기체분리용 세라믹 복합막의 합성 및 응용

현 상 훈 · 김계태*
연세대학교 신소재공학부 세라믹전공
* 연세대학교 CT연구단

1. 서론

1.1 배경

막분리 공정을 이용한 기체분리 시장은 1980년대 초부터 유기질 멤브레인이 기체분리공정에 상업적으로 이용되기 시작한 이래 1990년도부터 공업적으로 그 수요가 급증하여 현재는 약 1억 5000만불의 시장으로 성장하였으며[1] 매년 10% 정도의 성장이 예상되는 바 이의 응용가능성을 향상시키기 위하여 높은 분리효율/투과율과 가격 경쟁력이 있는 새로운 분리막 개발에 대한 많은 연구가 지속적으로 이루어지고 있다. 현재 기체분리용 막으로서 대부분을 차지하고 있는 폴리머 막의 기체분리효율은 시간이 지남에 따라 막힘(fouling), 압착(compaction), 화학적 반응에 의한 퇴화 및 낮은 열적 안정성으로 인하여 감소한다. 특히, 고온의 반응성 가스의 분리 공정에서는열적 안정성, 기계적 및 화학적 저항성이 낮은 유기질 막의 대체 재료로서 세라믹 막의 관심이 고조되고 있다[2-12].

기체분리용 세라믹 멤브레인이 개발된 것은 1945년 이전으로서 오늘날의 합성 유기질 멤브레인이 개발/상용화되기 훨씬 이전이다[11,13]. 그 당시에는 세라믹 멤브레인이 주로 우라늄 동위원소의 분리용으로 개발되어 군사적 목적 또는 핵산업 분야에 응용되었기 때문에 이의 개발에 대한 많은 연구보고서가 출간되지 못하였다. 이러한 세라믹 멤브레인이 핵 관련산업이외의 분야에 실제 적용되기 시작한 것은 주로 정밀여과/한외여과용 멤브레인으로서 1980년대 초반부터이며 Ceraver (현재 SCT)의 Membralox, SFEC (현재 TECHSEP) 의 Carbosep 그리고 Norton(현재 SCT)의 Ceraflo등의 제품이 출시되었다.

세라믹 멤브레인은 크게 다공질 세라믹 멤브레인과 비다공질 세라믹 멤브레인으로 크게 구별할 수 있으며, 다공질 멤브레인은 대칭성과 비대칭성 멤브레인으로 구분할 수 있다. 다공성 멤브레인은 Loeb-Sourirajan 이 높은 투과율의 비대칭 RO 멤브레인을 개발함에 따라 멤브레인을 이용한 막분리 공정이 개념의 단계에서 상업화가 가능하게 되었다. 비다공성 멤브레인은 주로 고순도 수소와 산소 정제용으로 사용되고 있으나 다공성 세라믹 멤브레인에 비하여 투과율이 낮기 때문에 실제 산업에 응용하기에는 한계

가 있다. 따라서 오늘날의 상업용 세라믹 멤브레인의 시장은 비대칭 다공성 멤브레인이 대부분을 차지하고 있다. 현재 기체분리용 멤브레인의 대부분은 유기질 멤브레인이 점유하고 있으며, 세라믹 멤브레인의 경우는 실험실 또는 파일롯트 규모정도로서 실제 기체분리/회수용 산업에 적용되기 위해서는 보다 높은 투과율과 분리효율은 물론 가격 경쟁력을 갖는 세라믹 멤브레인의 제조/합성기술에 대한 적극적인 연구/개발이 이루어져야 한다.

1.2 다공성 세라믹막의 구조 및 기체분리 메카니즘

막분리 공정에서 세라믹막이 산업분야에 성공적으로 응용되기 위해서는 막의 선택적 투과성이 우수해야 함은 물론 높은 투과율을 가져야만 한다. 일차적으로 세라믹 막의 투과율을 높이기 위해서는 분리막층의 두께가 가능한 매우 얇아야만 하는데 세라믹스의 특성상 얇은 박막두께의 튜브 또는 일체형(monolith 또는 honeycomb)타입으로는 성형이 어려울 뿐만 아니라 공정상에서 요구되는 기계적 강도도 얻을 수 없기 때문에 거대 기공을 갖는 다공성 담체상에 미세기공을 갖는 중간층과 분리막 층을 차례로 코팅한 다층 구조를 갖는 세라믹 복합막이 주로 연구 되어지고 있다.

