

분리막을 이용한 고온 촉매 반응 효율 향상

김 은 영^{*,**,1} · 현 명 훈^{*,**,1} · 문 수 영^{*,†}

*한국화학연구원 수소C1가스연구센터, *연세대학교 화공생명공학과
(2023년 12월 5일 접수, 2023년 12월 11일 수정, 2023년 12월 12일 채택)

Enhancement of High-Temperature Catalytic Reactions Using Membranes

Eun-Young Kim^{*,**,1}, Myeong-Hun Hyeon^{*,**,1}, and Su-Young Moon^{*,†}

*C1 Gas & Carbon Convergent Research Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 34114, Korea

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, Seoul 03722, Korea

(Received December 5, 2023, Revised December 11, 2023, Accepted December 12, 2023)

요 약: 화학 반응의 수율 향상을 위해 부산물을 제거하는 다양한 방법이 연구되고 있다. 특히 산업적으로 중요한 반응에서 주로 부산물로 물이 생성되기 때문에 넓은 범위의 온도에서 안정적으로 물을 분리하는 기술이 필요하다. 흡수제의 사용, 탈수 반응의 도입 등 다양한 방법이 제안되었으나 추가적인 에너지 및 시간 소요, 전환율의 지속 가능성 등의 문제로 한계를 가지고 있다. 그에 반해 운전 및 설치가 용이하고, 낮은 유지비용 등의 장점을 가지고 있는 분리막 기술은 다양한 촉매 반응에 도입되었을 때 안정적으로 부산물을 제거할 수 있어 반응의 효율을 향상시킬 수 있는 좋은 방안이다. 따라서 본 총설에서는 분리막을 이용한 부산물 제거 및 이를 통한 효과에 대해 논의하였다.

Abstract: Various methods for removing by-products from chemical reactions are being studied to improve yield of catalytic reaction. Since the water is predominantly generated as a by-product in industrially significant reactions, it is necessary to develop the technology that can reliably remove water over a wide range of temperatures. Although several strategies using absorbents and additional dehydration reactions, have been proposed, they have limitations due to the issues such as additional energy and time consuming steps and sustainability of conversion. Membrane technology, which offers advantages such as easy operation, installation, and low maintenance costs, proves to be a promising approach for enhancing the efficiency of catalysts in various catalytic reactions. Therefore, this review discusses the removal of by-products using membranes and the associated benefits in this context.

Keywords: removal of byproduct, Le chatelier's principle, inorganic and organic membrane, membrane reactor, high temperature membrane

1. 서 론

화학 반응에서 목표 생성물의 수율을 증가시키기 위해 다양한 연구가 진행되고 있다[1]. 대부분은 촉매 개발 및 개선을 통해 이루어지고 있지만, 반응 평형이 향상되지 않는 이상 촉매 개발만으로 반응 속도를 향상시키고, 수율을 향상시키는 데에 한계가 있다. 따라서 반응 중 생

성되는 부산물을 제거하여 정반응을 촉진하는 연구가 주목받고 있다[2]. 특히 탄화수소 연소, 이산화탄소의 수소화 반응 및 바이오매스 유래 화학 합성과 같은 산업 및 에너지·환경적으로 중요한 반응들에서 물은 부산물로 생성된다. 반응이 진행되는 동안 물을 제거하면 Le chatelier's 원리에 의해 반응의 수율을 향상시킬 수 있고, 물이 반응물 및 촉매와 부반응을 형성하는 것을 막을 수 있어 안정적이고 장기간의 운전이 가능하다.

¹ The authors equally contributed to this work.

[†]Corresponding author(e-mail: msy1609@kriect.re.kr; <http://orcid.org/0000-0002-1379-7878>)

반응에서 생성된 부가 생성물인 물을 제거하기 위해 다양한 연구들이 진행되어 왔다[3-5]. 대표적인 방법으로는 흡수제를 이용한 방법[6-9], 물을 제거하는 추가적인 반응을 도입하는 방법[10-12], 그리고 분리막을 사용한 물 제거 방법[13-17] 등이 있다. 흡수제를 반응기에 도입하여 반응을 진행하였을 때, 반응에서 생성된 물이 제거되어 일시적으로 향상된 전환율을 보이지만, 흡수제를 주기적으로 가열하여 재생해야 하기 때문에 추가적인 에너지와 시간을 필요로 한다는 단점이 있다. 예를 들어, 메탄 산화반응에 흡수제인 CaO를 도입하였을 때 메탄의 전환율은 향상되었지만, 흡수제의 재생을 위해 짧은 시간마다 500°C로 가열하는 과정이 주기적으로 필요했다[9]. 또한 물을 소비하는 반응을 추가적으로 도입할 경우에도 수율을 향상시킬 수 있지만, 추가 반응이 주 반응에 영향을 주어 타겟 물질에 대한 선택도 하락을 야기할 수 있다. 그 예로, 다이메틸에테르 (DME) 합성에 수성가스화 반응을 추가하여 물을 소비하여 향상된 수율을 얻었지만, 추가 반응에 의해 주 반응의 반응물인 일산화탄소를 소비하여 다이메틸에테르의 합성을 방해하였다[12]. 그에 반해 촉매 반응에 분리막의 도입은 이러한 문제들을 보완하여 연속적이고 안정한 반응이 가능하게 할 수 있다.

본 총설에서는 운전 및 설치가 용이하고, 낮은 유지 비용 등의 장점을 가지는 분리막을 적용한 반응기를 이용하여[18,19] 촉매 반응의 효율을 향상시킨 연구에 초점을 맞추었다. 막 반응기의 형태에 따른 특성과 예시를 설명하고, 고온 촉매 반응에서 작동 가능한 무기막과 유기막을 소개하면서 각 화학반응에 적용한 예시를 논의하였다.

2. 막 반응기 개요

막 반응기의 정의는 ‘반응이 진행되는 공간에서 반응이 진행됨과 동시에 막 기반의 분리를 수행하는 장치’이다. 촉매반응에 적절한 막 반응기를 사용하면, 반응부에서 생성되는 생성물의 선택적 분리를 통해 평형한계 수율을 극복할 수 있고, 가역반응을 억제하여 제품 선택성 측면에서도 유리하다. 이러한 Le chatelier’s 원리에 따른 “이동효과”를 통해 기존의 반응기 이상의 효과를 낼 수 있다. 막 반응기는 Fig. 1과 같이 막의 역할에 따라 4가지로 세분화 된다[20].

