

일반강연 2-6

바나듐 무기막의 산소투과 특성

문 상진, 정 지훈, 홍 석인

고려대학교 화학공학과 *한서대학교 화학공학과

Oxygen Permeation Properties of Vanadium coated
Inorganic membrane

S.J.Moon, J.H.Jung*, S.I.Hong

Dept. of Chemical Eng. Korea University

*Dept. of Chemical Eng. Hanseo University

서론

무기막은 고분자막에 비해서 고온에서의 사용이 가능하고 구조적 안정성 등이 우수한 특징이 있다. 이러한 무기막에 촉매를 담지하거나 코팅하여 분리막의 역할과 촉매로서의 역할을 동시에 수행하는 막반응기로의 응용이 가능하다. 본 연구에서는 Redox mechanism에 의한 부분산화반응을 일으키는 촉매인[1] 오산화바나듐을 sol-gel법으로 코팅한 무기막을 제조하여, 막내부에 오산화바나듐의 격자산소를 이용하는 부분산화 반응물이 존재할 때 선택적으로 증가하는 산소의 투과특성을 조사하였다.

실험

바나듐 sol을 만들기 위해서는 $\text{VO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ 나 ammonium metavanadate를 출발 물질로 주로 사용하지만 본 실험에서는 V_2O_5 (Junsei Chemical Co. 99%)를 900°C 에서 5분간 가열 용융시켜 액체 상태로 만든 후 증류수에 순간적으로 부어서 V_2O_5 sol을 제조하였다. aging 시간과 농도에 따른 점도 변화를 조사하여 성형에 알맞은 점도의 sol을 porous vycor glass tube (Corning Glass Works)를 담체로 tube 내벽에 dipping 법으로 코팅하였다. 담체 내부에 바나듐 막을 입히기 위해 튜브의 한쪽을 pump에 연결된 syringe에 연결하고 튜브의 다른 한쪽을 바나듐 sol에 담근 다음 일정한 속도로 빨아들여 담체 내부에 sol을 일정시간 머무르게 한 후 다시 밀어내었다. 코팅 막의 두께는 담체내에 바나듐 sol의 머무는 시간과 sol의 점도에 의해 조절되었다. 코팅이 된 튜브를 상온에서 24시간 건조하고 바나듐의 결정화를 위해 상온에서 분당 1°C 씩 서서히 승온시켜 320°C 에서 두시간 유지한 후 다시 승온하여 400°C 에서 한시간 방치하여 열처리하였다. 이렇게 만든 막을 투과실험 장치에 설치하고 상온, 100°C , 200°C , 300°C , 350°C , 400°C , 500°C 에서 막 외부에 산소를 일정압력으로 채우고 막내부로는 1-butene과 질소 등을 일정유속으로 흘러줄 때 막으로 투과하여 감소하는 산소압력을 A/D converter에 연결된 센서로 측정하여 산소압력 감소율로부터 산소투과 flux를 계산하였다. 막의 특성을 알아보기 위해 DTA 분석으로 열처리 조건을 조사했고

SEM 분석으로 막두께와 열처리 전후의 표면 및 단면의 모양을 확인하였다. 그리고 TEM 분석으로 열처리에 따른 막 표면의 기공모양과 기공크기를 조사하였다. 또한 TEM 으로 metavanadate solution 으로 만든 sol (2)과 본 실험에 사용한 sol 의 모양을 비교해 보았다.

결과 및 토론

1-butene이 부분산화반응을 일으키는 350°C에서 동일한 산소의 초기 압력에 대해 막내부로 비활성 기체인 질소가 흐를때보다 1-butene이 흐를때 산소의 flux가 증가함을 알 수 있었다. 이것은 redox mechanism을 유발하는 촉매인 V_2O_5 를 vycor 담체위에 얇은 막으로 코팅하였기 때문에 막내부로 부분산화반응의 반응물이 흐르게 되면 코팅된 V_2O_5 로 부터 반응물로 격자산소가 전달되서 V^{+4} 와 V^{+5} 사이에서 산소결합이 발생되고 이 산소부족은 막외부에 주어진 산소로 보충되는 과정에 의해 산소의 선택적 투과성이 향상 되었다고 보여진다. 또한TEM 으로부터 본 실험에서 제조한 sol이 ammonium metavanadate로 만들어진 sol 과 같은 polymeric sol임을 알 수 있었다.

참고문헌

- 1.D.Brick and F.Trifiro : Ind.Eng.Chem.Prod.Dev.18(1979) 333
- 2.J.Livage and J.Legendre : J.Coll.Int.Sci. 94(1983) 75