) 수소의 투과도가 낮아지게 된다.

기존의 다공성 무기막이 갖고 있는 이러한 단점들을 보완하여 선택도와 투과도를 동시에 높이기 위한 새로운 형태의 막이 박막 담지 무기막 (thin-film-

Table 4. Methods for the deposition of thin solid films on porous inorganic membranes.

Method	Film Deposit	Ref.
CVD	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , Pd	32, 36, 39
Sol-gel	SiO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub>	40, 41, 78
Electroless plating	Pd, Pd-Ag	47, 50
Sputtering	Pd, Pd-Ag	52, 65
Hydrothermal treatment	Zeolite	84, 85, 86
Pyrolysis	Carbon	88, 90

coated membrane) 이다. 이것은 다공성 무기막의 표면 위에 특정기체에 대한 선택투과성이 큰 박막 (두께 = 약 10 $\mu$ m 이하) 을 입혀 기공 크기를 20Å 이하로 줄이거나 또는 완전히 막아버린 것이다. 기공을 덮은 박막은 매우 얇기 때문에 기체 투과도는 크게 줄어들지 않는 반면에 선택도는 크게 증가된다. 또한 박막은 두꺼운 다공성 막에 의해 지지되어 있는 상태이기 때문에 전체적으로 기계적 강도가 커서 막의 안정성이 증가하게 된다.

박막의 제조방법은 여러 가지가 있으며 박막의 요구되는 특성, 재질 그리고 지지체(support)의 성질에 따라 알맞은 방법을 사용한다. 다공성 지지체 위에 박막을 담지시키기 위해 사용하는 방법은 박막의 종류에 따라 다르며, Table 4에 예시된 바와 같이 세라믹 박막의 제조에는 CVD[29-39]나 솔-겔법[40-45], 팔라듐 박막에는 electroless plating[46-50], CVD[9, 51], sputtering법[52] 그리고, 제올라이트 박막에는 수열합성법[53, 54], 그리고 분자체 탄소 막에는 열분해법(pyrolysis) [22, 88-90] 등이 주로 사용된다.

#### 3.2.1. 화학증착법 (Chemical vapor deposition)

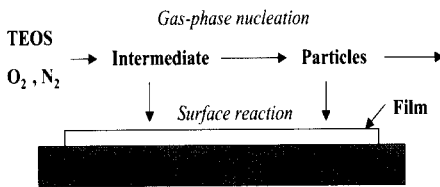
화학증착법은 기체 상태에서 반응을 일으켜 기판 위에 고체 박막을 제조하는 방법으로서, 증착시키려고 하는 물질을 기화시킨 다음 기판 (substrate) 위에서 다른 기체, 증기 또는 액체와 반응시키면 기화되지 않는 고체 생성물이 얻어지고, 이것이 기판에 증착되어 박막을 형성하게 된다(Fig. 7)[39]. 화학증착법은 여러 가지 화학반응에 응용될 수 있기 때문에 다양한



**Table 5.** Typical CVD reactions for the synthesis of membranes

Carrier gas	Film deposit	Deposition temp. (°C)	CVD reaction	Ref.
H <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	200~500	SiH <sub>4</sub> + O <sub>2</sub> → SiO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>	31
N <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub>	400~800	SiCl <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O → SiO <sub>2</sub> + 2H <sub>2</sub>	32
O <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> /C	600~800	(C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>3</sub> SiH + O <sub>2</sub> → SiO <sub>2</sub> + C + .....	34
Air	SiO <sub>2</sub>	400~700	Si(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> + 12O <sub>2</sub> → SiO <sub>2</sub> + 8CO <sub>2</sub> + 10H <sub>2</sub> O	36
N <sub>2</sub>	Pd	270	[CH <sub>3</sub> COCH=C(O-)CH <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> Pd → Pd + volatile	9
Ar	Pd	300~500	(CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> Pd → Pd + volatile	51
H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	Pd	450~480	PdCl <sub>2</sub> + HCl → Pd + 2HCl	125
Ar	YSZ*	1000	ZrCl <sub>4</sub> + 2H <sub>2</sub> O → ZrO <sub>2</sub> + 4HCl 2YCl <sub>3</sub> + 3H <sub>2</sub> O → Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + 6HCl	28

\* : yttria-stabilized zirconia



**Fig. 7.** Particles and film formation in chemical vapor deposition of SiO<sub>2</sub> from TEOS (tetraethylortho silicate)

종류의 박막을 얻을 수 있다. 그러나 수소 분리용으로 는 SiO<sub>2</sub>, 실리카 복합물 팔라듐 등의 박막[9, 31, 36, 55]이, 산소분리용으로는 YSZ (yttria-stabilized zirconia) [28] 박막이 사용된다. 이러한 박막들은 미세공 알루미늄이나 또는 Vycor glass를 지지체로 사용하여 증착시키게 되는데, 이때 사용되는 반응물의 종류와 반응온도는 Table 5에 열거한 바와 같다. CVD에 의한 박막 제조법은 박막의 제조가 용이하고 기체 선택성이 매우 큰 박막을 제조할 수 있으나, 증착속도 (deposition rate)와 박막 두께의 조절이 어려우며, 박막 형성과정에서 나타나는 스트레스나 박막과 지지체 사이의 열팽창 계수 차이 등으로 인해 박막에 변형이 일어날 수 있다. 또한 다공성 지지체의 기공 내에 박막이 형성되는 경우 기공이 완전히 막히지 않고 작은 구멍(pinhole)이 생길 수도 있다.

기체분리용 무기막 제조에 사용되는 화학증착법은

반도체 제조에 사용하는 방법을 변형시킨 것으로써, Gavalas 등[29-32]에 의해 최초로 시도되었다. 이들은 Fig. 8에 도시된 바와 같은 이중관 반응기를 이용하여 400~800°C 범위에서 다공성 유리관 위에 SiO<sub>2</sub>를 증착시켰다. 증착방법은 반응물의 주입방법에 따라 opposing-reactant deposition과 one-sided deposition으로 나뉘어진다. 예를 들어, SiCl<sub>4</sub>의 가수분해 반응에 있어서 opposing-reactant deposition의 경우에는 SiCl<sub>4</sub>를 다공성 관의 내부로, 그리고 H<sub>2</sub>O는 다공성 관의 외부 통로로 흘려준다. 따라서, 두 반응물은 다공성 관의 기공 내로 확산되어 서로 만나는 지점에서 반응을 일으키게 된다. 즉, 다공성 관의 기공 내부에서 반응이 일어나는 것이다. 따라서, 반응영역에서의 반응물 농도가 상당히 작기 때문에 반응속도가 매우 느리다. 이때, 증착된 실리카에 의해 기공이 막히게 되면 반응이 중단된다. 한편, one-sided deposition에서는 SiCl<sub>4</sub>와 H<sub>2</sub>O 두 반응물을 다공성 유리관의 내부로 주입하며 따라서, 다공성 관의 내부 표면에 실리카 박막이 형성된다. 이 방법은 반응영역에서 두 반응물의 농도가 크기 때문에 증착속도가 매우 빠르다.

화학증착법에 의해 제조된 SiO<sub>2</sub> 박막은 비다공성으로서 수소에 대한 높은 선택성을 갖고 있으며, activated diffusion 메커니즘에 의해 기체가 투과되기 때문에 온도가 증가할수록 투과도가 커지게 된다. Gavalas 등[29-32]은 상압 CVD 법을 이용하여 다공성 Vycor glass 위에 0.1~10 μm 두께의 SiO<sub>2</sub> 박막을 형성시켜 수소 선택도가 매우 큰 박막 담지막을 제조

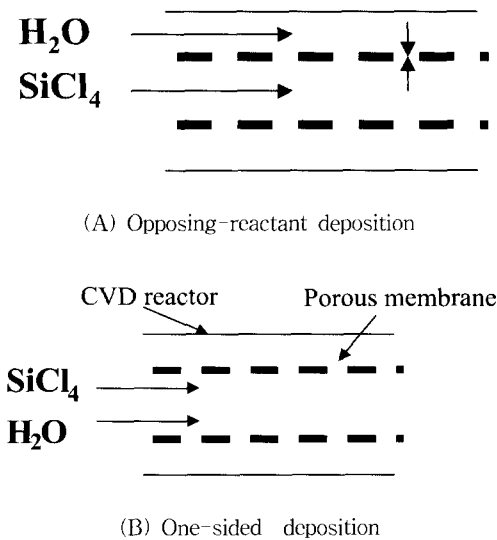


Fig. 8. Schematics of the CVD reactor systems for (A) opposing reactant and (B) one-sided reactant deposition.

하였다. 제조된 SiO<sub>2</sub> 담지막의 분리도를 측정한 결과, 질소에 대한 수소의 선택도 (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 투과도 비)가 1000~5000 정도까지 증가하였으며, 이때 수소의 투과도는 다공성 지지체의 약 1/10 로 감소되었다. 박막이 형성되지 않은 상태의 다공성 Vycor 유리관 (기공크기 = 40 Å)에서 두 기체의 투과도 비가 3.7에 지나지 않음을 고려할 때 박막 형성에 의한 선택도 증가는 괄목할 만한 것이다. 이들은 SiH<sub>4</sub>의 산화반응이나 SiCl<sub>4</sub>의 가수분해 반응을 이용하여 SiO<sub>2</sub> 박막을 제조하였는데, 전구체의 종류에 따라 형성된 박막의 특성에 차이가 있었으며 또한, 반응에 참가하는 두 반응물이 접촉하는 방법 (one-sided deposition과 opposing-reactant deposition)에 따라 반응속도와 박막 형성 위치 등이 변하였다. 그러나 사용된 SiH<sub>4</sub>나 SiCl<sub>4</sub>는 폭발성과 부식성이 강하고 유독하기 때문에 취급이 매우 어렵고 따라서, 반응장치의 제작비와 반응생성물의 처리에 있어서 여러 가지 불리한 점이 있다.

SiH<sub>4</sub>와 SiCl<sub>4</sub>가 반응물로서 갖는 이러한 단점을 해결하기 위해 새로운 화합물을 전구체로 사용하려는 시도가 이루어졌다. Megiris와 Glezer[34, 35]는 알킬실란의 산화반응을 이용해 700~900°C 에서 다공성 유리관 위에 SiO<sub>2</sub>/carbon 박막을 담지시켰으며, 제조된 담지막의 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 투과도 비는 30~250 정도의 값을 보였다. 이들이 사용한 triisopropyl silane은 독성이 없고 수분에 민감하지 않기 때문에 다루기 용이한

장점이 있으나, 증착된 박막 내에 탄소가 잔존하고 있기 때문에 고온에서 산소와 접촉하면 산화되어 박막이 불안정해질 가능성이 있다.

Ha 등[36, 37]은 독성이 없고 수분과의 반응성이 작은 금속알콕사이드를 반응물로 사용한 박막 제조를 시도하였다. 이들은 실리코에톡사이드(tetraethyl ortho-silicate, TEOS)를 반응물로 하여 400°C 정도의 비교적 낮은 온도에서 다공성 Vycor glass의 표면에 실리카 박막을 담지시킬 수 있었으며, 이렇게 제조된 실리카 박막은 100 이상의 수소 선택성을 나타냈다. 또한 이들은 금속알콕사이드의 반응속도를 높이기 위해 실리카-타이타니아 또는 실리카-알루미늄의 혼합물로 이루어진 박막을 제조하였는데[55, 56], 타이타니아와 알루미늄의 전구체로는 titanium isopropoxide (TIP)와 aluminum tri-sec-butoxide (ATSB)를 각각 사용하였다. TEOS를 단독으로 사용한 반응에 비해 TEOS-TIP 또는 TEOS-ATSB 혼합반응물을 사용한 경우 금속산화물의 증착속도가 크게 증가되었으며, 400°C의 낮은 온도에서도 비교적 안정되고 선택도가 큰 박막이 제조되었다. 이것은 TIP 또는 ATSB가 기상에서의 TEOS 분해속도를 증진시키는 촉매 역할을 하기 때문이다.