Fig. 1(a)는 촉매작용과 막 분리를 하나로 결합한 촉매 막 반응기로 막 자체가 촉매 역할을 하며 반응물과 생성물의 선택 분리가 가능한 막 반응기이다. 촉매 막반응기

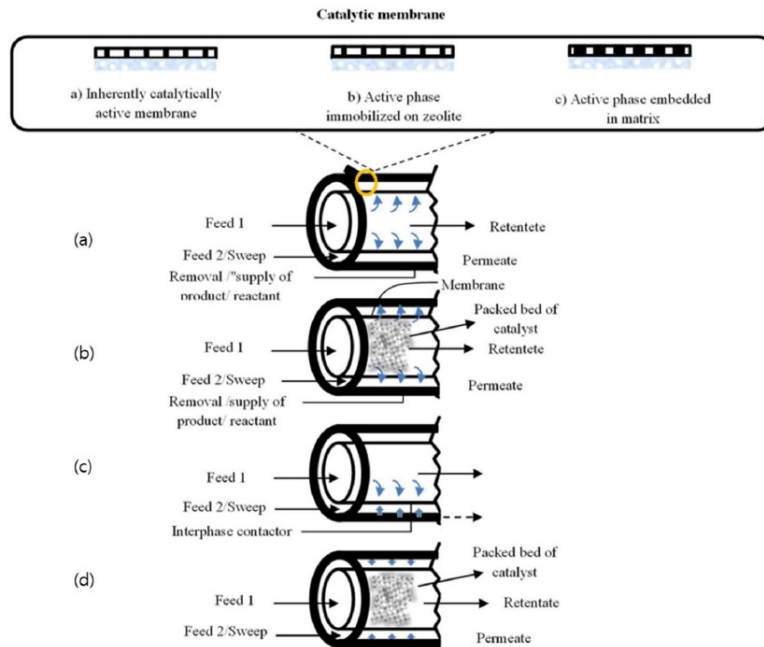


Fig. 1. Tubular MR classification based on the membrane function and its position[20]. Figure is reproduced with permission, MDPI, 2019.

에서 막은 다양한 방법으로 제조된다. 촉매 자체가 막으로 만들어지거나[21], 다공성 지지체의 기공 내부에 촉매 물질을 침착시키거나[22], 촉매를 표면에 코팅을 하여 막 역할을 수행시키는 것[23] 등 다양한 막이 사용되고 있다. 예시로 반응에 팔라듐 또는 백금 같은 촉매 역할을 할 수 있고 수소에 대한 투과선택성이 높은 금속막을 사용하여 탈수소화 또는 메탄 개질 반응에 사용된다[20].

충전층 막 반응기인 Fig. 1(b)는 막 반응기 중 에서 가장 널리 사용되는 막 반응기의 한 종류로, 반응기 내부에 분리막을 배치하고, 분리막 주변에 촉매를 충전시켜 반응을 진행한다. 촉매 반응이 진행되면 반응에 불활성인 분리막이 반응에 직접적인 영향을 주지 않으며 생성물을 분리하게 되고, 이를 통해 전환율 향상과 타겟 반응물에 대한 선택성 증가의 효과를 볼 수 있다[20]. 일반적으로 제올라이트, 탄소체 막 같이 다른 가스들에 비해 특정가스의 투과도가 높은 막을 사용하여 반응에서 생성되는 부산물을 제거하는 용도로 많이 사용된다[24,25].

막 반응기의 세 번째 유형은 촉매 투과선택막 반응기이다(Fig. 1(c)). 활성과 선택투과성이 없는 막을 사용하여 막 내부에 함침되어 있는 촉매와 반응물의 접촉이 일정하게 이루어 질 수 있도록 한다. 이때 막은 구성요소를 분리하는 데에 사용하지 않지만, 반응 속도를 제어하여 급진적으로 이루어지는 반응을 방지할 수 있다[26,27]. 메탄산화반응 같은 발열 반응의 경우 반응 중 일어나는 열 폭주로 인해 사고가 일어 날수 있기 때문에 해당 막 반응기를 도입하여 반응물의 공급 유량을 조절하며 반응을 진행한다[28].

마지막으로는 비투과선택막 반응기이다(Fig. 1(d)). 막 자체가 반응에 촉매 활성을 가지고 있지만, 촉매막반응기와는 다르게 비투과선택성 막을 사용한 반응기이다. 비투과선택성 막은 미세기공 구조를 가지고 있어 반응물이 미세 기공을 통과하며 반응이 진행되어 짧은 체류 시간과 촉매 활성을 갖는 비교적 많은 반응점을 제공한다는 장점이 있다[20]. Sloop 등의 연구자들은 다공성 막을 이용하여 NO_x 를 환원시키는 연구를 진행하였다. 막으로는 알루미늄이나 V_2O_5 를 담지시켜 사용하였고, 반응은 막 내부에서 진행되며 반응속도가 반응물 확산 속도에 비해 빠르기 때문에 양론적 비율로 반응이 진행된다[29].

3. 무기막 반응기

무기막은 높은 열적, 화학적 안정성을 가지고 있고,

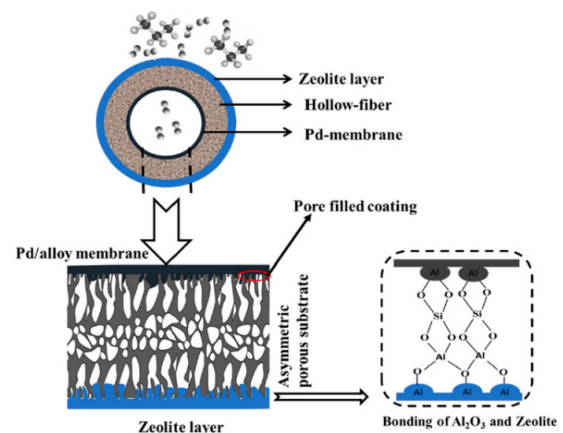


Fig. 2. Schematic diagram of palladium membrane reactor [32]. Figure is reproduced with permission, ACS, 2020.

