

나노 기공성 실리카 복합막의 혼합 기체 분리/투과 기구 연구

문종호, 이영은*, 현상훈*, 이창하*
연세대학교 화학공학 전공
연세대학교 세라믹공학 전공*

A Study of Separation/Permeation Mechanism on Nanoporous Silica Composite Membrane

Jongho Moon, Youngeun Lee*, Sanghoon Hyun* and Chang-ha Lee*
Department of Chemical Engineering, Yonsei University
Department of Ceramic Engineering, Yonsei University*

서론

실리카 멤브레인은 투과도 및 선택도 측면에서 기타 기체 분리막 보다 탁월한 성능을 보여왔다. 이에 본 연구는 TPABr (Tetrapropylammoniumbromide) 및 MTES (Methyltriethoxysilane)가 템플레이팅된 나노기공성 실리카 복합막을 개발하여 혼합기체로부터 H₂ 및 CO₂를 효율적으로 분리하고자 한다. 실리카 복합막의 투과 및 분리기구는 누순 확산, 점성 확산 그리고 표면 확산으로 이루어지며, 이에 실험을 통한 투과량과 분리계수를 이론값과 비교하여 미세공막의 전달기구를 해석하였다.

이론

1. 분리막의 흡착 특성

1) 미세공 확산-속도

$$\frac{\partial q}{\partial t} = D_c \left(\frac{\partial^2 q}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial q}{\partial r} \right) \quad (1)$$

$$\frac{m_t}{m_e} = \frac{q - q_0}{q_e - q_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 \pi^2 D_c t}{r_c^2} \right) \quad (2)$$

(1)식을 numerical method로 표현한 방정식이 (2)식이며 이를 Nelder-Mead 비선형회귀법을 이용하여 diffusion time constant를 계산하였다.

2) Langmuir model

단일 성분의 단층흡착을 고려한 식으로 가장 간단한 모델이다. 이외에 n개의 흡착site를 공유하는 것을 고려한 Langmuir-Freundlich model 및 불균일 표면을 고려한 Toth model등이 본 연구에 사용되었다.

$$\theta \left(= \frac{q}{q_m} \right) = \frac{bP}{1 + bP} \quad (3)$$

2. 분리막의 투과/분리 특성

1) Gas flow through the supported membrane

코팅막의 투과도를 가지고 지지체와 layer사이의 중간 압력을 추정하는 방법으로 방향A는 layer에서 support로의 흐름을 의미한다.

$$Q_A = \left(\frac{1}{R_s^k} + \frac{p_{2A} + p_3}{2R_s^b} \right) \cdot A \cdot \frac{p_{2A} - p_3}{p_0} \quad (4)$$

$$= \left(\frac{1}{R_l^k} + \frac{p_1 + p_{2A}}{2R_l^b} \right) \cdot A \cdot \frac{p_1 - p_{2A}}{p_0}$$

위식을 이용해서 중간압력인 P_{2A} 및 P_{2B}를 구하면 다음과 같다.

$$p_{2A} = -R_s^{bk} + [(R_s^{bk})^2 + p_3^2 + 2p_3 R_s^{bk} + 2Q_A p_0 R_s^b / A]^{1/2} \quad (5)$$

여기서, $R_s^{pk} = R_s^p / R_s^k$ 이다.

이때, 중간단계 압력을 계산해서 support의 기공크기를 구하는 방법으로 선형 회귀법을 이용 하면 다음과 같은 값을 구할 수 있으며, 다음의 식으로 표현 할 수 있다.

$$r_{l,i} = \frac{16\gamma_i [8RT/(\pi M_i)]^{1/2} R_{L,i}^k}{3R_{L,i}^p} \quad (6)$$

(2) Surface diffusion model

점성 확산 및 누설 확산 외에 기공성 재료의 흡착 성질에 기인한 표면 확산을 고려한 식은 다음과 같이 정의 될 수 있다.

$$J = Aq_e \ln\left(\frac{1 + bp_{2A}}{1 + bp_3}\right) + B(p_{2A}^2 - p_3^2) + C(p_{2A} - p_3) \quad (7)$$

3) Kinetics of membrane

성분 i에 대해서 물질 수지식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\epsilon}{RT} \frac{\partial p_i}{\partial t} + (1 - \epsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} = - \nabla N_{tot,i}, i=1, n \quad (8)$$

여기서 p_i 는 i성분의 분압을, q_i 는 흡착상의 농도를, ϵ 는 기공도를 나타내며, $N_{tot,i}$ 총괄 물질 흐름을 나타낸다.

