

## 유기템플레이팅 실리카막을 이용한 이성분 및 사성분 수소 분리

문 종호<sup>1)</sup>, 배 지한<sup>2)</sup>, 정 종태<sup>3)</sup>, 이 재욱<sup>4)</sup> \*이 창하

### Hydrogen Separation from Binary and Quaternary Gas Mixtures Using Organic Templating Silica Membrane

Jong-Ho Moon, Ji-Han Bae, Jong-Tae Chung, Jae-Wook Lee, \*Chang-Ha Lee

**Key words** : templating silica membrane, surface diffusion, molecular sieving, hydrogen

**Abstract** : The transport mechanisms of the MTES (methyltriethoxysilane) templating silica/ $\alpha$ -alumina composite membrane were evaluated by using four binary and one quaternary hydrogen mixtures through permeation experiments at unsteady- and steady-states. Since the permeation flux in the MTES membrane, through the experimental and theoretical studies, was affected by molecular sieving effects as well as surface diffusion properties, the kinetic and equilibrium separation should be considered simultaneously 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. 서론

수소 분리용 실리카막은 투과도 및 선택도 측면에서 기타 기체 분리막 보다 우수한 성능을 지니며, 이를 이용한 막분리 공정은 흡착 분리 공정 및 심냉법과 비교하여 설비/운전 비용을 절감할 수 있다는 장점이 있어 그 응용 분야가 확대되고 있다. 본 연구는 MTES (Methyltriethoxysilane) 템플레이팅 나노기공성 실리카 복합막을 이용하여 이성분 및 사성분 혼합기체로부터 수소기체를 효율적으로 분리하고자 한다[1-3]. 실리카 복합막의 투과 및 분리기구는 크게 흡착 성능에 기인한 표면 확산 및 막 구조적 특성에 기인한 분자체 효과로 구분될 수 있다. 실험을 통한 투과량과 분리도를 GMS (Generalized Maxwell Stefan) theory 및 DGM (Dust Gas Model)을 고려한 이론값과 비교하여 미세공막의 전달기구를 해석하였다.

#### 2. 실리카 막제조

##### 2.1. 유기 템플레이팅 실리카 졸 제조

복합막의 분리막층을 코팅하기 위한 공유결합 (covalently bonded) 유기 템플레이트 첨가물은 2 단계 산성 촉매 공정으로 (MTES : TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : 1M HCl = 0.1 : 0.9 : 3.8 : 5.1 : 0.056)

제조하였다. 제조된 졸은 50°C에서 12시간 동안 숙성한 졸을 에탄올로 2배 희석시키고 원심 분리시켜 제조하였다.

##### 2.2. 유기 템플레이트-실리카 혼성 복합체 및 비지지막

유기 템플레이팅 실리카 막을 1°C/min 의 승온 속도로 300~700°C 로 열처리하여 비정질 실리카 비지지막을 제조하였다

- 
- 1) 저자1의 소속 : 연세대학교 화학공학과  
E-mail : moon\_jongho@yonsei.ac.kr  
Tel : (02)2123-3554(32) Fax : (02)2123-3554
  - 2) 저자2의 소속 : 연세대학교 화학공학과  
E-mail : maestrobae@yonsei.ac.kr  
Tel : (02)2123-3554(32) Fax : (02)2123-3554
  - 3) 저자3의 소속 : 한국가스공사  
E-mail : jtchung@kogas.or.kr  
Tel : (032)810-0327 Fax : (032)810-0330
  - 4) 저자4의 소속 : 한국지질자원연구원  
E-mail : jwlee@kigam.re.kr  
Tel : (042)868-3063 Fax : (042)862-3059
- \* 책임 저자의 소속 : 연세대학교 화학공학과  
E-mail : leech@yonsei.ac.kr  
Tel : (02)2123-2762 Fax : (02)312-6401

### 2.3. 졸-겔 코팅에 의한 나노기공성 실리카 복합막 제조

$\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합담체를 앞서 제조한 유기 템플레이팅 실리카 졸에 20cm/min의 속도로 dip-drawing 하여 상온에서 1일간 건조시킨 후 1°C/min의 승온 속도로 550°C까지 가열한 다음 2시간 동안 유지하여 나노기공성 실리카 복합막을 제조하였다. 코팅표면의 pin-hole, 균열 등의 결함을 최소화하기 위해 다층 코팅 (2~10회)을 실시하였다. 본 연구에서는 MTES 실리카 졸을 10회 코팅한 막을 사용하였다.