지지체로 사용한 다공성 Vycor glass는 기공이 작고 일정하며, 또한 지지체와 박막이 같은 실리카이기 때문에 접착성이 매우 좋아 CVD에 의한 박막 증착이 용이하며, 제조된 박막의 수소 선택도가 매우 높다. 그러나, 다공성 유리관은 기공이 작아서 지지체 자체의 기체 투과도가 낮기 때문에 박막을 입힐 경우 수소의 투과도가 크게 감소하게 된다. 또한, 다공성 유리관은 깨지기 쉽고, 700°C 이상의 고온에서는 소결 현상이 나타나 기공이 감소하기 때문에 상업용으로 적용시키는 데는 적합치 않다. 따라서, 기체투과도를 높이고 지지체의 강도를 증대시키기 위해서는 기공이 큰 세라믹 관을 지지체로 사용하여야 한다.

Wu 등[57]은 TEOS를 반응물로 한 CVD를 통해  $\gamma$ -alumina 지지체 막 (기공크기=40Å) 위에 SiO<sub>2</sub> 박막을 증착시켰으며, 제조된 실리카 막의 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리도는 12.6~72, 수소 투과도는 21.5~0.034×10<sup>-7</sup> mol/m<sup>2</sup>.s.Pa (600°C) 정도였다. Morooka [58, 59] 등은 알루미늄 관 (외경 2.5 mm, 내경 1.9 mm)의 외부에 솔-겔법으로  $\gamma$ -alumina 층 (두께 1.5~2.5  $\mu$ m, 평균기공 7 nm)을 입힌 다음 TEOS를 원료로 한 CVD로 SiO<sub>2</sub>를 증착시켰다 (온도 400~600°C). 제조된 분리막의 기체투과도는 10<sup>-7</sup>~10<sup>-8</sup> mol/m<sup>2</sup>.s.Pa (600°C), H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리도는 100 이상이었다. 알루미늄 관을 지지체로 사용하는 경우 수소 선택도는 다소 감

소하나 투과도는 증가하게 된다. 그러나, 실리카 박막은 수소 선택성은 좋은 반면에 고온이나 수분이 있는 분위기에서는 안정성이 약하고 또한, 수소 투과도의 한계 때문에 실제 공정에 응용하는 데는 한계가 있다[57].

이러한 실리카 박막의 한계를 극복하고 수소 선택도와 투과도를 증대시키기 위한 방안으로 팔라듐 다공성 지지체 위에 증착시키는 방법이 시도되고 있다. 팔라듐 막은 높은 수소 투과도를 갖고 있으나 값이 비싸기 때문에 얇은 포일(foil) 형태로 사용되는데, 이 경우 막의 물리적 강도가 낮아지는 문제점이 있다. 따라서, 물리적 강도가 큰 다공성 세라믹 지지체 위에 팔라듐 박막을 담지시키면 팔라듐의 사용량을 감소시킬 수 있으며 또한, 막의 강도를 높일 수 있기 때문에 실용적인 면에서 매우 유리하다. Kusakabe 등[51, 60]은 Fig. 9에서처럼 400°C로 유지된  $\alpha$ -alumina (기공크기 150 nm) 관의 내부에 진공을 걸어주어 palladium acetate 증기를 알루미늄나 관의 기공을 통해 빨아 들이므로써 팔라듐 박막이 기공의 입구에 증착되도록 하였다. 제조된 팔라듐 막의 두께는 약 4.4  $\mu\text{m}$ 였으며, 수소투과도는  $10^6 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ ,  $\text{H}_2/\text{N}_2$  분리도는 1000 이상의 결과를 얻었다. Uemiya [9] 등도 Kusakabe와 유사한 방법을 사용하여 0.2  $\mu\text{m}$ 의 기공을 갖는 알루미늄나 지지체 위에 palladium acetate를 원료로 한 CVD (270°C)를 통해 두께 4.5  $\mu\text{m}$ 의 팔라듐 박막을 증착시켰다. 제조된 팔라듐 막의 수소투과도는  $2 \times 10^6 \text{ mol/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$  으로 무전해 도금법으로 제조된 팔라듐 막 (두께 4.5~5.8  $\mu\text{m}$ )에 비해 1.5배 정도 높은 수소 투과도를 보였다.

순수한 팔라듐 막의 수소 선택도는 무한대인데 비해 팔라듐 담지막의 경우에는 1000 정도이며, 경우에 따라서는 100 이하의 낮은 값을 보이기도 한다. 이렇게 팔라듐 담지막의 수소 선택도가 낮은 것은 박막에 작은 기공이 존재하기 때문이다. 이러한 결함은 증착 조건을 적절히 조절하거나, 또는 매끄러운 표면과 균일한 기공을 가진 지지체를 사용하므로써 해결할 수 있을 것이다.

### 3.2.2. 무전해 도금법 (Electroless plating method)

무전해 도금법 (electroless plating) 또는 화학적 환원 코팅법 (chemical reduction coating)은 전극이나 전기를 사용하지 않고 선택적인 촉매 환원반응에 의해 금속염 용액으로부터 금속을 석출, 도금시키는 방법이다[38, 46]. 화학적 환원제로서는 주로 sodium hypophosphite, formaldehyde, sodium borohydride, 그

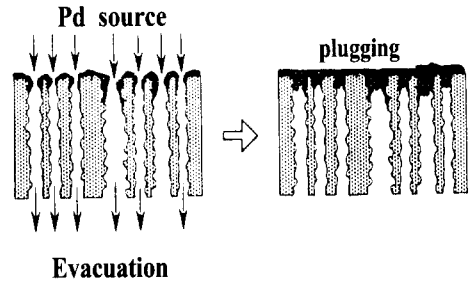
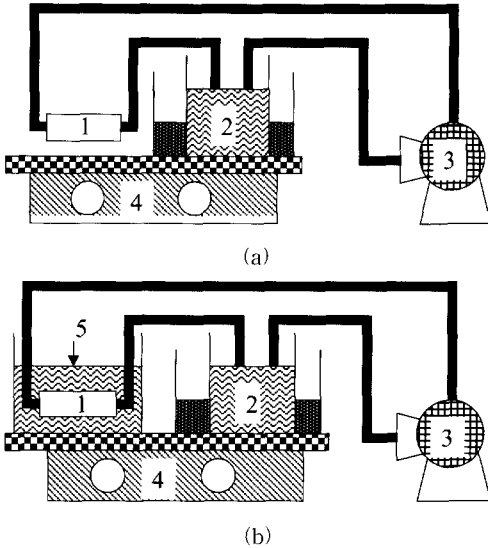


Fig. 9. Features of palladium membranes formed in pores of support by an evacuation-deposition process

리고 amine boranes 등이 사용된다. 반응초기에는 알칼리 물질 스스로 촉매작용을 하거나, 또는 전구체인 금속화합물에 의해 활성화되어 반응이 시작되며, 반응이 시작된 이후에는 침착된 금속표면이 촉매작용을 함으로서 금속박막이 성장하게 된다. 무전해 도금법을 사용하면 다공성 기판 위에 금속의 박막을 형성시킬 수 있으며, 특히 Pd과 같은 기체 투과성 물질의 박막을 다공성 지지체 위에 형성시키는 것이 가능하다[47, 50]. 무전해도금법은 전기 도금법 (electrolytic plating)에 비해 아래와 같은 장점을 갖고 있다[38]: 1) 비전도성 물체 (세라믹, Vycor glass, 고분자)의 표면 도금이 가능하다. 2) 박막이 얇고, 치밀하며, 균일한 성질을 갖는다. 3) 전기 공급이 필요 없어서 장치가 간단하다. 4) 기판의 모서리에 돌출부가 형성되지 않는다. 5) throwing power가 거의 완벽하다.

무전해 도금법을 이용하여 다공성 기판 위에 팔라듐 박막을 제조하는 장치는 Fig. 10과 같고, 제조과정은 다음과 같다. 먼저, 다공성 기판을 trichloroethylene과 에탄올로 세척한다. Table 6에 제시된 반응물인 stannous chloride와 palladium chloride 수용액으로 기판을 처리하여 기판표면을 활성화 (sensitization and activation) 시키므로써 팔라듐 핵을 형성시킨 다음, 아래 Table 7과 같은 팔라듐 아민 환용용액으로 무전해 도금하여 기판 위에 팔라듐 막을 형성시킨다. 반응도중에 용액을 주기적으로 교체하여 도금속도를 일정하게 해준다. 도금이 완료되면 초순수와 에탄올로 세척한 뒤 상온에서 건조시킨다. 수소 분리용으로는 두께 20  $\mu\text{m}$  이하의 팔라듐이나 Pd/Ag 합금 박막을 다공성 막의 표면에 도금시키며 이때, 지지체로는 기공크기 0.3  $\mu\text{m}$  정도인 다공성 유리[47]나 알루미늄나 [12] 등이 사용된다.

Li 등[61]은 기판의 표면에 팔라듐 핵을 형성시키는



**Fig. 10.** Experimental setups for (a) conventional electroless plating and (b) electroless plating with osmosis: (1) ceramic membrane; (2) plating solution; (3) pump; (4) heater; (5) shell-side solution.

sensitization 및 activation 과정을 생략할 수 있는 새로운 방법을 제안하였다. 이들은 다공성 세라믹 막의 표면에 중간층인  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  층을 형성시킬 때 팔라듐 물질을 첨가함으로써 Pd-modified  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  층을 만들었는데, 이때 첨가된 팔라듐이 핵으로 작용함으로써 sensitization 과 activation 과정을 생략할 수 있게 된다. 이 방법을 사용한 결과 기존의 방법에 비해 박막형성 속도가 크게 증가되고, 팔라듐 박막과 다공성 지지체 사이의 결합력이 증가되었다. Yeung과 Varman [62]은 삼투압을 이용한 새로운 무전해 도금법을 개발하였다(Fig. 10(B)). 이 방법은 제조된 금속 박막의 미세구조와 기공율을 용이하게 조절할 수 있으며, 박막의 열적 안정성을 향상시킬 수 있는 장점이 있는 것으로 보고되었다.

### 3.2.3. 스퍼터링 증착법 (sputtering method)

Sputtering 증착기술은 주로 팔라듐 등의 금속 박막을 제조하는데 활용되는 방법으로, 고에너지의 이온이 금속타겟을 때리면 타겟에서 나온 원자가 기판에 증착되어 박막이 만들어진다. 스퍼터링 방법에는 기판이 글로우 방전 (glow discharge)의 영역 내 또는 근처에 위치하여 증착이 이루어지는 일반적인 스퍼터링과, 기판이 글로우 방전 영역 밖에 위치하여 증

**Table 6.** Composition of the sensitization and activation solution[61]

Sensitization solution:	
$\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5 g/L
HCl (37%)	1 ml/L
Activation solution:	
$\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$	$5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$
HCl (37%)	1 ml/L

**Table 7.** Electroless-plating solution[61]

$[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$	4 g/L
2Na EDTA	67.2 g/L
$\text{NH}_4\text{OH}$ (28%)	350.0 ml/L
$\text{H}_2\text{NNH}_2$	50 ml/L
pH	11.2
Temperature	50°C

착이 이루어지는 ion beam sputtering의 두 가지 방법이 있다. 스퍼터링 방법이 무기막 제조에 유리한 이유는 다음과 같다: (a) 불순물이 매우 적은 초저박막 (ultra thin film) 제조 가능, (b) 합금 박막 제조 용이, (c) 제조 공정 변수 조절 용이, (d) 나노구조 갖는 박막 제조 가능, (e) 지지체에 대한 박막의 접착성이 좋아서 막의 기계적 강도 좋음, (f) 주어진 조건에서 성장속도가 일정하여 막의 두께 조절 용이. Bryden과 Ying [63]은 magnetron sputtering 법을 이용해 다공성 Vycor glass 관의 표면에 grain boundary의 부피비가 큰 나노구조의 팔라듐 박막을 제조하여 안정성을 제고시켰으며, Athayde 등[64]은 고분자 막 위에 25~100 nm 두께의 Pd/Ag (76/24 mol%) 합금을 증착시켜  $\text{H}_2/\text{CO}_2$  선택도를 6에서 100으로 향상시켰다. Jayaraman과 Lin [65]은 RF sputtering 법으로 3 nm 기공의 알루미늄 지지체 위에 0.25~0.50  $\mu\text{m}$  두께의 Pd/Ag 박막을 담지시켰으며, 이 분리막의  $\text{H}_2/\text{N}_2$  분리도는 250°C에서 5.7 이었다. Xomeritakis와 Lin[66]은 dc sputtering 법을 이용하여 mesoporous  $\gamma$ -alumina 지지체 위에 0.4  $\mu\text{m}$  두께의 Pd/Ag 박막을 입혔으며,  $\text{H}_2/\text{He}$  분리도는 약 80 정도였다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 스퍼터링에 의해 제조된 팔라듐 박막의 분리도가 비교적 낮은 것은 박막에 pin-hole이 존재하기 때문인데, 스퍼터링법에 의한 박

막 제조에 있어서는 이러한 pin-hole이 없는 박막을 제조하는 것이 관건이 된다.