막분리를 이용한 혼합기체의 분리는 다른 종의 기체가 서로 다른 속도로 분리막을 통과함으로써 이루어지는데 세라믹막의 경우 분리 메카니즘에 따라 막의 제조 및 기공표면 개질(pore surface modification) 방법을 달리해야 한다. 따라서 특정 혼합기체에 대하여 높은 분리효율을 갖는 막을 제조하기 위하여는 막을 통한 기체이동 메카니즘에 대한 정확한 이해가 요구된다[14,15]. 다공성 세라믹막을 통한 기체투과/분리 메카니즘은 분리하고자 하는 기체 및 멤브레인의 기공크기와 표면특성에 따라 Knudsen 확산, 흡착 및 표면확산(adsorption and surface diffusion), 모세관 응축(capillary condensation), 활성확산(activated diffusion), 그리고 분자체가름(molecular sieving) 등의 서로 다른 다섯 가지 메카니즘과 이들 중 일부 메카니즘들이 동시에 일어나는 전이 유동(transition flow) 및 슬립유동(slip flow)으로 설명[14]될 수 있는데 Fig. 1 에 나타내었다. Knudsen 확산에 의한 기체분리는 막의 기공크기가 2 ~ 50 nm, 흡착 및 표면확산의 경우는 특정한 성분에 대한 선택적 흡착능과 확산특성을 갖는 나노 기공 멤브레인의 특성에 따라서 그 기능성이 결정되기 때문에 실제 혼합가스의 분리공정에서 다양한 공정에 가장 유연성 있게 적용될 수 있다. 활성확산 또는 micropore 확산의 경우는 기공크기가 <2 nm, 모세관 응축의 경우는 혼합가스 성분의 응축이 일어나기 위하여 mesoporous 범위의 기공크기(> 3 nm), 그리고 분자체가름의 경우는 특정크기나 모양을 갖는 분자들은 전혀 통과하지 않

고 분자 크기가 작거나 다른 모양을 갖는 분자들은 자유롭게 통과하는 현상을 말하는 것으로 분리하고자 하는 혼합기체분자의 중간 영역의 기공크기(대개 < 0.6 nm)를 갖고 있다.

1.3 다공성 세라믹 멤브레인의 응용 및 개발현황

기체분리용 세라믹막은 유기질막이 사용될 수 없는 고온이나 화학적/생물학적으로 가혹한 공정에서 우선적으로 활용될 수 있을 것으로 기대되며 이의 응용성이 가장 높은 분야는 화학 및 석유화학 공업이며 주로 수소나 탄화수소계 기체의 분리 또는 회수를 목적으로 하고 있는데 Table 1 에 기체 분리용 세라믹막의 응용성을 각 응용 분야별 잠재도로 나타내었으며[9,10] Table 2 에는 기체 분리용 멤브레인의 시장성을 나타내었다[1]. 특히 수소분리의 경우에는 메탄올이나 암모니아 합성시의 배출기체로부터 수소를 질소와 분리하거나, 탄화수소계 기체 합성 원료인 H_2/CO 비의 조절, 그리고 석탄 기체화(coal gasification) 공정 및 천연가스에서의 수소 분리 공정 등에서 응용 가능성이 높은 것으로 알려져 있다[16]. 또한 최근 전세계적인 관심을 끌고 있는 환경 분야에서는 주요 대기오염 물질인 CO_2, CH_4, CFC 및 NO_2 등 온실 효과 기여도가 가장 클 뿐만 아니라 화석 연료 사용에 따라 배출량 또한 증가하고 있는 CO_2를 분리하기 위한 세라믹 막분리 공정도 매우 유망하다[17]. 특히 본고에서는 본 연구실에서 합성한 복합막의 CO_2/N_2 분리효율을 중점적으로 연구/고찰하였다.

2. 세라믹 복합막의 합성

2.1 담체제조

현재 담체 제조에 주로 사용되고 있는 방법은 압출 성형, 슬립 캐스팅법 및 테입 캐스팅법 등인데 이중 압출 성형법은 대량생산이 용이하고 튜브 또는 일체형 타입의 다공성 담체를 제조하는데 적합하며 비교적 기공크기(대개 0.1 ~ 10 ㎛)가 큰 담체 제조에 주로 사용된다. 슬립 캐스팅법은 슬립제조에 사용된 세라믹 파우더 입자의 크기에 따라 압출 성형법에 비하여 훨씬 작은 기공크기(대개 0.1 ~ 1 ㎛)와 좁은 기공분포를 갖고 있음은 물론 표면 미세구조가 균일하여 정밀여과/한외 여과막이나 가스 분리막의 담체 제조에 적합한 방법이지만 대형막의 제조나 대량 생산에 한계가 있다. 테입 캐스팅법은 압출 성형법으로 제조한 담체와 비슷한 기공특성(대개 0.1 ~ 10 ㎛)을 갖는 평판형 담체 제조에 이용되고 있다. 이러한 방법으로 제조된 담체의 기공크기가 0.1 ㎛정도일 경우에는 액체투과율이 매우 적기 때문에 한외 여과막의 지지체 보다는 기체 분리용 담체로 주로 사용되고

있다. 이런 면에서 본고에서는 표면 미세구조가 균일한 슬립캐스팅법에 의하여 제조된 담체를 주로 사용하였다.