### 3. 막투과/분리 실험

막 투과/분리 실험은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 modified Wicke-Callenbach method을 사용하였으며, inlet part, permeate part, retentate part, sweeping part로 구성 되어 있다.

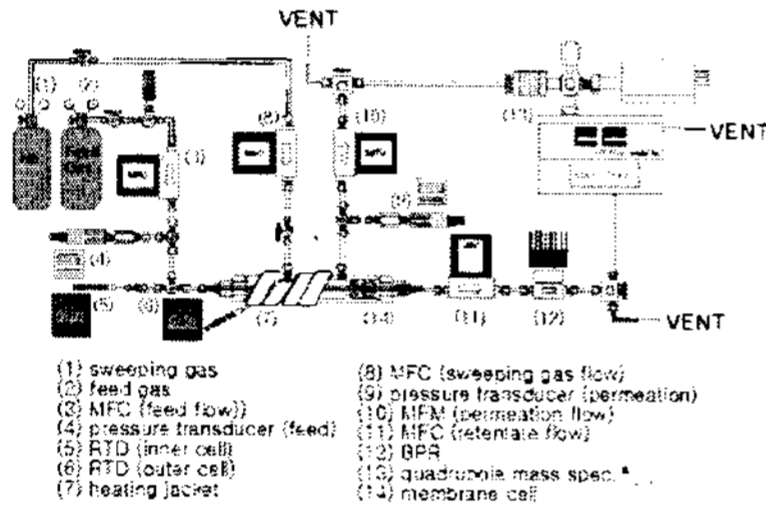


Fig. 1. Schematic diagram of membrane cell

투과 및 분리는 압력범위 0-7 atm, 온도 범위 323-473K에서 실험하였다. Sweeping part는 투과량이 매우 미세할 경우 막투과셀 내에 투과-분리된 기체가 정체되는 현상을 막기 위해 설치하였으며, 분리도 측정시 결과에 영향을 미치지 않기 위해 kinetic diameter가 작은 불활성 기체인 헬륨(He)을 이용하였다. 분리도는 Mass Spectrometry를 이용하였으며, sweeping retentate gas flow rate를 제어해 주기 위해 2개의 MFC(Mass Flow Controller)를 장착하였으며, 시간당 투과율 변화를 측정하기 위해 3개의 MFM(Mass Flow Meter)을 설치하였다[1].

### 4. 이론

무한소 부피에서의  $i$ 성분의 물질 수지는 다음과 같이 표현될 수 있다[1-3].

$$\frac{\varepsilon}{RT} \frac{\partial P_i}{\partial t} + (1-\varepsilon) \frac{\partial q_i}{\partial t} = -\frac{1}{r} \frac{\partial(rN_i^{tot})}{\partial r} \quad (i=1, \dots, n) \quad (1)$$

총 투과율은 기공 확산 (pore diffusion)과 표면 확산 (surface diffusion)의 합으로 표현된다.

$$N_i^{tot} = N_i^p + N_i^s \quad (2)$$

다성분 기공 확산은 Knudsen 확산과 Poilseulle 확산으로 나타내어지며 DGM (Dusty Gas Model)로 해석이 가능하다.

$$N_i^p = -\frac{\varepsilon}{\tau RT} \left( D_i^{Kn} + \frac{B_i^0}{\eta_i} P_i \right) \frac{\partial P_i}{\partial r} \quad (3)$$

2성분 표면 확산(4)과 4성분 표면 확산(5)은 Maxwell-Stefan식으로 표현이 가능하다.