전체적으로 일관된 품질과 좁은 기공 분포를 가지고 있어 고온 막 반응기로 널리 활용된다. 무기막 반응기는 주로 반응 생성물의 선택적 투과 또는 우선적 투과에 의해 야기되는 평형 이동을 위해 사용된다. 하지만 무기막은 값이 비싸고 가공이 힘들어, 비교적 저렴한 다공성 지지체에 얇게 코팅하여 선택층으로 활용하는 연구가 진행되고 있다[30].

무기막은 금속 막, 세라믹 막, 탄소 막으로 나눌 수 있다. 금속 막 중 palladium 막은 높은 수소 선택성을 가지고 있어 수소화 반응, 탈수소화 반응 또는 메탄 개질 반응에 주로 사용된다[20]. Pati 등의 연구자들은 프로판 가스의 탈수소화 반응 시 나오는 수소를 분리하기 위해 Fig. 2와 같이 다공성 중공사 지지체에 팔라듐을 함침하여 전환율을 향상시키는 연구를 진행하였다[31]. 또한 Matsuda 등의 연구자들은 isobutane을 탈수소화시켜 isobutene을 만들 때 나오는 수소를 palladium막으로 분리하여 촉매의 열역학적 평형을 극복하는 연구를 진행하였다[32].

다음으로 세라믹 막은 알루미늄, 티타늄 또는 실리카로 만들어지며, 화학적으로 매우 안정하여 높은 온도에서도 불활성을 가지고 있다[33](Fig. 3). 또한 특정 세라믹 물질들은 전자전도성 및 이온전도성을 모두 가지고 있다[20]. Xiaoyao 등의 연구자들은 치밀한 세라믹 막 반응기를 통해 메탄 부분산화반응에 이용하였다. 고온에서 세라믹 막이 산소를 선택적으로 분리하는 데에 용이하다는 특징을 이용하여 메탄에 산소공급을 할 때, 공기를 다른 정제 과정 없이 경제적으로 반응을 시키는 연구를 진행하였다. 이러한 방법은 산소 분율에 따라 투

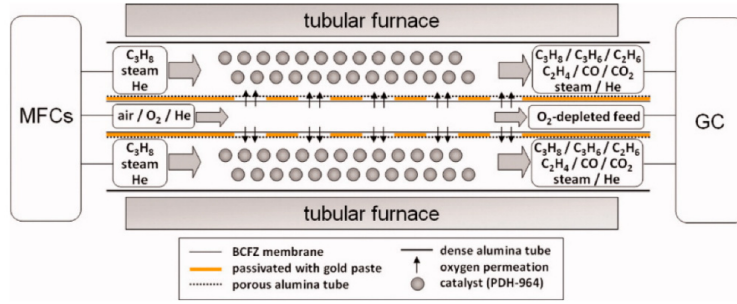


Fig. 3. Schematic diagram of ceramic membrane reactor. [34] Figure is reproduced with permission, MDPI, 2023.

과도의 차이를 보이므로, 반응에 쓰이는 산소 공급 유량을 쉽게 조절가능하다. 그렇기 때문에 중간 산화물의 수율을 높일 수 있고, 발열 반응의 경우 열 폭주로 인한 폭발의 위험도 예방 할 수 있을 것이라 사료된다[34].

다음은 균일한 기공 크기를 갖는 제올라이트 막이다. 제올라이트 막들은 균일한 미세 기공 구조로 이루어져 있고, 친수성을 가지고 있어 다른 무기막들에 비해 물 투과에 유리하다. 다양한 제올라이트 막이 물 분리에 적용되었고 이들을 분석하여 Fig. 4에 정리하였다[13, 16,35-46]. Fedosov 등의 연구자들은 NaA 제올라이트 막반응기를 이용하여 메탄올을 다이메틸에터(DME, Dimethyl ether)로 전환할 때 나오는 부산물인 물을 제거하기 위해 사용하였다[24]. NaA 제올라이트 막은 스테인리스 체 지지체 위에 복합막로 제작하였다. 이렇게 제작된 복합막은 친수성을 가지고 있기 때문에 물과 메탄올 사이의 분리도를 가지고 있어, 반응에서 선택적 물 분리가 가능하였다. 이러한 특성을 이용하여 반응을 진행한 결과 기존의 반응기보다 최대 200% 향상된 반응 결과를 나타내었다[28]. 또한 Rezai 등의 연구자들은 물과 수소와 핵산을 분리하기 위해 MFI형 제올라이트 막을 사용하였다. 연구자들은 Si/Al 비율을 바꾸어 가며 550 nm의 얇은 막을 만들어 물과 수소의 분리도를 비교하였다. 낮은 온도에서는 높은 분리도를 나타내었는데 온도가 올라감과 동시에 분리도가 낮아지는 경향을 보였다[35]. 또한 Sato 등의 연구자는 FAU 타입의 제올라이트 막을 사용하여 물과 가스를 고온 고압의 상황에서 분리하였다. 막은 130°C, 5MPa의 조건에서 물과 수소 분리도가 800으로 높은 선택도를 나타내었다[36].

마지막으로 다공성이 높고 단단한 구조의 탄소막은 분자체 형태로 이루어져 있어 높은 선택성을 가지고 있다. 또한 분리 가스의 회전 자유도를 제한하기 때문에 선택성을 잃지 않으면서 높은 투과성을 가지고 있는 막이다.