3.2.4. 솔-젤법 (Sol-gel method)

솔-젤법은 섬유, 박막 및 monolith 등을 제조하는데 사용되는 방법으로 80년도 중반이후부터는 미세공 세라믹 분리막의 제조에 사용되고 있다. 솔-젤법은 다른 방법에 비해 장치가 매우 간단하고, 낮은 온도에서 소결이 가능하며, 다양한 조성을 갖는 막의 제조가 용이하고, 입자크기가 균일해서 미세기공의 분리막을 얻는데 유리하다[40-45].

분리막 제조를 위한 솔-젤 공정은 Fig. 11과 같다. 먼저 유기금속 화합물을 전구체로 하여 안정한 솔을 제조하고, 솔의 점도나 도포성(coatability) 등을 증가시키기 위해 점도 변화제나 접착제를 첨가한다. 제조된 솔을 침지코팅(dip-coating)이나 스핀코팅(spin-coating)법을 이용해 다공성 지지체 위에 도포하면 모세관 힘에 의해 액체가 기공 내로 빨려 들어가면서 지지체 위에 얇은 층이 형성되고, 솔 입자들의 젤화 현상에 의해 고체상의 막이 형성된다. 이것을 고온에서 소결하면 미세기공의 박막이 만들어진다. 솔-젤법에 의해 제조된 막의 미세구조는 사용한 솔의 미세구조에 의해 결정되는데, 입자가 작고 균일할수록 좁은 기공분포를 갖는 막의 제조가 가능하다. 그러나, 솔-젤 코팅은 솔의 특성(농도, 숙성시간, pH) 뿐만 아니라 담체의 기공크기 및 분포와 표면 거칠기(roughness) 등에 따라 코팅 특성이 매우 민감하게 변화하기 때문에, 균열이 없고 재현성이 있는 막을 제조하기 위해서는 코팅조건이 최적화가 이루어져야 한다. 솔-젤법은 그 기술이 갖고 있는 여러 가지 장점에도 불구하고 기공크기를 10Å 이하로 줄이는 것이 매우 어렵기 때문에 기체 선택도를 증가시키는데는 한계가 있다. 솔-젤법에 의한 무기막 제조에 대해서는 여러 논문이나 책에 잘 정리되어 있으므로[4, 5, 67], 여기에서는 솔-젤공정의 기초적인 이론과 미세공 박막을 제조하기 위한 기법, 그리고 분리막 제조에 대한 연구사례들에 대해 간략히 소개하고자 한다.

솔-젤 공정에서는 전구체로 금속알콕사이드  $[M(OR)_z]$ 가 가장 많이 사용되는데, 수성 또는 유기용매에서 가수분해반응과 축합반응을 일으켜 M-O-M 사슬로 이루어진 무기고분자가 생성된다. 일반적으로 알콕사이드는 알칼에 녹으며 첨가된 물과 반응하여 가수분해 반응을 일으키는데 이때, 알콕사이드기가 OH기로 치환된다.

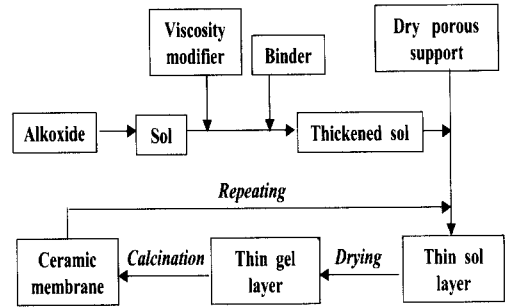
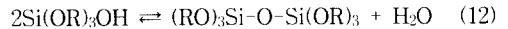
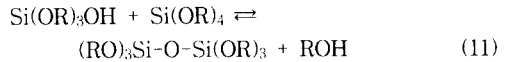


Fig. 11. Simplified process flow diagram for making fine-pore membranes by sol-gel process.

수산기가 치환된 알콕사이드는 축합반응을 통해 M-O-M 또는 M-OH-M 결합을 형성하며, 또한 대부분의 경우 아래의 실리케이트 축합반응에서와 같이 부산물로 알콜 또는 물을 생성한다.



솔-젤 공정은 Fig. 12에 나타난 바와 같이 솔의 미세구조와 성질에 따라 두 가지 경로 즉, 입자 솔 과정(particulate sol route)과 고분자 솔 과정(polymeric sol route)으로 분류된다. 솔의 구조는 솔의 합성과정에서 가수분해반응(hydrolysis)과 다중축합반응(polycondensation)의 상대적인 속도에 따라 결정되며, 이러한 상대적인 속도는 반응용액 중의 물 함량과 반응물의 종류에 따라 영향을 받는다. “입자 솔(particulate sol)”을 생성시키는 반응경로에서는 반응물에 과량의 물을 첨가하여 가수분해 반응을 빠르게 유도하며, 용액내의 콜로이드 입자들이 서로 응집되는 것을 방지하기 위해서 산(acid)과 같은 전해질을 사용하여 해교시킨다(peptization 또는 stabilization). 해교과정에서는 반응용액에 소량의 산을 첨가한 뒤 일정온도에서 충분한 시간동안 교반시켜야 하며, 이렇게 하여 제조된 솔의 입자 크기는 5~15 nm 정도가 된다. “고분자 솔(polymeric sol)”을 합성하는 반응경로에서는, 소량의 물을 함유한 알콜 등의 유기용매에 반응화합물을 첨가하여 반응을 진행시키면 용해성의 중간체가 생성되고, 이것들이 다시 다중축합반응을 일으켜 무기고분자를 형성하게 된다. 고분자 솔을 얻기 위해서는 가수분해 반응을 느리게 유도하여야 하므로 물의 양을 조절하는 것 이외에도 가수분해 반응속도

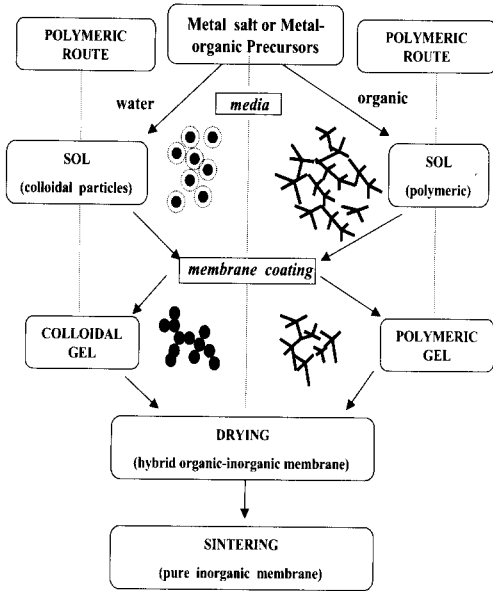


Fig. 12. Diagram of the two sol-gel routes used in inorganic membrane preparation.

가 느린 반응전구체를 선택하여야 한다. 고분자 솔은 입자 솔에 비해 젤화 속도가 빠르고, 생성된 젤 내에 고체 함량이 낮은 즉, 기공율이 큰 특성을 갖고 있다.

금속알콕사이드를 구성하는 Si, Al, Ti 등의 금속 또는 비금속 물질들은 배위수(coordination number, CN)가 4 이상이기 때문에 완전한 축합반응이 일어나 응축된 입자상의 산화물(compact particulate oxides)을 형성한다. 실제로, Ti와 Zr과 같은 양전기성(electropositive)의 금속알콕사이드들은 실리콘 알콕사이드에 비해  $10^5$  정도의 높은 반응성을 갖고 있기 때문에 쉽게 입자 솔을 형성하게 된다. 그러나, Si과 같은 비금속 물질은 양전기성이 아주 작기 때문에 가수분해와 축합반응이 매우 느리게 진행되며, 따라서 알콕사이드 리간드의 크기, 산 또는 알칼리 촉매의 농도, 물의 함량 등에 의해 큰 영향을 받게 된다. 실리콘 알콕사이드의 경우에는 합성조건을 적절히 조합하여 가수분해 반응과 축합 반응의 상대적인 속도를 조절하면 입자 솔 또는 고분자 솔 어느 것이나 제조가 가능하다.

일반적인 솔-젤 기법은 좁은 범위의 입자분포를 갖는 “입자 솔”을 제조하여 반복 코팅에 의해 박막을 제조하는 것으로서, 솔 입자들의 응집을 방지하면 막의 기공크기는 입자크기에 의해 조절되므로 입자보다 작은 기공을 형성하게 된다[68, 69]. 입자 솔의 장점은 막의 기공율이 입자크기에 무관하게 33%로 일정

하게 유지된다는 것이다. 그러나, 2 nm 이하의 극미세기공을 갖는 막을 제조하는 데는 몇 가지 문제점이 있다: 1) 솔의 입자가 작아질수록 건조과정에서 용매의 증발에 따른 tensile stress가 증가하여 박막에 균열이 나타난다. 2) 일반적으로 사용되는 입자들( $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $AlOOH$  등)은 비교적 낮은 온도에서도 상변화를 일으키거나 또는 입자성장을 일으켜 미세구조가 커지게 된다. 따라서, 안정하고 극미세 기공을 갖는 분리막을 제조하기 어렵다. 3) 입자의 반경( $r$ )이 작아지면 Ostwald-Freundlich 식에 따라 입자의 용해도 ( $S$ )가 증가하게 된다.

$$S = S_0 \exp(2\gamma_{sl}V_m/RT_r) \quad (13)$$

$S_0$  : solubility of a flat plate

$\gamma_{sl}$  : the solid-liquid interfacial energy

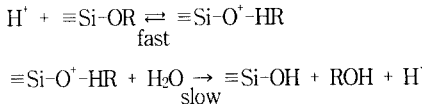
$V_m$  : the molar volume of the solid phase

따라서, 입자의 크기가 5 nm 이하로 감소하면 용해도가 급격히 증가하게 되며, 입자크기가 너무 작아지면 지지체 기공 입구에서 솔이 젤화 농도에 도달하기 어렵기 때문에 코팅자체가 어려울 뿐 만 아니라, 코팅이 되는 경우에도 건조 및 열처리 과정에서 수축이 크게 일어나 균열이 발생되기 쉽다. 이와 같은 이유로 하여 입자상 솔은 2 nm 이하의 기공크기를 갖는 분리막을 제조하는 데는 적합치 않은 것으로 알려져 있다.

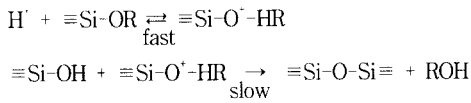
솔-젤 법을 이용해 미세기공 막을 제조하기 위해서는 고분자 솔을 사용하는 것이 유리하다[70]. 고분자 솔(polymeric sol)은 완전히 축합되지 않은 세라믹 핵(ceramic core)을 갖는 가지를 덜 친 클러스터(less highly branched clusters)로 구성되어 있는데, 이러한 솔은 반응속도를 적절히 조절하여 얻을 수 있다. 고분자 솔은 산과 알칼리 촉매 모두를 사용할 수 있는데, 산 촉매는 비교적 작은 고분자를 생성시키고, 알칼리 촉매는 망상구조의 발달을 촉진하여 거대 고분자를 생성시킨다. 따라서, 미세기공 분리막을 제조하는 데는 산 촉매로 제조된 작은 크기의 고분자 솔이 유리하다[68]. 산 촉매에 의한 반응성은 Fig. 13의 반응식에서와 같이 OR 기가 줄어들수록 감소하기 때문에 완전히 가수분해된  $Si(OH)_4$ 의 생성 확률은 매우 적다. 일반적으로 고분자 솔은 입자 솔에 비해 다음과 같은 장점이 있다. 1) 응집현상을 이용하여 박막의 기공율을 조절할 수 있다. 2) 대부분의 고분자 솔은 비정질(amorphous phase)이기 때문에 높지 않은 온도에서는 상변화나 입자성장이 나타나지 않는다. 3) 고분자 그물망은 상호 침투되어 있기 때문에 곡률 반

경이 음의 값을 갖는 (negative radii of curvature,  $r < 0$  in eq. 13) 실린더형 기공을 형성한다. 따라서, 입자 솔과는 반대로 기공크기가 감소할수록 용해도가 급격히 감소한다. 한편, 고분자 솔의 단점은 그물망 구조가 붕괴하여 작은 기공이 형성되기 때문에 기공율이 작고 따라서, 투과도가 작다는 점이다.