$$N_i^s = -\rho \cdot (1-\varepsilon) \cdot q_i^{sat} \cdot \frac{D_i}{1-\theta_i} \cdot \nabla \theta \quad (4)$$

$$N_i^s = -\rho(1-\varepsilon)q_{sat} \frac{D_i}{1-\theta_1-\theta_2-\theta_3-\theta_4} \times [(1-\theta_2-\theta_3-\theta_4)\nabla\theta_1 + \theta_1(\nabla\theta_2 + \nabla\theta_3 + \nabla\theta_4)] \quad (5)$$

표면 확산의 흡착분률,  $\theta_i$ ,는 Langmuir isotherm model로 구할 수 있다.

$$\theta_i = \frac{q_i}{q_i^{sat}} = \frac{b_i P_i}{1 + \sum b_j P_j} \quad (6)$$

### 5. 실험 결과

#### 5.1. 단일 성분 투과 실험

Fig.2(a)는 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 CO의 정상상태 투과곡선이다. 그림에서 볼 수 있듯이 H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 투과도가 N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 및 CO의 투과도에 비해 상대적으로 큰 값을 보인다.

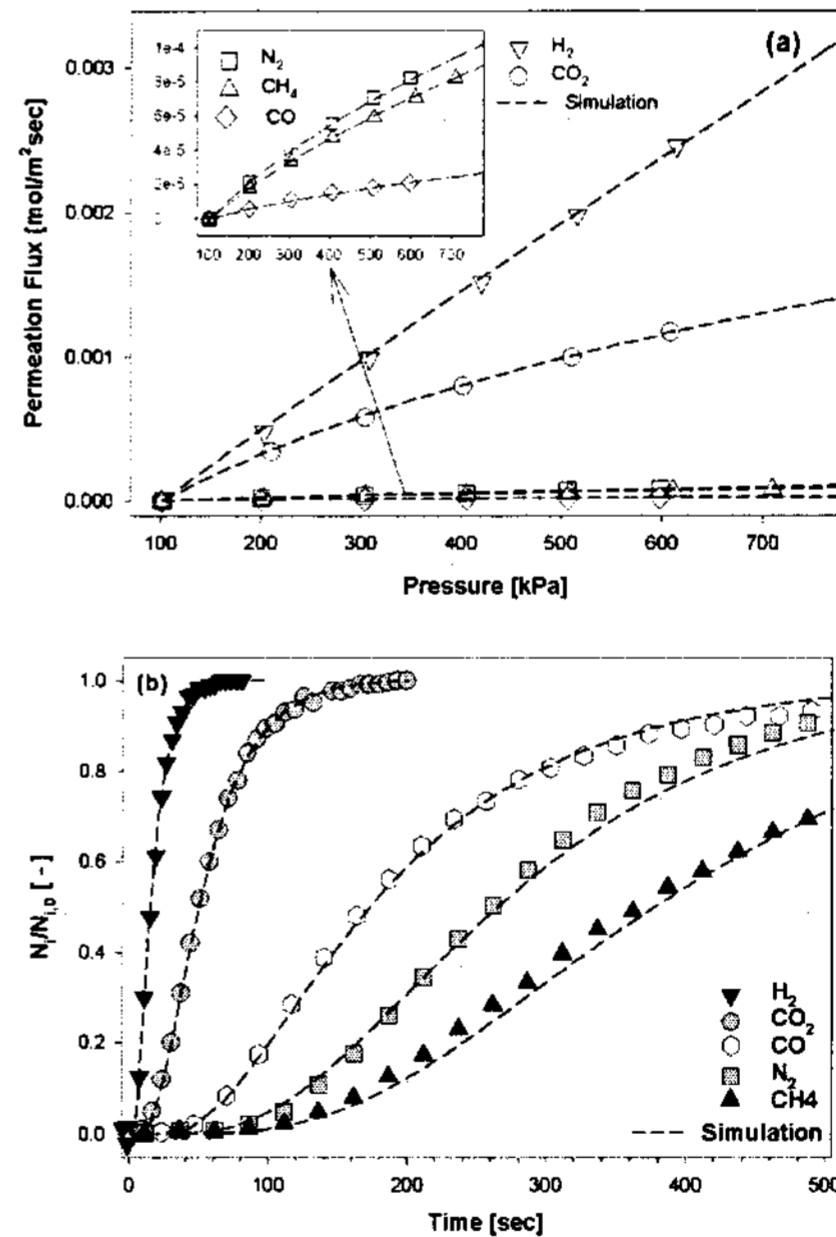


Fig. 2. (a) Steady state permeation fluxes at 323 K and (b) transient permeation fluxes at 323 K and 500 kPa of H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> on a MTES templating silica/ $\alpha$ -alumina composite membrane : dead end (stage cut=1) and sweeping gas (flow rate=40 sccm) condition.[2]