2.2 졸-겔 코팅 복합막

기체분리용 복합막 제조에 가장 널리 사용되고 있는 졸-겔 코팅법에 의한 코팅층의 특성은 졸의 특성 (농도, aging time 및 pH) 뿐만 아니라 담체의 기공크기 및 분포와 표면조도 (roughness) 등에 매우 민감하게 좌우되기 때문에 균열이 없고 재현성 있는 코팅막을 제조하기 위하여서는 이들에 대한 최적화가 이루어져야만 한다[18-20]. 슬립 캐스팅법과 유사한 졸-겔 침지 코팅법은 슬립 대신에 훨씬 작은 입자들이 분산된 졸 입자들이 담체의 기공입구 안으로 조금은 침투한 후에 겔화되어 겔층이 생성되기 때문에 건조 후에도 슬립 캐스팅에서와는 달리 층이 분리되지 않고 담체 표면에 결합되어 박막을 형성하게 된다. 모세관 압력차는 기공반경에 비례하므로 담체의 기공분포가 균일할수록 담체내에 모세관력 구배가 없기 때문에 균열이 없는 균질한 코팅막을 얻기가 용이하지만 실제 다공성 담체는 기공크기가 일정하지 않고 어느 정도 분포를 갖고 있을 뿐만 아니라 기공 형상도 완전한 구형이나 실린더형이 아니며 표면도 거칠기 때문에 자연히 기공을 통한 유체 이동 속도가 불균일하게 되어 졸-겔 침지 코팅법으로는 균일한 두께의 코팅층 형성이 용이하지 않다. 또한 담체의 기공크기에 비해 졸의 입자크기가 작을수록 담체 기공 입구에서 졸이 겔화농도에 도달되기 어렵기 때문에 코팅자체가 어려워질 뿐만 아니라 코팅이 되더라도 건조 및 열처리 과정에서의 큰 수축율에 의한 균열이 쉽게 발생하게 된다.

반면에 가압 졸-겔 코팅법(pressurized sol-gel coating) 은 Fig. 2 에서 보는바와 같이 침지코팅법이 갖고 있는 균열발생, 재현성 및 접착력등의 문제점들을 용이하게 해결할 수 있는 방법으로서 담체의 표면코팅이 아니라 주로 기공내부에 코팅 (pore filled coating) 층이 형성되도록 하는 것이다[7,8,21]. 침지코팅에 의한 표면코팅에서와는 달리 건조 및 열처리시 응력이 연속적으로 걸리는 면적이 작아져 코팅층의 균열발생확률이 현저히 저하될 뿐만 아니라 접착력이 증가하여 박리현상도 방지될 수 있으며 또한 담체의 표면조도에도 별 영향을 받지 않는 장점이 있다.

2.3 표면개질 복합막

기체분리용 복합막에서 표면확산(surface diffusion) 또는 활성확산(activated diffusion)과 같은 기체투과/분리 메카니즘을 유도함으로써 기체분리 효율을 증진시키기 위한 표면 개질 방법에 대한 연구도 이루어지고

있는데, 대표적인 표면개질 기술의 예로는 화학증착법(chemical vapor deposition)[22-24], 무기촉매 도핑법[25-27], silane coupling법[6], 유기물 중합법(ploymerization)[28,29], 그리고 polymeric졸 코팅법[30-34]등이 있다. 특히 silane coupling은 Fig. 3 에서와 같이 개질하고자 하는 표면의 hydroxyl gorup과 유기화합물의 chlorine 또는 alkoxy groups과 반응하여 수소결합을 형성하고 일정온도에서 건조하면 HCl과 알콜이 방출되어 표면과 Si 사이에 O를 가교로 하는 공유결합이 형성되어 silane coupling이 이루어지게 된다. 따라서 sliane 화합물 내에 존재하는 특정작용기(R)를 변화 시킴으로써 표면성질을 여러 가지로 바꿀 수 있다[35-37]. 본 연구실에는 silane coupling법을 이용하여 γ-Alumina 복합 분리막의 표면개질을 통하여 1.7의 CO_2/N_2 분리효율 값을 얻은 바 있다[6].

2.4 수열처리법에 의한 ZSM-5 복합막

입자크기가 5nm이하인 SiO_2 졸, NaOH, $Al(NO_3)_3$ 및 유기 템플레이트인 TPABr 를 출발물질로 하여 산화물 기준으로(TPA, $Na)_2O \cdot xAl_2O_3 \cdot ySiO_2 \cdot (85\sim100)yH_2O$ 조성범위의 제올라이트 합성용 졸용액을 제조하여 이를 가압코팅법으로 다공성 α-Al_2O_3 담체 튜브 내부표면에 인접한 기공내부 및 내부 표면층에 얇은 겔층을 형성시킨 후 다시 튜브 내부를 졸 용액으로 채워 오토크레이브내에서 수열처리한 다음 500℃ 정도까지 하소하여 TPABr 이 제거된 최종 ZSM-5 계 제올라이트 복합막을 합성한다. 이 방법을 이용한 ZSM-5 복합막은 열적 안정성, 기공의 규칙성 및 기공크기의 균일성 면에서는 상당히 우수한 물성을 갖고 있으나, 수열 합성공정을 이용한 박막화 공정이 까다롭고 비경제적일 뿐만 아니라 막내 결함제거가 용이하지 않고 분리막 층이 두꺼워 투과량이 낮고 또한 제조 박막의 재현성을 기대하기가 어려운 단점들을 갖고 있다. 특히 제올라이트 결정 입자들을 다공성 담체상에 단층 구조로 침착(deposition)시킴과 동시에 제올라이트 입자간 공극을 비다공성인 기체불투과성 층이 되도록 해야만 하는데 이의 실현이 매우 어려운 실정이다.

