

Borosilicate 막에 의한 수소-질소 혼합 기체의 분리에 관한 연구

이선주, 강대범, 이현경*
상명대학교 화학과, 상명대학교 공업화학과*

Separation of H₂-N₂ Gas Mixture by Borosilicate Membrane

Sun-Ju Lee, Tae-Bum Kang, Hyun-Kyung Lee*
Department of Chemistry, Sang Myung University,
Department of Industrial Chemistry, Sang Myung University*

1. 서론

기체 분리용 다공성 무기막은 3~5nm 기공 크기의 다공성 유리 및 10~20nm 기공 크기의 알루미나막 등이 사용되고 있으나 기공이 커서 투과도가 큰 반면 기체의 선택도가 낮은 단점이 있다.

기공 크기가 20Å ~ 0.1μm 범위의 다공성막에서의 기체 흐름은 Knudsen 확산에 의해 이루어지기 때문에 기체의 투과도가 기체 분자량의 제곱근에 반비례하게 되고 따라서 분자량의 차이가 크지 않은 기체들 간의 분리 선택도는 낮다.

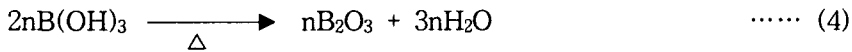
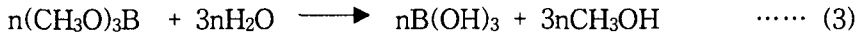
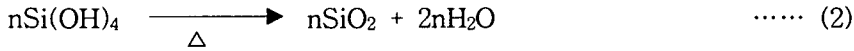
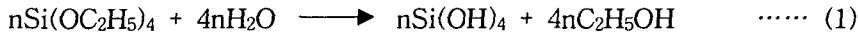
그러나 SiO₂, B₂O₃ 등은 수소 또는 헬륨에 대한 선택성이 높은 것으로 알려져 있어[1] 최근 혼합기체중 수소 분리를 목적으로 투과도와 선택도가 높은 다공성 막을 제조하기 위해서 dip-coating[2]이나 CVD법에 의해 증착[3]시켜 분리막을 제조하기도 한다.

본 연구에서는 졸겔법[4-6]에 의해 수소에 대한 투과성과 선택성이 높은 borosilicate 막을 tetraethylorthosilicate (Si(OC₂H₅)₄, TEOS), trimethyl borate((CH₃O)₃B, TMB), H₂O, ethanol만을 사용하여 제조하고, H₂-N₂ 혼합 기체 분리를 통하여 막의 기체 분리 특성을 규명하는데 그 목적이 있다.

2. 실험

1) 졸 용액의 제조

다공성 borosilicate 막을 다음 식 (1)~(4)에 의해서 제조하기 위해



TEOS : H₂O : C₂H₅OH의 몰비가 1:5:5인 용액에 TMB : H₂O : C₂H₅OH의 몰비가 1:3.5:3.5인 용액을 가하여 TEOS : TMB의 몰비가 0.22가 되게 졸 용액을 제조하였다.

금속 알콕사이드인 TEOS와 TMB는 졸 용액을 제조하는 과정에서 공기 중의 수분이나 CO₂와 반응하기 때문에 이를 방지하기 위해 모든 실험을 Ar 분위기 하에서 행하였다. 특히 TMB는 공기와 접촉하면 급격히 가수 분해하여 흰색의 고체가 생성되기 때문에 용액을 혼합하는 모든 과정은 아르곤 기체가 채워진 glove box내에서 행하였다. TEOS는 TMB보다 가수 분해 속도가 상대적으로 느리기 때문에 TEOS를 먼저 가수 분해시킨 다음 여기에 TMB와 C₂H₅OH 혼합 용액과 물을 가하여 졸 용액을 제조하였다. 졸 용액을 제조하는 절차는 Fig.1과 같다.

2) 겔의 건조 및 열처리

제조된 졸 용액을 진공 그리스로 코팅된 유리 용기에 넣은 후 파라 필름으로 밀봉한 다음 25℃에서 겔화하였다. 습윤 겔은 건조 속도가 빠르면 겔체에 균열이 발생하게 되므로 습윤 겔이 들어있는 유리 용기를 파라 필름으로 밀봉한 다음 바늘로 구멍을 뚫어 건조 속도를 조절하였다.

건조된 겔체의 열처리는 100℃에서 하였다. 그리고 졸 용액의 제조에서부터 borosilicate막 제조의 전과정을 Fig.1에 나타내었다.

