

컴팩트 타입 실리카막 공정을 이용한 수소 분리

문 종호, 배 지한, 이 상진, 정 종태, 이 창하

Hydrogen Separation by Compact-type Silica Membrane Process

Jong-Ho Moon¹⁾, Ji-Han Bae²⁾, Sang-Jin Lee³⁾, Jong-Tae Chung⁴⁾, Chang-Ha Lee^{*}

Key words : MTES(methyltriethoxysilane) templating silica/a-alumina composite membrane, GMS(General Maxwell-Stefan) equation, Surface diffusion, Hydrogen

Abstract : With the steady depletion of fossil fuel reserves, hydrogen based energy sources become increasingly attractive. Therefore hydrogen production or separation technologies, such as gas separation membrane based on adsorption technology, have received enormous attention in the industrial and academic fields. In this study, the transport mechanisms of the MTES (methyltriethoxysilane) templating silica/a-alumina composite membrane were evaluated by using unary, binary and quaternary hydrogen gas mixtures permeation experiments at unsteady- and steady-states. Since the permeation flux in the MTES membrane, through the experimental and theoretical study, was affected by molecular sieving effects as well as surface diffusion properties, the kinetic and equilibrium separation should be considered simultaneously in the membrane according to molecular properties. In order to depict the transient multi-component permeation on the templating silica membrane, the GMS (generalized Maxwell-Stefan) and DGM (dust gas model) were adapted to unsteady-state material balance

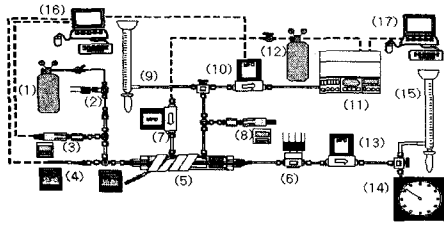
1. 서 론

여기실리카 복합막의 경우 투과도 및 선택도 측면에서 기타 기체 분리막 보다 우수한 성능을 가지고 있으며, 흡착, 흡수 및 심냉법과 비교하여 설비/작동 비용이 적게 든다. 조업조건의 뛰어나며, 공간 활용 용이, 에너지 효율 등이 높다는 장점이 있기 때문에 그 응용 분야가 확대 되고 있다. 이에 본 연구는 TPABr (Tetra propyl ammonium bromide) 및 MTES (Methyl tri ethoxy silane)가 템플레이팅 된 니노 기공성 실리카 복합막을 개발하여 혼합기체로 5부터 목적기체를 효율적으로 분리하고자 한다. 실리카 복합막의 투과 및 분리기구는 누슨 확산, 점성 확산 그리고 표면 확산으로 이루어 지며, 이에 실험을 통한 투과량과 분리계수를 이론값과 비교하여 미세공막의 전달기구를 해석하였다.

2. 실험

흡착실험은 Fig. 1에서 나타냈듯이 TPABr 및 MTES 실리카 비지저체에 대해 수행하였으며, Cahn balance를 이용한 gravimetric method를 이용하였다.

-
- 1) 연세대학교 화학공학과 분리정제연구실
E-mail : moon_jongho@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-3554 내선:21 Fax : (02)312-6401
 - 2) 연세대학교 화학공학과 분리정제연구실
E-mail : maestrobae@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-3554 내선:21 Fax : (02)312-6401
 - 3) 연세대학교 화학공학과 분리정제연구실
E-mail : sangjin_lee@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-3554 내선:21 Fax : (02)312-6401
 - 4) 한국 가스 공사
E-mail : jtchung@kogas.or.kr
Tel : (032)810-0327 Fax : (032)810-0330
*연세대학교 화학공학과 교수
E-mail : leech@yonsei.ac.kr
Tel : (02)2123-2708 Fax : (02)312-6401



- | | |
|----------------------------------|--|
| (1) Feed gas | (9) Soap bubble flow meter(Permeate) |
| (2) Mixing valve | (10) MFM(Permeate flow) |
| (3) Feed pressure transducer | (11) GC(TCD) |
| (4) RTD & Temperature controller | (12) GC carrier & Sweeping gas(He) |
| (5) Membrane cell | (13) MFC(Stage cut control) |
| (6) Back pressure regulator | (14) Wet gas flow meter |
| (7) MFC(Sweep gas control) | (15) Soap bubble flow meter(Retentate) |
| (8) Permeate pressure transducer | (16, 17) Data Interfacing computer |

