

## 표면개질 실리카막을 이용한 CO<sub>2</sub> 선택투과분리

김 성 수 · 최 현 교 · 박 홍 채 · 김 태 옥 · 서 봉 국\*  
부산가톨릭대학교 산업환경시스템학부 · 부산대학교 무기재료공학과 · 동경대학 화학시스템공학과  
(2000년 4월 25일 접수)

## CO<sub>2</sub> Separation Using Surface Modified Silica Membrane

Sung-Soo Kim, Hyun-Gyo Choi, Hong-Chae Park, Tae-Ok Kim and Bong-Kuk Sea\*\*  
School of Industrial Hygiene and Environmental System Engineering, Catholic University of Pusan, Pusan, 609-757 Korea  
\*Dept. of Inorganic Materials Engineering, Pusan National University, Pusan, 609-735 Korea  
\*\*Dept. of Chemical System Engineering, The University of Tokyo, Tokyo, 113-8656 Japan  
(Manuscript received 25 April, 2000)

To improve CO<sub>2</sub> permselectivity, a modified silica membrane was prepared by chemical vapor deposition with tetraethoxysilane(TEOS)-ethanol-water, and TEOS-ethanol-water-HCl solution at 300-600°C. The silica was effectively deposited in the mesopores of a  $\gamma$ -alumina film coated on a porous  $\alpha$ -alumina tube by evacuating the reactants through the porous wall. In this membrane, CO<sub>2</sub> interacts, to some extent, with the pore wall, and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity then exceeds the value of the Knudsen diffusion mechanism, while the membrane derived from TEOS alone has no CO<sub>2</sub> selectivity. The silica membrane prepared from TEOS-ethanol-water-HCl solution showed that CO<sub>2</sub> permeance was  $2.5 \times 10^{-7} \text{ mol/s}^{-1} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{Pa}^{-1}$  at 30°C and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> selectivity was approximately 3. The CO<sub>2</sub> permeance and selectivity was improved by enlarging the surface diffusion with modification of chemical affinity of the silica pores.

Key words : Silica, Membrane, Chemical vapor deposition, CO<sub>2</sub> separation

### 1. 서 론

최근, 지구온난화의 주요 원인물질로 알려진 탄산가스의 배출규제와 관련하여 고경 발생원으로부터 탄산가스의 분리·회수법이 검토되고 있다. 무기막을 이용한 고온 탄산가스 분리는 에너지 저소비형 공정일 뿐만 아니라 고온기체가 얻어지므로 촉매반응에 의한 탄산가스 이용기술과 조합될 경우에는 현열을 떨어뜨리지 않고 이용할 수 있으므로 유리하다.

지금까지 개발된 다공질 무기막의 대부분은 세공경이 2~50nm의 mesopore를 가진 막이다. 이 경우의 기체 투과 기구는 Knudsen 확산으로 기체의 투과속도는 투과기체의 분자량의 제곱근에 반비례하므로 A, B 두 기체의 분리계수  $\alpha(A/B)$ 는 아래 식으로 표현된다.

$$\alpha(A/B) = \sqrt{\frac{M_B}{M_A}} \quad (1)$$

여기서  $M_A$ ,  $M_B$ 는 각각 A, B 기체의 분자량으로서 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub> 같이 분자량의 차가 작은 경우의 분리계수는 0.8정도로 매우 낮다. 다공질 무기막에서 분리계수를 높이는 방법으로서 CVD나 sol-gel 반응을 이용하여 세공경을 조절하는 방법과 표면확산을 일으킬 수 있는 촉매

를 막 표면에 담지시켜 막의 화학적 성질을 변화시키는 방법들이 연구되고 있다.

Uhlhorn 등<sup>1)</sup>은 고분자 silica 용액으로  $\gamma$ -alumina 막을 개질하여 막 표면의 화학적 친화력을 증진시키고 세공경을 감소시켜 CO<sub>2</sub>, propane, propylene 같은 응축성 기체의 투과율이 실온에서 크게 향상되는 효과를 얻을 수 있었다. 비슷한 연구결과가 다공질 alumina 지지체에 코팅된 무정형 silica 막에서도 보고되고 있다.<sup>2)</sup> 이 막은 250°C 이하의 온도에서 높은 CO<sub>2</sub> 분리계수를 나타내었다.

Hyun 등<sup>3)</sup>은 phenyltriethoxysilane을 이용한 silane coupling법에 의해  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 복합막을 개질하여 90°C에서  $\alpha(\text{CO}_2/\text{N}_2)=1.7$ 의 값을 얻었으며, 이 막을 통한 CO<sub>2</sub> 투과 기구는 표면확산을 확인하였다.  $\gamma$ -alumina 막의 분리특성을 개선하기 위해서 막에 제2성분의 금속 혹은 금속산화물을 가하여 수식하는 방법으로 세공벽과 특정 성분가스와 상호작용에 의해 표면확산에 의한 투과를 기대할 수 있다.

Uhlhorn 등<sup>4)</sup>은 CO<sub>2</sub>의 흡착성을 향상시키기 위하여  $\gamma$ -alumina에 MgO를 담지시킨 막을 제조하고 CO<sub>2</sub>의 투과 특성을 조사하였다. 이 막에서 CO<sub>2</sub>의 분리계수는 Knudsen 확산의 분리계수, 0.8보다 약간 증가한 1.04의

값을 나타내었으며, 흡착된 CO<sub>2</sub>의 이동도가 감소하였기 때문에 CO<sub>2</sub>의 선택투과성은  $\gamma$ -alumina 막에 비해 낮은 값을 나타내었다.