한편 Feed pressure가 증가할수록 흡착성 기체인 CH<sub>4</sub>와 CO<sub>2</sub>의 투과곡선은 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO 기체에 비해 favorable한 곡선을 보이고 있다. Fig 2(b)는 위의 5가지성분 기체의 transient 투과 곡선 (비

정상상태 투과 곡선)이다. H<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 정상 상태 도달 속도가 타 기체들에 비해 빠름을 알 수 있었으며, 특히 kinetic diameter가 크며 tetrahedral 구조를 가지고 있는 CH<sub>4</sub>의 속도가 타 기체에 비해 매우 느림을 알 수 있다. 단일 기체 투과도는 gPROMS의 Parameter estimation tool 을 이용하여 흡착 및 투과 상수를 계산하였으며, 이를 이용한 시뮬레이션 예측은 실험값과 큰 오차 없이 잘 맞고 있음을 보이고 있다.

### 5.2. 이성분 혼합물 투과/분리 실험

Fig.3은 MTES 템플레이팅 실리카막에서 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 이성분혼합물 (50/50Vol%)의 transient 투과 곡선을 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 H<sub>2</sub>의 투과속도가 CH<sub>4</sub>에 비해 상당히 빠름을 알 수 있다. 그러나 단일 성분 투과도와 비교하면 H<sub>2</sub>의 투과속도는 감소하였으며, CH<sub>4</sub>의 투과 속도는 다소 증가 하였다. 이는 단일성분과 비교하여, 이성분 기체의 경우는 H<sub>2</sub>는 CH<sub>4</sub>의 투과를 증진시켰다고 볼 수 있으며, 막 기공에 강하게 흡착된 CH<sub>4</sub>은 H<sub>2</sub>의 투과를 방해하여 일어나는 현상으로 사료된다. 한편 시간에 따른 선택도의 감소정도가 줄어드는 것을 볼 수 있는데, 이는 H<sub>2</sub>가 정상 상태에 도달하는 시간이 CH<sub>4</sub>에 비해 짧다는 점에 기인하며, CH<sub>4</sub>의 투과가 서서히 진행 될수록 수소 선택도는 상대적으로 떨어지게 된다.