Fig. 1 Schematic diagram of Modified Wicke-Callenbach Cell : permeation and separation measurements

비지지체는 분쇄하여 사용하였으며, 구형pellet으로 가정하였다. 이산화탄소, 질소, 메탄 및 수소에서의 평형과 속도를 측정하였다. 압력범위는 저압인 0atm~0.9atm이며, 온도범위는 10~30℃ 실험을 하였다. 흡착제는 진공, 340℃에서 12시간 재생을 하였다.

막 투과 실험은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 modified Wicke-Callenbach cell을 사용하였으며, inlet part, permeate part, retentate part, sweeping part로 구성 되어 있는 modified Wicke-Callenbach cell (tubular type)을 이용하였다. 투과 및 분리는 압력 범위 0~5atm, 온도 범위 293~473K에서 실험하였다. Sweeping part는 투과량이 매우 미세할 경우 막투과셀 내에 투과-분리된 기체가 정체되는 현상을 막기 위해 설치하였으며, 분리도 측정시 결과에 영향을 미치지 않기 위해 GC carrier gas인 헬륨(He)을 이용하였다. 분리도는 Gas Chromatography 및 Mass Spectrometry를 이용하였다. 또한 sweeping gas 및 stage cut을 제어해 주기 위해 2개의 MFC(Mass Flow Controller)를 장착하였으며, 시간당 투과율 변화를 측정하기 위해 Wicke-Callenbach cell의 투과 부에 MFM(Mass Flow Meter)을 설치하였다.

3. 이론

3.1 GMS (Generalized Maxwell-Stefan Equation)

본 연구에서 사용된 흡착 등온식은 간단하면서도, 흡착 등온식중 가장 활용범위가 높은 Langmuir isotherm식(Eq. (1))을 사용하였으며, 비지지체에서의 transient surface occupancy는 Eq. (2)를 이용해 나타낼 수 있다.

$$\theta_i = \frac{k_i P_i}{1 + \sum k_j P_j} \quad (1)$$

$$\frac{\partial(\theta)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \cdot [D] \frac{\partial(\theta)}{\partial r} \right) \quad (2)$$

3.2 Maxwell-Stefan Diffusivity

Fickian diffusivity를 고려한 식에 비해서 Maxwell-Stefan식의 경우 다성분계로의 확장이 용이하다. 다성분계에 있어서 확산계수는 Eq. (3)와 같이 나타낼 수 있다.

$$[D] = [B]^{-1}[\Gamma] \quad (3)$$

한편 2성분계에서의 Maxwell-Stefan 확산 계수 [B]의 행렬식은 Eq. (4)와 같다.

$$[B] = \begin{bmatrix} \frac{1}{D_1} + \frac{\theta_2}{D_{12}} & -\frac{\theta_1}{D_{12}} \\ -\frac{\theta_2}{D_{12}} & \frac{1}{D_2} + \frac{\theta_1}{D_{12}} \end{bmatrix},$$

$$[B]^{-1} = \begin{bmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} 1 + \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} & \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} \\ \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}} & 1 + \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}} \end{bmatrix} \frac{1}{1 + \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} + \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}}} \quad (4)$$

또한 thermodynamic factor [Γ]의 경우 아래의 식 (5)으로 정의된다.

$$\Gamma_y = \left(\frac{q_{j,sat}}{q_{i,sat}} \right) \frac{\partial \ln P_i}{\partial \ln q_j},$$

$$[\Gamma] = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} = \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \begin{bmatrix} 1 - \theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1 - \theta_1 \end{bmatrix} \quad (5)$$

위의 확산 계수의 Matrix계산을 통한 [D]를 이용하여 2성분계의 몰플럭스(mole flux, Eq. (6))를 계산 할 수 있다.

$$N_i = -\rho q_{sat} [D] \nabla \theta = -\rho q_{sat} [D] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \quad (6)$$

여기서 ρ [g/m³]는 layer의 밀도, ε [-]는 layer의 공극률 그리고 q_{sat} [mol/g]은 평형 흡착량을 나타낸다. 위의 식들은 초기 및 경계 조건을 고려하여 수치해석법의 하나인 MOL(Method of line)을 이용하여 계산하였으며, FORTRAN 및 g-Proms(version 2.1.1)를 이용하여 모사하였다.