2.5 유기-템플레이팅법에 의한 비정질 실리카 복합막

유기-템플레이팅법에 의한 비정질 실리카 복합막은 기체분리 특성면에서는 제올라이트계의 성능과 비슷하고 제조공정 면에서는 수열처리 결정화에 비해 훨씬 간편한 상압 졸-겔 코팅법에 의하여 분자체가름 효과와 높은 투과량을 갖는 비정질 실리카 복합막을 합성할 수 있다는 장점이 있다. Table 3 에 제올라이트 복합막과 유기-템플레이트 복합막의 특성을

비교하였다.

유기-템플레이트(template)를 함유한 졸을 다공성 담체상에 코팅한 후 열처리 하면 Fig. 4 와 같이 비정질 실리카 매트릭스내에 분산된 분자크기의 템플레이트가 제거되어 그 자리가 공극(기공)화 됨으로써 사용한 템플레이트의 종류와 양에 따라 주문형(tailer-made) 미세기공의 실리카 골격구조를 갖는 막의 형태로 제조될 수 있다[38]. 유기 템플레이트를 이용한 졸-겔법으로 합성한 막은 기존의 제올라이트와 같은 분자체 구조를 갖는 얇은 막을 합성할 수 있다는 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라 제올라이트 막의 단점으로 지적된 재현성 및 결함 제거면에서 용이한 것으로 평가되고 있다. 이러한 것을 비교하여 볼때 유기-템플레이트 비정질 실리카 막이 훨씬 우수한 결과를 보여주고 있으나 아직까지 이들 막에 대한 제조 공정이 확립되어 있지 않을뿐더러 H_2 또는 CO_2 분리 특성에 대해서도 보고된 바가 없다.

3. 합성막의 CO_2/N_2 분리성능

본 연구실에서 개발/연구중인 가스 분리용 세라믹 복합막의 CO_2/N_2 분리효율의 결과를 Table 4 에 나타내었다. 연구 초기 단계에서는 졸-겔 코팅법으로 제조한 세라믹 복합막을 이용하여 CO_2/N_2 혼합기체의 분리효율이 1.05 정도 였으나 이후 CO_2분리/회수용 세라믹 복합막 합성에 관한 꾸준한 연구를 통하여 표면개질 실리카 복합막의 경우는 2.4 그리고 가압졸-겔 코팅/수열처리법으로 제조한 ZSM-5 제올라이트 복합막의 경우는 9.0, 실리카 졸에 의한 ZSM-5 복합막의 표면개질을 통한 ZSM-5 복합막의 경우 17의 높은 분리효율을 얻음으로써 연구 초기에 비하여 약 16 배 이상 증가된 CO_2/N_2의 분리효율을 얻을 수 있었다(Fig. 5). 제올라이트 복합막의 경우 제올라이트 결정자체는 분자체가름 효과에 의해 효율적인 CO_2 분리가 가능하지만 수열합성법에 의한 대량생산 공정이 용이하지 않고 재현성을 기하기가 어려운 단점이 있으므로 이를 보완하기 위하여 제올라이트와 같이 분자체가름 효과를 발휘할 수 있을 정도로 작고 균일한 기공크기(5-6 Å)를 갖고 있으면서 졸-겔법과 같이 단순한 상압 졸-겔 코팅법에 의하여 분자체가름 효과와 높은 투과량을 갖는 유기-템플레이트 비정질 실리카 복합막을 제조하여 10.3의 CO_2/N_2 혼합기체 분리효율(Fig. 6)을 얻었으며 2004년까지 70이상의 분리효율을 목표로 연구를 수행하고 있다.

4. 결론

최근들어 지구 온실효과의 주범으로 지목되고 있는 CO_2분리 회수에 대한 연구와 개발이 세계적인 이슈가 되고 있으며 이를 분리/회수하기 위한 막분리 공정용 세라믹 멤브레인에 대한 관심이 집중되고 있는데, 특히 고온 CO_2 분리/회수용 세라믹 멤브레인의 개발이 두드러 지고 있다. 본 연구에서는 다양한 방법을 이용하여 많은 종류의 기체분리용 세라믹 복합막을 합성하였는데 그 중에서 ZSM-5 복합막이 가장 높은 CO_2/N_2 분리효율을 나타내었다. 반면에 현재 ZSM-5 제올라이트 멤브레인에 비하여 제조 공정이 간단하고 재현성이 우수하며 균일한 나노 기공을 갖는 비정질 실리카막이 개발되고 있는데 CO_2 또는 다른 가스 분리용으로서도 상당히 응용가능성이 높은 것으로 평가되고 있다.

기체분리용 세라믹 멤브레인이 산업용의 실용화 규모로 가스분리 공정에 응용되기 위해서는 높은 분리효율과 투과율 및 낮은 운전비용 그리고 멤브레인의 가격경쟁력이 수반되어야 한다. 이를 달성하기 위해서는 미세구조 제어가 용이할 뿐만 아니라 결함이 없고 재현성 있게 멤브레인을 저렴한 가격으로 생산할 수 있는 새로운 세라믹 멤브레인 제조기술과 막의 열적 안정화 및 표면개질 기술은 물론 멤브레인의 응용기술개발에 대한 집중적인 연구가 이루어져야 할 것이다.