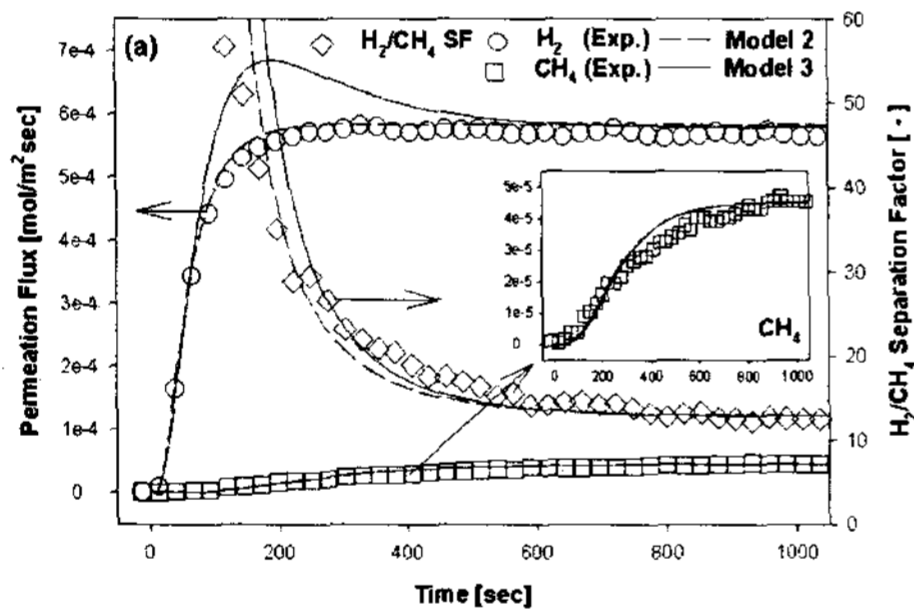


Fig. 3. Transient permeation flux of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixture (50/50 v/v%) on MTES membrane at 323 K and 600 kPa: sweeping gas flow rate (=50 sccm) and stage cut (=0.60) were held constant[3].

Fig. 4는 온도와 압력에 따른 투과도 및 선택도를 나타내고 있다. 그림에서 볼 수 있듯이 투과도는  $1.30\text{--}2.36 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  그리고 H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 선택도는 10.49~20.74 범위를 보였다. 시뮬레이션의 예측이 실제 결과와의 큰 차이를 보이지 않았으며, 또한 압력과 온도가 높아질수록 H<sub>2</sub>의 선택도가 높아지는 것을 볼 수 있다. 이는 온도가 높을수록 수소 분자의 운동량이 증가하며, 메탄과 MTES 막사이의 흡착 affinity가 감소하기 때문이라 사료된다. 한편 Fig 3,4.의 모형2는 기체 분자 간의 상호 확산 (intermolecular diffusion)을 고려하지 않은 Darken type의 확산도를 GMS에 대입한 결과이며, 모형3는 분자 상호 확산을 고려하여 GMS 모형에 대입한 결과이다. 두 모형 모두 실험 결과와 잘 일치함을 알 수 있으나, 모형 3의 경

우 transient permeation에서 약한 roll-up 현상을 보이고 있다.