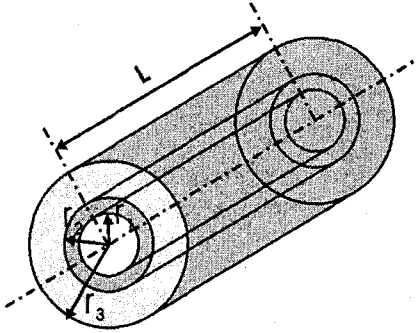


Fig. 2 Schematic diagram of Silica/alumina composite membrane

r_1 - r_2 : organic templating silica layer,

r_2 - r_3 : γ - Al_2O_3/α - Al_2O_3 composite support

4. 결과 및 토론

4.1 단일 기체 투과

Fig.3(a)는 MTES 막을 통한 H_2 , CH_4 , CO 와 CO_2 의 정상상태에서의 투과를 보여준다. H_2 는 주입 압력 대비 가장 평행한 투과 플럭스를 보여주었다. 하지만 다른 분자들의 투과플럭스는 주입압력에 비례하지 않았다. CO_2 의 투과정도는 그 분자의 강한 흡착능으로 인해 투과 플럭스에서 가장 굴곡의 정도가 심했다. Fig.3(b)는 323K, 500kPa 조건에서 MTES막에서의 H_2 , CO_2 , CO 와 CH_4 의 트랜지언트 투과를 보인 것이다.

여기서, N_i/N_i^0 는 정상상태에서의 투과 플럭스와 주입 압력에서의 트랜지언트 플럭스 간의 비율을 나타낸 것이다. H_2 는 30초 안에 다른 분자들보다 훨씬 빨리 정상상태에 도달하였다.

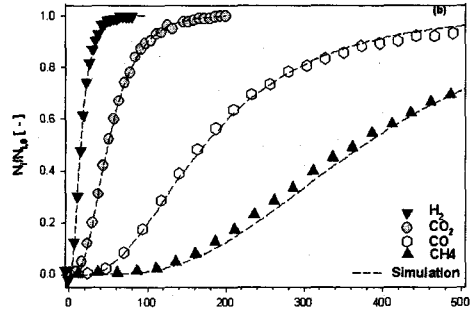
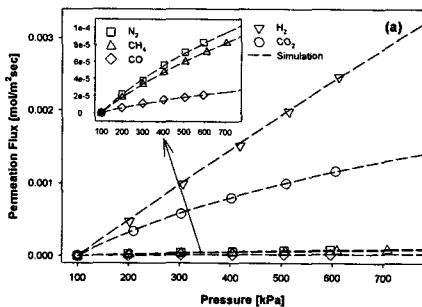
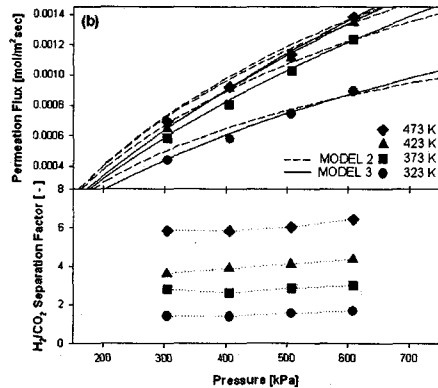


Fig.3. Single gas Permeation flux of H_2 , CO_2 , CH_4 and CO on a MTES membrane : (a) pressure effect at 373K, (b) transient permeation at 373K and 500 kPa

