

CO₂ 선택투과 분리를 위한 Silica 코팅 Alumina 막의 세공 제어

서 봉 국 · 김 성 수* · 김 태 옥**
동경대학 화학시스템공학과 · 지산대학 환경공학과 · 부산대학교 무기재료공학과
(1999년 1월 25일 접수)

Pore Size Control of Silica-Coated Alumina Membrane for CO₂ Separation

Bong-Kuk Sea, Sung-Soo Kim*, and Tae-Ok Kim**

Dept. of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, Tokyo, 113-8656 Japan

*Dept. of Environmental Engineering, Jisan College, Pusan, 609-757 Korea

**Dept. of Inorganic Material Engineering, Pusan National University, Pusan, Korea

(Manuscript received 25 January, 1999)

For effective CO₂ separation using pore size controlled membrane, silica was deposited in the mesopores of a γ -alumina film by chemical vapor deposition of tetraethoxysilane (TEOS) and phenyl-substituted ethoxysilanes at 773-873K. The membranes prepared with phenyl-substituted ethoxysilanes were calcined to remove the phenyl group and control the pore size. The gas permselectivity of prepared membranes was evaluated by using H₂, CO₂, N₂, CH₄ and C₃H₈ single component and a mixture of CO₂ and N₂. The membranes produced using TEOS contained micropores having permselectivity only to hydrogen, but the phenyl-substituted ethoxysilane derived membranes possessed micropores which are recognizable molecules of CO₂, N₂ and CH₄. In the diphenyl-diethoxysilane-derived membrane, the CO₂ permeance and selectivity of CO₂/CH₄ were $10^{-6} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ and 11, respectively. Therefore, the use of phenyl-substituted ethoxysilane was effective in controlling micropore size for CO₂ separation.

Key words : CO₂ separation, Membrane, Gas permeation, CVD, Silica

1. 서 론

최근, 지구온난화 및 오존층 파괴 등과 관련한 지구 규모의 대기환경 문제가 중요 과제로 떠오르고 있다. 그 중에서도 대기중의 온실가스의 증가에 의한 온난화, 기상변동을 제어하기 위한 CO₂ 가스 배출의 억제가 절실히 요구되고 있는 상황이다. 화학관련 제조산업공정 등에서 배출되는 대기오염 물질의 제어를 위한 대책의 하나로써, CO₂, 휘발성 유기용매(VOC), 탄화수소계 가스등을 선택적으로 분리 회수하는 막공정(membrane process)에 관한 연구들이 많이 진행되고 있다.¹⁻⁴⁾ 실제로 이러한 막분리법은 흡착, 흡수, 응축법 등과 같은 재료의 다른 공정에 비해서 에너지 및 운전 비용이 적고, 보다 효율적이고 안정적으로 분리 제어가 가능하므로 대기환경 제어기술로서 효과적인 것으로 평가되고 있다.

이러한 막분리 공정을 실현시키기 위해서는 우수한 기체 선택투과 특성을 가지는 막재료의 개발이 필수적이다. 현재까지 VOC 분리막으로서 elastomer계 고분자막,^{1,5)} CO₂ 분리막으로서 polyimide계 고분자막^{6,7)}과 더불어 zeolite와 같은 silica계의 무기막^{8,9)}이 활발히 연구되고 있

으며, 실제로 이러한 막들은 대기오염물질 제어를 위한 충분한 응용 가능성을 보여 주었다.

다양한 결정구조를 가지는 zeolite계의 막은 그 표면의 화학적 흡착 및 구조적 특성에 의해 CO₂ 및 탄화수소 가스에 대해서 우수한 선택분리 특성을 나타내는 것으로 보고되고 있다. 특히, Kusakabe et al.⁹⁾은 Y-형 제올라이트를 합성하여 303 K에서 $10^{-6} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 의 높은 CO₂ 투과속도를 가지면서 질소에 대해서 100 정도의 높은 선택성을 나타내었다. sol-gel법에 의해 세공 크기를 제어한 silica 막¹⁰⁻¹²⁾이나, 무기-유기 복합막⁸⁾도 CO₂ 투과 속도와 CO₂/CH₄ 분리계수가 각각 $10^{-6} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 과 70으로서 비교적 우수한 선택분리 특성을 나타내었다.