Cho 등<sup>5)</sup>은  $\gamma$ -alumina 막에 강제 여과법에 의해 silica를 코팅하여, 그 표면확산 특성을 이용한 CO<sub>2</sub> 분리막을 개발하였다. silica는 고온에서 흡착성이 떨어지지만 이 막은 400°C에서도  $\alpha$ (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)=1.5의 높은 값을 나타내었다. Kusakabe 등<sup>6)</sup>은 sol-gel법에 의해 BaTiO<sub>3</sub> 입자를 합성하고 가스 chromatography의 분자 column에 이를 충전하여 CO<sub>2</sub>분자의 이동성을 확인하였으나 BaTiO<sub>3</sub>막의  $\alpha$ (CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)는 100~150°C에서 1.12-1.2의 크기를 나타내었다.

기상화학 증착법(chemical vapor deposition, CVD)에 의한 다공질 막의 세공제어에 대한 연구는 Gavalas 등<sup>7)</sup>이 수소 선택성 silica 막의 합성에 성공한 이후, tetraethoxysilane (TEOS)의 열분해에 의해 다공질 지지체 위에 silica막을 제조하는 연구<sup>8-9)</sup>들이 진행되어 왔다. 특히, Morooka 등은 넓은 세공경 분포를 가진 소결 지지체의 macropore plugging에 효과적인 방법으로, 세공벽을 통해 반응물을 흡입하는 cross-flow CVD법에 의한 silica 합성 연구<sup>10-12)</sup>가 활발히 진행되고 있다. 이들에 의해 제조된 silica막은 H<sub>2</sub>의 선택도가 100~1000 정도로 우수한 선택분리능을 나타내었다. 그러나 CVD법에 의해 제조된 무정형의 silica막은 He나 H<sub>2</sub>보다 큰 기체의 투과 분리는 불가능하였다. Sea 등<sup>12)</sup>은 CVD silica막에서 H<sub>2</sub>보다 큰 기체분자의 투과는 막의 제조과정에서 plugging 되지 않고 남아있는 약간의 mesopore를 통해 Knudsen 확산 기구에 의해 일어나는 것을 확인하였다. Wu 등<sup>13)</sup>은 TEOS의 CVD에 의해 4 nm의 세공경을 가진 개질  $\gamma$ -alumina층을 제조하였으나 He와 H<sub>2</sub>보다 큰 기체들 사이의 분리 계수는 불충분했다.

silica 막을 통해 수소보다 큰 기체 분자들의 투과속도와 분리 계수를 향상시키기 위해서는 micropore 크기의 정밀한 세공제어가 필요하다. Hassan 등<sup>14)</sup>은 0.59 - 0.85 nm의 micropore를 가진 silica 중공사의 CH<sub>4</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리 계수가 실온에서 100이었으나 CO<sub>2</sub>의 투과속도는 10<sup>-10</sup> mol/m<sup>2</sup> · s<sup>-1</sup> · Pa<sup>-1</sup>로 낮았다. Sea 등<sup>15)</sup>이 phenyl기로 치환된 ethoxysilane의 CVD법에 의해 제조한 silica막의 N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리 계수는 30°C에서 9정도였으며 같은 조건에서 CH<sub>4</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리 계수는 11을 나타내었다. 그들의 연구에서는 제조된 막에 남아있는 탄소성분을 열처리에 의해 제거하고 단일 및 이성분계에서 투과실험을 행하여 silica막에 존재하는 세공특성을 설명하였다.

지금까지 개발된 무기 막들의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수는 Knudsen 확산에 의한 이론적 분리계수를 조금 웃도는 수준이거나, CO<sub>2</sub> 투과 속도가 낮아서 실제 이용하기에는 분리능이 충분하지 못하다. 분리막 세공의 크기가 Knudsen 확산 영역일 경우에는 기체의 분리계수가 그 분자량의 제곱근에 반비례하므로, 이 영역에서는 CO<sub>2</sub>보다 가벼운 N<sub>2</sub>가 오히려 더 빨리 투과하게 된다. 한편, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 분자 크기는 각각 0.33, 0.36 nm<sup>16)</sup>로 서로 비

슷해서 이러한 기체들을 분자 크기에 따라 분리하기 위해서는 정교한 세공경의 제어가 필요하다. 세공경 제어에 의한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리는 한계가 있으므로, CO<sub>2</sub> 투과속도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수를 동시에 향상시키기 위해서는 CO<sub>2</sub>의 표면확산을 촉진시키기 위한 세공 표면 개질 처리가 병행되어야 한다.

일반적으로 CVD법에 의한 막 제조는 sol-gel법과 같은 습식법에 비해 공정이 간단하고 제조가 용이하다. 그러나 CVD법에 의해 제조된 무정형의 silica 막은 수소선택성 분리막으로는 유용하나 보다 큰 분자의 분리에 관한 연구는 phenyl기가 치환된 ethoxysilane을 이용하여 500~650°C에서 제작한 Sea 등<sup>15)</sup>의 연구에 불과하다. 본 연구에서는 고온 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리 막을 개발하기 위해, CVD법을 이용한 silica 막의 합성 과정에서 TEOS에 ethanol, 물, 산을 첨가하여 silica 막의 세공 구조 및 화학적 특성을 제어하고, 그 막의 CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>의 투과 분리 특성을 평가하였다.

