일반강연 A-10

# 수소투과 분리막과 응용

김광제
한국화학연구원

Hydrogen-Permeable Membrane and its Application

Kwang-Je Kim
Korea Research Institute of Chemical Technology

## 1. 서론

전계적으로 에너지의 사용은 점차 증가하는 추세에 있지만, 석탄, 석유 등의 화석연료는 지구 온난화, 환경문제를 유발하고 안정적인 자원확보 마저 어렵다. 이 문제를 해결하는 방안의 하나로서 수소를 연료로 사용하는 것이다. 수소는 우주 전체에 걸쳐 가장 많이 존재하는 원소로서 새로운 청정 에너지원으로 이용이 가능하다.

수소의 에너지화는 실제기술이 상용화될 경우 엄청난 산업 파급효과를 미칠 것으로 예상되고 있어 현재 미국과 유럽연합·일본 등 기술 선진국들이 천문학적으로 투자하며 연구 개발에 나서고 있다. 미국은 2001년 에너지 안보 관련 종합 보고서에서 재생에너지나 온실가스 배출 문제 등에 대해서는 보수적인 해결책을 제시하면서도 이 분야에 대해서만큼 과감한 투자를 서두르고 있다. 부시 대통령은 또 2003년 2월 상하원 합동연설 때 수소연료 개발에 15억 달러를 투자하겠다고 약속한 바 있다.

하지만 수소를 에너지화하는 데는 해결해야 할 문제가 있다. 수소가 에너지원으로 상품화하기 위해서는 수소 생산단가 크게 낮아져야 한다. 현재 수소를 싼값에 손쉽게 얻을 수 방법은 천연가스 즉 메탄으로부터 수소로 전환하는 반응공정에 의한 것이다.

일반적으로 화학물질 전환기술은 크게 반응기술과 분리·정제기술로 구분할 수 있으며 70% 이상의 에너지 비용이 분리·정제공정에서 소요된다고 알려져 있다. 반응과 분리단계에서 반응/분리 융합공정기술 즉 하나의 장치에서 반응과 분리가 동시에 일어나는 막반응 공정기술(membrane reactor)은 가역반응의 열역학적 평형이 극복되어 전환율을 증가시킨다. 수소를 선택적으로 투과분리할 수 있는 팔라듐계 분리막은 탈수소화 반응

이나 메탄으로부터 수소를 제조할 수 있는 반응 공정에 막반응기로 사용하여 반응효율을 크게 향상시킬 수 있다 [1].

수소는 여러 기체 가운데 분자의 크기가 가장 작아 투과 확산이 용이하여 오래 전부터 막분리 공정에 적용이 되었다. 이러한 수소분리 회수용 기체분리막(고분자 분리막)은 석유정제 및 가스공업에서의 수소회수, 공정부생가스로부터 수소회수, 수성가스로부터 수소회수 또는 $C_1$화학의 합성원료가스의 조정 등에 사용되고 있다 [2].

본 연구에서는 수소투과 복합 분리막 제조와 그 응용에 대해서 살펴보고자 한다.

## 2. 복합 분리막

### *2.1 고분자 분리막*

수소 분리용 고분자막은 금속 및 무기재료막과 비교하여 일반적으로 기체투과계수가 크고 선택도(분리계수)가 낮다. Polysulfone, Cellulose Acetate, Polyimide, Polyamide 등이 주재료로 사용되고 있다. 고분자 재질의 특성에 따라 방향족 화합물의 농도, 황화수소, 암모니아, 이산화탄소의 유무와 농도에 따라 사용의 제한을 받는다. 이 가운데 Polyimide가 내열성과 내화학성이 우수하여 비교적 적용 범위가 넓다. 고분자 분리막은 이산화탄소에 대한 용해도(Fig. 1)가 높기 때문에 이산화탄소가 존재하는 혼합가스에서 수소를 분리하기가 어렵다.

### *2.2 금속 분리막*

수소 분리용 대표적인 금속막으로 팔라듐막이 있다. 이 금속은 수소에 대한 흡수능력이 자체 부피의 600배까지 흡수할 수 있기 때문에 고순도의 수소 분리·정제에 사용되고 있다 [3]. 반도체, 전자재료 분야에서 분위기 가스로 고순도의 수소를 공급할 때 이용된다. 팔라듐은 자체가 가지고 있는 취약성과 결함 때문에 보통 300℃ 이상에서 은과 합금형태로 쓰이고 있다. 은(Ag)은 연성이 우수하고 금속 조직 내에서 확산 침투가 용이하기 때문에 팔라듐의 단점을 보완하는 합금 또는 보조재로 사용되고 있다. 이 밖에 다른 금속들과 합금형태로 사용되는데 합금비율은 Table 1과 같다.