그러나, 이러한 유기 고분자 또는 zeolite계의 막은 그 재료의 합성 과정이 복잡하고, 막박화 기술이 어려우며, 150 °C 이상의 고온에서 분리, 안정성이 좋지 못하다는 단점이 있다. 반면에, silica는 내열성 및 내화학성이 우수하여 고온에서도 안정하며, 기상화확증착(CVD, chemical vapor deposition)법에 의해 보다 용이하게 재현성이 뛰어난

난 막막 합성이 가능한 것으로 보고되고 있다.¹³⁻¹⁶⁾ 지금까지 개발된 silica 막은 높은 수소 투과속도와 H₂/N₂에 대하여 선택분리능이 우수한 막이었으나 CO₂에 대해서는 낮은 투과속도 및 선택성을 나타내었다.¹⁵⁾

실제 산업 공정에서의 CO₂ 배출 제어를 위해서는 고온에서 질소, 메탄 등에 대해서 높은 선택투과 분리특성을 가지는 막의 개발이 필요하다. 막이 높은 CO₂ 투과속도 및 선택성을 나타내기 위해서는 세공의 정교한 물리·화학적 제어에 의해 균일한 세공 분포를 가지는 분자체(molecular sieve) 특성을 필요로 한다.

Leger et al.^{17,18)}은 alumina막 표면의 hydroxyl기를 이용한 siloxane 첨가 반응에 의한 세공크기 및 표면 친, 소수성의 제어를 시도하였으나, He/N₂의 분리계수가 2~3을 넘지 못하였다. 이 외에도 γ -alumina의 표면수식에 관한 연구들이 다수 보고되고 있는데, Uhlhorn et al.¹⁹⁾은 MgO 수식에 의한 C₃H₆/N₂ 분리, Cho et al.²⁰⁾은 CaO 또는 SiO₂ 수식에 의한 CO₂/N₂ 분리를 시도하였다. 또한, Hyun et al.²¹⁾은 CO₂의 표면확산에 의한 분리계수를 증가시키기 위해, silane coupling을 이용해서 γ -alumina 표면수식을 하였다. 그러나, 이러한 막들의 분리계수는 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수를 조금 웃도는 수준으로 실제 이용하기에는 분리성능이 충분하지 못하다.

세공의 크기가 Knudsen 확산 영역일 경우에는 기체의 분리계수가 Table 1에 나타난 것과 같이 그 분자량의 제곱근에 반비례하게 되므로,²²⁾ 이 영역에서는 CO₂ 보다 가벼운 N₂, CH₄ 가 오히려 더 빨리 투과하게된다. 한편, Table 1에 나타난 기체 분자들의 크기에서도 알 수 있듯이 CO₂, N₂, CH₄의 분자 크기는 서로 비슷해서 이러한 기체들을 분자 크기에 따라 분리하기 위해서는 정교한 세공경의 제어가 필요하다.

따라서, 본 연구에서는 ethoxysilane을 고온에서 열분해하여 다공성 alumina 지지체의 세공에 CVD법에 의해 silica를 코팅하는 방법으로 무기 복합막을 합성하여, CO₂ 선택 투과 특성을 조사하였다. 특히, silica 원료인 ethoxysilane의 관능기 치환으로 보다 정교한 세공구조의 제어를 통하여, 높은 CO₂ 투과속도와 선택분리능을 가지는 분자 인식형 molecular sieve막을 개발하고자 한다.

Table 1. Separation factors by Knudsen diffusion and molecular size

		Separation factor, (A/B) ^a [-]					Molecular size ^b [nm]
A \ B		H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	C ₃ H ₈	
H ₂	-	-	4.69	3.74	2.83	4.69	0.26
CO ₂	0.21	-	-	0.80	0.60	1.00	0.33
N ₂	0.27	1.25	-	-	0.76	1.25	0.36
CH ₄	0.35	1.66	1.32	-	-	1.66	0.38
C ₃ H ₈	0.21	1.00	0.80	0.60	-	-	0.43

a Separation factor by Knudsen diffusion, (A/B) = [(*mw.*)_B]/(*mw.*)_A]^{1/2} in where *mw.* is molecular weight.
 b. Molecular size based on Lennard-Jones potential.²³⁾

2. 막의 합성 및 투과 실험

기체 투과막의 지지체로서는 γ -alumina를 코팅한 α -alumina관을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 α -alumina관(NOK Co., Japan)은 내경 1.9 mm, 외경 2.5 mm, 평균 세공경(pore size) 110~180 nm, 공극률 40~50%인 길이 210 mm 지지체의 중심부 10 mm 부분만을 투과막으로 사용하였으며, 나머지 부분은 세라믹 밀봉하여 사용하였다.^{15,16)}

α -alumina 지지체에 γ -alumina 코팅을 위한 alumina sol의 합성 및 코팅 순서를 Fig. 1에 나타내었다. aluminum-isopropoxide (Wako Chemical Co., Japan)로부터 Yoldas 법²⁴⁾에 의해 합성한 0.6 mol·L⁻¹의 boehmite sol에 2분간 함침 후 실온에서 24시간 건조하여 1023 K에서 1시간 소성하였다. 이 과정을 3회 반복하여 얻은 γ -alumina는 약 2 μ m의 두께로 균일하게 코팅되었으며, 그 평균 세공 크기는 6~9 nm 였다. 합성한 막의 표면 및 단면은 고분해능 SEM(scanning electron microscope, Hitachi S-900)을 이용하여 관찰하였으며, 막의 평균 세공경은 BET unit (Micromeritics, ASAP 2000)를 이용하여 측정하였다.

