

# 일반강연 I -7

## 2단계 실리카 솔-젤법을 이용한 수소분리용 무기재료막의 제조

소재현, 양승만, 박승빈  
한국과학기술원 화학공학과  
대전광역시 유성구 구성동 373-1

### Preparation of Inorganic Membrane for H<sub>2</sub> Separation by 2-step Silica Sol-Gel method

Jae-Hyun So, Seung-Man Yang and Seung Bin Park

Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1 Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon

#### 서론

다공성 무기막은 높은 투과도와 뛰어난 내열·내화학성, 그리고 경제성 때문에 기존의 PSA공정이나 증류와 같은 고에너지 분리공정을 대체하는 공정으로 각광을 받고 있다. 무기재료막의 제조하는 방법으로 주로 알콕사이드를 사용하는 솔-젤법(1)과 금속(2) 또는 기상반응(3)을 이용하는 화학증착법이 사용된다. 또한 고온에서 수소를 연속적으로 분리하여 화학평형에 기인한 한계를 극복하여 높은 수율을 얻고자하는 막반응기(membrane reactor)에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다.(4)  $\alpha$ -알루미나와 바이코 글라스(Vycor glass)와 같은 다공성 지지체에 -알루미나 혹은 실리카를 사용하여 제조한 다공성 무기막은 미세한 기공을 통해서 Knudsen flow를 통해서 기체 분리가 일어난다. 하지만 이 경우 투과도가 매우 높지만, 분리메커니즘은 기체의 분자량의 차이에 기인하므로 선택도가 높지 않게 된다. 따라서 기공의 크기를 감소시키거나 기공의 물리·화학적 성질을 변화시켜 활성확산(5)이나 표면확산(1,6)을 통해서 선택도를 향상시키는 연구가 계속되고 있다.

본 연구에서는  $\alpha$ -알루미나 지지체의 미세한 다공성 구조 내부에서 TEOS (Tetraethylorthosilicate)와 산성의 알코올-물 혼합물을 확산시켜 실리카 솔을 생성시키고 동시에 젤화시켜 기공의 크기를 감소시켜 막을 제조하였다. 이렇게 제조된 막은 높은 투과도와 낮은 수소 선택도(selectivity=3-4)를 보였고, 두 번째 단계로 silica sol을 제조하여 진공 하에서 dip-coating을 행하였다. 이렇게 2단계로 기공 구조를 개선시킨 실리카 막은 저압에서 상대적으로 높은 수소의 분리도(selectivity=5-7)를 보였으며 여전히 높은 투과도를 갖는다.

#### 실험

##### *in-situ* Silica Sol-Gel 법에 의한 막의 제조

실험에 사용된 지지체는 실제로 한외여과용으로 수처리에 사용되는 평균 기공크기가 80nm이고 외경, 내경, 길이가 각각 10mm, 7mm, 500mm인 비대칭  $\alpha$ -알루미나 지지체(Noridake Co.)이다. 이 지지체를 아래 그림1에서와 같이 water bath에 넣고 온도를 80°C로 유지시킨 상태에서 바깥쪽에 TEOS를, 안쪽에 염산을 소량 첨가한 에탄올-물 혼합물을 넣어 지지체의 기공 안으로 확산시켜 기공 내부에서 실리카 솔을 형성시킨다. 이렇게 한시간을 반응시킨 후에 상온에서 20시간 건조시킨다. 열처리 시에 발생하는 균열을 방지하기 위해서 0.7°C/min의 속도로 온도를 상승시켜 500°C에서 150분 동안 질소 분위기 하에서 처리하였다. 이 과정을 8회 반복 시행하였다.

## Silica Sol의 침적코팅에 의한 기공 구조의 개선

첫 번째 단계로, *in-situ* Silica Sol-Gel 법으로 개선된 실리카 막의 경우 아래의 결과에서 알 수 있듯이 주로 Knudsen Flow에 의해서 분리가 일어나게 되어 분리도가 그리 높지 않다. 따라서 추가적인 기공 구조개선의 방법으로 실리카 솔을 이용한 침적 코팅을 시행하였다. 침적 코팅(dip-coating)은 막의 안쪽에 진공을 동시에 걸어 주면서 시행하였고 코팅후에는 앞에서와 같이 열처리를 시행하였고 6회 반복하였다.

### 순수 기체 투과실험

제조된 막의 기체 투과 특성을 알아보기 위해서 아래 그림2와 같은 투과 실험 장치를 사용하여 순수기체( $N_2$ ,  $H_2$ )의 투과 실험을 행하였다. Mass Flow Controller(UFC-1500A, Unit Co.)를 사용하여 투과된 기체의 양을 측정하였으며, 이때 막의 안쪽 압력을 대기압으로 유지하고 바깥쪽의 압력을 Niddle Valve로 변화시켜 가면서 투과도를 측정하였다. 막의 선택도(Selectivity)는 각각의 투과된 기체의 투과도의 비로 정의하여 사용하였다.