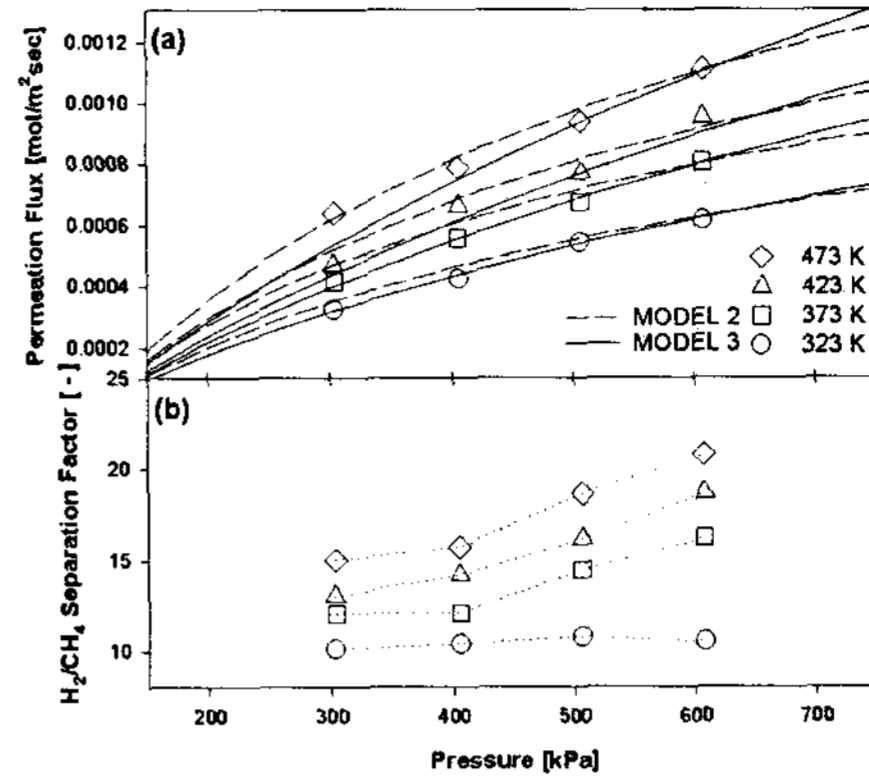


Fig. 4. Steady state permeation of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> binary mixture (50/50 v/v%) on MTES membrane at 323-473 K: (a) permeation flux and (b) H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> separation factor : sweeping gas flow rate (=50 sccm) and stage cut (=0.60) were held constant [3].

실제 H<sub>2</sub>-이성분 분리도 (separation factor)는 단일 성분의 투과 결과로 계산되어진 투과선택도 (permselectivity)보다 대체적으로 크게 나오지만, CH<sub>4</sub> 혼합기체의 경우 오히려 실제 분리도 보다 투과선택도가 작은 결과를 보였다. 이는 메탄이 MTES막 기공에 대한 흡착 affinity가 강하며, 또한 흡착된 메탄 분자의 구조적 장애에 의해 수소의 투과가 어느 정도 방해가 되었으리라 사료된다. 이는 Fig.3에서 이성분 혼합물중 수소의 투과 속도가 감소한 것과 일맥상통한다.

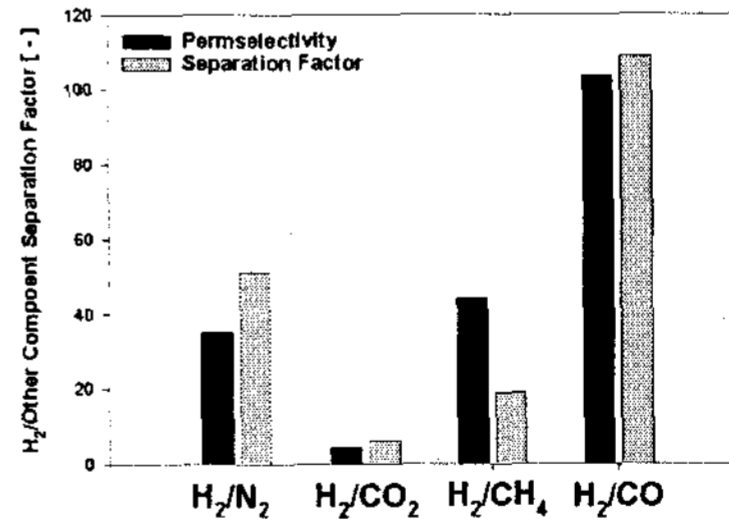


Fig. 5. Comparison between permselectivity and real separation factor of H<sub>2</sub> binary mixtures at 373 K and 500 kPa [3].

### 5.3. 사성분 혼합물 투과/분리 실험

Fig.6은 MTES 템플레이팅 실리카 막에서 4성분 수소 혼합 기체 (H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO/CO<sub>2</sub> =69/3/2/26 vol%)의 시간에 따른 투과/분리율 변화량을 나타낸 그림이다. 4성분 혼합기체의 투과도는  $2.07\text{--}3.37 \times 10^{-9} \text{ mol m}^{-2} \text{ sec}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$  이었으며, 수소 선택도는 6-24의 결과를 보였다.

가압단계 (PR)의 경우 각 성분에 대한 투과/분리 경향이 실험데이터와 시뮬레이션 결과가 잘 일

치하고 있으나, 감압단계 (DP)에서는 선택도의 예측값이 실제 실험값과 비교적 큰 차이를 보이고 있다. 그러나 감압단계에서의 분리도 예측은 그 투과량이 현저히 저하되기 때문에 가압 단계 투과도 예측과 비교해서 큰 어려움이 있다. 또한 막 공정의 특성상 감압단계, 즉 재생 (regeneration) 단계의 선택도는 크게 중요하지 않은 요소이다.