γ -alumina 코팅한 support의 mesopores에 대해서 CVD법에 의한 세공제어를 시도하였다. Fig. 2에 막의 세공제어를 위한 합성법이 설명되어 있다. tetraethoxysilane (TEOS)에 하나 또는 두개의 phenyl기가 치환된 phenyl-triethoxysilane(PTES) 또는 diphenyldiethoxysilane(DPDES)을 773 K에서 열분해 하여 CVD법에 의해 γ -alumina의

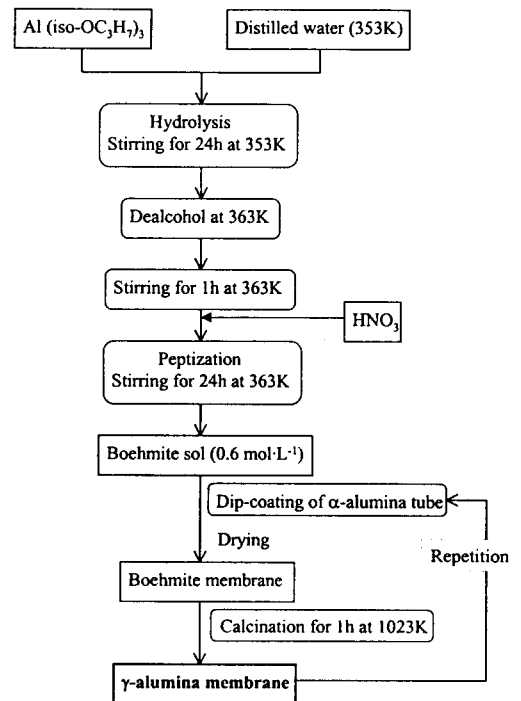


Fig. 1. Procedure for the formation of a γ -alumina film on an α -alumina tube.

세공에 코팅하였다. 이 온도의 불활성 분위기에서 ethoxyxilane의 phenyl기는 안정하므로,²⁵⁾ 세공 표면에 silane과 함께 증착된다. 그 후, 673 K의 공기 분위기에서 소성(calcination)하여 phenyl기를 제거하면, 균일한 크기의 세공 분포를 가지는 이상적인 molecular sieve막을 합성하는 것이 가능하게 된다.

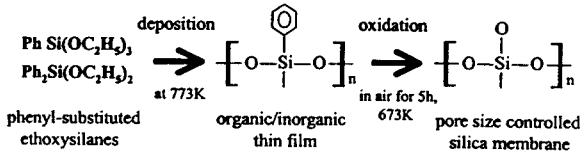


Fig. 2. Schematic illustration for pore size control by phenyl-substituted ethoxysilanes.

Fig. 3에 코팅 장치도를 나타내었다. γ -alumina 코팅된 α -alumina 지지관은 내경 8 mm, 길이 150 mm의 석영관 반응기에 설치한 후, 질소 분위기에서 전기로에 의해 반응 온도까지 승온하였다. alkoxyxilane은 항온조로부터 질소를 carrier gas로 하여 반응기에 도입하였다. 본 연구에서 세공제어에 사용한 alkoxyxilane (ShinEtsu Chemical Co. Japan)의 물리·화학적 성질을 Table 2에 나타내었다. TEOS는 313 K, PTES와 DPDES는 333 K에서 증발시켜, 각각 873 K, 773 K에서 열분해 하여 지지체에 코팅하였다.

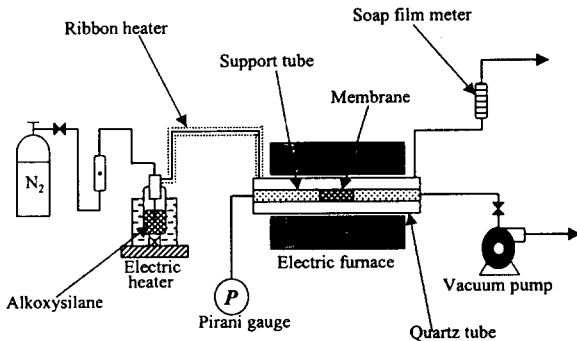


Fig. 3. Experimental apparatus for membrane modification by CVD with forced cross-flow.