### 결과 및 토의

2단계로 기공의 구조를 개선시킨 다공성 실리카막의 순수 기체 투과실험 결과를 아래의 그림3에 나타내었다. 첫 번째 방법인 *in-situ* silica Sol-Gel법을 사용하여 제조한 막의 투과도는 매우 높지만 수소선택도는 그리 높지 않아 ideal Knudsen flow에 의한 선택도(S.F.=3.74)정도의 분리도를 보인다. 이는 제조된 막의 기공 크기를 더욱 감소시킬 필요성을 나타내며, 따라서 두 번째 단계로 수행된 실리카 솔의 침적 코팅시에는 더욱 작은 크기의 실리카 솔을 사용하여 기공의 크기를 감소 시켰다.

이렇게 2단계로 개선된 막의 투과도는 수소와 질소의 경우 모두 감소하였고 수소 선택도는 전체적으로 상승하였다. 특히, 저압에서의 수소 선택도는 현저히 증가하였는데, 이는 Knudsen flow이외에 감소된 기공의 크기와 silica의 선택적인 수소 흡착 특성에 기인한 표면확산에 의한 것으로 생각된다. 본 연구에 의해서 제조된 다공성 실리카막은 고온( $400^{\circ}C$ ), 저압(50~150 kPa)에서 실용적인 수소 분리 특성을 보이며, 앞으로 고압에서의 수소 분리 능력 향상에 대한 연구가 계속 되어야함을 알 수 있었다.

### 참고문헌

- ① Seung-Jin Lee. *et al. J. Memb. Sci.* **96** (1994) 223-232
- ② Shengchun Yan. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **33** (1994) 616-622
- ③ Soojin Kim. *et al. Ind. Eng. Chem. Res.* **34** (1995) 168-176
- ④ N. Itoh and R. Govind *AIChE Symposium Series* **85** (1989) 268
- ⑤ Dong Li and Sun-Tak Hwang. *J. Memb. Sci.* **66** (1992) 119-127
- ⑥ Sang-Yon Lee. *et al J. Memb. Sci.* **108** (1995) 97-105

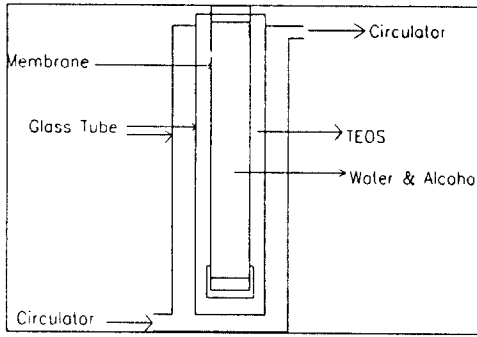


그림1. in-situ Silica Sol-Gel method

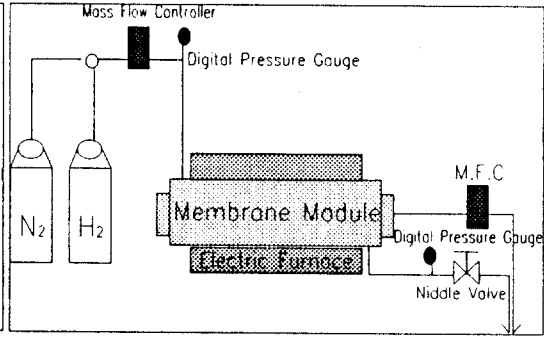


그림2. 기체 투과 실험 장치

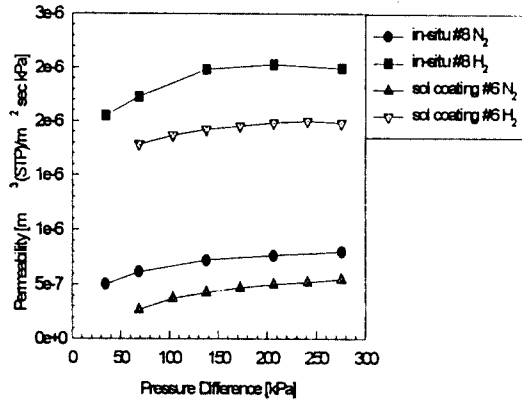
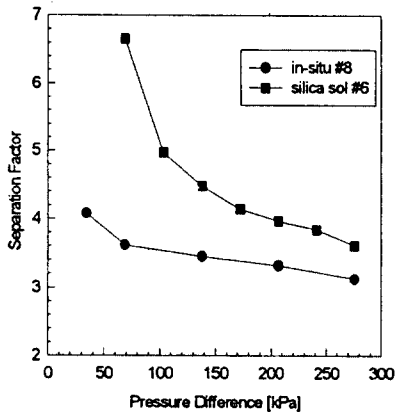


그림3. 실리카 막의 기체 투과 실험 결과