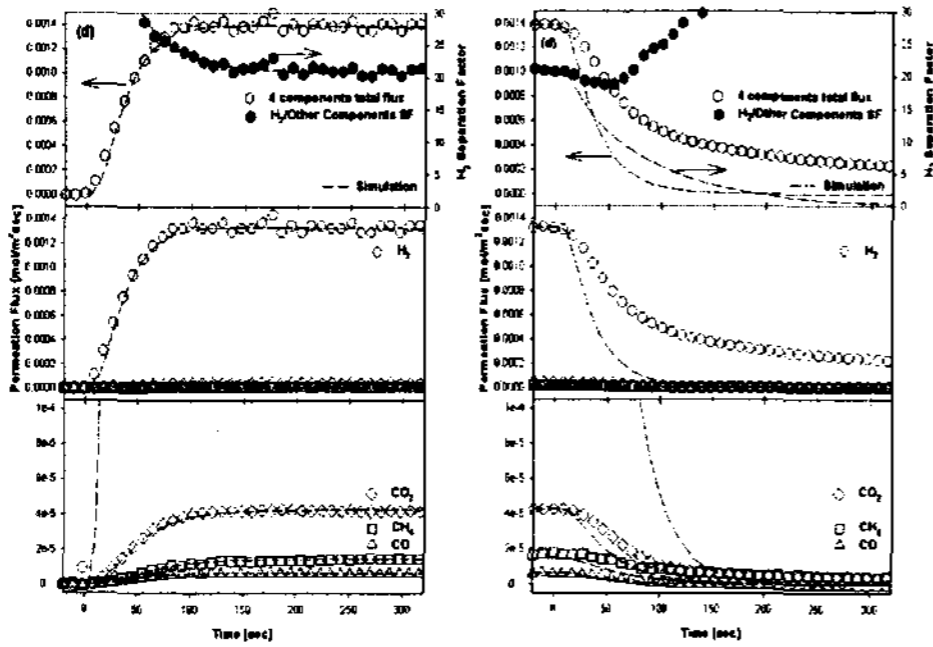


Fig.6. Transient permeation flux and separation factor of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO/CO<sub>2</sub> quaternary mixture (69/3/2/26 vol%) at (a) PR step and (b) DP step on a MTES membrane at 473 K and 500 kPa : Sweeping gas flow rate (=50 sccm) and stage cut (=0.60) were maintained constantly.

Fig. 7은 4성분 수소 혼합물의 압력에 대한 영향을 나타낸 그림이다. 실험 온도가 올라감에 따라, H<sub>2</sub>의 투과량은 급격히 증가하고, 반대로 CO<sub>2</sub>의 투과량은 급격히 떨어진다. 따라서 각 성분의 몰분율 역시 온도에 따라 수소는 올라가고 이산화탄소는 감소하게 된다. 150°C 이상의 고온에서는 높은 수소 선택도를 보이고 있다.

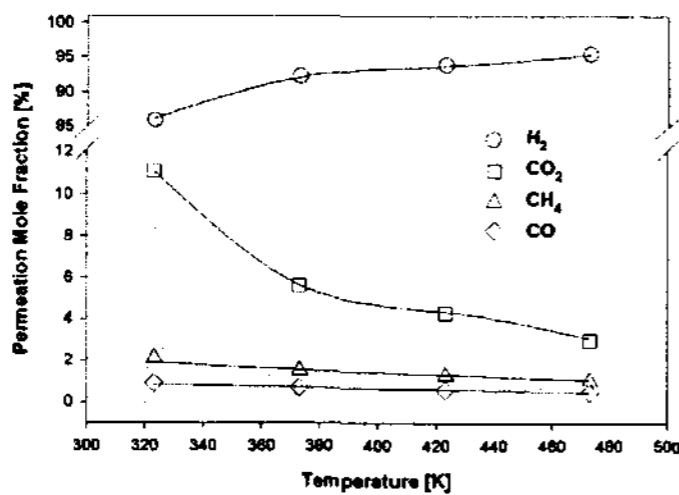


Fig. 7. Temperature dependency of permeation mole fraction of H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>/CO/CO<sub>2</sub> quaternary mixture (69/3/2/26 vol%) on a MTES membrane at 500 kPa. Sweeping gas flow rate (=50sccm) and stage cut (=0.60) were maintained constantly.