Table 2. Properties of alkoxyxilanes used in this study

Alkoxyxilane	Formula	Molar mass [kg mol ⁻¹]	Boiling point [K]	Density [Mg·m ⁻³]
Tetraethoxysilane (TEOS)	Si(OEt) ₄	0.208	442	0.93
Phenyltriethoxysilane (PTES)	PhSi(OEt) ₃	0.240	509	0.99
Diphenyldiethoxysilane (DPDES)	Ph ₂ Si(OEt) ₂	0.272	581	1.03

alkoxyxilane의 열분해 반응이 γ -alumina의 표면뿐만

아니라 세공내에서도 일어나도록 하는 방법으로 세공을 보다 정교하게 제어하기 위해, 반응관에 도입된 alkoxyxilane 기상 화합물을 지지체의 세공을 통해 진공 펌프로 흡입하는 강제유동법을 이용하였다. 반응이 진행됨에 따라 세공이 축소되기 시작하면서 지지체 내측의 압력이 점점 감소하게 된다. 이때의 압력을 Pirani gauge로 관측하여 200~1000 Pa에서 반응을 종결하였으며, 이 압력을 최종도달압력(final evacuation pressure), P_{fe} 라고 정의한다. PTES 및 DPDES로부터 합성한 막은 673 K의 공기 분위기에서 5시간 소성하였다.

합성한 막의 단독가스 투과실험은 H₂, CO₂, N₂, CH₄, C₃H₈를 이용하여 303, 473, 673 K에서 행하였으며, 혼합가스에 대한 투과실험은 CO₂와 N₂가 등몰비로 혼합된 가스를 이용하여 303, 473 K에서 실시하였다. 막의 내측은 sweep gas로 Ar을 흘리면서, Gas Chromatography(GC-8A, Shimadzu)를 이용하여 투과측의 기체농도를 분석하였으며, 기체유량은 soap-film meter로 측정하였다. 기체의 공급측과 투과측은 모두 대기압을 유지하였다. 막을 통한 i 성분의 기체 투과속도, P_i (m³(STP)·m⁻²·s⁻¹·kPa⁻¹)는 식 (1)과 같이 정의되었으며, 분리계수는 각 성분의 투과 속도비로부터 계산하였다.

$$P_i = \frac{(\text{volume of } i\text{-component permeated per unit time})}{(\text{membrane area})(\text{partial pressure difference})} \quad (1)$$

막의 합성과 기체 투과실험에 관한 내용은 이전의 연구 보고에도 자세하게 설명되어 있다.^{15,16)}

3. 결과 및 고찰

3.1. 기체 투과속도

Fig. 4는 γ -alumina 코팅한 α -alumina 지지체의 온도에 따른 H₂, CO₂, N₂, CH₄ 단독가스의 기체 투과속도를 나타낸다. 투과 온도에 따른 속도의 변화는 거의 없고, 기체 상호간의 분리계수도 Knudsen 확산에 의한 이론분리

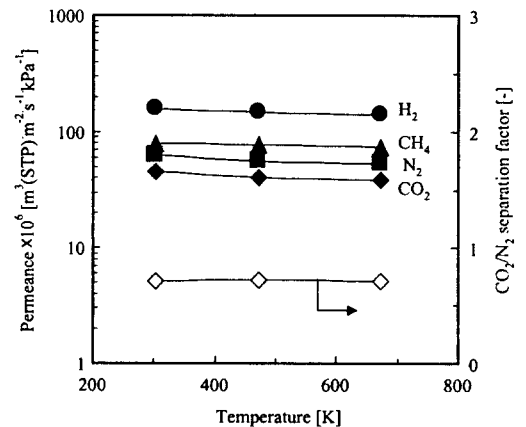


Fig. 4. Gas permselectivity of γ -alumina coated α -alumina support.

계수보다 낮은 값들을 나타내고 있다. γ -alumina 층이 pinhole 없이 균일하게 형성되었지만, 평균 세공경이 6~9 nm로서 이 상태에서는 기체 분리막으로서의 이용이 곤란함을 알 수 있다.

Fig. 5에는 γ -alumina 코팅한 α -alumina 지지체에 강제유동을 동반하는 CVD법에 의해 PTES로부터 P_{fe} =200 Pa의 조건에서 합성한 silica 막의 단면을 나타내었다. silica 층과 γ -alumina 층의 확실한 구별이 어렵지만, 막 표면을 HF etching 처리 후 비교한 결과, silica 층은 약 100~200 nm 정도의 두께로 균일하게 코팅되어 있음을 확인할 수 있었다. 이것은 보통의 CVD법으로 합성한 silica 막¹⁴⁾보다 얇고 치밀하게 합성되었으며, 따라서 강제유동을 동반하는 CVD법에 의해 silica가 실제로 지지판의 세공 내측까지 석출된 것으로 판단할 수 있다. 이것은 본 연구와 같은 방법으로 α -alumina 지지판에 합성한 silica 막¹⁶⁾과 결과가 일치하는 것으로, 강제유동을 동반하는 CVD법이 고성능 기체 분리막을 위한 박막화 및 세공 제어에 효과적임을 알 수 있다. alkoxysilane에 따른 막의 코팅 morphology의 차이는 없었다.