니켈은 Fig. 2에서 보는 바와 같이 팔라듐 다음으로 수소에 대한 용해도가 우수하여 수소 분리용 분리막 재료로서 적합하다. 비다공성 분리막에서는 용해와 확산 메커니즘에 의해 기체투과가 이루어진다[ $P = D \cdot S$

$(mol \cdot m/m^2 \cdot s \cdot Pa^{0.5})$ : *P*, permeability; *D*, diffusivity; *S*, solubility].

Table 1. Composition of palladium-based alloy metal membrane

| Alloy type | Pd/Ag | Pd/Cu | Pd/Ru | Pd/Y |
|---|---|---|---|---|
| composition ratio | 75/25 | 60/40 | 93/7 | 92/8 |

무전해 니켈도금층은 비정질(amorphous) 형태로 되기 때문에 두께가 두꺼워져도 결정입자의 성장이 생기지 않으며 균일한 표면을 얻을 수 있는 특징이 있어서 내식성과 내마모성이 우수하다.

지지체로서 다공성 세라믹(평균직경 기공 0.02~ 2㎛) 또는 다공성 스테인레스 스틸(0.2~5㎛)을 사용될 수 있다. 금속 지지체로는 스테인레스 스틸 외에 인코넬(Inconel), 하스텔로이(Hastelloy) 등이 있다. 세라믹 지지체는 1000℃ 이상의 고온에서도 사용할 수 있지만, 스테인레스 스틸은 환원 또는 불활성 가스 분위기하에서 540℃ 이하, 인코넬은 815℃ 이하, 하스텔로이 재질은 930℃ 이하에서 사용할 수 있다. 특히 하스텔로이는 790℃까지 공기에 산화되지 않고 내화학성이 우수하지만 가격이 비싸다.

### *2.3 무기재료 분리막*

다른 가스는 투과하지 않고 수소이온만을 선택적으로 투과 분리하는 수소이온 투과막(proton conducting ceramic)은 비다공성 다성분계 세라믹막이다. 보통 800℃ 이상의 고온에서 작동되며 투과속도가 아주 낮은 것이 단점이다. 높은 전기전도성을 가진 재료로서 세라믹막 소재의 대표적인 분자식은 $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_{3-\delta}$이다 [4].

## 3. 복합막의 제조

### *3.1 고분자 분리막*

고분자 복합막 제조에 있어서 지지체와 어울리는 코팅용매 및 고분자 막재료 선정이 중요하다. 고분자 지지체을 손상시키거나 녹이지 않는 코팅용매를 사용하면서 이 용매에 잘 녹는 활성층(active or top layer) 고분자를 확보하는 것이다. 다공성 폴리설폰 또는 폴리에테르설폰이 고분자 복합막의 지지체로 사용되는 경우에 알콜, 글리콜에테르, 헥산 등은 이 고분

자들을 손상시키지 않아 코팅용매로서 적합하다. 그러나 1-메틸-2-피릴리돈(NMP), 디메틸포름아미드(DMF), 디메틸아세트아미드(DMa), 테트라하이드로푸란(THF) 등의 용매들은 이 고분자 지지체를 녹이기 때문에 코팅용매로 사용되기 어렵다. Table 2는 6-FDA계 폴리이미드와 폴리에테르설폰의 용해도를 나타낸 것이다. 이 가운데 6FDA-BAPAF, 6FDA-DAP, 6FDA-DABA 등의 폴리이미드는 활성층의 고분자로 이용되고 2-methoxyethanol은 코팅용매로 사용하여 6FDA계 폴리이미드 복합막을 제조할 수 있었다 [5]. 특히 6FDA-BAPAF 폴리이미드는 제시된 알콜과 글리콜 에테르 모두에 녹을 수 있어 다양한 유기용매로부터 복합막 제조가 가능하였다.