**Hydrolysis:**



**Condensation:**



**Fig. 13.** Acid catalysed hydrolysis and condensation reactions of a silicon alkoxide.

솔의 종류에 관계없이 제조된 솔을 다공성 지지체 위에 얇게 도포하면 젤이 형성되고, 이것을 건조시킨 뒤 고온에서 소결시키면 미세기공 박막이 완성된다. 얇고, 안정하고, 기공크기가 잘 제어된 박막을 얻기 위해서는 도포 및 후처리 과정에서 여러 가지 변수를 잘 제어해야 한다. 다공성 지지체 위에 솔을 도포하는 대표적인 방법으로는 침지코팅법 (dip coating)과 스핀코팅법 (spin coating)이 있다. 다공성 지지체 위에 미세기공 박막을 코팅하기 위해서는 다공성 지지체의 기공이 적절히 조절되어 있어야 하는데, 일반적으로 사용되는 다공성 지지체의 기공은 10~15  $\mu\text{m}$  정도로 크다. 이러한 거대기공 지지체 위에 직접 솔-젤법으로 박막을 입히게 되면 솔의 입자크기가 수 나노미터에 불과하기 때문에 기공 입구나 내부에서 젤화되지 못하고 기공을 통과해 반대편으로 흘러나가게 된다. 따라서, 이를 방지하기 위해서는 기공크기 0.1~1  $\mu\text{m}$  정도인 중간층을 형성시켜야 한다. 상업용으로 판매되고 있는 분리막은 앞의 Fig. 5에서와 같이 지지체, 중간층, 분리층의 3층으로 이루어져 있으며, 분리층의 역할을 하는 세 번째 층의 기공크기는 3~10 nm 정도가 보통이다. 따라서, 기공크기를 2 nm 이하로 줄여서 기체 선택도를 증가시키기 위해서는 3번째 층위에 다시 한 층을 더 코팅하게 된다.

Burggraaf 그룹은 일련의 연구를 통해 솔-젤법에 의한 분리막 제조공정과 분리막의 특성에 대한 연구 논문을 발표하였다. 초기에는 주로 입자 솔을 제조하여 박막을 형성시키는 연구를 진행하였는데, 과량의

물과 알루미늄 부톡사이드 (aluminum-sec-butoxide)를 80°C에서 반응시킨 뒤 질산으로 해교시켜 보헤마이트 (boehmite,  $\gamma\text{-AlOOH}$ ) 입자 솔을 제조하였다. 이 솔을 사용해 제조한  $\gamma\text{-alumina}$  비지지막 (unsupported membrane)의 평균 기공크기는 2.7 nm로 좁은 기공분포를 보였으며, 기공율은 약 50%였다[71]. 침지법을 사용해 건조된 다공성 지지체 위에 균열이 없는 막을 제조하기 위해서는 박막의 두께를 5  $\mu\text{m}$  이하로 유지해야 하는데[72], 침지 공정은 일반적으로 지지체의 특성에 매우 민감하며, 박막에 균열이 생기기 쉬운 단점이 있다. 따라서, 접착제 역할을 하는 PVA (polyvinylalcohol)를 보헤마이트 솔에 첨가한 뒤 기공크기 0.4  $\mu\text{m}$ 인 지지체 위에 담지시킨 결과 균열이 없는 두께 3~5  $\mu\text{m}$ , 평균 기공크기 3 nm인 알루미늄 박막을 제조할 수 있었다. 이때, 균열을 방지하기 위해서 반복적인 코팅을 실시하였다[73].

입자 솔을 사용하여 박막을 제조하면 입자의 크기를 줄이는 데 한계가 있기 때문에 기공크기를 2 nm 이하로 줄일 수 없다. 따라서 기공크기를 줄이기 위해서는 고분자 솔을 사용하여야 한다. Uhlhorn [69] 등은 미세기공인  $\gamma\text{-alumina}$  막 위에 실리카 고분자 솔을 코팅시킨 결과 두께 30~60 nm, 기공크기 1 nm 이하인 박막을 제조할 수 있었다. 지지체인  $\gamma\text{-alumina}$  막을 통한 수소의 투과도는  $12 \times 10^6 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$  이었으나, 실리카 박막을 담지시킨 뒤의 수소 투과도는  $1.6 \times 10^6 \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 로 약 1/10로 감소되었으며,  $\text{H}_2/\text{C}_3\text{H}_6$  분리도는 200 이상이었다(200°C). Brinker 등 [68]은 산 촉매를 이용해 실리카 고분자 솔을 제조하여  $\gamma\text{-alumina}$  (기공크기 4 nm) 지지체 위에 균열이 없는 박막을 담지시켰으며, 제조된 실리카 박막의 두께는 20~120 nm, 기공직경은 2 nm 이하였다. 기체 투과도는 지지체의 10~35% 정도로 크게 감소되었지만,  $\text{He}/\text{N}_2$  선택도는 1.6~2.0 (이상적인 Knudsen 분리도 :  $\text{He}/\text{N}_2=2.65$ )으로 지지체에 비해 감소되지 않았다.

한편, Hyun 등[44, 45, 74]은 일반적인 침지 코팅법 (dip coating)이 갖고 있는 균열발생, 재현성 및 접착력 등의 문제점들을 해결하기 위해 Fig. 14와 같은 가압코팅법을 고안하였다. 이 방법은 솔을 다공성 지지체에 코팅시킬 때 압력을 가해주므로써 지지체의 기공 내부에 코팅층이 형성되도록 한 것이다. 가압코팅법으로 제조된 박막은 균열발생이 저하되고 접착력이 증가되어 박리현상이 방지되며, 따라서 1 nm 수준의 기공을 갖는 분리막의 제조가 가능하다고 보고되었다. 한편, Yu 와 Klein [75, 76]은 기공 0.5  $\mu\text{m}$ 인 알루미늄 지지체를 알루미늄 부톡사이드와 프로판올 혼합용액 속에 담그어 기공 내에 용액을 함침시킨 뒤 용액을

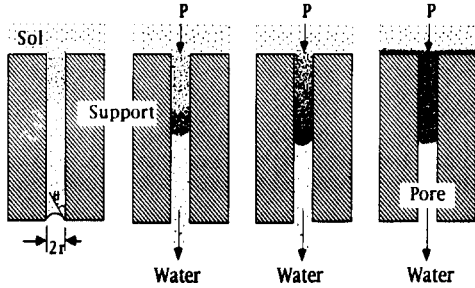


Fig. 14. Schematic representation of sequential coating steps in the pressurized sol-gel process.

제거하고 지지체 관 내부에 물을 통과시키므로써 내부표면에서 물과 알루미늄 부속사이드 사이에 반응이 일어나 수산화알루미늄 겔층이 성장하도록 유도하였다 (in-situ sol-gel process). 이 방법을 사용하면 중간층이 없는 상태에서도 균열이 없고 균일한 두께의 미세기공 막을 쉽게 제조할 수 있다. 그러나, He/N<sub>2</sub> 분리도는 1.6 (Knudsen 분리도 = 2.6) 정도였다.

솔-겔 공정으로 균열이나 핀홀(pin hole) 없는 막을(Fig. 5(C) 참고) 제조하기 위해서는 반복 코팅을 실시하게 된다. 그러나, 막에 존재하여 기체 선택도를 감소시키는 평균 기공 크기 이상의 거대기공을 제거하기는 쉽지 않으며, 따라서 단순한 솔-겔 공정만으로는 기체의 분리 선택도를 증가시키는 데 한계가 있다. 예를 들어, 평균기공 4 nm인 다공성 Vycor 유리는 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리도가 3.7로서 Knudsen 확산의 이론치와 같은 값을 보인다[36]. 그러나, 솔-겔 공정으로 제조된 평균기공 2~4 nm의  $\gamma$ -alumina 막은 기체 분리도가 Knudsen 이론치에 미치지 못하는 것으로 보고되었다[68, 69, 75, 77]. 이것은 알루미늄 막의 기공형상이 원형이 아닌 틈새형인(slot) 까닭도 있지만, 4 nm 이상의 거대기공들이 다수 존재하기 때문에 기체 분리도가 감소하는 것으로 판단된다. 따라서, 이러한 거대기공들을 제거하여 기공분포를 감소시켜야 기체 분리도가 증가된다. 막의 결합은 솔의 코팅, 건조, 소결 과정에서 형성되며, 지지체의 기공분포, 막의 수축, 지지체와 막 사이의 상호작용 등에 의해 영향을 받는다. Trocha와 Koros[77]는 수용성 콜로이드 실리카 (입자크기=10~20 nm)를 사용하여 확산조절법(diffusion-controlled procedure)으로 두께 증가 없이 200 nm의 거대기공을 20 nm 수준으로 줄이고, 기체투과도를 지지체의 1/10~1/20 정도로 감소시킬 수 있었다. 그러나, 기체 선택도는 기대만큼 증가되지 않았다. de Lange 등[70]은 기공크기 2.2 nm의  $\gamma$ -

alumina 층위에 묻은 고분자 실리카 솔을 코팅하여 기공직경 2 nm 이하인 박막 (두께=60~100 nm)을 제조하였다. 실리카 박막 담지로 인해 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 분리도는 200 (150°C)으로 증가하였고, 수소 투과도는  $5 \times 10^7$  mol/m<sup>2</sup>.s.Pa로 감소하였다. 또한, 온도증가에 따라 기체 투과도가 증가하는 활성확산 현상을 보였으며, 수소의 활성화 에너지는 11.0 kJ/mol이었다. Nair 등[78]은 고분자 실리카 솔을 사용하여 실리카 막을 제조하였으며, 제조된 실리카 박막의 기공이 분자체 가름(molecular sieving) 수준인 3 Å 정도로 감소하여 He/N<sub>2</sub> 분리도는 1000 이상으로 증가하였고, H<sub>2</sub>/He = 1.12 (Knudsen 분리도 이론치 = 0.71)로 높아졌다. 한편, 분자크기가 4Å 이상인 탄화수소 (프로판, 부탄 등)는 막 표면에 강하게 흡착되므로써 분자크기가 작은 질소나 산소 등 (약 3.4Å)에 비해 큰 투과도를 나타냈다.

### 3.3. 무기막의 응용분야

막을 이용한 분리기술은 분리공정에 있어서 매우 중요한 기술로 인식되어 왔으며, 이미 식품과 음료의 가공공정에 다양한 무기막이 이용되고 있다. 이외에도, 생물공학, 생의학, 환경공학, 천연기체 및 원유재굴 등의 분야에서도 무기 분리막을 이용하려는 연구가 활발히 이루어지고 있다[1, 3]. 이 절에서는 최근 들어 관심이 높아지고 있는 무기막을 이용한 기체분리 및 촉매반응의 연구사례들에 대해 검토해 보고자 한다.

#### 3.3.1. 기체 분리

무기막 중에서 가장 일반적인 형태인 다공성 무기막은 일찍이 우라늄 농축을 위한 gas diffusion plant에 이용하기 위해 개발되었으나, 아직 순수 기체분리용 공정의 산업화 단계에는 이르지 못한 수준에 머물러 있다. 이것은 현재 사용중인 다공성 무기막의 기공이 비교적 크고 따라서, 막을 통한 기체의 분리가 주로 Knudsen diffusion 메커니즘에 의존하므로써 선택투과도가 그리 크지 않기 때문이다.

