

나노 기공성 실리카 복합막의 기체 분리/투과 특성

문종호, 현상훈*, 이창하

연세대학교 화학공학과, 연세대학교 세라믹공학과*

Gas Separation/Permeation Characteristics of Nanoporous Silica Composite Membranes

Jong-Ho Moon, Sanghoon Hyun*, Chang-Ha Lee

Department of Chemical Engineering, Yonsei University,

Department of Ceramic Engineering, Yonsei University*

1. 서론

실리카 복합막의 경우 투과도 및 선택도 측면에서 기타 기체 분리막 보다 우수한 성능을 가지고 있으며, 흡착, 흡수 및 심냉법과 비교하여 설비/작동 비용이 적게 든다. 조업조건이 뛰어나며, 공간 활용 용이, 에너지 효율등이 높다는 장점이 있기 때문에 그 응용분야가 확대 되고 있다.

이에 본 연구는 TPABr (Tetrapropylammoniumbromide) 및 MTES (Methyltriethoxysilane) templating 나노기공성 실리카 복합막을 사용하여 혼합 기체로부터 H₂, N₂ 및 CO₂를 효율적으로 분리하고자 한다. 실리카 복합막의 투과 및 분리기구는 누순 확산, 점성 확산 그리고 표면 확산으로 이루어지나, 누순 확산 및 점성 확산의 경우 기체 분리에 있어서 큰 효과를 기대하기 힘들다. 따라서 본 실험에서는 표면 확산에 의한 분리에 대해 중점적으로 알아보았다. Membrane Diffusion Cell을 이용한 실험을 통해 얻은 실리카 복합막의 투과량과 분리계수를 수학적 모델링에 의한 이론값과 비교하여 미세공막의 전달기구를 해석하였다.

2. 이론

2-1. 실리카 비지지막의 흡착 특성

실리카 비지지막에 있어서의 기체 흡착 등온식으로는 단층 흡착에 대한 가장 대표적인 model인 Langmuir model(1)과 다층흡착에 대한 model인 Langmuir Freundlich model(2)을 사용하였다.

$$\text{Langmuir isotherm : } q = q_o \cdot \frac{bP}{bP + 1} \quad (1)$$

$$\text{L-F isotherm : } q = q_o \cdot \frac{bP^{1/n}}{bP^{1/n} + 1} \quad (2)$$

중량법으로 측정한 흡착 자료를 이용해 등은 흡착량을 계산하였으며, 이를 통해 흡착 등은 파라미터를 계산 하였다. 실시간 등은 흡착량을 통해 얻은 data는 Fick's Second law(3)를 Ruthven등이 수치적으로 해석한 Numerical Solution(4)을 이용하여 확산계수(Diffusivity)를 계산하였다. 이때, 계산은 MS-Fortran로 coding 된 Nelder-Mead Optimizer를 이용하였다.

$$\text{Fick's second law : } \frac{\partial q}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \cdot D_e \cdot \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (3)$$

$$\text{Numerical Solution : } \frac{m_t}{m_e} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp \left(\frac{-n^2 \pi^2 D_e t}{r^2} \right) \quad (4)$$

2-2. 실리카 비지지막의 투과/분리 특성

누슨, 점성 확산 및 표면 확산을 고려한 총괄 물질 전달식은 다음과 같다.

$$N_{tot} = -\frac{1}{RT} \left(D_k^e + \frac{B_0}{\mu} P + (1 - \epsilon) q_0 \frac{bD^s}{1 + bp} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \quad (7)$$

성분 i에 대해서 물질 수지식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\epsilon}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} = -\nabla N_{tot,i}, i = 1, n \quad (5)$$

여기서 p_i 는 i성분의 분압을, q_i 는 흡착상의 농도를, ϵ 는 기공도를 나타내며, $N_{tot,i}$ 총괄 물질 흐름을 나타낸다. 본 모델은 DGM(Dusty Gas Model)이론으로 만들어진 기체상(ϵ)의 물질 전달 및 GMS(Geneallized Maxwell Stefan)이루어진 표면상($1-\epsilon$)의 물질 전달을 토대로 만들어 졌다. 위의 식들은 초기 및 경계 조건을 고려하여 수치해석법의 하나인 MOL(Method of line)을 이용하여 계산하였으며,

g-Proms(version 2.1) 를 이용하여 모사하였다.