Table 2. Solubility for 6FDA-based polyimides at 25℃

| Polyimide | Solvent | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | MA | EA | BA | ME | EE | BE | NMP | DMF | DMa | THF |
| 6FDA-BAPAF | S | S | S | S | S | S | S | S | S | S |
| 6FDA-DAP | IS | IS | IS | S | IS | IS | S | S | S | S |
| 6FDA-DABA | IS | IS | IS | S | IS | IS | S | S | S | S |
| 6FDA-TrMPD | IS | IS | IS | IS | IS | IS | S | S | S | S |
| 6FDA-HAB | IS | IS | IS | IS | IS | IS | S | S | S | S |
| PES | IS | IS | IS | IS | IS | IS | S | S | S | S |

S: soluble; IS: insoluble

Solvent

MA: methyl alcohol; EA: ethyl alcohol; BA: butyl alcohol

ME: 2-methoxyethanol; EE: 2-ethoxyethanol; BE: 2-butoxyethanol

NMP: 1-methyl-2-pyrrolidinone: DMF: dimethylformamide

DMa: dimethylacetamide; THF: tetrahydrofuran

6FDA: 2,2-bis(3,4-anhydrodicarboxyphenyl)hexafluoropropane

BAPAF: 2,2-bis(3-amino-4-hydroxyphenyl)hexafluoropropane

DAP: 2,4-diaminophenol dihydrochloride

DABA: 3,5-diamino benzoic acid

TrMPD: 2,4,6-trimethyl-1,3-phenylene-diamine

HAB: 3,3'-dihydroxy-4,4'-diaminobiphenyl

PES: poly(ether sulfone)

*3.2 금속 분리막*

활성층(top layer)의 분리막 재료로는 팔라듐과 니켈이 사용된다. 여기에 합금용 금속 또는 보조재로서 은과 구리가 함께 쓰인다. 팔라듐 금속의 특성상 결함이 없는 분리막을 제조하기가 쉽지 않으며 이와 같은 단점을 보완하기 위하여 금속조직에 확산과 침투가 용이한 은 금속을 합금 또는 후속 도금층으로 사용하고 있다. 지지체로서 다공성 stainless steel, Inconel, Hastelloy 등이 이용되는데, Hastelloy는 내열성, 내화학성이 우수하나 stainless steel에 비해 6배 이상 가격이 비싸다. 금속 복합막 제조방법에는 무전해 도금법(electroless plating), 화학 증착법(chemical vapor deposition), 전기 도금법(electrodeposition), 스퍼터링(sputtering), 고온열분해법(spray pyrolysis), 용액 침적법(wet-impregnating deposition) 등이 있으나 이 가운데 무전해 도금법은 화학적인 환원반응에 의해 금속염 용액으로부터 금속을 석출시켜 지지체 위에 도금하는 방법으로서 비교적 온화한 제조조건에서 간단한 설비로 금속박막의 도금이 가능하고 모양이나 형상에 관계없이 실험실 규모에서 생산규모까지 스케일엎(scale-up) 응용이 쉽다는 장점이 있다.

*3.3 금속-세라믹막*

다공성 세라믹 위에 무전해 도금법에 의해 팔라듐을 박막으로 도금함으로써 팔라듐-세라믹 복합막을 제조할 수 있다. 지지체인 알루미나는 한외용 여과막을 이용할 수 있는데, 비대칭형과 대칭형 모두 사용이 가능하다. 사실상 600℃ 이상의 높은 온도에서 사용하는 경우 서로 다른 종류의 물질의 결합으로 인한 열팽창 때문에 내구성과 안정성에 문제가 있다.

## 4. 수소투과 분리막의 응용

*4.1 분리 · 정제용*

고분자 분리막은 이산화탄소가 포함되지 않거나 적게 포함되어 있는 가스 혼합물에서 수소를 농축하거나 회수할 때 사용된다. 가스 성분 가운데 분리막을 손상시킬 수 있는 성분이 있으면 사용에 제한을 받을 수 있다. 팔라듐/은의 합금 금속막이 고순도의 수소를 얻는 dense 분리막으로 사용되고 있지만 팔라듐이 고가이어서 제조원가를 낮추고, 수소의 투과유량을 증대시킬 수 있는 박막(thin film) 형태의 복합막의 개발이 요구되고 있다. 반도체나 전자재료 산업 분야의 발전으로 분위기 가스로 사용되는 고순도 수소의 수요가 늘어날 전망이며 최근에 연료전지의 상용화가 추진

됨에 따라 수소의 분리・정제 시장은 크게 확대될 것으로 예상된다. 분리막에 의한 분리・정제 방법은 기존의 PSA법과 비교하여 콤팩트하고 에너지 절약적이다. 결함이 없는 금속 복합막(thin film composite metal membrane)의 개발은 수소 분리・정제 분야에서 기존의 흡착방식의 분리법을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