팔라듐과 그 합금으로 제조된 비다공성 막 (non-porous membrane)을 이용하면 수소만을 선택적으로 분리시킬 수 있으나, 기체 투과도가 크지 않고 또한 팔라듐 막의 값이 비싸기 때문에 경제성에 대해 의문이 제기되어 왔다. 그러나, 이 분야에 대해 가장 많은 연구가 이루어지고 있는 러시아뿐만 아니라 다른 나라에서도 고순도 수소 생산을 위한 소규모의 상업적 공정이 실용화되어 있다. Johnson Matthey 사 [123]는 1960년대 초에 이미 23% silver-palladium



**Table 8.** Comparison of hydrogen fluxes for inorganic membranes formed by various techniques

Film deposition method	Support	Film material	Film thickness	T (°C)	H <sub>2</sub> flux (10 <sup>7</sup> mol/m <sup>2</sup> .s.Pa)	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> selectivity	Ref.
Electroless plating	porous alumina	Pd	11.4	550	25	650	12
Electroless plating	porous glass	Pd	13	500	7.08	∞	47
CVD	porous alumina	Pd	3.2	160	18.5	240	9
CVD	porous glass	SiO <sub>2</sub>	<1	450	0.19	1000-5000	32
MOCVD	porous glass	SiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.13	400	0.2	>40	56
MOCVD	porous alumina	SiO <sub>2</sub>	2	500	21.6	12.6	57
Sputtering	porous alumina	Pd-Ag	0.35	250	1.5	5.7	65
Sol-gel	porous alumina	SiO <sub>2</sub>	?	135	1.0	1030	78
Pyrolysis	porous alumina	Carbon	?	100	0.5	38	83
Pyrolysis	-	Carbon	-	250	0.18	150	89

합금을 사용한 고순도 수소 정화기를 상업화하였다. 이 장치는 현재에도 중소규모의 공장에서 고순도 수소 생산에 사용되고 있으며, 불순물 농도 0.1 ppm 이하, 수소 생산량 56 m<sup>3</sup>/hr 정도의 수준으로 가동되고 있다. 또한, Johnson Matthey 사는 팔라듐 합금으로 제조된 반응관에 촉매를 넣고 메탄올과 물을 반응시켜 수소를 생산하는 장치를 개발한 바 있으며, 생산량은 약 25 m<sup>3</sup>/hr 정도이나 운전비가 매우 저렴한 것으로 알려져 있다[79, 80]. 이외에도, 이 분야에서 가장 많은 연구가 행해지고 있는 러시아 지역에서는 여러 개의 소규모 공정이 상업화되어 있는데, 상업화된 팔라듐-루테튬 관 중에는 길이 3 m, 외경 1.0 mm, 내경 0.8 mm의 크기로, 약 100기압까지 견딜 수 있는 것도 있다[81]. 그러나 수소분리용 팔라듐 막은 장기간 사용시 pin hole이 발생하기 때문에 상업화 가능성에 대해서는 여전히 의문이 제기되고 있다[95].

무기막의 선택투과도를 제고시키기 위해 다공성 무기막 위에 팔라듐이나 실리카, 세라믹 등의 박막을 제조하여 활용하고 있으며, 다양한 제조법으로 만들어진 박막 담지 무기막의 대표적인 선택투과도는 Table 8에 열거한 바와 같다. 표에서 보면 실리카 계통의 비다공성 박막을 다공성 지지체 위에 담지시킨 실리카 담지막은 수소 선택도는 높은 반면에 투과도가 낮기 때문에 실제로 활용하기에는 적합치 않은 것으로 보인다. 팔라듐 담지막은 비교적 높은 수소 선택투과도를 보이고 있으나, 여전히 막의 결합과 안정성 등과 같은

문제점이 남아 있다.

미세공 분리막은 기체 선택도와 투과도에 한계가 있기 때문에 고순도의 기체 분리용으로는 적합치 않으며, 각 분리막의 특성에 맞는 용도로 활용하는 것이 바람직할 것이다. 미세공 무기막의 적용분야 중에서 높은 선택투과도를 얻을 수 있는 것으로는 모세관 응축현상을 이용한 기체분리 분야이다. 예를 들어, 알루미늄이나 막은 공기 또는 알코올로부터의 수증기 분리도가 7~460 정도로 비교적 높는데[19, 21, 82], 이것은 Knudsen diffusion 이 아닌 모세관 응축 현상에 의해 물과 다른 성분이 효과적으로 분리되기 때문이다. 솔-젤법으로 제조된 미세공 무기막 중에서 가장 높은 수준의 수소 선택도를 나타낸 것은 Nair 등[78]의 연구결과로서 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도가 약 1030 정도였다.

한편, 수열합성법으로 제조되는 제올라이트 막은 종류에 따라 다양한 기공크기와 분리선택도를 보이는 것으로 알려져 있다[54]. Kusakabe 등 [84]은 α-알루미나 지지체 위에 ZSM-5 박막을 제조하였으며, 30~100°C 범위에서 n-butane/iso-butane 선택도는 약 10~50를 보였다. Bai 등[85]은 다공성 γ-알루미나 막 (기공직경 = 5 nm) 위에 in-situ로 silicalite 막을 성장시켰으며, 얻어진 실리카라이트 막의 H<sub>2</sub>/iso-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> 선택도 (25°C)는 약 1100에 이르렀다. Bakker 등[86]은 다공성 금속관(porous sintered stainless steel, AISI 316, 두께 = 3 mm, 표면층 기공직경 = 50 μm) 위에 수열합성법을 이용해 silicalite-1 제올라이트 박막을 담

지시켰다. 제조된 막의 상온에서의  $H_2/n-C_4H_{10}$ ,  $CO_2/H_2$  선택도는 각각 125와 12였으나,  $350^\circ C$ 에서는 3.4와 0.42로 크게 감소하였다. 선택도가 온도에 따라 변화하는 것은 상온에서는 기체 분자와 분리막의 흡착에 의해 분리도가 결정되는 반면에, 고온에서는 흡착력이 약해지고 확산속도 즉, 분자량 크기에 의해서 분리선택도가 결정되기 때문이다. 한편,  $n-C_4H_{10}/iso-C_4H_{10}$ 의 선택도는 상온에서는 27이고,  $130^\circ C$ 에서는 23으로 거의 변화가 없었다. 이것은 실리카라이트 막을 통한 부탄 이성질체의 분리가 분자의 형상에 의한 분자체가름(shape selectivity)에 의해 이루어지기 때문이다. Sano 등[87]은 투과증발공정에 silicalite 막을 사용하여 methanol/MTBE (methyl-*tert*-butyl ether)를 분리한 결과, 실리카라이트 막이 메탄올에 대해 높은 선택투과성을 보였으며, 일반적인 증발법보다 높은 MeOH/MTBE 분리도를 얻었다.

이와 같이 제올라이트 분리막은 막에 대한 기체 분자의 흡착력이나 형상선택도에 의해  $CO_2$ 나 이성질체의 분리가 가능해진다. 그러나, 제올라이트 박막은 막에 pin-hole과 균열이 없는 막을 제조하기가 용이하지 않은 단점이 있다. 따라서, 이러한 박막의 결함을 제거하여 균일한 특성을 갖는 제올라이트 막을 제조한다면 다양한 분야에 적용이 가능할 것이다.

분자체 탄소막 (molecular sieve carbon membranes)은 판상 또는 중공사 형태의 고분자 물질을 불활성 분위기에서 열분해시키므로써 제조한다[22]. 분자체 탄소막은 평균기공 직경이 0.25~1 nm 범위에 있기 때문에 0.02 nm 정도의 차이를 갖는 분자들도 분리해낼 수 있는 것으로 알려져 있다. Jones와 Koros [88]는 hollow-fiber polyimide 고분자를 열분해하여 분자체 탄소막을 제조하였으며, 상온에서 공기를 분리한 결과  $O_2/N_2$ 의 선택도는 8.5~14에 이르렀으며, 혼합물인  $CO_2/N_2$  선택도는 58 정도의 값을 보였다. 또한,  $CO_2/CH_4$ ,  $H_2/CH_4$ 의 선택도는 각각 190과 500의 값을 보였다. Petersen 등[89]은 비대칭형 기공구조를 갖는 Kapton polyimide를 열분해시켜 비다공성 표면층을 갖는 탄소막을 제조하였으며, 제조된 탄소막은  $60^\circ C$ 에서 약 200 정도의  $H_2/CO$  선택도를 보였다. Fuertes와 Centeno[90]는 다공성 탄소 지지체에 폴리이미드 박막을 입힌 뒤 열분해시켜 비대칭형 분자체 탄소막 (supported asymmetric carbon molecular sieve membranes)을 제조하였다. 제조된 탄소막을 통한 기체투과는 활성확산 기구 (activated diffusion) 즉, 분자체 가름 기구를 보였으며, 상온에서의  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$ 의 선택도는 각각 5.3과 37.3의 값을 보였다.

이상에서 살펴 본 바와 같이 분자체 탄소막은 극미세 기공을 갖기 때문에 분자체 가름에 의한 기체 분리에 의해  $O_2/N_2$ ,  $CO_2/CH_4$  등에 대해 매우 높은 분리선택도를 나타냈다. 그러나, 분자체 탄소막은 기계적 강도가 약하고, 고온의 산소 분위기에서는 산화되는 등의 단점으로 인해 제한된 적용범위를 갖는다.

최근 들어서는 이산화탄소에 의한 지구온난화 문제에 대한 관심이 높아지면서 분리막을 이용해 이산화탄소를 분리 제거하려는 연구가 이루어지고 있으며, 특히 일본의 경우에는 이산화탄소 분리를 위한 세라믹 분리막 제조에 대한 연구를 활발히 진행하고 있다. 이산화탄소는 상온에서 비응축성 물질이며, 대개의 경우 질소나 산소 등과 같이 분자크기가 비슷한 기체들과 혼합되어 있기 때문에 Knudsen diffusion mechanism에 의해서는 효과적인 분리를 이룰 수 없으며, 분자체 가름이나 표면확산 등의 분리 메커니즘을 활용해야 한다. 따라서, 이산화탄소 분리용 막은 기공크기를 1 nm 이하로 줄이거나 또는 기공표면에 이산화탄소와 높은 친화력을 갖는 물질을 코팅하여야 한다. 분자체 가름에 의한 분리는 앞에서 언급한 바와 같이 제올라이트 막이나 탄소막을 통해 가능하다. 예를 들어, Kusakabe 등[91]은  $\alpha$ -알루미나에 담지된 Y-type zeolite 막을 통해  $30^\circ C$ 에서의  $CO_2/N_2$  선택도를 20~100 까지 높일 수 있었다. 표면개질을 통한 이산화탄소의 분리는 다공성 막을 silane 계통의 물질로 표면처리하여 이산화탄소에 대한 친화력을 증가시키므로써 가능해진다. Hyun 등[92]은  $\gamma$ -알루미나 막을 phenyltriethoxysilane 물질로 처리하여  $90^\circ C$ 에서의  $CO_2/N_2$  선택도를 1.7 로 상승시킬 수 있었다. Kusakabe 등[93]은  $\gamma$ -알루미나 막을 polycarbosilane으로 도포한 뒤 고온에서 열처리하여 막을 제조하였으며,  $130^\circ C$ 에서의  $CO_2/N_2$  선택도는 6 정도의 값을 얻었다.

### 3.3.2. 분리막 반응기

90년대 이후 무기막을 고온 촉매 반응기로 사용하려는 시도가 활발히 이루어지고 있다. 무기막 촉매 반응기는 반응과 동시에 생성물을 분리해낼 수 있기 때문에 장치가 단순해지고, 장치비를 절약할 수 있으며, 반응효율을 높이고 반응의 선택성을 향상시킬 수 있다.

기존의 불균일계 촉매 반응 중 열역학적 평형에 의해 지배를 받는 반응은 그 조건에서의 평형 전환율 이상은 얻을 수 없으나, 무기막 반응기를 이용하면 열역학적 평형 이상으로 높은 전환율을 얻는 것이 가능해진다. 예를 들어, 싸이클로hexan 탈수소 반응의 경우 기존의 충전탑 반응기에서  $Pt/Al_2O_3$  촉매를 사용했을

때 215°C에서의 전환율이 35%에 지나지 않는다. 그러나 Fig. 15에 도시된 바와 같은 무기막을 사용하여 생성물인 수소를 계속해서 제거하게 되면 반응평형이 생성물 쪽으로 이동하게 되어 전환율이 80% 까지 상승하게 된다[94].