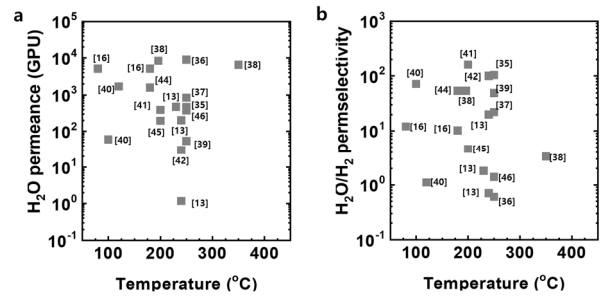


Fig. 4. A Water vapor permeance and b H₂/O₂ selectivity of inorganic membranes at 250–400°C[13,16,35-46]. The numbers in the panels indicate supplementary reference numbers: [35, NaA zeolite membrane], [36, MFI zeolite membrane], [37, NA-ZSM-5 membrane], [38, ZSM-5 membrane], [13, Zeolite membrane], [39, mordenite membrane], [40, Zeolite 4A membrane], [41, NaA zeolite membrane], [42, A-type zeolite membrane], [43, Zeolite A membrane], [16, ZSM-5 membrane], [44, FAU-type zeolite membrane], [45, SOD and LTA membrane], and [46, SOD membrane].

또한 탄소로만 이루어진 막이기 때문에 강성이 좋고, 내화학적 및 내열성도 뛰어나 극한의 환경에서도 안정성을 유지한다. 현재는 탄소체막과 유사한 분자크기의 가스 분자 간의 분리에 이용하는 연구가 진행되고 있다 [47,48]. Nagamou 등의 연구자들은 탄소체막을 유기용매 내에 있는 물을 막증발방식으로 분리하는 연구를 진행하였다. 해당 연구에서 막은 폴리이미드 전구체를 다공성 지지체인 알루미늄 나노튜브에 코팅한 후 700°C 열분해를 통해 탄소체막을 제조하였다. 코팅층은 200 nm의 두께로 제조되었고, 제조된 막은 200°C의 온도에서 분자크기에 따른 높은 선택도와 열처리 이후 소수성이 향상됨을 보였다. 또한 유기용매의 막증발에서 에탄올과 물의 경우 분리도가 1946의 결과가 나타났다[25]. 또한 Poto 등의 연구자들은 탄소체막을 이산화탄소 수소화반응에 사용하였다. 해당연구에서는 친수성을 가진 전구체

와 기공구조를 가진 탄소체막의 비율을 적절히 조절하여 탄소체막의 특성변화를 조사하였다. 연구자는 전구체의 열분해 온도를 450~750°C까지 조절하여 열분해 비율을 조절하였다. 해당 막을 이용해 이산화탄소 수소화 반응을 진행하였을 경우 최대 70% 향상된 결과를 얻었다[49].

4. 유기막 반응기

유기막은 주로 고분자로 제조되며 가공이 쉽고, 비용이 저렴하여 산업에서 널리 사용된다[50,51]. 고분자막은 고무상 고분자막과 유리상 고분자막으로 세분화된다[32,52]. 고무상 고분자는 유리 전이 온도(T_g)가 낮고, 결정성 세그먼트(crystalline segments)를 갖지 않아 비정질(amorphous)이다. 또한 높은 자유체적(fractional free volume, FFV)을 가지고 있어 분리막으로 사용할 경우 비교적 높은 투과성과 낮은 선택성을 가진다. 반면에 높은 유리 전이 온도(T_g)를 갖는 유리상 고분자는 체인이 조밀하게 패키징되어 있어 분리막으로 사용될 경우 고무상 고분자와 비교하여 투과성이 낮고, 선택성이 높은 특징을 지닌다. 물을 부산물로 생성하는 다양한 촉매 반응에 적용되기 위해서는 열적, 화학적, 기계적 안정성이 뛰어나고, 물을 선택적으로 분리할 수 있는 선택성을 가진 유리상 고분자막이 더 적합하다.

첫 번째 예시는 나피온(nafion) 막을 이용한 물 제거이다. 아이소부틸 아세테이트(isobutyl acetate)는 화장품이나 페인트 산업에 널리 사용되는 물질로 아세트산(acetic acid)과 아이소부탄올(isobutanol)을 이용하여 물과 함께 합성된다. 해당 반응에서 친수성 멤브레인인 나피온 막을 도입하였을 때 부산물인 물을 제거하여 50%가량의 전환율 향상의 결과를 얻었다(Fig. 5). 또한 후속 공정으로 에스테르 투과성이 높은 소수성 막인 PDMS 막을 이용하여 기존의 분리 방식인 공비증류 또는 반응 증류, 추출증류보다 효율적으로 아이소부틸 아세테이트를 추출하였다[53].

또 다른 중요한 예시는 이산화탄소의 전환 반응에서의 활용이다. 이산화탄소는 지구온난화의 주성분으로 분리 및 전환하기 위한 여러 연구가 진행되고 있다[54-56]. 일산화탄소 (1), 메탄올(2), 탄화수소(3), 메탄(4) 등의 고부가가치 물질로 전환하여 연료 및 화학 물질의 합성 원료로 사용될 수 있다. 이러한 이산화탄소의 수소화 반응에서는 주로 부가 생성물로 물이 생성되기 때문에 분리막을 이용한 물 제거를 통해 반응의 효율을 향

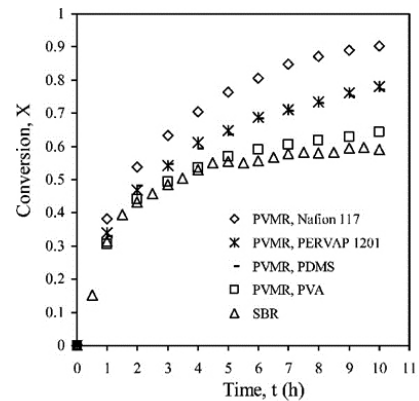
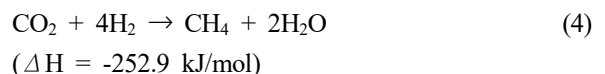
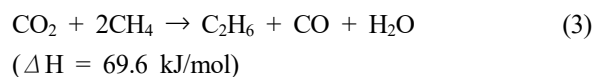
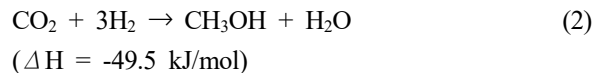
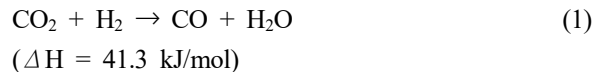


Fig. 5. Effects of different membrane types on conversion. [53] Figure is reproduced with permission, ACS, 2011.