## 2. 막의 제조 및 투과실험

### 2.1. 다공질 alumina 지지관

본 실험에서 기체 투과막의 지지체로서 사용한 다공질  $\alpha$ -alumina관은 외경 2.5mm, 내경 1.9mm, 평균세공경 150nm, 공극율 40~50%의 (주)NOK (Japan) 제품을 사용하였다. 실험의 편의를 위해 길이 210 mm의 지지관 중심부 10 mm 부분을 투과막으로 하였으며, 다른 부분은 유리분말(glass powder, 일본 전기초차(주), GA-4)로

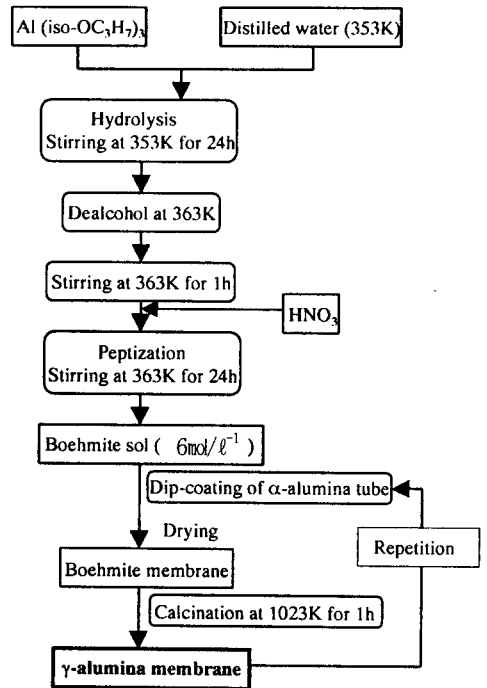


Fig. 1. sol-gel processing for preparation of  $\gamma$ -alumina membrane.

밀봉하였다

다공질  $\gamma$ -alumina막은 Yoldas법<sup>17)</sup>으로  $\alpha$ -alumina 지지관상에 제조하였다. aluminum isopropoxide 를 출발 원료로 하여 Fig. 1에 나타난 순서에 의해 우선 80℃에서 24시간 동안 aluminum isopropoxide의 가수분해를 행하고, 질산 ([H<sup>+</sup>]/[Al]=0.1)으로 분산시켜 안정한 boehmite sol(0.6mol-Al/l)을 얻었다. 이 sol에  $\alpha$ -alumina 지지관을 dipping한 후, 공기중에 24시간 건조시켜 1℃/min의 승온속도로 750℃까지 승온하고, 750℃에서 1시간 소성시켰다. 이러한 dipping-건조-소성 시키는 과정을 3회 반복하여  $\gamma$ -alumina막으로 사용하였다.

2.2. 제막 및 투과실험방법

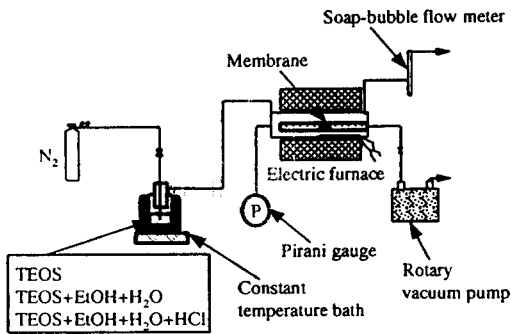
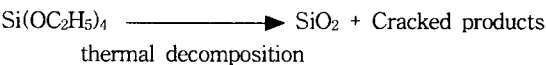


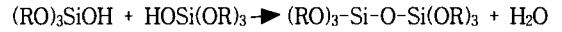
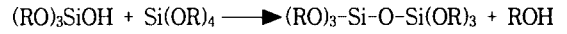
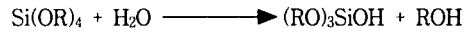
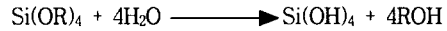
Fig. 2. Experimental apparatus for membrane preparation by CVD process.

Fig. 2의 CVD 반응장치를 이용하여  $\gamma$ -alumina 지지체의 세공제어 및 표면개질을 시도하였다. 반응기는 내경 8mm, 길이 150mm의 석영관으로 석영관내에 지지체인 alumina관을 동축의 이중관으로 설치하고 진기로에 의해 5.2℃/min의 속도로 300~600℃의 온도까지 승온하였으며, silica원료인 tetraethoxysilane(TEOS, 信越化學工業(株), 일본)과 ethanol, H<sub>2</sub>O, HCl의 mol비를 달리하여 제조한 TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol), TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol)-HCl(0.01mol)의 혼합용액을 40℃의 항온조에서 질소를 80ml/min의 속도로 bubbling 시켜 지지관 외측으로 도입하였다. 반응 동안에 지지관과 석영반응기 내의 압력은 대기압이며 지지관의 내부는 rotary 진공펌프로 흡인하였다. alumina 지지관의 세공에 흡착된 TEOS의 경우 아래와 같은 반응에 의해 열분해되어 macropore내에 silica가 생성되면 세공크기가 감소하여 지지관 내부의 압력이 감소 된다.



반면에 TEOS, ethanol, H<sub>2</sub>O 및 HCl 혼합물을 이용할 경우 아래와 같은 metal alkoxide의 hydrolysis, condensation 반응에 의해 생성된 silica에 의한 세공제어와 지은합성을 통한 이산화탄소와 친화력이 있는 물질로 세공경의 내벽면을 개질함으로써 표면개질형 silica 막을

제조하였다.