Table 9는 무기막 반응기의 장점을 열거한 것이다. 대부분의 촉매반응들 특히, 석유화학 계통의 경우는 거의가 고분자막의 한계 온도인 150°C 이상에서 이루어지며 또한, 반응물 또는 생성물이 강한 부식성을 갖는 경우가 많기 때문에, 열에 안정하고 화학적 내성이 큰 무기막은 촉매 반응기로서의 이용 가능성이 매우 큰 것으로 평가되고 있다[95].

3.3.2.1. 비다공성 분리막 반응기

비다공성 막을 이용한 촉매반응기에 대한 연구는 수소화 반응과 탈수소화 반응 등 다양하게 이루어져 왔으며, 현재까지도 수소에 대한 높은 투과도로 인해 성능향상을 위한 연구가 계속되고 있다. Table 10은 팔라듐 막을 사용한 분리막 반응기의 연구사례를 나열한 것이다. 팔라듐 막은 수소에 대한 선택투과도가 매

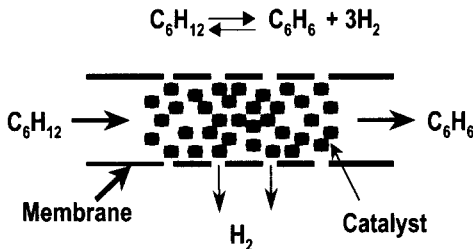


Fig. 15. Schematic diagram of a membrane reactor.

Table 9. General advantages of membrane reactors over fixed or fluidized bed reactors

1. Controlled pore size and distribution
2. Controlled pore direction
3. Controlled contact time
4. More effective fluid/catalyst contact
5. High surface/volume ratio
6. Less mass transfer resistance
7. Reaction stagnant zones - less catalyst fouling
8. Easier to reactivate catalyst
9. High rate of heat transfer

우 높기 때문에 수소화 반응이나 탈수소화 반응 모두에 사용할 수 있으며 특히, 수소화 반응의 경우 반응속도와 특정 생성물에 대한 선택도는 촉매 표면에 존재하는 수소 또는 수소화된 물질의 농도에 좌우되는데, 기존의 촉매 반응기에서는 이것들이 촉매 층 내에서 균일한 농도를 유지하지 못할 뿐만 아니라, 반응원료의 초기 조성에 의해 결정된다. 이에 반해 촉매 막 반응기에서는 수소 분자가 팔라듐 막에 용해되어 원자 형태로 반응부 쪽으로 이동되어 가며, 반응이 진행되면 수소화된 물질이 촉매 막의 표면에 흡착되지만 막을 통한 수소의 이동은 이것에 의해 전혀 영향을 받지 않게 된다. 즉, 두 물질의 표면 농도가 서로 독립적으로 조절되기 때문에 경쟁 흡착에 의한 반응속도 저하 현상이 나타나지 않게 되는 것이다. 또한, 팔라듐을 통해 수소를 공급하게 되면 수소가 활성이 큰 원자 형태로 이동되어 반응에 참가하기 때문에, 수소가 과다한 경우 열역학적으로 불안정한 상태가 되는 생성물 (불포화 탄화수소)의 합성에 특히 유리하다. 예를 들어, Mischenko 등[105]은 Pd-Ru (92-97:8-3%) 막-촉매를 이용하여 니트로벤젠 수소화 반응을 진행시킨 결과, 생성물인 아닐린으로의 전환율이 100%가 되었고, 반응 과정에서 촉매의 비활성화가 나타나지 않았다. 또한 기존의 촉매 반응에 비해 반응조건이 완화되었을 뿐만 아니라, 수소가 원자 상태로 반응에 참가하기 때문에 생산성이 100배정도 증가하였다고 보고하였다.

탄화수소의 탈수소 반응은 흡열반응이기 때문에 높은 온도에서 진행되고 또한, 일반적으로 수율이 낮은 특성을 갖고 있으나, 무기막 반응기를 이용하여 생성된 수소를 연속적으로 제거하면 반응평형이 생성물 쪽으로 이동되어 반응수율이 높아지게 된다. Raich와 Foley [98]는 팔라듐 막을 이용한 에탄올 탈수소 반응을 통해 반응전환율을 60%에서 90%로, 아세트알데히드의 선택도를 35%에서 70%로 향상시킬 수 있었다. 또한, Ali 와 Baiker [100]는 0.1 mm 두께의 Pd-Ag 막을 사용해 methylcyclohexane의 탈수소에 의한 톨루엔 제조반응을 파이롯트 규모로 시험하였다. 반응온도 320~400°C, 반응압력 15 bar의 조건에서 반응전환율은 고정층 반응기에 비해서는 약 2배 이상, 평형값보다는 20% 이상 높은 결과를 얻었다. 한편, Itoh와 Wu[97]는 Pd/Ag(77/23) 판(두께 = 0.2 mm, 내경 = 10 mm, 길이 = 190 mm)을 사용하여 탈수소 반응과 산화반응을 팔라듐 막의 내부와 외부에서 동시에 진행시키므로써 무연료 반응공정(fuel-less reaction process)의 가능성을 제시하였다. 흡열반응인 싸이클

**Table 10.** Catalytic reactions with Pd-based membrane reactors

Catalytic Reaction	Membrane	Catalyst	Results	Ref.
Dehydrogenation of ethanol to acetaldehyde	Pd tube	Pt-Sn/SiO <sub>2</sub>	Conversion ↑ Selectivity ↑	98
Dehydrogenation of ethylbenzene to styrene	Pd tube	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> - Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Conversion ↑	99
Hydrogenation of 1,3-butadiene	Pd tube	-	Conversion ↑	124
Methane decomposition	Pd-Ag tube	Ni/SiO <sub>2</sub>	Conversion ↑	104
Dehydrogenation of cyclohexane coupled with oxidation of H <sub>2</sub>	Pd-Ag tube	Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Conversion ↑	97
Dehydrogenation of methylcyclohexane to toluene	Pd-Ag tube	Pt / alumina	Conversion ↑	100
Methane steam reforming	Pd-Ag on porous alumina	Ni/alumina	Conversion ↑	96
Aromatization of propane	Pd on alumina porous	Ga-Silicate catalyst	Conversion ↑	60
Dehydrogenation of isobutane	Pd on porous alumina	Pt-In/silicalite	Conversion ↑	10
Decomposition of ammonia	Pd on alumina porous	Ni/alumina	Conversion ↑	101
Dehydrogenation of ethane	Pd-Ag on porous glass	Pd/alumina	7-8 fold conversion enhancement	102
Dehydrogenation of butane (reaction coupling)	Pd-Ag on porous glass	Pd/alumina	6 fold conversion enhancement	103

로렉산 탈수소 반응은 막의 외부에서 진행되면서 수소를 발생시키고, 생성된 수소는 막을 통해 관의 내부로 이동하게 되며, 막의 내부에서는 수소와 산소가 반응하여 열을 발생시키게 된다. 즉, 막의 외부에서는 흡열반응이, 그리고 막의 내부에서는 발열반응이 일어나므로써 반응기 외부에서 열을 공급하지 않아도 흡열반응이 가능해지며, 반응전환율은 100%까지 증가하게 된다.

이상에서 살펴본 바와 같이 비지지(unsupported) 팔라듐 막은 특정 기체에 대한 높은 선택성과 촉매활성 등으로 인해 촉매 반응기로서의 사용 가능성이 있으나, 아직 대규모적인 상업공정으로의 전환에는 여러 가지 해결해야 될 문제점이 있다[95]. 즉, 가격, 제조 방법, 수명, 촉매의 피독 (catalyst poisoning) 등과

같은 문제점이 있으며, 또한 막의 두께가 두껍기 때문에 기체 (수소 또는 산소)의 투과속도가 크지 않은 단점이 있다. 따라서, 높은 선택투과도를 갖고 있으면서도 가격이 저렴한 박막 담지 무기막을 분리막 반응기로 이용하려는 시도가 많이 이루어지고 있다. 앞에서 언급한 바와 같이 박막물질로는 여러 가지가 사용될 수 있으나, 현재까지 보고된 박막 중에서는 팔라듐 담지막이 가장 좋은 성능을 보이는 것으로 나타나 있다. Uemiyama 등[11, 47-49]은 다공성 유리 또는 알루미늄 위에 Pd 박막을 입혀 수소 분리, 수증기 개질 반응, water-gas shift reaction 그리고 aromatization of propane 등의 반응을 진행시켰다. 다공성 지지체 위에 담지된 팔라듐 박막은 일반적인 팔라듐 급속 막 (두께 = 150 μm) 보다 훨씬 얇은 20 μm 이

**Table 11.** Catalytic reactions with microporous ceramic membranes

Catalytic Reaction	Membrane	Catalyst	Results	Ref.
Dehydrogenation of ethane	$\gamma$ -alumina	Pt-Sn / $\gamma$ -alumina	Conversion $\uparrow$	115
Oxidative dehydrogenation of butane	Zirconia	V-Mg-O	Conversion $\uparrow$ Selectivity $\uparrow$	116
Oxidative coupling of methane	porous ceramic	Sm-MgO	Conversion $\uparrow$	116
Methanation of CO <sub>2</sub>	SiO <sub>2</sub> / ceramic	Ru/alumina	Conversion $\uparrow$	118
Combustion of VOC's	porous ceramic	Pt/ $\gamma$ -alumina	Complete combustion	114
Oxidative coupling of methane	porous Vycor glass	Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Selectivity $\uparrow$	113
Combustion of propane	Pt-impregnated $\gamma$ -alumina		Conversion $\uparrow$	112
Dehydrogenation of normal butane	polymer-ceramic composite membrane	supported noble metal	Conversion $\uparrow$ Selectivity $\uparrow$	119
Oxidative dehydrogenation of ethane to ethylene	SiO <sub>2</sub> /alumina	Li/MgO catalyst	Selectivity $\uparrow$	120
Ethane dehydrogenation	Pt-impregnated alumina	-	Selectivity $\uparrow$	121
Selective oxidation of 1-butane	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -coated on porous glass	-	Selectivity $\uparrow$	122

하의 두께를 갖고 있기 때문에 수소 투과도가 10배 이상 증가되었으며 따라서, 반응의 수율은 증가하고 부반응은 감소하였다. 또한 팔라듐 박막이 다공성 무기막에 담지되어 있기 때문에 기계적 강도도 증가되었다. 그러나, 팔라듐 박막은 300°C 이하에서 수소에 노출되면, 상전이에 따른 부피변화가 일어나 박막에 작은 구멍(pinhole)이 형성되어 선택도가 저하되는 문제점이 관찰되었다. Barbieri 등[96]은 무전해도담 및 co-condensation 법으로 알루미늄 담체 위에 Pd과 Pd/Ag 박막을 담지시킨 분리막을 이용해 메탄 수증기 개질 반응을 시켰다 (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 촉매, 536°C). 반응결과 약 20% 정도의 전환율 상승효과를 얻었으나, 여기에서도 팔라듐 박막에 결함이 발견되었다.

한편, 비다공성 실리카 박막은 수소 선택성은 우수하나 투과도가 낮아서 분리막 반응기로 사용하는 경우 반응효율 증가가 그리 크지 않다. Ioannides와 Gavalas [33]는 화학증착법으로 제조한 실리카 담지막을 사용하여 isobutane 탈수소 반응을 시험하였다. 실험결과 약 30%의 수율증가를 얻을 수 있었으나, 반응영역에서의 수소 농도 감소로 인해 coking 현상이 일어나고, 촉매 비활성화가 촉진되는 결과가 나타났

다. 즉, 화학증착법으로 제조한 실리카 담지막은 매우 높은 수소 선택성을 갖고 있으나, 기체분리 또는 촉매 반응에 적용하기 위해서는 기체 투과도와 박막의 안정성을 제고시켜야 하며, 또한 물리화학적 안정성이 큰 지지체를 사용하여야 한다.