상시킬 수 있다. 그러나 일반적으로 낮은 열적 안정성을 갖는 고분자막을 고온에서 진행되는 반응에 적용하는 데에는 한계가 존재한다[57,58]. 따라서 일반적인 고분자들에 비해 비교적 높은 열적 안정성을 갖는 폴리이미드(polyimide), 폴리벤즈옥사졸(polybenzoxazole) 등이 이산화탄소의 수소화 반응에 적용될 수 있다.



폴리이미드(6FDA-APAF-HAB)로 제조된 중공사막은 역수성가스전환(RWGS) 반응에 적용되어 연속적인 흐름 속에서 부산물인 물을 제거하여 가역반응을 억제하였다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이, 반응기 중심부에 중공사막을 위치시키고 주변을 촉매로 충전하여 막 반응기를 구성하였다. 촉매가 충전된 부분에 반응물을 주입하여 반응을 진행하였고, 이때 생성된 물은 중심부에 위치한 중공사막 안쪽으로 투과되어 반응부로부터 제거되었다. 이로 인해 타겟 물질인 CO의 생성량이 2배가량 향상되었고, 180시간 동안 온도와 스위프가스 등의 반

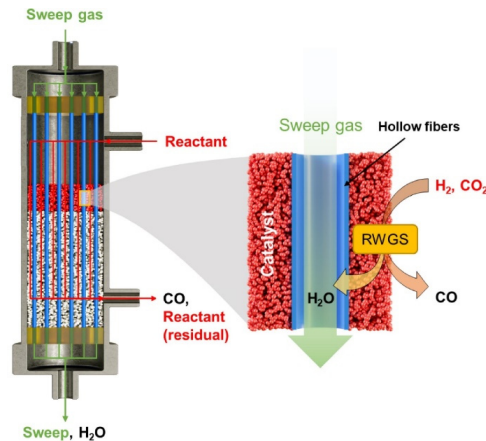


Fig. 6. Scheme of the hollow fiber membrane reactor and transport of gases. [59] Figure is reproduced with permission, Elsevier, 2021.

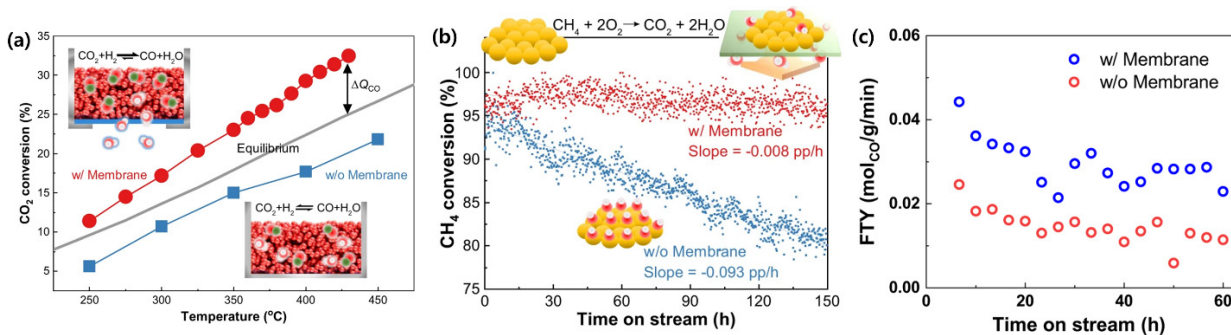


Fig. 7. (a) CO₂ conversion in reverse water gas shift (RWGS) reaction, (b) conversion of CH₄ in combustion reaction, and (c) Fe time yield (Fe time yield) in Fischer-Tropsch (FT) synthesis. [64] Figure is reproduced with permission, Nature, 2023.

응 조건을 변경시키며 반응을 진행하였을 때 온도와 운전 이력에 관계없이 반응이 안정적으로 진행되었음을 확인하였다[59]. Escorihuela의 그룹에서는 폴리이미드(6FDA-6FpDA)로 제조된 박막복합막(Thin film composite membrane)을 이산화탄소의 메탄화에 적용되어 물을 선택적으로 분리하였다. 박막복합막을 사용하지 않은 막과 비교해볼 때 이산화탄소의 전환율은 10%가량 높은 결과를 얻었다. 또한 Ni을 기반으로 한 촉매의 비활성화를 방지하였다[60].

폴리벤즈옥사졸은 우수한 열적 안정성과 뛰어난 투과 특성을 가지고 있어 고온의 촉매반응에 도입하기에 적합한 소재이나 유기 용매에 낮은 용해성을 가지고 있어 분리막 제조에 한계가 있다. 따라서 열적 재배열이 가능한 폴리이미드를 이용하여 막을 제조한 뒤 열처리를 통해 폴리벤즈옥사졸 전환하여 멤브레인을 제조할 수 있다. 이렇게 제조된 막은 일반적인 폴리이미드와

비교하여 훨씬 높은 온도에서도 안정하기 때문에 400°C 이상의 고온 반응에 적용 가능하다[61-63].

폴리이미드(6FDA-HAB-APAF)로 제조된 중공사막을 430°C 에서 열처리하여 폴리벤즈옥사졸 중공사막이 제조되었고, 이를 포함한 막 반응기는 다양한 고온 반응에서 연속적으로 물을 제거하여 촉매 반응 효율을 향상시켰다. 먼저 막 반응기는 400°C의 역수성가스전환 반응(reverse water gas shift (RWGS) reaction)에 도입되어 CO₂의 전환을 17%에서 28%까지 향상시켰다. (Fig. 7(a)) 또한 피셔-트롭쉬 반응에서 막 반응기는 물을 선택적으로 분리하여 올레핀 합성을 촉진하였다. Fig. 7(b)에서 볼 수 있듯이, 이산화탄소의 전환율은 2배가량이 향상되었고, 부가 반응인 수성가스전환 (WGS) 반응을 차단하여 올레핀으로의 선택성이 향상되었다. 마지막으로 메탄 연소 반응에 막 반응기가 적용되었을 때 Fig. 7(c)의 그림과 같이 Pd 기반의 촉매의 피독을 방지

하여 메탄의 전환율을 일정하게 유지하는 역할을 하였다. 해당 반응은 장기적(~150 시간)으로도 안정성을 유지하였다[64].