본 실험에서는 pirani gauge에 의해 monitoring 하면서 30~600 Pa에서 반응을 종결하였으며, 이때의 압력을 최종 도달 압력(final evacuation pressure), P<sub>ie</sub>라고 정의한다. 이렇게 제조된 silica 복합막은 투과 실험장치<sup>18)</sup>를 이용하여 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 각각 단일 성분으로 30~500℃의 범위에서 기체 투과 특성을 조사하였다. 투과측의 가스의 농도는 Gas Chromatography (Hewlett Packard, HP5890 II, TCD)로 분석하였으며, 기체유량은 soap bubble meter로써 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1.  $\gamma$ -alumina 지지관

다공성 지지체의 세공 구조가 합성하는 분리 막의 세공 크기 및 분포에 영향을 미쳐, 기체 선택 투과 특성을

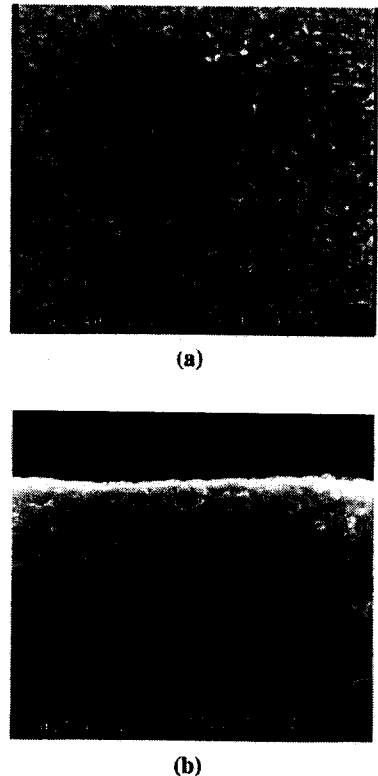


Fig. 3. Scanning electron micrograph of  $\gamma$ -alumina membrane. (a) top surface (b) fractured section.

변화시킬 수 있다. 따라서, 본 연구에서는 높은 투과 속도와 분리 계수를 가지는 복합 무기막을 개발하기 위해,  $\alpha$ -alumina 지지판 위에  $\gamma$ -alumina 막을 코팅하여 지지판의 세공 크기 및 분포를 제어하였다.  $\alpha$ -alumina 지지판 위에 합성한  $\gamma$ -alumina의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다.  $\alpha$ -alumina에 비해 훨씬 작은 입자로 구성되어 있어 조직이 치밀한 것으로 보이며 막의 표면은 균일하고 막 두께는 약 1 $\mu$ m였다. 액체질소의 BET법에 의해 측정된 세공분포를 Fig. 4에 나타내었으며, 3회 dipping한  $\gamma$ -alumina 막의 평균 세공경은 약 5-7nm로 세공 크기 및 분포가  $\alpha$ -alumina에 비해 개선된 것을 알 수 있다.

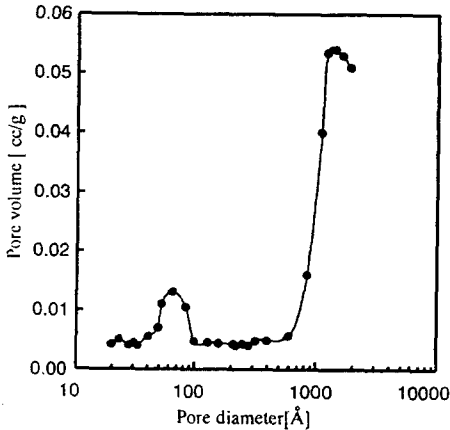


Fig. 4. Pore size distribution of  $\gamma$ - $\alpha$ -alumina composite membrane.

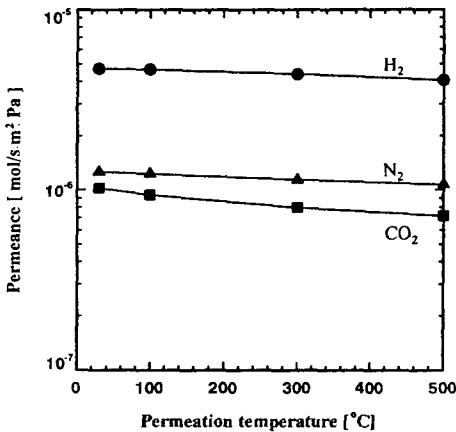


Fig. 5. Gas permeance of the  $\gamma$ -alumina membrane coated on a  $\alpha$ -alumina tube.

$\gamma$ -alumina 막을 이용한  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$  그리고  $\text{H}_2$ 의 투과 실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 측정 온도에 따른 투과 속도의 변화는 거의 없었으며, 30 $^\circ\text{C}$ 에서  $\text{H}_2$ 의 투과 속도는  $4.8 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ,  $\text{N}_2$ 에 대한  $\text{H}_2$ 의 분리계수는 약 3.81 정도로 Knudsen 확산( $\approx 3.74$ ) 수준이었다.  $\text{N}_2$ 에 대한  $\text{CO}_2$ 의 분리계수 또한 투과온도가 낮아질수록

다소 증가하나 Knudsen 확산( $\approx 0.8$ ) 수준을 나타내고 있으며, 30 $^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$ 의 투과속도는  $1.02 \times 10^{-6} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 이었다. 상대적으로 높은  $\text{CO}_2$  투과속도를 가지지만  $\text{CO}_2$  선택 분리성은 없었다.