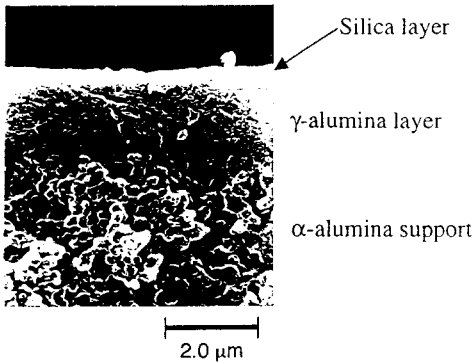


Fig. 5. Fractured surface of PTES-derived membrane formed on γ -alumina coated α -alumina support tube. T_{CVD} = 773K, P_{fe} = 200Pa.

Fig. 6은 TEOS로부터 합성한 silica 막의 기체분자 크기에 따른 단독가스 투과속도를 나타낸다. 본 연구에서 사용된 기체 분자의 크기는 Lennard-Jones potential로부터 구한 것으로 문헌으로부터 인용하였다.²³⁾ TEOS로부터 합성한 막들은 모두 수소에 대해서만 선택성을 나타내며, 다른 기체들 사이의 선택성은 거의 없다. 세공내에 silica가 석출됨에 따라 최종도달 압력(P_{fe})이 감소하므로, 낮은 P_{fe} 의 조건에서 합성한 막일수록 전체적인 기체의 투과속도가 감소하고 있으며, 수소의 선택성만 높게 유지되고 나머지 기체들 사이의 선택성은 Knudsen 확산에 의한 분리계수 값보다 낮은 상태에서 변화가 없었다. 즉, TEOS로부터 합성한 막은 수소에 대해서 높은 투과속도 및 선택성을 지니는 세공들이 많이 형성되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 7은 TEOS에 한 개의 phenyl기가 치환된 PTES로부터 합성한 silica 막의 기체분자 크기에 따른 단독가스

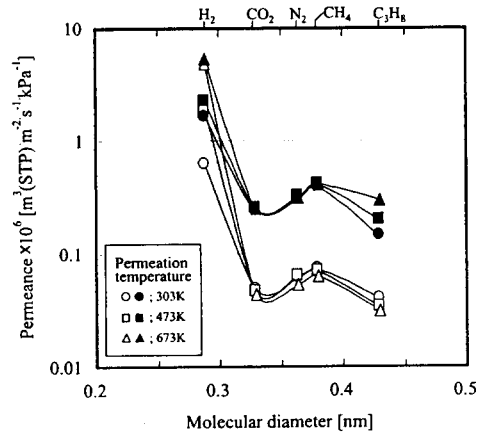


Fig. 6. Gas permeances of TEOS-derived membranes. Open keys ; P_{fe} = 200Pa, closed keys ; P_{fe} = 500Pa

의 투과속도를 나타낸다. P_{fe} =200, 500 Pa의 조건에서 합성한 막의 경우, CO_2 , N_2 , CH_4 에 대해서 분자 크기에 따른 선택성을 나타내고 있으며, 선택성이 여전히 낮지만 이들 기체사이의 분리계수가 Knudsen 확산에 의한 값보다는 높게 나타났다. 또한 투과속도도 TEOS로부터 합성한 막보다 10배정도 높았다. 이것은 TEOS로부터 합성한 막과는 다른 기체 선택투과 경향을 나타내는 것으로, phenyl기의 도입으로 세공경의 분포가 다르게 형성되어 있는 것으로 추측할 수 있다.

세공에 대한 phenyl기의 효과를 극대화하기 위해 두 개의 phenyl기가 치환된 DPDES를 이용하여 합성한 silica 막의 기체분자 크기에 따른 투과속도를 Fig. 8에 나타내었다. P_{fe} =500 Pa에서 합성한 막의 경우, CO_2 투과속도 및 CO_2/CH_4 분리계수가 각각 $10^{-6} m^3(STP) \cdot m^{-2} \cdot s^{-1} \cdot kPa^{-1}$ 과 11 이었다. 즉, PTES의 경우보다 높은 CO_2 투과속

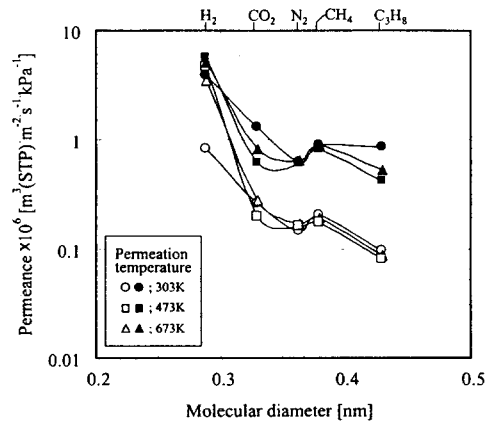


Fig. 7. Gas permeances of PTES-derived membranes. Open keys ; P_{fe} = 200Pa, closed keys ; P_{fe} = 500Pa.