3. 실험

흡착실험은 TPABr 및 MTES 실리카 비지지체에 대해 수행하였으며, Cahn balance를 이용한 gravimetric method를 이용하였다. 비지지체는 분쇄하여 사용하였으며, 구형pellet으로 가정하였다. 이산화탄소, 질소, 메탄 및 수소에서의 평형과 속도를 측정하였다. 압력범위는 저압인 0atm~0.9atm이며, 온도범위는 293-313K 까지 실험을 하였다. 흡착제는 진공, 340℃에서 12시간 재생을 하였다.

막투과 실험은 inlet part, permeate part, retentate part, sweeping part로 구성되어 있는 modified Wicke-Callenbach cell(tubular type)을 이용하였으며, 압력범위 0~5atm, 온도 범위 293~473K에서 수행하였다. sweeping part는 투과량이 매우 미세할 경우 막투과셀 내에 투과-분리된 기체가 정체되는 현상을 막기 위해 설치하였으며, 분리도 측정시 결과에 영향을 미치지 않기위해 GC carrier gas로 사용 중인 헬륨(He)을 사용하였다. 또한 sweeping gas 및 stage cut을 제어해 주기 위해 2개의 MFC를 장착하였으며, 시간당 투과율 변화를 측정하기 위해 MFM을 설치하였다.

4. 결론

4-1. 실리카 비지지막의 흡착 특성

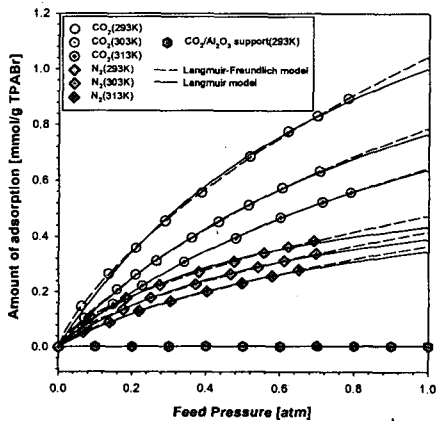


Figure 1. Equilibrium isotherm curve of CO₂, N₂ gas on TPABr templating silica un-support and α -alumina support

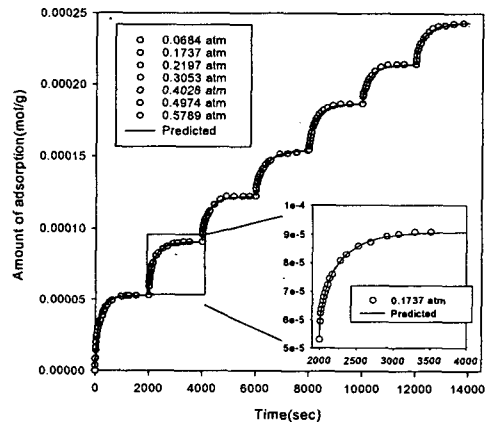


Figure 2. Stepwise pressure change uptake experiment for adsorption of N₂ on TPABr templating layer at 313K

Figure 01.은 저압영역(0-1atm)에서의 흡착등온 곡선을 나타낸 그림이며, Langmuir model 및 Langmuir Freundlich model을 이용하여 Fitting 하였다.

Figure 1.에서 볼 수 있듯이 TPABr templating 비지지막의 경우 이산화탄소에 대해서 강한 물리화학적 affinity를 가지며, 질소에 대해서 약한 흡착능을 보였다. CO₂의 경우 Kinetic diameter는 N₂ 및 H₂에 비해 다소 크지만, polarity가 크며 물리/화학적 interaction이 lateral 방향으로 일어나므로 흡착량이 커졌다고 사료된다. CO₂가 비지지체에서 내부 확산될 때 흡착제 기공의 표면을 따라 빈 흡착 사이트를 jumping 하여 lateral 방향으로 물질전달이 이루어진다고 사료된다. 즉 CO₂ 경우는 기공 표면을 통한 표면 확산이 이루어질 가능성이 높다는 것을 의미한다.