3) 수소-질소 혼합 기체 분리 실험

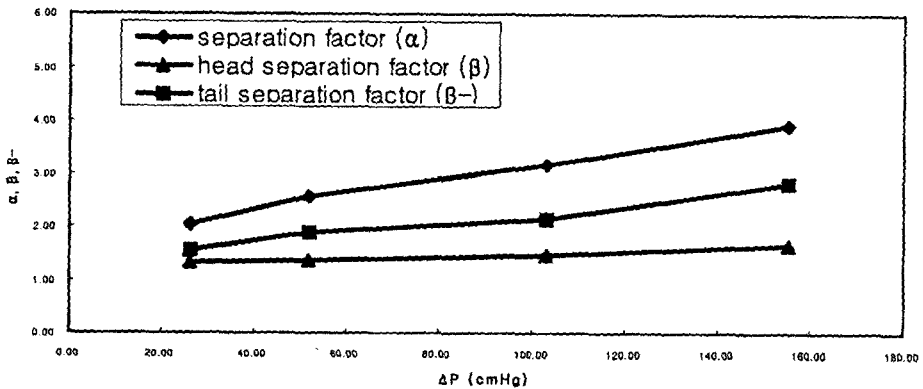
일정 온도에서 저압부의 압력을 대기압으로 하고 고압부의 압력을 51.72cmHg, 77.57cmHg, 103.43cmHg, 155.15cmHg로 하여 혼합기체를 분리하였는데 그 절차는 다음과 같다.

막을 permeation cell에 부착한 후 분리 장치내의 공기를 제거하기 위해서 고압부 쪽은 혼합 기체를 24시간 이상 흘려보내어 제거한 다음 고압부의 압력을 two-stage 압력 조절기를 거쳐 flow meter와 microneedle valve에 의해서 실험 압력으로 조절하였다. 그리고 저압부 쪽은 vacuum pump

로 10^{-3} torr까지 진공 상태로 한 다음 기체를 포집하고 다시 진공 상태로 하는 과정을 수회 반복하여 공기를 제거한 다음 10^{-3} torr에서부터 대기압 이상이 될 때까지 기체를 포집한 것과 정상 상태에서 처음 10회(1 L/1 회) 포집한 기체는 버리고 마지막 5회 포집한 것을 GC에 의해 분석하였다. 그리고 rejected stream 쪽은 permeated stream 쪽의 기체를 포집할 때와 같은 시간대에 기체를 5회 이상 포집하여 분석하였으며, 기체의 유량은 soap bubble flow meter로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

혼합 기체로부터 수소를 분리하기 위해서 제조된 막을 내에 부착하고 실험하여 얻은 결과는 아래와 같다.



ΔP 값이 증가하면 수소의 물 분율은 permeated stream 쪽은 증가하고, rejected stream 쪽은 감소하는 현상을 나타내고 있다. 질소의 물 분율은 permeated stream 쪽은 감소하고, rejected stream 쪽은 증가하는 현상을 나타내고 있어 압력차(ΔP)값이 증가하면 기체 분리가 잘 되는 것으로 생각된다.

실험에서 얻어지는 separation factor(α)값은 ΔP 값이 증가하면 거의 직선적으로 증가하고 있고 2.0~3.91 범위의 값을 나타내고 있으며 특히 ΔP 값이 155.15 cmHg인 경우는 α 값이 3.91을 나타내고 있다. Knudsen diffusion의 식 $P_{H_2}/P_{N_2} = \sqrt{M_{N_2}/M_{H_2}}$ 에 의한 이론적 Knudsen separation factor 값이 3.74이고 Vycor glass인 경우 ideal separation factor 값은 3.44인 것으로 보고되었는데 본 실험에서 얻어진 real separation factor 값은 Δ

P=155.15cmHg에서 3.91을 나타내고 있어 본 실험에서 제조된 borosilicate 막은 수소에 대한 선택성과 분리 능력이 우수하다고 평가된다. 또한 head separation factor값과 tail separation factor($\bar{\beta}$) 값은 ΔP 값이 증가함에 따라 증가하는 현상을 나타내고 있고 값의 크기는 $\alpha > \bar{\beta} > \beta$ 순으로 나타나고 있다.