### 3.3.2.2. 미세공 분리막 반응기

미세공 무기막을 이용한 촉매반응은 Table 11에 열거한 바와 같이 다양한 반응에 적용될 수 있으며, 기존의 반응기보다 높은 수율을 얻을 수 있는 것으로 나타났다. 일반적으로 사용되는 미세공 막의 기공 크기는 2~4 nm 정도이기 때문에 기체의 분리는 surface diffusion 또는 Knudsen diffusion에 의해 이루어지며, 이 경우 분리도가 분자량의 제곱근에 반비례하므로 투과기체가 수소인 경우에는 분리도가 상당한 수준에 이르러 반응의 수율이 높아지게 된다. 그러나 반응기체 사이의 분자량 차이가 크지 않고 낮은 온도에서 반응이 진행되면 큰 효과를 나타내지 못하게 된다. 한편, 막 반응기에서는 기체유속이 반응 전환율에 큰 영향을 미치게 된다. 싸이클로헥산의 탈수소화 반응에서는[106, 126] 반응기 내로의 원료주입

속도 또는 투과된 수소를 실어 가는 sweeping gas의 유속에 따라 전환율이 변화하며, 원료주입속도가 낮을수록 그리고 sweeping gas의 유속이 클수록 전환율이 증가한다. Itoh 등[107, 108]이 행한 다공성 유리 반응기에 대한 전산모사의 결과에 의하면, 생성된 수소의 제거속도가 클수록 반응 전환율이 크고, 최대 전환율을 얻기 위한 최적의 막 두께는 투과와 반응의 상대적인 속도에 의해 결정되는 것으로 나타났다.

Table 11에 열거한 바와 같이 막 반응기에 사용되는 촉매는 Pt, Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등이 있으며, 대개의 경우 구형 또는 원통형의 촉매를 사용하나, 막의 표면이나 기공 내에 촉매를 흡착 또는 함침시키거나 또는, 막의 매트릭스 내에 포함시키기도 한다. 촉매를 기공 내에 함침시키는 경우에는 촉매가 함침되는 위치 즉, 압력이 높은 쪽인가 (feed) 또는 낮은 쪽인가 (permeate)에 따라 결과가 다르게 나타날 수도 있다[109]. Zaspalis 등[110]은 다공성 알루미늄 막을 이용해 메탄을 탈수소 반응으로부터 포름알데히드를 생성시키는 반응을 수행하였다. 이 반응에서는 생성물인 포름알데히드가 일산화탄소와 수소로 분해되므로써 반응선택도가 저하되는 결과가 나타났다. Ohya 등[111]은 Knudsen 확산 영역의 미세공 실리카 막막이 코팅된 알루미늄 막을 사용하여 이산화탄소의 메탄화반응을 ( $CO_2 + 4H_2 \rightleftharpoons CH_4 + 2H_2O$ ) 진행시켰다. 미세공 실리카 막은 물에 대한 선택투과성을 나타내기 때문에 물은 비응축성 기체인 수소나 이산화탄소에 비해 더 높은 투과도를 보였다. 따라서, 반응과정에서 생성된 물이 분리막의 벽을 통해 선택적으로 제거되므로써 고정층 반응기에 비해 18% 정도(205~445°C, 2기압)의 전환율 향상을 나타냈으며, 반응 전환율은 350°C에서 최대값을 보였다.

이외에도 분리막을 사용하여 반응물의 주입속도를 조절하므로써 반응속도 및 반응생성물의 선택도를 변화시키려는 연구가 이루어지고 있다. 즉, 촉매 활성이 있는 다공성 분리막의 안팎으로 각각 반응물을 흘려보내면 두 반응물이 막을 통해 확산되어 접촉하므로써 반응속도를 조절할 수 있게 된다. 이러한 개념을 촉매 연소 반응에 적용하면 반응의 run-away를 억제하고, 온도 상승에 의한 촉매의 소결현상을 방지할 수 있으며, 중간생성물의 수율을 높일 수 있게 된다. Saracco 등[112]은 미량의 프로판이 포함된 배가스의 연소반응에 백금촉매가 담겨진 미세공 알루미늄 분리막 반응기를 사용하였다. Tellez 등[116]은 다공성 세라믹 분리막을 이용하여 부분산화에 의한 부탄의 탈수소 반응을 시험하였다 (450~550°C, V-Mg-O 촉매). 분리막은 산소를 촉매 층에 분산 공급하는 기능

을 하였으며, 분리막 반응기는 기존의 고정층 반응기에 비해 고전환율 영역에서 높은 반응효율을 보였다. Ramachandra 등[113]은 다공성 Vycor 유리막을 이용하여 부분산화에 의한 메탄 결합반응 (oxidative coupling of methane, OCM)을 실시하였다. 촉매 (Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)가 충전된 분리막의 내부로 메탄을 흘려보내고, 막의 외부에는 산소를 흘려보내므로써 산소가 막을 통해 촉매 층으로 확산되어 OCM 반응이 진행되도록 하였다(700~800°C). 반응결과 기존의 반응기에 비해 분리막 반응기를 사용하는 경우 C<sub>2</sub> 선택도가 약 20% 정도 증가하였다.

최근 들어서는 분리막 반응기를 환경분야 특히, VOCs(volatile organic compounds)의 제거에 이용하려는 시도가 이루어지고 있다. Pina 등[114]은 미세공  $\gamma$ -alumina 막의 기공내부에 Pt 촉매를 함침시킨 촉매막 반응기를 제조하여 VOCs 제거 실험을 실시하였다. 반응기체를 막의 벽을 통해 통과시키므로써 기체 중에 포함된 톨루엔 (100~5100 ppm)을 150~206°C의 온도에서 완전히 연소시켜 제거할 수 있었다.

#### 4. 결 론

이상에서 살펴 본 바와 같이 무기막은 고분자막이 갖지 못한 여러 가지 장점을 갖고 있기 때문에, 액체 및 기체 분리, 고온 화학반응 등 다양한 분야에서 그 용도가 모색되고 있다. 기체 분리 또는 반응기용 무기막의 상용화를 위해서는 현재 당면해 있는 여러 가지 문제점을 효과적으로 해결해야 한다. 또한, 무기막의 상용화를 위해서는 장기적으로 새로운 적용분야를 찾아야 하는데, 이러한 적용분야로는 (a) 산업생산 공정, (b) 에너지 관련 분야, (c) 환경분야 등이 있다[4]. 산업 생산 분야로는 수소와 관련된 공정들인 천연기체 개질, 합성기체(syn-gas synthesis) 생산, 합성기체 비율 조정 등이 포함된다[95]. 예를 들어, 석탄 가스나 CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub> 혼합기체로부터 수소를 분리하는 공정이나, 공기로부터 질소와 산소를 생산하는 공정에 무기막을 사용할 수 있다. 에너지 관련분야에서도 분리막 공정을 이용하면 에너지 효율을 향상시킬 수 있다. 예를 들어, 생산된 혼합기체를 냉각이나 가열 없이 직접 고온용 무기막을 사용하여 분리한다면 에너지 효율을 크게 향상시킬 수 있을 것이다. 또한, 무기막을 사용하여 공기중의 산소농도를 높일 수 있다면 디젤 엔진에서 연료효율을 높이고 배기가스의 대기 오염물질을 감소시킬 수 있을 것이다. 환경분야에서는 두 가지 즉, 폐기물 분야와 비폐기물 분야로 나누어 볼 수 있다. 폐기물 처리분야에서는 생산공정이나 에너지 생

산 시스템에서 배출되는 폐기물의 양을 줄이거나 재순환시키는 데 분리막을 사용할 수 있으며, 석유화학, 식품산업, 제지공업 등의 분야에도 적용될 수 있다. 특히, 소규모의 기체 정화나 증기 분리 등의 분야에 무기막의 활용 가능성이 높다. 예를 들어,

- 요식업 분야 또는 산업 시설에서 발생하는 유기성 증기의 회수
- 빌딩에서의 공기 정화
- 디젤엔진의 여과
- 공기 중의 고형입자 제거
- NO<sub>x</sub>, 저감, VOC 산화

비폐기물 분야에서는 무기막의 적용 가능성이 타분야에서보다 높은 것으로 평가되고 있는데 이러한 예로는,

- 전자산업에서의 청정 액체 또는 기체의 생산 (청정실의 공기정화, 초순수 제조)
- 역삼투 공정의 전처리용
- 생산공정에서 homogeneous catalyst나 효소의 회수
- 액체의 탈기 또는 기체 공급
- 공기 제습

이외에도 막과 센서의 결합이나 광촉매 분리막 반응기 등에 무기막을 활용할 수 있을 것이다.

이러한 다양한 분야에 무기막을 적용하기 위해서는 기존의 무기막이 갖고 있는 문제점들이 해결되어야 하며, 다음과 같은 부분에 대한 보다 심도있는 연구가 이루어져야 할 것이다.

- 장기적인 화학적 안정성의 제고
  - : 강산성 또는 강알칼리 조건에서의 무기막 구조의 안정성
- 박막 제조 기술의 향상
  - : 결점없고 높은 선택투과도를 갖는 박막 제조 (두께 < 1 $\mu$ m)
- 다공성 지지체 제조 기술
  - : 단위부피당 표면적의 제고를 위한 무기막 설계

이상에서 살펴 본 바와 같이 무기막은 자체가 갖고 있는 기술적, 경제적 문제점들로 인해 아직 활용분야가 넓지 않고 따라서, 시장규모도 매우 작은 상태이다. 따라서 상업성을 확보하기 위해서는 무기막 자체의 성능을 제고함과 동시에 효율적인 공정의 설계, 고분자 막과 경쟁이 가능한 새로운 적용분야의 개척 등을 통해 무기막의 활용범위를 넓혀야 할 것이다.

## 참고 문헌

1. C.C. Chan and A.M. Brownstein, *Ceram. Bull.*, **70**(4), 703 (1991).
2. H.P. Hsieh, *AIChE Symp. Ser.*, **84**, 1 (1988).
3. 김은옥, *멤브레인*, **3**(1), 12 (1993).
4. A.J. Burggraaf and L. Cot (eds.), *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier Science (1996).
5. 현상훈, *멤브레인*, **3**(1), 1 (1993).
6. *Inorganic Membranes: Markets, Technologies, Players*. Business Communication Company, 21, February (1994).
7. F.J. Norton, *J. Appl. Phys.*, **28**(1), 34 (1957).
8. G.D. Berkheimer and R.E. Buxbaum, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3**(2), 412-416 (1985).
9. S. Uemiyama, M. Kajiwara, and T. Kojima, *AIChE*, **43**(11A), 2715 (1997)
10. J. Shu, B.P.A. Grandjean, S. Kaliaguine, P. Ciavarella, A. Girdoir-Fendler, and J.-A. Dalmon, *Can. J. Chem. Eng.*, **75**, 712 (1997).
11. S. Uemiyama, N. Sato, H. Endo, and E. Kikuchi, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 585 (1991).
12. J.P. Collins and J.D. Way, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 3006-3013 (1993).
13. J.D. Way and D.L. Roberts, *Sep. Sci. Technol.*, **27**(1), 29 (1992).
14. A.J. Burggraaf, H.J.M. Bouwmeester, B.A. Boukamp, R.J.R. Uhlhorn and V. Zaspalis : *Science of Ceramic Interfaces*, Nowotny(ed.), Elsevier, Amsterdam, p525 (1991).
15. 황선태, *멤브레인*, **7**(1), 1 (1997).
16. D. Li and S.-T. Hwang, *J. Membr. Sci.*, **59**, 331-352 (1991).
17. K. Keizer, R.J.R. Uhlhorn, R.J. Van Vuren and A.J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.*, **39**, 285 (1988).
18. S. Karoor and K.K. Sirkar, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32**, 674 (1993).
19. M. Asaeda and L.D. Du, *J. Chem. Eng. Jap.*, **19**, 72 (1986).
20. T. Kameyama, M. Dokiya, K. Fukuda and Y. Kotera, *Sep. Sci. Technol.*, **14**, 953 (1979).
21. H. Ohya, S. Sato, A. Ishii, Y. Negishi and K. Matsumoto, *膜 (Membrane)*, **15**(2), 72 (1990).
22. J.E. Koresh and A. Soffer, *Sep. Sci. Technol.*, **18**, 723 (1983).