도를 유지하면서도 높은 CO₂/CH₄ 선택성을 나타내었다.

일반적으로 막에 의한 기체분리에서 분리계수가 증가하면 세공경의 축소에 의해 투과속도가 감소하는 경향을 나타내는데, 분리계수 및 투과속도가 동시에 증가하는 것은 세공경 및 그 분포의 제어가 동시에 진행되었음을 의미한다.

CVD코팅 단계에서 열분해 되지 않고 남은 phenyl기는 증착된 silica 구조의 crosslink 밀도를 저하시켜 느슨한 비정질 silica 구조가 형성되고, 그 후 열처리에 의해 phenyl기가 제거되면 CO₂ 투과 선택성을 가지는 세공이 형성되는 것으로 생각된다. 이것은 phenyl기를 포함하는 alkoxysilane으로부터 합성한 silica 분말의 BET 표면적이 상대적으로 크다는 연구 결과²⁵⁾와도 일치하는 것이다. 보다 높은 CO₂ 투과속도를 얻기 위해 P_{fe}=1 kPa의 조건에서 막을 합성하였으나 선택성이 낮았다.

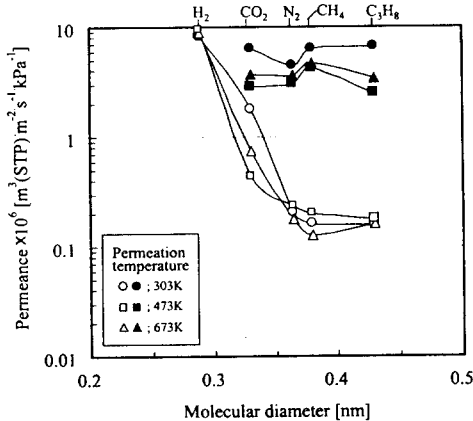


Fig. 8. Gas permeances of DPDES-derived membranes. Open keys ; P_{fe} = 500Pa, closed keys ; P_{fe} = 1kPa.

3.2. CO₂ 선택투과 분리 mechanism

Table 3에 각 alkoxysilane으로부터 합성한 막에 대해, 단독 기체의 투과속도 및 분리계수를 나타내었다. TEOS로부터 합성한 막은 수소 투과속도가 온도에 따라 증가하는 활성화 확산(activated diffusion)을 나타내는 반면, DPDES로부터 합성한 막은 수소 투과속도의 온도 의존성이 거의 없다. 이것은 DPDES로부터 합성한 막의 세공이 더 크게 형성되어 있음을 의미한다. 또한, DPDES로부터 합성한 silica 막의 경우, CO₂/N₂의 선택성 못지 않게 H₂/N₂의 선택성도 높게 유지되는 것으로부터, 수소 선택성 또는 CO₂/N₂ 선택성을 가지는 두 종류의 세공이 분포하고 있는 것으로 생각된다. Fig. 9에 phenyl기의 도입에 의해 세공경을 제어한 막의 세공 모델을 제시하였다.

일반적으로 순수가스의 단독계와 2성분 혼합계에서의 기체투과 경향이 다르므로, 이를 이용하여 막의 세공구조의 예측 및 투과 mechanism의 해석이 가능하다. DPDES로부터 합성한 막에서 CO₂ 및 N₂에 대한 단독계 및 등몰비 혼합계의 투과속도와 분리계수를 Table 4에 나타내었다.

Table 3. Permeances and separation factors of membranes formed at P_{fe} = 500Pa

Si source	Perm. temp. [K]	Permeance × 10 ⁶ [m ³ (STP)·m ² ·s ⁻¹ ·kPa ⁻¹]				Selectivity	
		H ₂	CO ₂	N ₂	CH ₄	H ₂ /N ₂ (3.7) ^a	CO ₂ /CH ₄ (0.5) ^a
TEOS	303	1.64	0.24	0.31	0.39	5.3	0.62
	473	2.21	0.25	0.32	0.41	6.9	0.61
PTES	303	3.85	1.29	0.62	0.89	6.2	1.5
	473	5.06	0.83	0.64	0.89	7.9	0.93
DPDES	303	10.75	1.79	0.20	0.16	53.7	11.2
	473	11.2	0.74	0.18	0.13	62.2	5.7

a : Separation factor by Knudsen diffusion mechanism

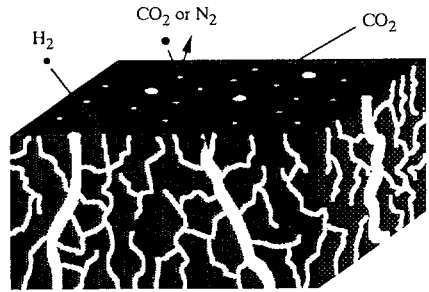


Fig. 9. Micropore model for DPDES-derived membrane.