여기서 특이할 만 한 점은 CH<sub>4</sub>와 CO의 경우 온도 경향성이 단일성분과는 반대결과를 보여 주는데, 이는 본 연구에 사용한 reforming gas의 경우 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 비율이 상대적으로 높기 때문에 나머지 기체의 거동이 H<sub>2</sub>와 CO<sub>2</sub>의 거동에 크게 영향을 받았기 때문이라 사료된다.

## 6. 결론

MTES (methyltriethoxysilane) 템플레이팅 실리카/ $\alpha$ -알루미나 복합막의 평형 및 속도 특성을 H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> 그리고 CO 기체의 순수, 이성분 그리고 4성분 정상/비정상상태 투과/분리를 통해 연구하였다. DGM (Dusty Gas Model) 및 GMS (generalized Maxwell Stefan 이론)모형을 조합한 식을 트랜지언트 (transient) 및 정상상태 투과 곡선에 대입함으로써, 평형 흡착량, Langmuir 상수 그리고 확산 계수 등을 추정(Estimation)하였다. CO<sub>2</sub>의 경우 흡착 친화도에 기인한 표면확산 효과로 인해 CO, N<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>에 비해 투과량이 많았다. 이와는 반대로 H<sub>2</sub>의 경우 작은 분자 크기, 구조 그리고 약한 흡착력으로 인해 그 투과량은 다른 기체들에 비해 매우 큰 값을 보였다. CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>의 경우 매우 작은 투과량 및 느린 투과속도를 보였다. 이러한 결과는 각각 CH<sub>4</sub>, CO, N<sub>2</sub>의 크기, 구조 등으로 인한 구조적 장애(steric hindrance) 혹은 분자체 가름(molecular sieving)에 의한 것으로 사료된다.

MTES막에서는 표면확산 및 분자체가름 현상이 동시에 일어나기 때문에 평형 및 속도 상수를 동시에 고려해야만 한다. 위에서 얻은 평형 및 속도 상수들을 이용하여, 다른 조건에서의 투과 플럭스를 성공적으로 예측하였다. 즉 DGM 및 GMS모형을 통하여 다성분계 투과/분리를 예측하였다. 또한 reforming 가스를 실제 MTES막 공정에 도입해 본 결과, 고압과 고온 조건에서 비교적 좋은 성능을 보여주었다.

## 후기

이 논문은 2005년 정부(교육인적 자원부)의 재원으로 한국 학술진흥재단의 지원을 받아서 수행된 연구임. (KRF-2005-005-J01401)

## References

- [1] Jong-Ho Moon, Yong-Jin Park, Min-Bae Kim, Sang-Hoon Hyun and Chang-Ha Lee, 2005 "Permeation and separation of a carbon dioxide/nitrogen mixture in a methyltriethoxysilane templating silica/ $\alpha$ -alumina composite membrane," Journal of Membrane Science, 250, 195-205.
- [2] Jong-Ho Moon, Youn-Sang Bae, Sang-Hoon Hyun, and Chang-Ha Lee, 2006 "Equilibrium and Kinetic Characteristics of Five Single Gases in a Methyltriethoxysilane Templating Silica/ $\alpha$ -alumina Composite Membrane," Journal of Membrane Science, 285, 343-352.
- [3] Jong-Ho Moon and Chang-Ha Lee, 2007, "Hydrogen Separation Characteristics of Methyltriethoxysilane Templating Silica Membrane," AIChE J, submitted (#07-10429).