References

1. Richard Baker,"Future Directions of Membrane Gas-Separation Technology," Membr. Tech., 138, 5-10 (2001).
2. A. F. Ismail and L. I. B. David,"A Review on the Latest Development of Carbon Membranes for Gas Separation," J. Membr. Sci., 193, 1-18 (2001).
3. B. I. Kwak, S. H. Hyun, and G. T. Kim,"CO_2 Separation Characteristics of ZSM-5 Composite Membranes Synthesized by the Hydorthermal Treatment," J. Mater. Sci. Lett., 20, 1893-1896 (2001).
4. S. H. Hyun, J. K. Song, B. I. Kwak, J. H. Kim, and S. A. Hong,"Synthesis of ZSM-5 Zeolite Composite Membranes for CO_2 Separation," J. Mater. Sci., 34, 3095-3103 (1999).
5. B. S. Kang and S. H. Hyun,"γ-Alumina Composite Membranes Modified with Microporous Silica for CO_2 Separation," J. Mater. Sci., 34, 1391-1398 (1999).
6. S. H. Hyun, S. Y. Jo, and B. S. Kang,"Surface Modification of γ-Alumina Membranes by Silane Coupling for CO_2 Separation," J. Membr. Sci., 120, 197-206 (1996).
7. S. H. Hyun and B. S. Kang,"Synthesis of Titania Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technology," J. Am. Ceram. Soc., 79[1], 279-282 (1996).
8. S. H. Hyun and B. S. Kang,"Synthesis fo Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," J. Am. Ceram. Soc., 77[12], 3093-3098 (1994).
9. D. E. Fain,"Inorganic Membranes : The New Industrial Revolution," pp.365-379 in Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes (Worceter, Massachussetts, USA, 1994), Edited by Y. H. Ma.
10. L. Cot,"New Developments in Inorganic Membranes : Fundamentals and Application Aspects," pp. 157-166 in Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes (Worceter, Massachussetts, USA, 1994), Edited by Y. H. Ma.
11. R. J. R. Uhlhorn, M. H. B. J. Huis In't Velt, K. Keizer, and A. J. Burggraaf,"Synthesis of Ceramic Membranes. Part I. Synthesis of

Non-supported and Supported γ-Alumina Membranes without Defects," J. Mater. Sci., 27, 527-537 (1992).
12. K. K. Chan and A. M. Brownstein,"Ceramic Membranes-Growth Prospects and Opportunities," J. Am. Ceram. Soc. Bull., 70[4], 703-707 (1991).
13. L. C. Klein and N. Giszpenc,"Sol-Gel Processing for Gas Separation Membranes," Am. Ceram. Soc. Bull., 69[11], 1821 (1990).
14. D. E. Fain," Gas Separation Process : Technology/Business Review," Presented at the 1988 Sixth Annual Membrane Technology/Planning Conference, Cambridge, Massachusetts (1988).
15. S. H. Hyun, S. P. Yoon, and B. S. Kang,"Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation. III. Examination of Membrane Characteristics by the Gas Permeation Model," J. Korean Ceram. Soc., 29[11], 905-911 (1992).
16. B. S. Kim,"Membranes for the Separation of Hydrogen," Korean Membr. J., 4[1], 30-37 (1994).
17. K. H. Lee,"Membrane Separation of Carbon Dioxide," Korean Membr. J., 4[2], 78-84 (1994).
18. S. H. Hyun, M. A. Anderson, and S. P. Yoon,"Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : I. Coating Characteristics of Nanoparticulate SiO_2 Sols," J. Korean Ceram. Soc., 29[6], 496-504 (1992).
19. S. H. Hyun, J. S. Park, and S. Y. Choi,"Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : II. Preparation and Coating Characteristics of Nanoparticulate TiO_2 Sols," J. Korean Ceram. Soc., 29[9], 739-749 (1992).
20. S. H. Hyun, B. S. Kang, and D. J. Choi,"Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : IV. Permeation Characteristics of γ-Alumina Membrane," J. Korean Ceram. Soc., 29(12), 970-980 (1992).
21. S. H. Hyun, S. P. Yoon, and J. H. Kim,"Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation : V. Synthesis of Nanoparticulate Membranes by the Pressurized Sol-Gel Coating Technique," J. Korean Ceram. Soc., 30[3], 189-200 (1993).
22. D. H. Lee, D. J. Choi, and S. H. Hyun,"Gas Permeating Property of