### 3.2. TEOS로부터 합성한 silica막

다공질 지지체의 세공내부에 박막을 형성시키는 효과적인 방법으로 알려진 강제유동 CVD법으로 TEOS만을 사용하여 550 $^\circ\text{C}$ 에서 최종 도달 압력,  $P_{\text{fc}}=30, 100, 300 \text{ Pa}$ 의 조건에서  $\gamma$ -alumina 지지판에 합성한 silica 막의 기체 투과 속도를 Fig. 6에 나타내었다.  $\gamma$ -alumina 막보다 투과속도가 월등히 감소하였으며,  $P_{\text{fc}}$ 가 감소함에 따라  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$ 의 투과속도도 감소하고 있다.  $P_{\text{fc}}=500 \text{ Pa}$  막의 30  $^\circ\text{C}$ 에서  $\text{CO}_2$ 의 투과속도는  $1.49 \times 10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ ,  $\text{N}_2$ 에 대한  $\text{CO}_2$ 의 분리계수는 0.9정도로 Knudsen 확산 수준에 머무르고 있다.  $P_{\text{fc}}$ 가 감소함에도 불구하고  $\text{CO}_2$  투과 속도만 감소하고 분리 계수는 거의 일정하였다.

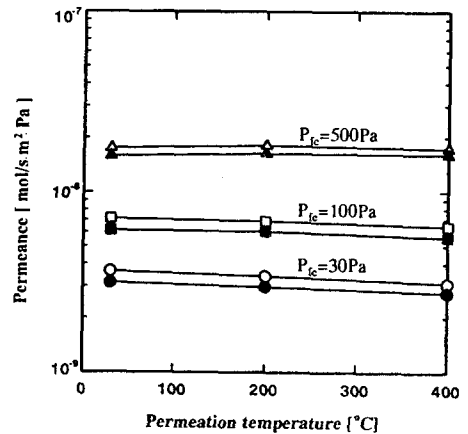


Fig. 6. Gas permeance of the silica membrane prepared by TEOS alone 550 $^\circ\text{C}$ . Blank: $\text{N}_2$ , filled: $\text{CO}_2$

$\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ 의 분자 크기가 각각 0.33, 0.36 nm로 서로 비슷하므로, 막의 세공 크기만에 의해 선택적으로 분리하는 것은 어려운 것으로 판단된다. Morooka 등<sup>10)</sup>도 다공질 지지판의 세공을 통한 silane 화합물의 강제 유동 열분해에 의해 세공벽에 silica 막을 형성시키는 cross-flow CVD 공정에 의해  $\text{H}_2/\text{N}_2$  분리능이 1000배 이상의 수소 선택 투과막을 제조하였으나,  $\text{CO}_2$ 에 대해서는 선택성을 나타내지 않았다. 이와 같이 지금까지 개발된 silica 막은 높은 수소 투과속도와  $\text{H}_2/\text{N}_2$ 에 대하여 선택 분리능이 우수한 막이었으나  $\text{CO}_2$ 에 대해서는 낮은 투과속도 및 선택성을 나타내었다.

### 3.3. 첨가물에 의한 개질 silica 막

TEOS 단독으로 제조한 silica 막의 경우, 분자체(molecular sieve) 효과에 의한 우수한 수소 분리막으로 이용될 수 있지만  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  분리막으로서는 이용될 수 없

음을 실험적으로 확인하였다. Brinker 등<sup>19)</sup>은 TEOS, ethanol, H<sub>2</sub>O 및 HCl을 출발원료로 해서 TEOS의 2단계 가수분해에 의해 sol을 제조하고, dip coating법에 의해 세공경 4 nm의 다공질 지지체상에 제조된 silica 막의 세공경은 1 nm이었다. 그러나, He, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> 및 CO<sub>2</sub>의 투과실험 결과에 의하면 기체투과는 Knudsen확산 영역이며 높은 투과 선택률을 얻을 수 있었다. Asaeda 등<sup>20)</sup>은 TEOS, H<sub>2</sub>O 및 HNO<sub>3</sub>를 출발원료로서 제조한 silica sol을 이용해서 콜로이드 sol을 제조하고 평균 세공경 1 μm의 α-alumina 지지체상에 제조된 silica막은 매우 높은 수소투과속도와 선택률을 나타내었다. 본 연구에서는 기상화학 증착 silica의 세공 표면 개질에 의한 CO<sub>2</sub> 선택 분리 성능을 향상시키기 위해, 기상 원료인 TEOS에 ethanol, H<sub>2</sub>O 및 HCl을 첨가하여 silica 막을 합성하고 그 CO<sub>2</sub> 선택 투과 특성을 조사하였다.

3.3.1. TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol)

Fig. 7은 TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol) 혼합용액을 사용하여 반응온도 300°C에서 합성한 P<sub>ic</sub>=480 Pa 막의 SEM 사진이다. γ-alumina 지지체에 얇고 균일한 양질의 막이 형성되었음을 확인할 수 있었다. 300~600°C, P<sub>ic</sub>=100, 300, 600 Pa의 조건에서 합성한 막의 기체 투과 속도를 Fig. 8에 나타내었다. 전체적으로 TEOS만

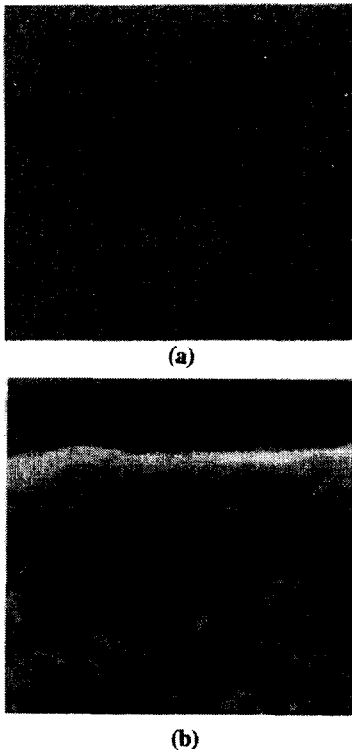


Fig. 7. Scanning electron micrograph of silica membrane prepared by TEOS(1mol)-EtOH(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25 mol) solution at 300°C, P<sub>ic</sub>=480Pa. (a) top surface (b) fractured section