Borosilicate막을 제조하여 25 °C에서 ΔP 값을 변화시켜가면서 수소-질소 혼합기체를 분리하여 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 700°C에서 얻어진 borosilicate막은 질소 흡탈착 실험에 의하면 기공 형태는 잉크병 형태이고, 평균 기공 직경은 0.0048 μm 이며, 표면적은 354.398m²/g 이었다.
2. borosilicate막에 의한 수소-질소 혼합기체 분리에 의하면 25°C에서 압력차(ΔP) 값이 증가하면서 α , β , $\bar{\beta}$ 값이 증가하였으며 이때 ΔP 가 155.15일 때 $\alpha=3.91$ 이었다..

4. 참고문헌

- 1) J. E. Shelby Molecular solubility and diffusion, in *Treatise on Material Science and Technology* ; ed. M. Tomozawa, and R. H. Doremus 17, Academic Press, New York (1979).
- 2) N. Naio, K. Nakahira, Y. Fukuda, H. Mori, and J. Tsubaki, Process condition on the preparation of supported microporous SiO₂ membranes by sol-gel modification technique, *J. Membrane Sci.*, 129, 263 (1997).
- 3) S. W. Nam, H. Y. Ha, and S. A. Hong, Synthesis of H₂-Permselective silica films by chemical vapor deposition, *J. Membrane*, 2(1), 21 (1992)
- 4) M. A. Villegas, M. Aparicio, and A. Duran, Thick sol-gel coating based on the B₂O₃-SiO₂ system, *J. Non-Crystalline Solids*, 218, 146(1997).
- 5) M. A. Villegas and J. M. Fernandez Navarro, Characterization of B₂O₃-SiO₂ glass prepared via sol-gel, *J. Material Science*, 23, 2464 (1998).
- 6) Noboru Tohge, Atsunori Matsuda, and Tsuomu Minami, Coating films of 20B₂O₃ · 80SiO₂ by the sol-gel method, *J. Am. Ceram. Soc.*, 70, c-13 (1987)

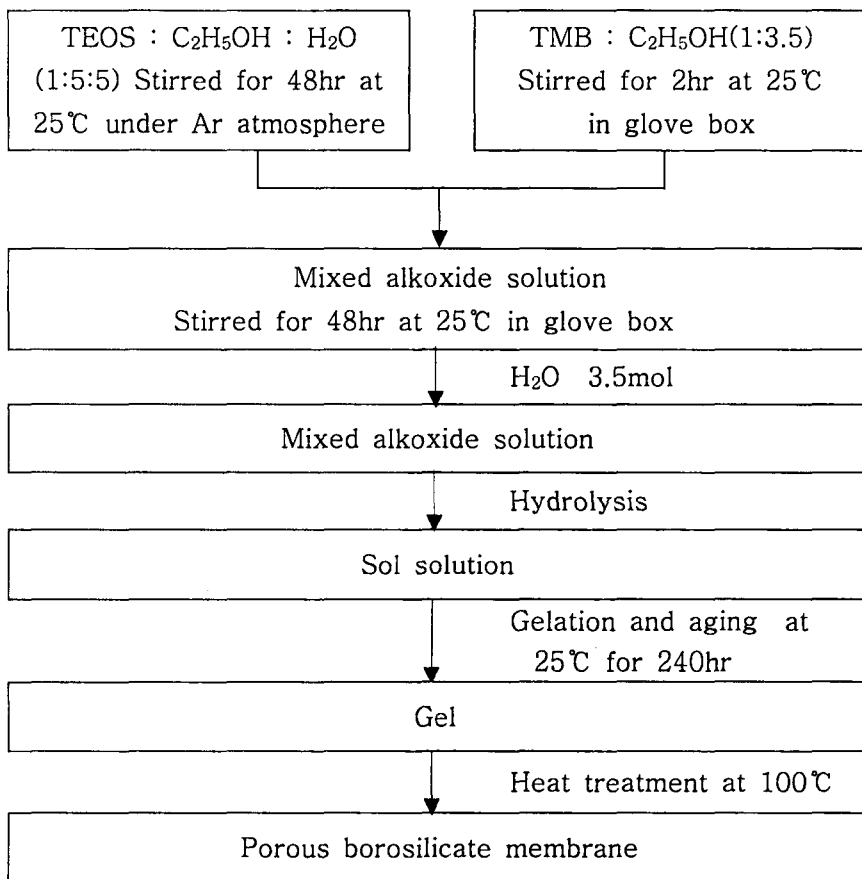


Fig.1 Flow chart for preparation of borosilicate membrane