한편 비지지막의 흡착 속도는 Figure 2.에서 볼 수 있듯이 식 (4)를 이용하여 확산계수를 얻어내었다. 비지지막에서의 확산 계수의 크기는 H₂>CO₂>CH₄>N₂ 순으로 계산되었다. H₂의 분자량은 약 2mol/g정도로 매우 작고, 구조는 선형(linear)이며, 매우 작은 kinetic diameter를 가지고 있으므로 구조적인 장애 없이 흡착제의 기공으로 확산되므로 매우 빠르게 흡착된다. 또한 CO₂의 경우 kinetic diameter(4.0Å) 및 분자량(44mol/g)은 다른 분자들에 비해 매우 크지만, 그 구조가 선형이며, 매우 큰 polarity를 가지고 있으므로 narrow single pore 구조를 가지는 비지지체에서 구조적 장애를 비교적 덜 받게 된다. 따라서 다소 빠른 흡착 속도(큰 확산계수)를 가지게 된다. 반면 CH₄의 경우 kinetic diameter 및 분자량은(28mol/g)은 CO₂에 비해 작지만 그 구조가 tetra-hedral 구조이기에 구조적 장애를 받을 가능성이 크다. 이러한 이유로 확산 속도가 H₂ 및 CO₂에 비해 다소 느려지게 된다. 마지막으로 N₂의 경우 kinetic diameter는 매우 작으며, 선형의 구조를 갖고 있으나 polarity가 매우 작으며, 흡착제 표면과의 interaction이 비교적 작기 때문에 확산 속도가 다소 늦춰진다.

4-2. 실리카 비지지막의 투과/분리 특성

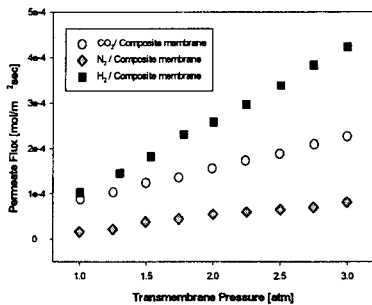


Figure 3. Single gas permeate molar fluxes on TPABr templating silica/alumina composite membrane at 293K

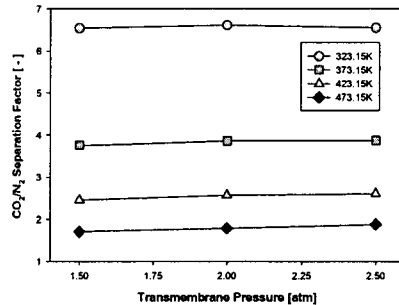


Figure 4. Pressure dependence of CO₂/N₂ separation factor on TPABr templating silica/Alumina composite membrane at 323.15-473.15K temperature range

<압력 및 온도의 영향 >

Figure 3.은 TPABr templating silica membrane의 투과도를 나타내었다. 분

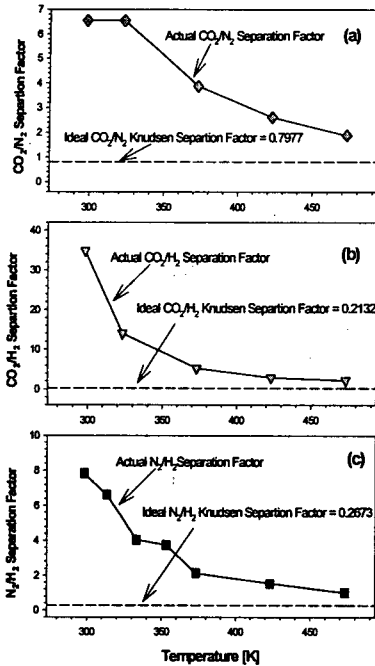


Figure 5. Temperature effect on TPABr templating silica/alumina composite membrane about (a) CO_2/N_2 , (b) CO_2/H_2 and (c) N_2/H_2 (P_{Feed}=4atm, He Sweep gas=9.0ccm, No stage cut condition)