Alumina Composite Membrane Modified through the Chemical Vapour Deposition Process," J. Mater. Sci. Lett., 15, 96-98 (1996).
23. T. Okubo and H. Inoue,"Single Gas Permeation through Porous Glass Modified with Tetraethoxysilane," AIChE J., 35[5], 845-848 (1989).
24. T. Okubo and H. Inoue,"Improvement of Surface Transport Property by Surface Modification," AIChE J., 34[6], 1031-1033 (1988).
25. Y. H. Ma, Y. L. Becker, W. R. Moser, and A. G. Dixon,"Effect of Catalyst Impregnation on the Transport Properties of Porous Alumina Membranes," pp.337-346 in Proceedings of the Second International Conference on Inorganic Membrane (Montpellier, France, 1991), Edited by A. J. Burggraaf, J. Charpin, and L. Cot. Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1991.
26. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, and A. J. Burggraaf,"Gas and Surface Diffusion in Modifed γ-Alumina Systems," J. Membr. Sci., 16, 225-241 (1989).
27. K. Keizer, R. J. R. Uhlhorn, R. J. van Vuren, and A. J. Burggraaf,"Gas Separation Mechanisms in Microporous Modified γ-Al_2O_3 Membranes," J. Membr. Sci., 39, 285-300 (1988).
28. D. Li and S. T. Hwang,"Gas Separation by Silicon Based Inorganic Membrane at High temperature," J. Membr. Sic., 66, 119-127 (1992).
29. D. Li, D. R. Seok, and S. T. Hwang,"Gas permeability of High-Temperature-Resistance Silicon Polymer-Vycor Glass Membrane," J. Membr. Sci., 37, 267-275 (1988).
30. Y. K. Cho, K. Han, and K. H. Lee,"Separation of CO_2 by Modified γ-Al_2O_3 Membranes at High Temperature," J. Membr. Sci., 104, 219-230 (1995).
31. R. S. A. de Lange, K. Keizer, and A. J. Burggraaf,"Analysis and Theory of Gas Transport in Microporous Sol-Gel Derived Ceramic Membranes," J. Membr. Sci., 104, 81-100 (1995).
32. T. Okui, T. Okubo, and H. Nagamoto,"Introduction of Various Chemical Affinities into Porous Inorganic Membranes," pp.193-199 in Proceedings of the Third International Conference on Inorganic Membranes (Worcester, Massachussetts, USA, 1994), Edited by Y. H. Ma.
33. R. J. R. Uhlhorn, K. Keizer, and A. J. Burggraaf,"Gas Transport and

Separation with Ceramic Membranes. Part II. Synthesis and Separation Properties of Microporous Membranes," J. Membr. Sci., 66, 271-287 (1992).
34. R. S. A. de Lange, J. H. A. Hekkink, K. Keizer, and A. J. Burggraaf,"Microporous Sol-Gel Modified Membranes for Hydrogen Separation," pp.77-82 in Proceedings of the Second International Conference on Inorganic Membranes (Montpellier, France, 1991), Edited by A. J. Burggraaf, J. Charpin, and L. Cot. Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1991.
35. E. Grushka and E. J. Kikta, Jr.,"Chemically Bonded Stationary phases in Chromatograph," Anal. Chem., 45[4], 1004A-1014A (1973).
36. J. B. Sorrell and R. Rowan, Jr.,"Nitrogen Adsorption on Chemically Modified Silica Gels," Anal. Chem., 42[14], 1712-1715 (1970).
37. R. Rowan, Jr. and J. B. Sorrell,"Modified Silica Gel Adsorbent in Gas-Solid Chromatography," Anal. Chem., 42[14], 1716-1719 (1970).
38. N. K. Raman, M. T. Anderson, and C. J. Brinker,"Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas," Chem. Mater., 8, 1682-1701 (1996).

Table 1. Potential Application of Ceramic Membranes for Gas Separation[9,10]

Field	Common Gas Separation	Application	Potential Degree
Chemical	H_2/CO	Syngas ratio adjustment	Excellent
	H_2/N_2	Ammonia purge gas	Excellent
	CO_2/HC^*	Acid gas treatment	Fair
	H_2O/HC	Natural gas treatment	Excellent
Petrochemical	H_2/HC	Refinery hydrogen recovery	Excellent
	H_2S/HC	Sour gas treating	Excellent
Environmental	CO_2/N_2	Recovery of CO_2 in effluent gas	Good
	HC/Air	HC recovery pollution	Good
Others	O_2/N_2	O_2 enrichment N_2 generation	Fair
	He/N_2	He recovery	Fair

* Hydorcarbons

Table 2. Predicted Sales of Membranes for Gas Separation in the Main Target Markets[1)]

Separation	Membrane Market(US$ million)		
	2000	2010	2020
Nitrogen from air	75	100	125
Oxygen from air	<1	10	30
Hydrogen	25	60	150
Natural Gas			
CO_2	30	60	100
NGL	<1	20	50
N_2/H_2O	0	10	25
Vapour/nitrogen	10	30	60
Vapor/vapor	0	20	100
Air dehydration/other	15	30	100
Total	155	340	760

Table 3. Characteristics of Zeolite Composite Membrane vs Nanoporous Silica Membrane by Organic Templating

	Zeolite Membrane	Nanoporous Silica Membrane
Uniformity of Pore Size	Uniform	~Uniform
Structure	Crystal	Amorphous
Pore Structure	Ordered Crystal	Random
Synthesis Process	Hydrothermal Synthesis	Sol-gel Dip-Drawing Coating
Systhesis Temperature	300 - 200 ℃	Ambient Synthesis
Calcination Temperature	300 - 550 ℃	300 - 550 ℃
Film Thickness	>1 ㎛	< 0.2 ㎛
Convenience of Process	Poor	Very Good
Reproducibility	Poor	Good
Removal of Defects	Difficult	Easy