4.2. 기체 혼합물에서의 H_2 분리 : 정상상태 이성분계에서의 투과

Fig.4는 정상상태 MTES 막에서의 H_2/CO , H_2/CO_2 , H_2/CH_4 투과량과 분리 상수를 나타낸 것이다. Fig2에서 알 수 있듯이, H_2 의 선택도는 이성분계에서 상당히 높은 편인데, H_2 는 복잡한 비결정 공극 구조를 가진 실리카막의 입체적 방해에 영향을 받지 않기 때문이다. 이는 H_2 분자의 흡착정도가 약할 뿐만 아니라 분자 반경이 상대적으로 작기 때문에 발생한다. 그러나, Fig. 4(c)를 보면 CH_4 의 투과량이 굉장히 적은 것을 볼 수 있는데, 이는 CH_4 가 사면체의 구조를 가지고 있을 뿐 아니라 분자 반경이 상대적으로 크기 때문에 MTES 실리카막의 분자체 효과 혹은 입체적 방해를 받기 때문이다. Fig.4(a)를 보면, 표면 확산의 결과로 강하게 흡착된 CO_2 때문에 H_2 의 선택도가 낮아진 것을 볼 수 있다. CO_2 와 CH_4 의 분리계수가 강한 흡착능 때문에 압력이 증가해도 감소하는 것은 주목할 만하다.



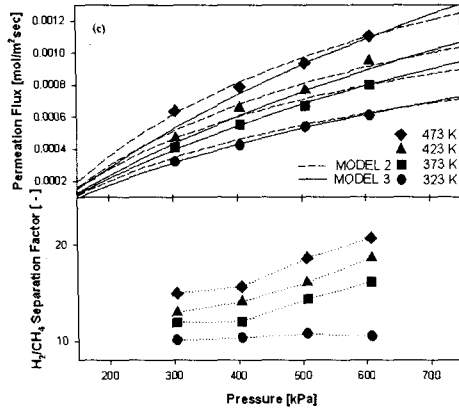


Fig.4 Permeation fluxes and separation factors of binary mixtures on a MTES membrane at 373K : (a) H₂/CO, (b) H₂/CO₂, (c) H₂/CH₄

5. 결 론

유기 템플레이팅 나노기공성 실리카/알루미나 복합막을 이용하여 CO₂, CH₄, CO 및 H₂의 투과 및 분리 특성을 연구하였다. 담체로 쓰이는 매조포러스 알루미나 지지체에서의 기체 투과 원리는 누순 확산 (Knudsen diffusion) 및 점성 확산 (Viscous diffusion 혹은 Poiseuille flow)에 의존하였으며, 이러한 투과메커니즘은 DGM (Dusty Gas Model)을 통하여 규명할 수 있었다. 본 연구에 사용한 복합막의 분리 특성을 좌우하게 될 organic templating silica layer의 경우는 강한 흡착 특성으로 인하여 기공 확산 보다는 표면 확산(Surface diffusion)을 나타내었다. 따라서 본 연구에서는 GMS (Generalized Maxwell Stefan)모델을 이용하여 다성분계의 표면 확산 투과/분리 메커니즘을 해석하였다. 실험 물질로는 강흡착질(strongly adsorbable molecule, SA)인 이산화탄소, 메탄과 비교적 약흡착질(weakly adsorbable molecule WA)인 질소, 수소 혼합물을 사용하였다. 강흡착질(SA)/약흡착질(WA) 혼합물 분리에 있어 강흡착질(SA)의 pore-blocking 현상으로 인해 강흡착질(SA) 분자가 농축/투과 되었다.

후 기

본 연구는 서울시 신재생에너지 사업단 (Seoul R&BD Program)의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

References

- [1] J.-H. Moon, Y.-S. Bae, S.-H. Hyun and C.-H. Lee, Equilibrium and kinetic characteristics of five single gases in a methyltriethoxysilane templating silica/ α -alumina composite membrane, *J. Memb. Sci.* 285 (2006) 343
- [2] R. Krishna, L.J.P. van den Broeke, The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes, *The Chemical Engineering Journal*, 57, 155-162, (1995).
- [3] Tuchlenski, A., Uchtyl, P. and Seidel-Morgenstern, A., "An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass", *J. Memb. Sci.*, 140(2), 165-184(1998).
- [4] Kapteijn, F., Bakker, W., Zheng, G., Poppe, J. and Moulijn, J., "Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane Application of the generalized Maxwell-Stefan equations", *Chem. Eng. Sci.*, 57(2), 145-153(1995).