자량의 크기는 $\text{CO}_2 > \text{N}_2$ 이지만 Figure 1.에서 볼 수 있듯이 CO_2 의 평형 흡착량이 N_2 에 비해 다소 크므로 투과도 역시 CO_2 가 크게 측정 되었다. 한편 Figure 4.에서 볼 수 있듯이 각 온도 조건에서 CO_2/N_2 선택도(separation factor)는 압력에 크게 의존하지는 않는다. 다만, 온도를 높일수록 선택도가 급격히 작아짐을 알 수 있다. 온도의 증가에 따라 CO_2 의 투과량은 급격히 떨어지고, H_2 의 투과량은 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과를 확인 하기 위해 Figure 5.에 각 혼합물의 분리도를 온도에 대해서 나타내었다. Figure 5. (a) CO_2/N_2 혼합물의 경우 Figure 1. 및 Figure 3.에서 볼 수 있듯이 CO_2 가 N_2 보다는 흡착량도 많고, 실리카 복합막에서의 투과량도 크므로 분리도가 6까지 농축되어서 나온다. 다만, N_2 의 경우 실리카 비지지체의 표면과 수직 방향으로 붙으려는 경향이 강하며 분자의 kinetic diameter가 3.68Å로 다소 크므로, 비지지체 표면의 vacant site를 점령해 버려 CO_2 분자의 표면확산을 방해하게 된다. 그러나 H_2 의 경우는 Figure 5. (b)에서 볼 수 있듯이 CO_2/H_2 혼합물의 경우 H_2 분자가 수직 방향으로 붙으려는 경향이 강하나, kinetic diameter가 매우 작으며, 실리카비지지체와 물리적, 전기적 affinity가 매우 떨어지므로, vacant site를 완전히 점령하지는 못한다. 또한 CO_2 및 강흡착질이 비지지체의 표면에 흡착되면서 nano-size의 기공을 막아버리는 blocking 현상이 발생한다. 따라서 농축된 CO_2 분자들로 인해 H_2 는 충돌/반사되고 CO_2 분자끼리는 lateral 방향으로 hopping하는 interaction(표면확산)이 일어날 것으로 사료된다. 이는 CO_2 의 흡착량이 많은 저온 조건에서는 CO_2/H_2 의 분리도가 40까지 이르지만, 흡착이 거의 일어나지 않는 473.15K정도의 고온(재생 온도)에서 분리도가 현저히 떨어지는 현상을 통해서도 알 수 있다. Figure 5. (c)에 나타내어 있는 N_2/H_2 의 경우도 마찬가지로 흡착제와 수직방향으로 강한 interaction을 갖는 질소가 비지지체의 표면을 점령하여 수소의 투과를 방해하는 현상이 일어날 것이다. 그러나 질소의 경우 lateral 방향으로의 interaction이 거의 없기 때문에 높은 분리도를 기대하기는 힘들다.

<시간당 분리도의 변화>

Figure 6.은 MTES templating silica membrane에서 시간당 분리도의 변화에 대해서 나타낸 그림이다. 이 그림에서 투과 초기에는 N_2 의 농도가 급격히

증가하다가 steady-state에 도달함에 따라 CO₂의 농도가 농축된다. 이는 N₂ 혹은 H₂와 같이 작은 kinetic diameter, linear structure의 약흡착성 기체의 경우 초기에 CO₂와 같은 강흡착성 기체가 표면에 흡착되기 전까지 투과량이 증가하다가 CO₂가 막기공 표면에 흡착되고 동시에 표면확산을 일으키기 시작함에 따라 CO₂ 분자들에 의한 pore blocking effect이 발생하게 되고, 그 결과 N₂와 같은 약흡착질 농도가 점점 낮아지게 된다.

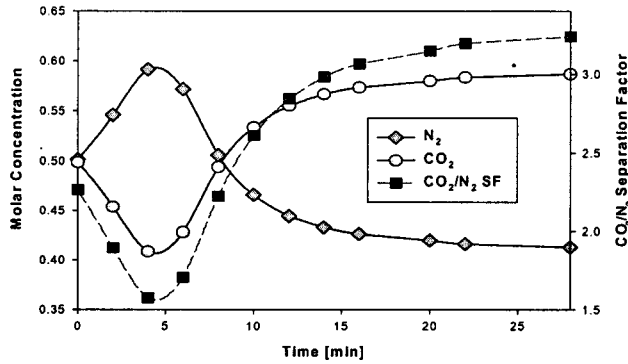


Figure 6. Transient permeation and CO₂/N₂ separation factor profiles of CO₂ on MTES templating silica/ α -Alumina composite membrane(373.15K, 4atm, No stage cut)

5. 참고 문헌

1. A.J.Burggraaf, L.Cot, Fundamental of inorganic membrane science and technology, Elsevier (1996)
2. A. Tuchlenski, P. Uchytíl, A. Seidal-Morgenstern, An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass, Journal of Membrane Science, vol 140, 165-184, (1998)
3. Karger, J. & Ruthven, D.M, Diffusion in Zeolite and other microporous solids, John Wiley & Sons, (1992)
4. Yang, R. T., Gas Separation by Adsorption Processes. Butterworths, Boston (1987)