Table 4. CO_2/N_2 Separation Factors of Ceramic Composite Membranes Developed in Yonsei University

Synthesis technique	Material and structure (Tubular Type)	CO_2/N_2 Separation factor	References
Sol-gel coating	γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3	1.05	(6,7,8)
Sol-gel coating /silane coupling	Silane modified γ-Al_2O_3/TiO_2	1.7	(6)
Sol-gel coating	SiO_2 modified γ-Al_2O_3/α-Al_2O_3	2.4	(5)
Pressurized sol-gel coating /Hydrothermal treatment	ZSM-5/α-Al_2O_3	9.0	(4,8)
Sol dipping /Hydrothermal treatment	SiO_2 tightened ZSM-5/α-Al_2O_3	17	(3)
Organic templating approach	TPABr-templated SiO_2/α-Al_2O_3	10.3	J. Mater. Sci., accepted (2002)
Organic templating approach	Nanoporous amorphous silica	(70)	Expected until 2004

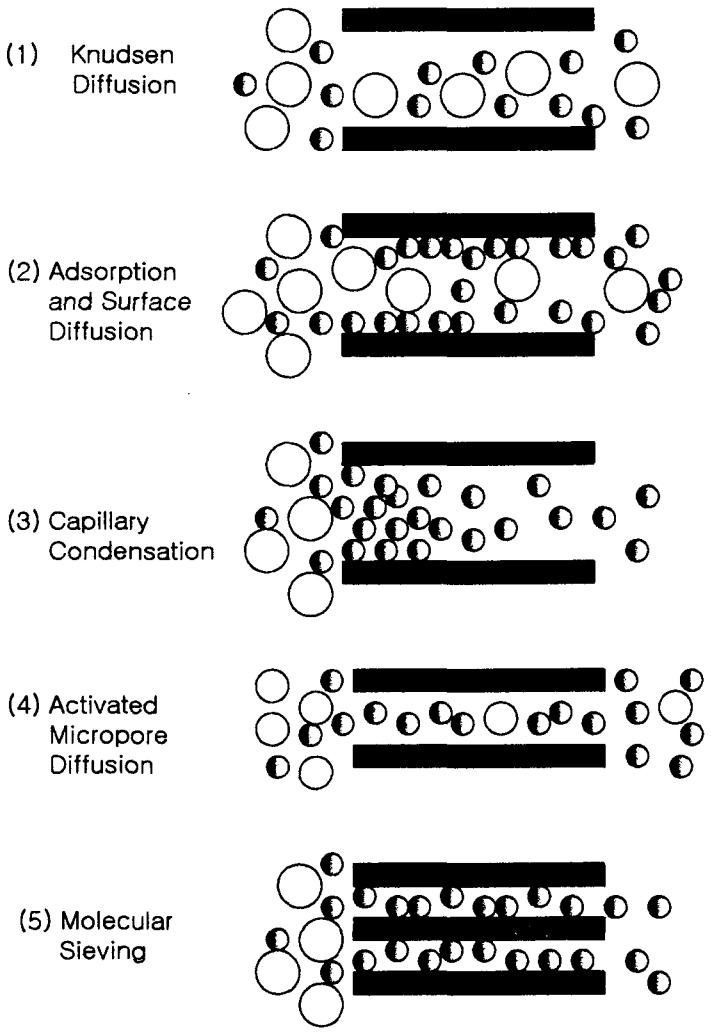


Fig. 1. Gas separation mechanisms through porous ceramic membranes

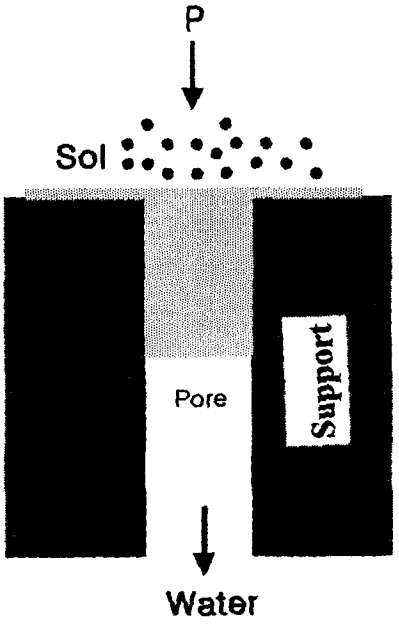


Fig. 2. Structure model of the pressurized sol-gel coating.