단독계에서 CO₂/N₂ 분리계수는 투과온도가 303 K에서 473 K로 상승함에 따라 8.95에서 4.11로 감소하였다. 이것은 CO₂ 투과속도가 표면확산에 의해 증가함을 의미한다. CO₂ 및 N₂ 혼합계에서는 분리계수가 1.41 및 1.26으로 감소하면서 온도 의존성도 없어졌다. 이러한 현상은 CO₂ 투과속도의 감소에 의한 것으로, 두 성분 기체가 동시에 투과하지 못해 투과속도가 느린 성분에 의해 전체 속도가 지배되는 single-file 투과이론¹¹⁾의 영역에 세공경이 존재하는 것으로 판단된다. 한편, 제올라이트 막에서는 세공의 구조 및 표면특성에 의해, CO₂가 표면에 흡착함에 따라 혼합계에서 N₂의 투과속도가 감소하여 분리계수가 증가하는 결과를 나타내었다.⁹⁾

Table 4. Single and binary permeation of DPDES-derived membrane

Feed	Perm. temp. [K]	Permeance × 10 ⁶		Selectivity CO ₂ /N ₂
		CO ₂	N ₂	
Single	303	1.79	0.20	8.95
	473	0.74	0.18	4.11
Binary	303	0.31	0.22	1.41
	473	0.34	0.27	1.26

따라서, 본 연구에서 합성한 막의 표면에 대한 CO₂ 흡착능은 제올라이트보다 작고, CO₂가 투과하는 세공의 크기는 Y-형 제올라이트의 결정 구조인 0.74 nm 보다 작은 범위에서 형성되어 있는 것으로 생각된다.

기체 투과 속도로부터 식 (2)에 의해 DPDES로부터 합성한 막에서의 기체 확산계수(effective diffusivity)를 구하였다.

$$P_i = D_{eff} / (RTL) \quad (2)$$

여기서, D_{eff} 는 확산계수, R 은 기체 상수, T 는 투과 온도, L 은 막의 두께를 나타낸다. Table 5에 투과속도로부터 계산한 확산계수를 나타내었다. 이 값들은 sol-gel법에 의해 합성한 silica막에서의 확산계수¹¹⁾ 보다는 작으며, 세공의 구조적 인자 및 흡착 평형상수를 포함하는 값에 해당한다. 막의 합성 방법에 따라 세공을 통한 기체의 투과특성이 다르게 나타나는 것을 알 수 있다.

Table 5. Effective diffusivities through DPDES-derived membrane

Perm. temp.[K]	Deff x 10 ¹³ [m ² ·s ⁻¹]			
	H ₂	CO ₂	CH ₄	C ₃ H ₈
303	240	40	3.7	0.32
473	400	26	4.5	0.54
673	580	22	9.8	0.70

4. 결 론

막을 이용하여 CO₂를 효과적으로 선택투과 분리하기 위하여 phenyl기를 가지는 alkoxyasilane의 CVD법에 의해 γ -alumina 세공경의 제어를 시도하였다. tetraethoxysilane 으로부터 합성한 막은 수소에 대해서만 높은 선택투과 특성을 나타내었지만, phenyltriethoxysilane 으로부터 합성한 막에서는 수소뿐만 아니라 CO₂에 대해서도 선택성을 나타내었다. 특히, diphenyldiethoxysilane 으로부터 합성한 막은 CO₂ 투과속도 및 CO₂/CH₄ 분리계수가 각각 10⁻⁶ m³ (STP) · m⁻² · s⁻¹ · kPa⁻¹과 11의 높은 CO₂ 선택 투과 특성을 나타내었다. 분자 크기에 따른 기체 투과속도로부터 CO₂ 선택투과를 위한 세공이 형성되었음을 확인하였으며, 투과분리 mechanism과 세공 모델을 제시하였다. 따라서 alkoxyasilane에 phenyl기를 도입하여 막의 세공경의 제어를 실현시킴으로서 높은 CO₂ 선택투과 분리기능을 가지는 무기 복합막이 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소 과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

참 고 문 헌

- 1) Peinemann, K. V., K. Ohlrogge, and J. Wind, 1994, Industrial application of membranes to control VOC emissions, *Stud. Environ. Sci.*, 61, 375-385pp.
- 2) Simmons, V., J. Kaschemekat, M. L. Jacobs, and Dartmundt, D., 1994, Membrane systems offer a new way to recover volatile organic air pollutants, *Chemical Eng., Sep.*, 92-94pp.
- 3) Funke, H. H., M. G. Kovalchick, J. L. Falconer, and R. D. Noble, 1996, Separation of hydrocarbon isomer