으로 합성한 silica 막에 비해서 높은 투과 속도를 나타내고 있다. 600°C에서의 막은 P<sub>ic</sub>의 감소에 따라 N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리계수는 약간 증대하나 투과속도는 큰 폭으로 감소함을 보이고 있다. 300°C, P<sub>ic</sub>=600 Pa막의 CO<sub>2</sub> 투과속도는 30°C에서 2.46×10<sup>-7</sup>mol/m<sup>2</sup>·s·Pa, α(CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>)=1.8로서 600°C 막보다 투과속도, 분리계수 모두 증가하고 있다. 이것은 TEOS만으로 합성한 silica 막과 비교해서, CO<sub>2</sub> 투과속도 및 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수가 동시에 개선되는 효과를 가져왔다. 그러므로, N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리능을 향상시키기 위해서는 다공질 지지체의 세공경의 제어만으로는 불충분하며 세공제어와 동시에 원료의 변화나 저온합성 등의 방법으로 이산화탄소와 친화력 있는 세공 표면상태를 유지하는 것이 중요함을 알 수 있다.

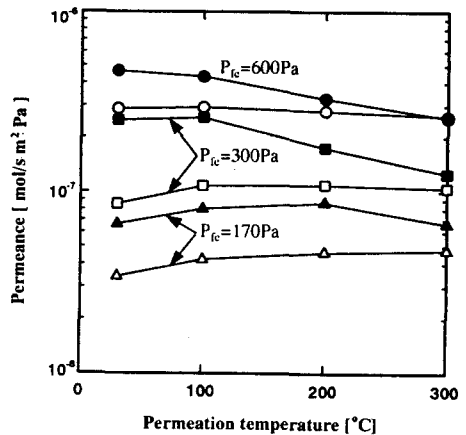


Fig. 8. Gas permeance of silica membrane prepared by TEOS(1mol)-EtOH(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol)solution. Blank : N<sub>2</sub>, filled : CO<sub>2</sub>

3.3.2. TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol)-HCl(0.01mol)

출발 원료의 변화에 따른 silica 막의 CO<sub>2</sub> 선택 투과 특성을 향상시키기 위해, TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol) 혼합용액에 HCl(0.01mol)을 첨가하였다. 300°C, P<sub>ic</sub>=400 Pa의 조건에서 합성한 막의 SEM 사진을 Fig. 9에 나타내었다. TEOS(1mol)-ethanol(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol)을 이용하여 합성한 막보다 균일하게 잘 형성되었음을 알 수 있었다. 300°C, P<sub>ic</sub>=170~600 Pa의 조건에서 합성한 막의 투과속도를 Fig. 10에 나타내었다. P<sub>ic</sub>의 감소에 따라 N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> 투과속도가 감소하고 있으나 N<sub>2</sub>보다 CO<sub>2</sub>의 투과속도가 큰 값을 보이고 있다. 특히, P<sub>ic</sub>=300 Pa에서 합성한 막의 실온에서 CO<sub>2</sub> 투과속도가 2.5×10<sup>-7</sup>mol/m<sup>2</sup>·s·Pa 이었으며 N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리계수는 2.91로 높은 투과속도와 분리능을 나타내고 있다. 출발 원료에 ethanol, H<sub>2</sub>O 및 HCl의 첨가에 의해 합성한 silica막 세공 표면의 친수성이 증가하여, CO<sub>2</sub>의 표면 확산 증대에 의해 CO<sub>2</sub> 투과 속도 및 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수가 증가한 것으로 생각된다. 막의 합성 조건, P<sub>ic</sub>의 변화에 따른 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수를 Fig. 11에 나타내었다. 투

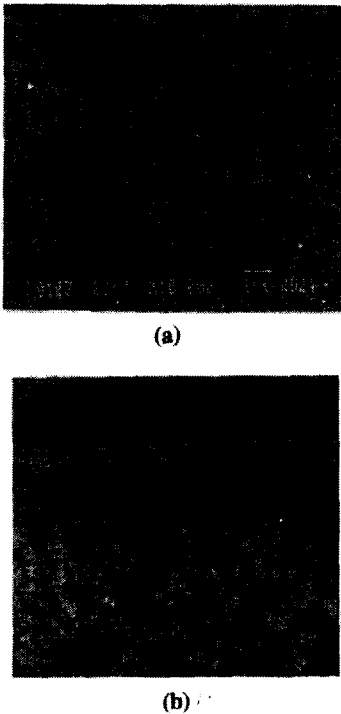


Fig. 9. Scanning electron micrograph of silica membrane prepared by TEOS(1mol)-EtOH(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25 mol)-HCl(0.01mol) solution at 300°C, P<sub>fe</sub>=400Pa. (a) top surface (b) fractured section.

과 온도가 높아질수록 CO<sub>2</sub>의 표면확산이 감소하여 CO<sub>2</sub> 선택 투과 성능이 저하되는 경향을 나타내고 있다. 높은 P<sub>fe</sub> 영역의 막에서는 Knudsen 확산과 표면 확산이 경쟁적으로 작용하여, CO<sub>2</sub> 선택성이 저하되는 것으로 생각된다. 혼합용액에서 HCl의 량을 0.005mol로 바꾸어 300°C, P<sub>fe</sub>=300 Pa에서 막을 합성하였을 경우, CO<sub>2</sub>의 투과속도 및 N<sub>2</sub>에 대한 CO<sub>2</sub>의 분리계수가 모두 감소는 경향을 보이고 있으며, HCl의 증가는 실험장치의 부식으로 실험의 제한을 받았다.