본 모델은 기체상의 물질 전달과 표면상의 물질 전달을 토대로 만들어 졌으며, 전자의 경우는 GMS(Generalized Maxwell Stefan)model을 후자의 경우 DGM(Dusty Gas Model)을 토대로 만들어 졌다. GMS과 DGM을 combine하여 만든 수지식은 다음과 같다.

$$N_{tot} = - \frac{1}{RT} \left(D_k^e + \frac{B_0}{\mu} P + (1 - \epsilon) q_{sat} \frac{bD^s}{1 + bp} \right) \frac{\partial p}{\partial r} \quad (9)$$

위의 수지식은 초기 및 경계 조건을 고려하여 수치해석법의 하나인 MOL(Method of line)을 이용하여 계산하였으며, LSODE solver를 이용하여 계산하였다.

실 험

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 10~30°C 실험을 하였다. 흡착체는 진공, 340°C에서 12시간 재생을 하였다.

막투과 실험은 inlet part, permeate part, retentate part, sweeping part로 구성 되어 있는 modified Wicke-Callenbach cell(tubular type)을 이용하였으며, 압력범위 0~5atm, 온도 범위 293~373K에서 수행하였다. 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 사용하였다. 또한 sweeping gas 및 stage cut을 제어해 주기 위해 2개의 MFC를 장착하였으며, 시간당 투과율 변화를 측정하기 위해 MFM을 설치하였다.

결과 및 고찰

수은 Porosimetry를 이용하여 얻은 α -Al₂O₃지지체의 기공크기 분포는 약100nm의 단일 기공이다. Uchytıl 등이 제안한 투과도법(Permeate method)으로 계산 한 결과 흡착능을 배제하여 계산 평균 기공크기는 100nm 전후에서 예측이 되었다. 한편 TPABr 및 MTES templating silica membrane의 흡착 평형 곡선 및 속도 uptake 곡선을 Fig. 1-2 에 수록하였다. Fig. 1의 흡착 등은 곡선은 Langmuir 및 Langmuir-Freundlich model을 써서 Fitting parameter를 계산하였다. 한편 Fig. 2의 방법과 같이 각 압력 step에서 속도 uptake curve를 Ruthven 등이 제시한 (2)식으로 확산 속도 상수값을 fitting 하였다. Fig. 3은 TPABr templated silica membrane의 단일 기체에 대한 flux를 수록하였으며, 이는 Uchytıl 등이 제시한 permeate method 및 Surface diffusion model 등의 방법으

로 fitting 하였다.

Property of TPABr layer at 313K					
	R_l^p	R_l^k	a	b	c
CO ₂	$.5478910 \times 10^{14}$	$.5442138 \times 10^9$	$.1624832 \times 10^{-16}$	$.2700357 \times 10^{-4}$	$.3965296 \times 10^{-5}$
N ₂	$.2908501 \times 10^{15}$	$.3076074 \times 10^9$	$.2464579 \times 10^{-2}$	$.8679916 \times 10^{-5}$	$.1370942 \times 10^{-3}$
H ₂	$.5744221 \times 10^{14}$	$.9802731 \times 10^8$	-	-	-
CH ₄	$.9922559 \times 10^{14}$	$.1880071 \times 10^9$	$.2424604 \times 10^{-2}$	$.2353665 \times 10^{-4}$	$.2320634 \times 10^{-3}$

$R_l^p [s \cdot m^{-1}]$, $R_l^k [Pa \cdot s \cdot m^{-1}]$, $a [mol/m^2 \cdot sec \cdot atm]$, $b [mol/m^2 \cdot sec \cdot atm^2]$, $c [mol/m^2 \cdot sec \cdot atm]$

Fig. 4는 압력에 따른 N₂/CO₂ 혼합기체의 투과량 및 분리도를 나타내었다. 투과도는 표면확산의 유무에 상관없이 실험값과 예측값이 잘 맞았으며, 분리계수(separation factor) 역시 투과 선택도(permselectivity)를 이용하여 예측한 값에 잘 부합하였다. 그러나 Fig. 5에서 볼 수 있듯이 강흡착질인 CO₂와 약흡착질인 H₂ 혼합물의 경우는 permselectivity와 separation factor가 상당히 큰 차이를 보였다. 이는 CO₂가 빠르게 표면으로 흡착/확산 되면서 silica membrane의 기공을 틀어 막아버린 'blocking effect'에 기인한 결과로 사료된다. Fig. 6은 흡착 및 투과 parameter로부터 투과 속도를 예측한 결과이다.