5. 결 론

본 총설에서는 반응 중 생성되는 부산물을 제거함으로써 촉매 반응의 목표 생성물을 증대시키고, 촉매의 활성을 안정하게 유지하기 위한 연구에 대해 분석하였다. 분리막의 소재에 따라 무기막과 유기막으로 나누고 각 소재들이 가지고 있는 특성이 부산물 제거에 어떠한 효과를 보였는지에 대해 기술하였다. 분리막을 반응에 도입하였을 때 촉매 반응에서 정반응이 촉진되었고, 흡수제나 탈수 반응의 도입과 같은 기존에 방식에 비해 에너지와 시간을 절약할 수 있었다. 무기막은 높은 열적 안정성을 가지고 있어 고온 반응에 적용될 수 있고, 미세 기공을 가지고 있어 주로 수소, 물과 같은 부산물을 제거하는 데에 용이하였다. 유기막(고분자막)은 가공성이 뛰어나 다양한 형태로 제조되어 촉매반응에 적용되었다. 특히 높은 열적 안정성을 가진 폴리이미드, 폴리벤즈옥사졸 고분자막이 부산물을 제거하는데 사용되었다. 이들은 반응 효율을 증대시킬 뿐 아니라 촉매의 피독 억제, 부반응 억제 등을 통해 촉매 반응의 안정성을 향상시켰다. 이와 같은 막 반응기를 산업에 적용하기 위해서는 우수한 분리 소재 개발뿐 아니라 반응, 분리 공정기술, 스케일업 방안 등에 대한 집중적인 연구가 필요할 것으로 사료된다.

감 사

이 논문은 한국화학연구원(KRICT)의 과제 ‘(KRICT Build-up R&D) 촉매반응 효율 향상을 위한 반응-분리 하이브리드 플랫폼 기술 개발’에서 지원을 받아 진행하였습니다.

Reference

1. I. S. Metcalfe, B. Ray, C. Dejoie, W. Hu, C. de Leeuwe, C. Dueso, F. R. García-García, C.-M. Mak, E. I. Papaioannou, and C. R. Thompson, “Overcoming chemical equilibrium limitations using a thermodynamically reversible chemical reactor”, *Nat. Chem.*, **11**, 638-643 (2019).
2. J. van Kampen, J. Boon, F. van Berkel, J. Vente, and M. van Sint Annaland, “Steam separation enhanced reactions: Review and outlook”, *Chem. Eng. J.*, **374**, 1286-1303 (2019).
3. S. Storsæter, Ø. Borg, E. A. Blekkan, and A. Holmen, “Study of the effect of water on Fischer-Tropsch synthesis over supported cobalt catalysts”, *J. Catal.*, **231**, 405-419 (2005).
4. D. J. Duvenhage and N. J. Coville, “Deactivation of a precipitated iron Fischer-Tropsch catalyst—A pilot plant study”, *Appl. Catal. A-Gen.*, **298**, 211-216 (2006).
5. T. Chen, Z. Wang, L. Liu, S. Pati, M. H. Wai, and S. Kawi, “Coupling CO₂ separation with catalytic reverse water-gas shift reaction via ceramic-carbonate dual-phase membrane reactor”, *Chem. Eng. J.*, **379**, 122182 (2020).
6. A. Borgschulte, N. Gallandat, B. Probst, R. Suter, E. Callini, D. Ferri, Y. Arroyo, R. Erni, H. Geerlings, and A. Züttel, “Sorption enhanced CO₂ methanation”, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **15**, 9620-9625 (2013).
7. S. Walspurger, G. D. Elzinga, J. W. Dijkstra, M. Sarić, and W. G. Haije, “Sorption enhanced methanation for substitute natural gas production: Experimental results and thermodynamic considerations”, *Chem. Eng. J.*, **242**, 379-386 (2014).
8. M. Ghodhbene, F. Bougie, P. Fongarland, and M. C. Iliuta, “Hydrophilic zeolite sorbents for in-situ water removal in high temperature processes”, *Can. J. Chem. Eng.*, **95**, 1842-1849 (2017).
9. W. Huang, X. Zhang, A.-C. Yang, E. D. Goodman, K.-C. Kao, and M. Cargnello, “Enhanced catalytic activity for methane combustion through in situ water sorption”, *ACS Catal.*, **10**, 8157-8167 (2020).
10. M. Post, A. Van't Hoog, J. Minderhoud, and S. Sie, “Diffusion limitations in fischer-tropsch catalysts”, *AIChE J.*, **35**, 1107-1114 (1989).
11. C. A. Chanenchuk, I. C. Yates, and C. N. Satterfield, “The Fischer-Tropsch synthesis with a mechanical mixture of a cobalt catalyst and a cop-