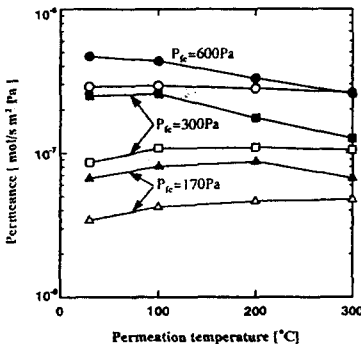


Fig. 10. Gas permeance of silica membrane prepared by TEOS(1mol)-EtOH(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25mol)-HCl(0.01 mol) Solution at 300°C. Blank : N<sub>2</sub>, filled : CO<sub>2</sub>.

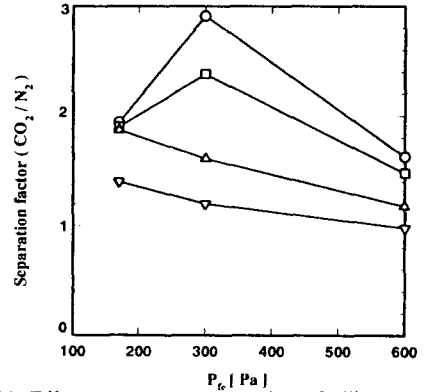


Fig. 11. Effect of the gas separation of silica membrane derived by TEOS(1mol)-EtOH(1mol)-H<sub>2</sub>O(0.25 mol)-HCl(0.01mol) solution at 300°C. Permeation temperature ; ○, 30°C; □, 100°C; △, 200°C; ▽, 300°C.

Fig. 12에는 지금까지 연구 개발된 silica 및 alumina 계 무기 복합에 대한 CO<sub>2</sub> 투과 속도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수의 상관 관계를 정리해서 나타내었다.<sup>1,5,15,21-23</sup> 전체적으로 CO<sub>2</sub> 투과 속도와 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수는 서로 반비례의 관계에 있으며, 본 연구에서 개발한 막의 선택 투과성도 sol-gel법에 의해 합성한 막과 비슷한 수준을 유지하고 있다. 높은 CO<sub>2</sub> 투과성을 가지는 막에서는 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리계수가 1.0 근처에 머무르고 있어, Knudsen 확산 영역의 세공에서는 표면 확산이 많은 기여를 하지 못하고 있는 것으로 생각된다. 고성능 고온 CO<sub>2</sub> 선택 분리막을 실용화하기 위해서는, CO<sub>2</sub>와 친화력이 있는 silica 원료를 이용하여 고온 안정한 표면 개질 및 더 정밀한 세공제어를 통해 분리계수 및 투과속도를 더 향상시킬 필요가 있다.

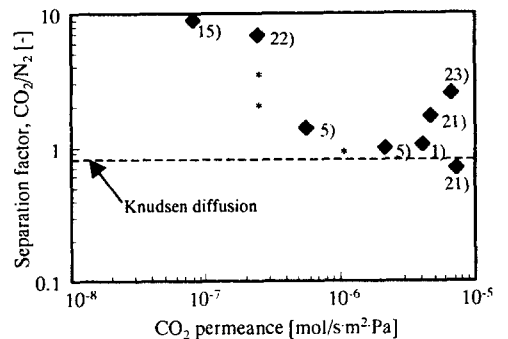


Fig. 12. Relationship between CO<sub>2</sub> permeance and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> separation factor in silica or alumina membranes. Permeation temperature : 30°C, \* : this study, ◆ : other studies.<sup>1,5,15,21-23</sup>

#### 4. 결론

다공질 지지체로 α-alumina관 상에 제조한 γ-alumina film에 CO<sub>2</sub>의 우수한 투과속도 및 N<sub>2</sub>에 대한

높은 선택도를 나타내는 막을 제조하고자 TEOS에 ethanol, H<sub>2</sub>O, HCl 첨가에 따른 표면개질 silica 막을 300°C에서 강제유동 CVD법으로 합성하였다. 표면개질 silica 막의 표면 특성 관찰 및 기체 투과 실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) CVD원료로서 TEOS만을 사용하였을 경우, N<sub>2</sub>에 대해 높은 H<sub>2</sub> 투과속도와 선택능을 가지는 silica막이 가능하나, 분자크기가 비슷한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>의 경우 Knudsen diffusion영역의 낮은 선택도를 나타내었다.

(2) TEOS에 ethanol, H<sub>2</sub>O, HCl을 첨가할 경우, 300°C의 저온에서 silica/alumina 복합막의 합성이 가능하였다.

(3) TEOS에 ethanol, H<sub>2</sub>O 첨가에 의해 CVD법으로 300°C, P<sub>re</sub>=600 Pa에서 합성한 개질 silica 막은 30°C에서 CO<sub>2</sub> 투과속도 및 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리 계수가 각각 2.46×10<sup>-7</sup>mol/m<sup>2</sup>·s·Pa, 1.8로, TEOS 단독으로 합성한 막보다 CO<sub>2</sub> 선택투과 특성이 개선되었다.

(4) TEOS에 ethanol, H<sub>2</sub>O, HCl 첨가에 의해 300°C, P<sub>re</sub>=300 Pa에서 합성한 개질 silica 막은 30°C에서 CO<sub>2</sub> 투과속도 및 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리 계수가 각각 2.50×10<sup>-7</sup>mol/m<sup>2</sup>·s·Pa, 3.0으로 CO<sub>2</sub> 선택투과 성능이 더욱 더 증대되었으나 부식의 문제가 실험제한 인자로 나타났다.