참고 문헌

1. A.J.Burggraaf, L.Cot, Fundamental of inorganic membrane science and technology, Elsevier (1996)
2. M, Mulder, Basic principles of membrane technology, Kluwer academic publishers(1991)
3. S.T.Hwang and K.Kammermeyer, Membrane in separations, Wiley (1975)

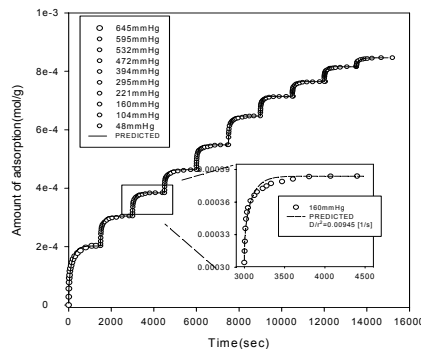
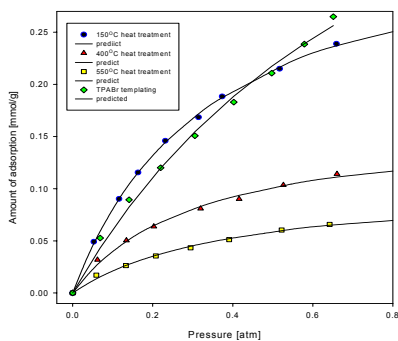


Figure 1. Equilibrium isotherm curves of N₂ on MTES and TPABr templating layer at 313K

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

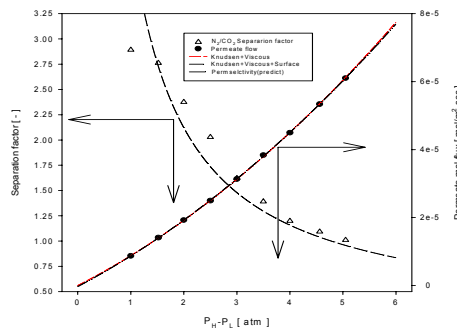
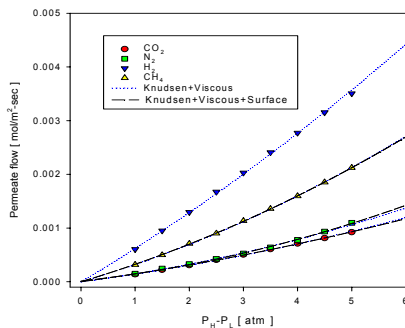


Figure 3. Gas permeate flux on TPABr templating silica membrane at 293K

Figure 4. N₂/CO₂ mixed gas permeate flux and separation factor on TPABr templating silica membrane at 313K

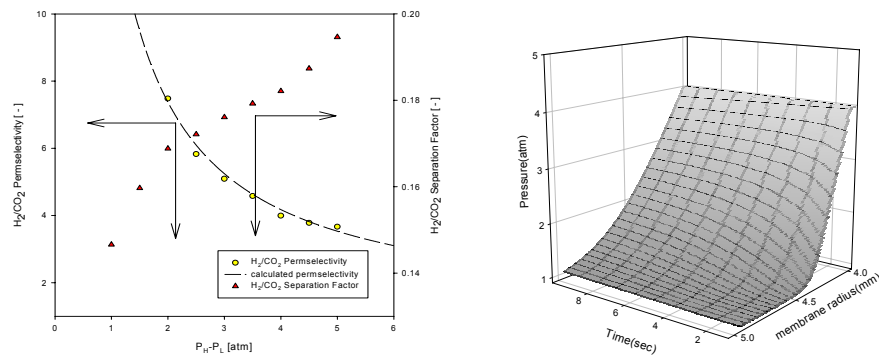


Figure 5. Comparison of H_2/CO_2 permselectivity and H_2/CO_2 separation factor on TPABr templating silica membrane at 313K

Figure 6. Pressure profile of CO_2 on TPABr templating silica membrane at 4 atm(313K)