- per-based water gas shift catalyst”, *Energy Fuels*, **5**, 847-855 (1991).
12. T. Ogawa, N. Inoue, T. Shikada, and Y. Ohno, “Direct dimethyl ether synthesis”, *J. Nat. Gas Chem.*, **12**, 219-227 (2003).
 13. R. Espinoza, E. Du Toit, J. Santamaria, M. Menendez, J. Coronas, and S. Irusta, “Use of membranes in Fischer-Tropsch reactors”, *Studies in Surface Science and Catalysis*, pp. 389-394, Elsevier, Granada, Spain (2000).
 14. N. Diban, A. T. Aguayo, J. Bilbao, A. Urriaga, and I. Ortiz, “Membrane reactors for in situ water removal: a review of applications”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **52**, 10342-10354 (2013).
 15. N. Diban, A. M. Urriaga, I. Ortiz, J. Ereña, J. Bilbao, and A. T. Aguayo, “Influence of the membrane properties on the catalytic production of dimethyl ether with in situ water removal for the successful capture of CO₂”, *Chem. Eng. J.*, **234**, 140-148 (2013).
 16. J. Gorbe, J. Lasobras, E. Francés, J. Herguido, M. Menéndez, I. Kumakiri, and H. Kita, “Preliminary study on the feasibility of using a zeolite A membrane in a membrane reactor for methanol production”, *Sep. Purif. Technol.*, **200**, 164-168 (2018).
 17. S. K. Hubadillah, Z. S. Tai, M. H. D. Othman, Z. Harun, M. R. Jamalludin, M. A. Rahman, J. Jaafar, and A. F. Ismail, “Hydrophobic ceramic membrane for membrane distillation: A mini review on preparation, characterization, and applications”, *Sep. Purif. Technol.*, **217**, 71-84 (2019).
 18. W. J. Koros and G. Fleming, “Membrane-based gas separation”, *J. Membr. Sci.*, **83**, 1-80 (1993).
 19. P. Pandey and R. Chauhan, “Membranes for gas separation”, *Prog. Polym. Sci.*, **26**, 853-893 (2001).
 20. F. Gallucci, A. Basile, and F. I. Hai, “Introduction-A review of membrane reactors”, pp. 1-61, John Wiley & Sons, United Kingdom (2011).
 21. X. Dong, Z. Liu, W. Jin, and N. Xu, “A self-catalytic mixed-conducting membrane reactor for effective production of hydrogen from methane”, *J. Power Sources*, **185**, 1340-1347 (2008).
 22. D. Fritsch and G. Bengtson, “Catalytic polymer membranes for high temperature hydrogenation of viscous liquids”, *Adv. Eng. Mater.*, **8**, 386-389 (2006).
 23. S. Bhatia, C. Y. Thien, and A. R. Mohamed, “Oxidative coupling of methane (OCM) in a catalytic membrane reactor and comparison of its performance with other catalytic reactors”, *Chem. Eng. J.*, **148**, 525-532 (2009).
 24. D. Fedosov, A. Smirnov, V. Shkirskiy, T. Voskoboinikov, and I. Ivanova, “Methanol dehydration in NaA zeolite membrane reactor”, *J. Membr. Sci.*, **486**, 189-194 (2015).
 25. P. T. Ngamou, M. Ivanova, O. Guillon, and W. A. Meulenbergh, “High-performance carbon molecular sieve membranes for hydrogen purification and pervaporation dehydration of organic solvents”, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 7082-7091 (2019).
 26. H. Sloot, G. Versteeg, C. Smolders, and W. P. M. van Swaaij, “A non-permselective membrane reactor for the selective catalytic reduction of NO_x with ammonia”, *Key Eng. Mater.*, **61**, 261-266 (1992).
 27. K. Ghasemzadeh, A. Basile, and A. Iulianelli, “Progress in modeling of silica-based membranes and membrane reactors for hydrogen production and purification”, *ChemEngineering*, **3**, 2 (2019).
 28. U. Balachandran, J. Dusek, P. Maiya, B. Ma, R. Mieville, M. Kleefisch, and C. Udovich, “Ceramic membrane reactor for converting methane to syngas”, *Catal. Today*, **36**, 265-272 (1997).
 29. H. J. Sloot, “A non-permselective membrane reactor for catalytic gas phase reactions”, Ph.D. Dissertation, Univ. of Twente, Enschede, Netherlands (1992).
 30. S.-T. Hwang, “Inorganic membranes and membrane reactors”, *Korean J. Chem. Eng.*, **18**, 775-787 (2001).
 31. S. Pati, N. Dewangan, Z. Wang, A. Jangam, and S. Kawi, “Nanoporous zeolite-A sheltered Pd-hollow fiber catalytic membrane reactor for propane dehydrogenation”, *ACS Appl. Nano Mater.*, **3**,

- 6675-6683 (2020).
32. S. Matteucci, Y. Yampolskii, B. D. Freeman, and I. Pinnau, "Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers", *Materials Science of Membranes for Gas and Vapor Separation*, pp. 1-47, John Wiley & sons, United Kingdom (2006).
 33. Z. Zhang, W. Zhou, T. Wang, Z. Gu, Y. Zhu, Z. Liu, Z. Wu, G. Zhang, and W. Jin, "Ion-Conducting Ceramic Membrane Reactors for the Conversion of Chemicals", *Membranes*, **13**, 621 (2023).
 34. X. Tan and K. Li, "Design of mixed conducting ceramic membranes/reactors for the partial oxidation of methane to syngas", *AIChE J.*, **55**, 2675-2685 (2009).
 35. S. A. S. Rezai, J. Lindmark, C. Andersson, F. Jareman, K. Möller, and J. Hedlund, "Water/hydrogen/hexane multicomponent selectivity of thin MFI membranes with different Si/Al ratios", *Microporous Mesoporous Mater.*, **108**, 136-142 (2008).
 36. K. Sato, K. Sugimoto, Y. Sekine, M. Takada, M. Matsukata, and T. Nakane, "Application of FAU-type zeolite membranes to vapor/gas separation under high pressure and high temperature up to 5 MPa and 180 °C", *Microporous Mesoporous Mater.*, **101**, 312-318 (2007).
 37. H. Li, C. Qiu, S. Ren, Q. Dong, S. Zhang, F. Zhou, X. Liang, J. Wang, S. Li, and M. Yu, "Na⁺-gated water-conducting nanochannels for boosting CO₂ conversion to liquid fuels", *Science*, **367**, 667-671 (2020).
 38. K. Sawamura, T. Izumi, K. Kawasaki, S. Daikohara, T. Ohsuna, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Reverse-selective microporous membrane for gas separation", *Chem Asian J.*, **4**, 1070-1077 (2009).
 39. R. Raso, M. Tovar, J. Lasobras, J. Herguido, I. Kumakiri, S. Araki, and M. Menéndez, "Zeolite membranes: Comparison in the separation of H₂O/H₂/CO₂ mixtures and test of a reactor for CO₂ hydrogenation to methanol", *Catal. Today*, **364**, 270-275 (2021).
 40. S. M. Lee, N. Xu, J. R. Grace, A. Li, C. J. Lim, S. S. Kim, F. Fotovat, A. Schaadt, and R. J. White, "Structure, stability and permeation properties of NaA zeolite membranes for H₂O/H₂ and CH₃OH/H₂ separations", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **38**, 211-219 (2018).
 41. K.-I. Sawamura, T. Shirai, M. Takada, Y. Sekine, E. Kikuchi, and M. Matsukata, "Selective permeation and separation of steam from water-methanol-hydrogen gas mixtures through mordenite membrane", *Catal. Today*, **132**, 182-187 (2008).
 42. W. Zhu, L. Gora, A. Van den Berg, F. Kapteijn, J. Jansen, and J. Moulijn, "Water vapour separation from permanent gases by a zeolite-4A membrane", *J. Membr. Sci.*, **253**, 57-66 (2005).
 43. K. Aoki, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Separation of gases with an A-type zeolite membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2245-2251 (2000).
 44. M. Lafleur, F. Bougie, N. Guilhaume, F. Larachi, P. Fongarland, and M. C. Iliuta, "Development of a water-selective zeolite composite membrane by a new pore-plugging technique", *Microporous Mesoporous Mater.*, **237**, 49-59 (2017).
 45. N. Wang, Y. Liu, A. Huang, and J. Caro, "Hydrophilic SOD and LTA membranes for membrane-supported methanol, dimethylether and dimethylcarbonate synthesis", *Microporous Mesoporous Mater.*, **207**, 33-38 (2015).
 46. E. Sjöberg, L. Sandström, and J. Hedlund, "Membrane processes for effective methanol synthesis in the forest based biorefinery", *Catal. Today*, **156**, 87-92 (2010).
 47. H. Hatori, H. Takagi, and Y. Yamada, "Gas separation properties of molecular sieving carbon membranes with nanopore channels", *Carbon*, **42**, 1169-1173 (2004).
 48. G.A. Szejner, I. Efremenko, and M. Sheintuch, "Carbon membranes for high temperature gas separations: experiment and theory", *AIChE J.*, **50**, 596-610 (2004).
 49. S. Poto, A. Aguirre, F. Huigh, M. A. Llosa-Tanco, D. A. Pacheco-Tanaka, F. Gallucci, and M. F. N. d'Angelo, "Carbon molecular sieve membranes for