(5) Silica 원료인 TEOS에 ethanol, H<sub>2</sub>O 및 HCl의 첨가에 의한 CVD silica 막 세공 표면의 친수성이 증가로 인해, CO<sub>2</sub>의 표면 확산을 증대시킴으로써 CO<sub>2</sub> 선택투과 성능을 향상시킬 수 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1997년도 한국학술진흥재단 대학부설연구소과제 연구비에 의하여 연구되었습니다.

#### 참고 문헌

- Uhlhorn, R. J. R., M. H. B. J. Huis In't Veld, K. Keier and A. J. Burggraaf, 1989, High permselectivities of microporous silica-modified gammaalumina membranes, *J. Mat. Sci. Letters*, 8, 1135
- Morooka, S., K. Kusakabe and T. Yamaki, 1993, 無機膜による高温カス分離の現状, *FC Report*, 11, 9.
- Hyun, Sang H., Sang Y. Jo and Beom S. Kang, 1996, Surface modification of  $\gamma$ -alumina membrane by silane coupling for CO<sub>2</sub> separation, *J. Membrane Sci.*, 120, 197.
- Uhlhorn, R. J. R., K. Keizer and A. J. Burggraaf, 1989, Gas and surface diffusion in modified  $\gamma$ -alumina systems, *J. Membrane Sci.*, 46, 225.
- Cho, Yoon-Kyung, Kunwoo Han and Kun-Hong Lee, 1995, Separation of CO<sub>2</sub> by modified  $\gamma$ -alumina membranes at high temperature, *J. Membrane Sci.*, 109, 219.
- Kusakabe, K., K. Ichiki and S. Morooka, 1994, Separation of CO<sub>2</sub> with BaTiO<sub>3</sub> membrane prepared by sol-gel method, *J. Membrane Sci.*, 95, 171.
- Gavalas, R. G., C. E. Megiris and S. W. Nam, 1989, Deposition of H<sub>2</sub>-permselective SiO<sub>2</sub> films, *Chem. Eng. Sci.*, 44, 1829.
- Megiris, C. E. and J. H. F. Glezer, 1992, Synthesis of H<sub>2</sub>-permselective membranes by modified chemical vapor deposition. Microstructure and permselectivity of SiO<sub>2</sub>/C/Vycor membranes, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 31, 1293.
- Ha, H. Y., S. W. Nam, S.-A. Hong and W. K. Lee, 1993, Chemical Vapor deposition of hydrogen-permselective silica films on porous glass supports from TEOS, *J. Membrane Sci.*, 85, 279.
- Yan, S., H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooka and Y. M. Akiyama, 1994, Hydrogen-Permselective SiO<sub>2</sub> Membrane Formed in Pores of Alumina Support Tube by Chemical Vapor Deposition with Tetraethylorthosilicate, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 33, 2096.
- Morooka, S., S.-S. Kim, S. Yan, K. Kusakabe and M. Watanabe, 1996, Separation of Hydrogen from an H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O-HBr System with an SiO<sub>2</sub> Membrane Formed in Macropores of an  $\alpha$ -Alumina Support tube, *Int. J. Hydrogen Energy*, 21, 183.
- 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, 187-195.
- Wu, J. C. S., H. Sabol, G. W. Smith, D. L. Flowers and P. K. T. Liu, 1994, Characterization of hydrogen-permselective microporous ceramic membranes, *J. Membrane Sci.*, 96, 275.
- Hasson, M. H., J. D. Way, P. M. Thoen and A. C. Dillon, 1995, Single component and mixed gas transport in a silica hollow fiber membrane, *J. Membrane Sci.*, 104, 27.
- Sea, B.-K., K. Kusakabe and S. Morooka, 1997, Pore size control and gas permeation kinetics of silica membranes by pyrolysis of phenyl-substituted ethoxysilanes with cross-flow through a porous support wall, *J. Membrane Sci.*, 130, 41.
- Breck, D. W., 1974, Zeolite molecular sieves, John Wiley, New York, p.636.
- Yoldas, B. E., 1975, Alumina sol preparation from alkoxides, *Am. Ceram. Bull.* 54, 289.
- Kim, S.-S., J. H. Lee, D. S. Suh, S. W. Park and B. K. Suh., 1998, Hydrogen Permeance of Silica Membrane Prepared by Chemical Vapor Deposition Method on an  $\alpha$ -Alumina Support Tube, *J. Korean Env. Sci. Soc.*, 7, 669-677.
- Brinker, C. J., T. L. Ward, N. K. Segal, S. L. Raman, Hietala, D. M. Smith, D. W. Hua and T. J. Headleg, 1993, Ultramicroporous silica-based supported inorganic membranes, *J. Membrane Sci.*,

- 77, 165.
- 20) Asaeda, M., Y. Oki, and T. Manabe., 1993, Preparation of Porous Silica Membranes for separation of Inorganic Gaseous Mixtures at High Temperature, Energy Conversion and Utilization with High Efficiency, and Technology for energy conversion, Ministry of Education, Science and Culture, Japan, 253.
- 21) Ma, Y. H., Y. L. Becker, W. R. Moser and A. G. Dixon, 1991, Effect of catalyst impregnation on the transport properties of porous alumina membranes, Key Eng. Mater., 61/62, 337-346.
- 22) de Lange, R. S. A., J. H. A. Hekkink, K. Keizer and A.J. Burggraaf, 1995, Permeation and separation studies on microporous sol-gel modified ceramic membranes, Microporous Materials, 4, 169-186.
- 23) Smaih, M., T. Jermoumi, J. Marignan and R. D. Noble, 1996, Organic-inorganic gas separation membranes: preparation and characterization, J. membrane Sci., 116, 211-220.