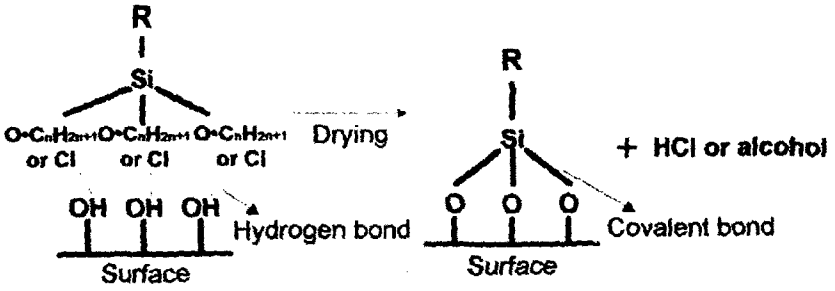


Fig. 3. Mechanism of the ceramic surface modification by silane coupling

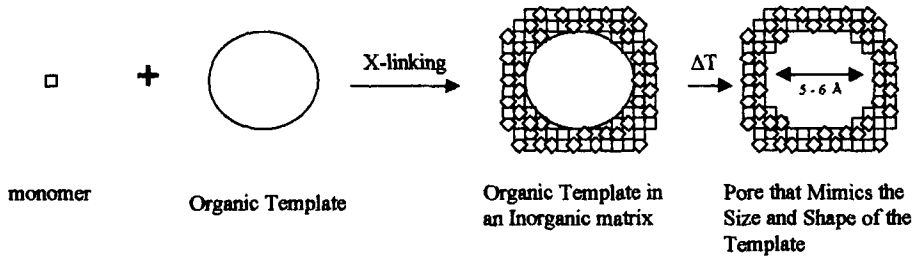
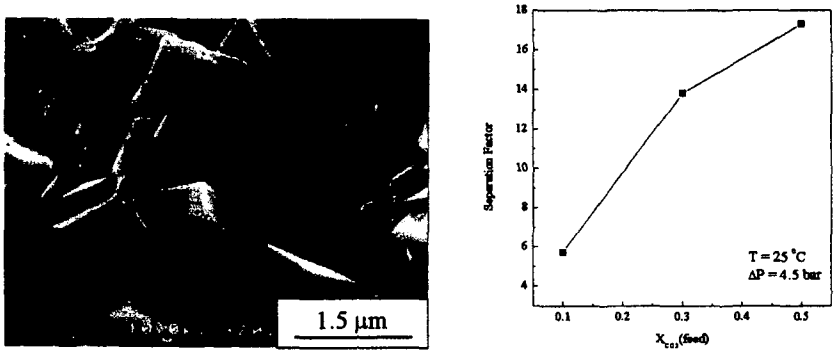


Fig.4. Schematic of the organic template approach to prepare nanoporous amorphous silica showing the incorporation and removal of the template[38].



(a) (b)

Fig. 5. Silica-modified ZSM-5 composite membrane : (a) SEM image of ZSM-5 active layer and (b) CO_2/N_2 separation factor.

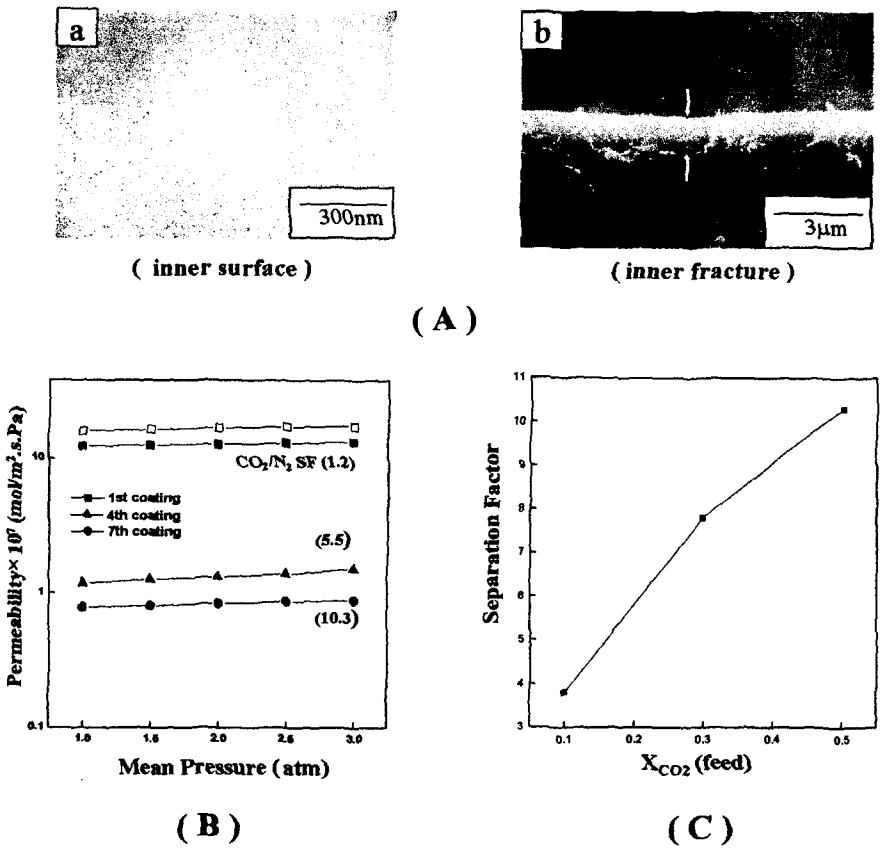


Fig. 6. TPABr - templating silica composite membrane : (A) SEM images, (B) N_2 permeability, and (C) CO_2/N_2 separation factor.