- water separation in CO₂ hydrogenation reactions: Effect of the carbonization temperature”, *J. Membr. Sci.*, **677**, 121613 (2023).
50. L. M. Robeson, “Polymer membranes for gas separation”, *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **4**, 549-552 (1999).
51. R. S. K. Valappil, N. Ghasem, and M. Al-Marzouqi, “Current and future trends in polymer membrane-based gas separation technology: A comprehensive review”, *J. Ind. Eng. Chem.*, **98**, 103-129 (2021).
52. L. M. Robeson, Q. Liu, B. D. Freeman, and D. R. Paul, “Comparison of transport properties of rubbery and glassy polymers and the relevance to the upper bound relationship”, *J. Membr. Sci.*, **476**, 421-431 (2015).
53. S. Korkmaz, Y. Salt, and S. Dincer, “Esterification of acetic acid and isobutanol in a pervaporation membrane reactor using different membranes, Industrial & engineering chemistry research”, **50**, 11657-11666 (2011).
54. A. Saravanan, D.-V. N. Vo, S. Jeevanantham, V. Bhuvaneshwari, V. A. Narayanan, P. Yaashikaa, S. Swetha, and B. Reshma, “A comprehensive review on different approaches for CO₂ utilization and conversion pathways”, *Chem. Eng. Sci.*, **236**, 116515 (2021).
55. C.-H. Huang and C.-S. Tan, “A review: CO₂ utilization”, *Aerosol Air Qual. Res.*, **14**, 480-499 (2014).
56. A. Rafiee, K. R. Khalilpour, D. Milani, M. Panahi, “Trends in CO₂ conversion and utilization: A review from process systems perspective”, *J. Environ. Chem. Eng.*, **6**, 5771-5794 (2018).
57. A. Leszczyńska, J. Njuguna, K. Pielichowski, and J. Banerjee, “Polymer/montmorillonite nanocomposites with improved thermal properties: Part I. Factors influencing thermal stability and mechanisms of thermal stability improvement”, *Thermochim. Acta*, **453**, 75-96 (2007).
58. Z. Dobkowski, “Thermal analysis techniques for characterization of polymer materials”, *Polym. Degrad. Stab.*, **91**, 488-493 (2006).
59. J. Lee, H.-G. Park, M.-H. Hyeon, B.-G. Kim, S. K. Kim, and S.-Y. Moon, “Low-temperature CO₂ hydrogenation overcoming equilibrium limitations with polyimide hollow fiber membrane reactor”, *Chem. Eng. J.*, **403**, 126457 (2021).
60. S. Escorihuela, C. Cerda-Moreno, F. Weigelt, S. Remiro-Buenamañana, S. Escolastico, A. Tena, S. Shishatskiy, T. Brinkmann, A. Chica, and J. M. Serra, “Intensification of catalytic CO₂ methanation mediated by in-situ water removal through a high-temperature polymeric thin-film composite membrane”, *J. CO2 Util.*, **55**, 101813 (2022).
61. A. Tena, S. Rangou, S. Shishatskiy, V. Filiz, and V. Abetz, “Claisen thermally rearranged (CTR) polymers”, *Sci. Adv.*, **2**, e1501859 (2016).
62. W. H. Lee, J. G. Seong, X. Hu, and Y. M. Lee, “Recent progress in microporous polymers from thermally rearranged polymers and polymers of intrinsic microporosity for membrane gas separation: pushing performance limits and revisiting trade-off lines”, *J. Polym. Sci.*, **58**, 2450-2466 (2020).
63. S. Bandehali, A. E. Amooghin, H. Sanaeepur, R. Ahmadi, A. Fuoco, J. C. Jansen, and S. Shirazian, “Polymers of intrinsic microporosity and thermally rearranged polymer membranes for highly efficient gas separation”, *Sep. Purif. Technol.*, **278**, 119513 (2021).
64. M.-H. Hyeon, H.-G. Park, J. Lee, C.-I. Kong, E.-Y. Kim, J. H. Kim, S.-Y. Moon, and S. K. Kim, “Equilibrium shift, poisoning prevention, and selectivity enhancement in catalysis via dehydration of polymeric membranes”, *Nat. Commun.*, **14**, 1673 (2023).