23. K. Aoki, K. Kusakabe and S. Morooka, *J. Membr. Sci.*, **141**, 197 (1998).
24. V.M. Gryaznov, *Platinum Metals Rev.*, **30**, 68 (1986).
25. J. Grashoff, C.E. Pilkington and C.W. Corti, *27*(4), 157 (1983).
26. Y. Nigara and B. Cales, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **59**, 1977 (1986).
27. B. Cales and J.F. Baumard, *High Temp.-High Pressures*, **14**, 681 (1982).
28. Y.S. Lin and A.J. Burggraaf : *AIChE J.*, **38**, 445 (1992).
29. R.G. Gavalas and C.E. Megiris : *US Patent* **4, 902,307** (1990).
30. S.W. Nam and G.R. Gavalas, *AIChE Symp. Series*, **268**(85), 68 (1989).
31. G.R. Gavalas, C.E. Megiris and S.W. Nam, *Chem. Eng. Sci.*, **44**(9), 1829 (1989).
32. M. Tsapatsis, S.J. Kim, S.W. Nam and G.R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30**, 2152 (1991).
33. T. Ioannides and G.R. Gavalas, *J. Membr. Sci.*, **77**, 207 (1993).
34. C.E. Megiris and J.H.E. Glezer, *Ind. Eng. Chem. Res.* **31**, 1293 (1992).
35. Megiris and J.H.E. Glezer *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 3925 (1992).
36. H.Y. Ha, S.W. Nam, S.-A. Hong and W.K. Lee, *J. Membr. Sci.*, **85**, 279 (1993).
37. H.Y. Ha, S.W. Nam, T.H. Lim, I.-H. Oh, and S.-A. Hong, *J. Membr. Sci.*, **111**, 81-92 (1996).
38. J.L. Vossen and W. Kern (Eds.), "Thin Film Processes" Vol. 1 (1978), Vol 2 (1991), Academic press Inc., New York.
39. J.M. Blocher Jr., *Thin Solid Films*, **77**, 51 (1981).
40. L.C. Klein and N. Giszpenc, *Ceramic Bull.*, **69** (11), 1821 (1990).
41. S. Kitao, H. Kameda and M. Asaeda, 膜 (membrane), **15**(4), 222 (1990).
42. A. Kaiser and H. Schmidt, *J. Non-Crystal Solids*, **63**, 261 (1984).
43. M. Asaeda, *Kagaku Kogaku*, **51**, 580 (1980).
44. 현상훈, 윤성필, 강범석, *요업학회지 (J. Kor. Ceram. Soc.)*, **29**(11), 905 (1992).
45. 현상훈, 윤성필, 김준학, *요업학회지 (J. Kor. Ceram. Soc.)*, **30**(3), 189 (1993).
46. S.M. Lee, *Film Deposition Techniques*, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 10, 247 (1980).
47. S. Uemiyu, Y. Kude, K. Sugino, N. Sato, T. Matsuda and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1687-1690 (1988).
48. S. Uemiyu, T. Matsuda and E. Kikuchi, *Chem. Lett.*, 1335 (1990).
49. S. Uemiyu, N. Sato, H. Ando, T. Matsuda and E. Kikuchi, *Appl. Catal.*, **67**, 223 (1991).
50. R. Govind and D. Atnoor, *Ind. Eng. Chem., Res.*, **30**, 591 (1991).
51. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 616 (1994).
52. S. Ilias and R. Govind, *AIChE Symp. Ser.*, **58**, 18 (1989).
53. 김만희, 오형석, 이현구, *촉매*, **10**(2), 19 (1994).
54. 박상언, 장중산, 노현석, 정광순, *멤브레인*, **8** (4), 177 (1998).
55. 하홍용, 남석우, 홍성안, *화학공학*, **34** (5), 610-618 (1996).
56. H.Y. Ha, J.S. Lee, S.W. Nam, I.W. Kim and S.-A. Hong, *J. Mater. Sci. Lett.*, **16**, 1023-1026 (1997).
57. J.C.S. Wu, H. Sabol, G.W. Smith, D.L. Flowers and P.K.T. Liu, *J. Membr. Sci.*, **96**, 275-287 (1994).
58. S. Morooka, S. Yan, K. Kusakabe and Y. Akiyama, *J. Membr. Sci.*, **101**, 89-98 (1995).
59. S. Yan, H. Maeda, K. Kusakabe and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem.*, **33**, 2096-2101 (1994).
60. K. Kusakabe, S. Yokoyama, S. Morooka, J.-i. Hayashi, and H. Nagata, *Chem. Eng. Sci.*, **51** (11), 3027 (1996).
61. A. Li, G. Xinf, J. Gu and L. Zheng, *J. Membr. Sci.*, **110**, 257-260 (1996).
62. K.L. Yeung and A. Varman, *AIChE J.*, **41** (9), 2131-2139 (1995).
63. K.J. Bryden and J.Y. Ying, *Mater. Sci. Eng.*, **A204**, 140-45 (1995).
64. A.L. Athayde, R.W. Baker and P. Nguyen, *J. Membrane Science*, **94**, 299-311 (1994).
65. V. Jayaraman and Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **104**, 251-262 (1995).
66. G. Xomeritakis and Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **133**, 217-230 (1997).



67. C.J. Brinker, R. Sehgal, S.L. Hietala, R. Deshpande, D.M. Smith, D. Loy, and C.S. Ashley, *J. Membr. Sci.*, **94**, 85 (1994).
68. 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. Membr. Sci.*, **77**, 165 (1993).
69. R.J.R. Uhlhorn, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.*, **66**, 271 (1992).
70. R.S.A. de Lange, J.H.A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Membr. Sci.*, **99**, 57 (1995).
71. A.F.M. Leenaars, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **19**, 1077 (1984).
72. A.F.M. Leenaars and A.J. Burggraaf, *J. Colloid Interf. Sci.*, **105** (1), 27 (1985).
73. R.J.R. Uhlhorn, M.H.B.J. Huisin't Veld, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. Mater. Sci.*, **27**, 527 (1992).
74. S.H. Hyun and B.S. Kang, *J. Am. Ceram. Soc.*, **77**(12), 3093 (1994).
75. C. Yu and L.C. Klein, *J. Am. Ceram. Soc.*, **75** (9), 2613 (1992).
76. C. Yu and L.C. Keiln, *J. Am. Ceram. Soc.*, **78** (11), 3149 (1995).
77. M. Trocha and W.J. Koros, *J. Membr. Sci.*, **95**, 259 (1994).
78. B.N. Nair, T. Yamaguchi, T. Okubo, H. Sue-matsu, K. Keiser, and S.-I. Nair, *J. Membr. Sci.*, **135**, 237 (1997).
79. J.E. Philpott : *Plat. Met. Rev.*, **29**, 12 (1985).
80. M.J. Cole : *Plat. Met. Rev.*, **25**, 12 (1981).
81. G.J. Gashoff, C.E. Pilkington and C.W. Corti : *Plat. Met. Rev.*, **27**, 157 (1983).
82. M. Asaeda, L. D. Du and K. Ikeda, *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**(3), 238 (1986).
83. K. Kusakabe, S. Gohgi and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4262 (1998).
84. K. Kusakabe, S. Yoneshige, A. Murata and S. Morooka, *J. Membr. Sci.*, **116**, 39 (1996).
85. C. Bai, M.-D. Jia, J.L. Falconer and R.D. Noble, *J. Membr. Sci.*, **105**, 79 (1995).
86. W.J.W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe and J.A. Moulijn, *J. Membr. Sci.*, **117**, 57 (1996).
87. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, H. Yanagishita, *J. Membr. Sci.*, **107**, 193 (1995).
88. C.W. Jones and W.J. Koros, *Carbon*, **32** (8), 1419 (1994).
89. J. Petersen, M. Matsuda and K. Haraya, *J. Membr. Sci.*, **131**, 85 (1997).
90. A.B. Fuertes and T.A. Centeno, *J. Membr. Sci.*, **144**, 105 (1998).
91. K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata and S. Morooka, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 649 (1997).
92. S.H. Hyun, S.Y. Jo and B.S. Kang, *J. Membr. Sci.*, **120**, 197 (1996).
93. K. Kusakabe, Z.Y. Li, H. Maeda and S. Morooka, *J. Membr. Sci.*, **103**, 175 (1995).
94. O. Shinji, M. Misono and Y. Yoneda, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **55**, 2760 (1982).
95. J.N. Armor, *J. Membr. Sci.*, **147**, 217 (1998).
96. G. Barbieri, V. Violante, F.P. Di Maio, A. Criscuoli, and E. Drioli, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 3369 (1997).
97. N. Itoh and T.-H. Wu, *J. Membr. Sci.*, **124**, 213 (1997).
98. B.A. Raich and H.C. Foley, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 3888 (1998).
99. B.K. Abdalla, S.S.E.H. Elnashaie, *AIChE*, **40** (12), 2055(1994).
100. J.K. Ali, and A. Baiker, *Appl. Catal. A:General*, **155**, 41 (1997).
101. J.P. Collins and J.D. Way, *J. Membr. Sci.*, **96**, 259 (1994).
102. E. Gobina and R. Hughes, *J. Membr. Sci.*, **90**, 11 (1994).
103. E. Gobina and R. Hughes, *Appl. Catal. A: General*, **137**, 119 (1996).
104. T. Ishihara, Y. Miyashita, H. Iseda, and Y. Takita, *Chem. Lett.*, **93** (1995).
105. A.P. Mischenko, V.M. Gryaznov, V.S. Smirnov, E.D. Senina, I.L. Parbuzina and E.M. Savitsky, *U. S. Patent*, **4,179,470** (1979).
106. Y. Shindo, K. Obata, K. Hakuta, H. Yoshitome, N. Todo, and J. Kato, *Adv. Hydrogen Energy*, **2**, 325 (1981).
107. N. Itoh, Y. Shindo, T. Hakuta and H. Yoshitome, *Int. J. Hydrogen Energy*, **9**(10), 835 (1984).
108. N. Itoh, Y. Shindo, K. Haraya, K. Obata, T. Hakuta, and H. Yoshitome, *Int. Chem. Eng.*, **25**, 138 (1985).
109. R.C. Furneaux, A.P. Davidson and M.D. Ball,

- Eur. Patent Application **244**, 970 (1987).
110. V.T. Zaspalis, W. van Praag, K. Keizer, J.G. van Ommen, J.R.H. Ross and A.J. Burggraaf : *Appl. Catal.*, **74**, 223 (1991).
  111. H. Ohya, J. Fun, H. Kawamura, K. Itoh, H. Ohashi, M. Aihara, S. Tanisho and Y. Negishi, *J. Membr. Sci.*, **131**, 237 (1997).
  112. G. Saracco, J.W. Veldsink, G.F. Versteeg and W.P.M. van Swaaij, *Chem. Eng. Sci.*, **50** (12), 2005 (1995).
  113. A.M. Ramachandra, Y. Lu, Y.H. Ma, W.R. Moser, A.G. Dixon, *J. Membr. Sci.*, **116**, 253 (1996).
  114. M.P. Pina, M. Menendez, J. Santamaria, *Appl. Catal. B: Environ.*, **11**, L19 (1996)
  115. J. Szegner, K.L. Yeung, and A. Varma, *AIChE*, **43**(8), 2059 (1997)
  116. C. Tellez, M. Mendez, and J. Santamaria, *AIChE J.*, **43**(3), 777 (1997).
  117. A.L.Y. Tonkovich, D.M. Jimenez, J.L. Zilka, and G.L. Roberts, *Chem. Eng. Sci.*, **51**(11), 3051 (1996).
  118. H. Ohya, J. Fun, Y. Negishi, *J. Membr. Sci.*, **131**, 237 (1997).
  119. M.E. Rezac and W.J. Koros, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 862 (1995).
  120. J. Coronas, M. Menendez and J. Santamaria, *Ind. Eng. Chem.*, **34**, 4229 (1995).
  121. A.M. Champagnie, T.T. Tsotsis, R.G. Minet, and E. Wagner, *J. Catal.*, **134**, 713 (1992).
  122. S.I. Hong, and J.H. Jung, *Appl. Catal. A: General*, **156**, 239 (1997).
  123. H. Connor : *Plat. Met. Rev.*, **6**, 130 (1962).
  124. H. Nagamoto and H. Inoue, *Bull. Chem. Soc. Jap.*, **59**, 3935 (1986).
  125. G. Xomeritakis and Y.S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **120**, 261 (1996).
  126. Y. Shindo, T. Hakuta, H. Yoshitome, and H. Inoue, *J. Chem. Eng. Jap.*, **18**, 485 (1985).