### *4.2 막반응기(membrane reactor)*

반응과 분리가 동시에 일어나는 막반응기로는 금속 복합막 또는 팔라듐-세라믹 복합막을 사용할 수 있다. 적용 분야의 예로는 탈수소화 반응과 메탄으로부터 수소를 제조하는 반응공정을 들 수 있다. 촉매와 함께 또는 막반응기 자체로 높은 온도에서 반응이 이루어진다. 탈수소화 반응의 예로는 에틸벤젠에서 스티렌으로 전환하는 반응과 사이클로헥산의 벤젠 전환반응이 있다. 수소를 제조하는 반응으로는 메탄으로부터 합성가스제조(수증기 개질, 부분산화 반응)과 수성가스전환 반응이 있다(Fig. 3).

## 5. 참고문헌


1. S.N. Paglieri, J.D. Way, *Sep. Purif. Methods*, **31**, 1(2002).
2. 김병식, *멤브레인(Memb. J.)*, **4**, 30(1994).
3. R. Hughes, *Membrane Technology*, No. **131**, pp9(2001).
4. J. Guan, S.E. Dorris, U. Balachandran, M. Liu. *Solid State Ionics*, **100**, 45(1997).
5. K.J. Kim, S.H. Park, W.W. So, D.J. Ahn, S.J. Moon, *J. Memb. Sci.*, **211**, 41(2003).


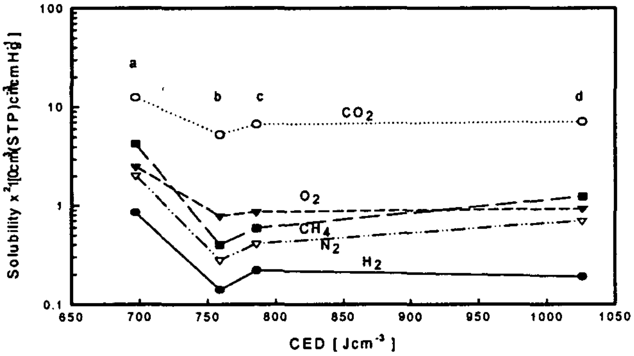


Fig. 1. Solubility of 6FDA-based polyimide in different gases.

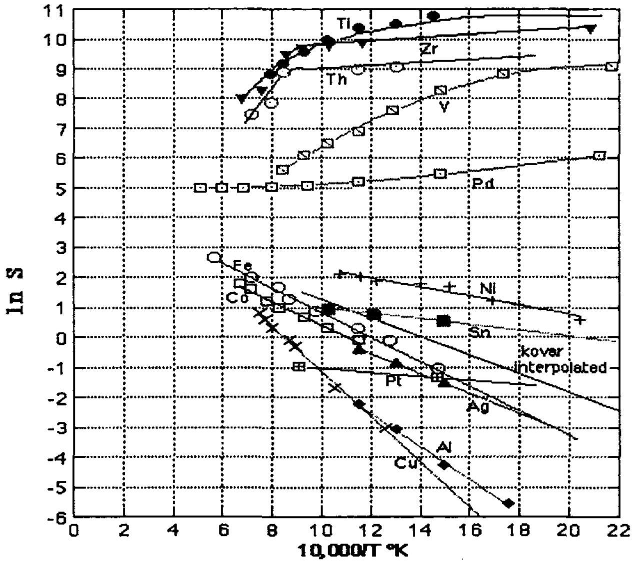


Fig. 2. $H_2$ solubility to different metal.

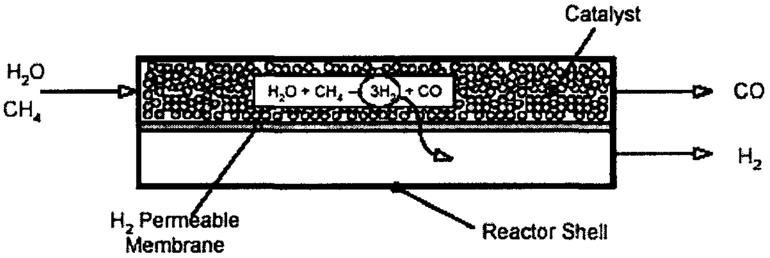


Fig. 3. Scheme of membrane reactor for methane steam reforming.