- vapors with silicalite zeolite membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 1575-1582pp.
- 4) Paul, D. and K. Ohlrogge, 1998, Membrane separation processes for clean production, *Environ. Prog.*, 17[3], 137-141pp.
- 5) Matsumoto, K., K. Ishii, T. Kuroda, K. Inoue, and A. Iwama, 1991, Membrane process for organic vapor recovery from air, *Polymer J.*, 23[5], 491-499pp.
- 6) Hayashi, J., H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, and S. Morooka, 1997, Pore size control of carbonized BPDA-ODA polyimide membrane by chemical vapor deposition of carbon, *J. Membrane Sci.*, 124, 243-250pp.
- 7) Suzuki, H., K. Tanaka, H. Kita, K. Okamoto, H. Hoshino, T. Yoshinaga, and Kusuki, Y., 1998, Preparation of composite hollow fiber membranes of poly (ethylene oxide)-containing polyimide and their CO₂/N₂ separation properties, *J. Membrane Sci.*, 146, 31-37pp.
- 8) Raman, N. K. and C. J. Brinker, 1995, Organic template approach to molecular sieving silica membranes, *J. Membrane Sci.*, 105, 273-279pp.
- 9) Kusakabe, K., T. Kuroda, A. Murata, and S. Morooka, 1997, Formation of Y-type zeolite membrane on a porous α -alumina tube for gas separation, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 649-655pp.
- 10) Lange, R. S. A., J. H. A. Hekkink, K. Keizer, and A. J. Burggraaf, 1995a, Formation and characterization of supported microporous ceramic membranes prepared by sol-gel modification techniques, *J. membrane Sci.*, 99, 57-75pp.
- 11) Lange, R. S. A., K. Keizer, and A. J. Burggraaf, 1995b, Analysis and theory of gas transport in microporous sol-gel derived ceramic membranes, *J. membrane Sci.*, 104, 81-100pp.
- 12) Lange, R. S. A., K. Keizer, and A. J., Burggraaf, 1995c, Aging and stability microporous sol-gel-modified ceramic membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34, 3838-3847pp.
- 13) Gavalas, G. R., C. E. Megiris, and S. W. Nam, 1989, Deposition of H₂-permselective SiO₂ films, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1829-1835pp.
- 14) Morooka, S., S. Yan, K. Kusakabe, and Akiyama, Y., 1995, Formation of hydrogen-permselective SiO₂ membrane in macroporous of α -alumina support tube, *J. Membrane Sci.*, 101, 89-98pp.
- 15) Sea, B. K., M. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, and S. S. Kim, 1996, Formation of hydrogen permselective silica membrane for elevated temperature hydrogen recovery from a mixture containing steam, *Gas Sep. & Purif.*, 10, 187-195pp.
- 16) Kim, S. S., J. H. Lee, D. S. Suh, S. W. Park, and B. K. Sea, 1998, Hydrogen permeance of silica membrane

- prepared by chemical vapor deposition method on an α -alumina support tube, J. Korean Environ. Sci. Soc., 7[5], 669-677pp.
- 17) Leger, C., H. Lira, and R. Paterson, 1996a, Preparation and properties of surface modified ceramic membranes. Part I. Gas and liquid permeabilities of 5 nm aluminamembranes modified by a monolayer of polydimethyl siloxane silicon oil, J. Membrane Sci., 120, 135-146pp.
 - 18) Leger, C., H. Lira, and Paterson, R., 1996b, Preparation and properties of surface modified ceramic membranes. Part III. Gas permeation of 5 nm alumina membranes modified by trichlorooctadecylsilane, J. Membrane Sci., 120, 187-195pp.
 - 19) Ulhorn, R. J. R., K. and A. J. Burggraaf, 1992, Gas transport and separation with ceramic membranes, J. Membrane Sci., 66, 259-269pp.
 - 20) Cho, Y. K., K. Han, and K. H. Lee, 1995, Separation of CO₂ by modified γ -alumina membranes at high temperature, J. Membrane Sci., 104, 219-230pp.
 - 21) Hyun, S. H., S. Y. Jo, and B. S. Kang, 1996, Surface modification of γ -alumina membranes by silane coupling for CO₂ separation, J. Membrane Sci., 120, 197-206pp.
 - 22) Burggraaf, A. J. and L. Cot, 1996, Membrane science and technology series 4, Fundamentals of inorganic membrane science and technology, Elsevier, Amsterdam, p.331.
 - 23) Breck, D. W., Zeolite molecular sieves, 1974, John Wiley, New York, p.636.
 - 25) Okui, T., Y. Saito, T. Okubo, and M. Sadakata, 1995, Gas permeation of porous organic/inorganic hybrid membranes, J. Sol-gel Sci. Tech., 5, 127-134pp.
 - 24) Yoldas, B. E., 1975, Alumina sol preparation from alkoxides, Ceramic Bull., 54, 289-290pp.