

일반강연 2-3

가수분해반응을 이용한 수소분리용 무기재료막 제조

윤건영, 소재현, 양승만, 조일현, 박승빈
대전시 유성구 구성동 373-1 한국과학기술원 화학공학과

Synthesis of Inorganic Membrane for Hydrogen Separation by Hydrolysis

Keon-Yeong Yoon, Jae-Hyun So, Seung-Man Yang, Ihl-Hyun Cho, Seung-Bin Park
Department of Chemical Engineering, KAIST, 373-1. Kusong-dong, Yusong-gu, Taejon

서론

알루미나 막이나 바이코 글라스(Vycor glass)같은 다공성 무기재료막은 화학적으로 안정하고 열에 잘 견디므로 고온에서 기체를 분리하는 데에 사용될 수 있다. 미세한 기공을 가지고 있는 알루미나막은 수소를 분리하는데 상대적으로 높은 투과도를 나타내고 고온에 잘 견딘다. 기공이 치밀한 알루미나막에 의하여 분리되는 메카니즘은 기체의 분자량에 의존하는 Knudsen확산이 지배적이 된다. 그러나, 분자량의 차이가 크지 않을때는 Knudsen확산에 의한 분리도는 크지 않다. 그래서 분리도의 향상에 대해 많은 사람들이 연구하고 있다.

Seung-Jin Lee등(1)은 Sol-Gel 법에 의해 수소를 선택적으로 투과시키는 촉매물질인 팔라듐을 침적코팅법을 이용하여 여러차례 막의 전체에 균일하게 함침시켜 수소/질소의 분리도가 낮은 압력차하에서 최고 10정도에 이르는 막을 얻었다. 그러나 이 막은 높은 압력차하에서는 성능이 급격히 떨어지는 단점이 있어, 3 psi이상의 압력차하에서는 Knudsen확산 이하로 성능이 떨어지게 된다. 이상연등(2)은 이러한 단점을 보완하기 위하여 Sol-Gel법에 의해 제조된 막의 기공을 치밀화하기 위하여 화학증착법과 유사한 '유기금속 기공저장증발법' 이라고 불리는 방법을 사용하였다.

본연구에서는 Sol-Gel법으로 제조된 막을 개선하여, 높은 압력차에서 조업할 수 있도록 하고자, TEOS와 증류수를 막의 기공내에서 반응시켜 실리카를 기공내에 생성시키고자하는 실험을 수행하였다. 이 연구를 통해 약 25 psi 정도의 압력차하에서도 수소/질소의 분리도가 Knudsen 확산의 수준을 보이는 실용적인 막을 생산할 수 있었다.

실험

Sol-Gel 법에 의한 막제조

알루미나 솔의 제조는 Yoldas의 방법(3)을 따랐으며, 사용된 각 시약의 양과 반응조건은 최적조건을 사용하였다. 팔라듐의 전구체로서의 PdCl_2 는 증류수에 용해되지 않으므로 용액상으로 제조하기 위하여 소량의 염산을 첨가하여 H_2PdCl_4 의 형태로 만들어 준다. 여기에 알루미나 솔을 혼합하는 데 있어 고른 분산을 위해 tip-type sonicator를 이용해 20분동안 sonication을 시켜준다. 이렇게 해서 만들어진 솔을 이용하여 알루미나 지지체에 고르게 코팅하기 위하여 침적코팅(dip coating)방법을 사용하여 수번에 걸쳐 코팅한 후 Furnace에서 Calcination을 시켰다. 실험에 쓰이는 지지체로서는 실제 한외여과용으로 쓰이고 80 nm의 기공크기를 가지는 외경 10mm, 내경 7mm, 길이 500 mm인 비대칭 알루미나 지지체(일본 노리다케사)를 사용하였다.

가수분해에 의한 막기공의 개선

위와 같은 방법으로 만들어진 막을 기반으로 하여, TEOS와 증류수를 이용한 가수분해반응으로 막의 기공을 개선한다. 투과실험과 가수분해반응을 같은 장치에서 가능하게 하도록 제작한 반응장치를 그림 1에 나타내었다. 각각의 온도는 끓는점 이상으로 올려서 TEOS와 증류수의 기포가 생성될 수 있도록 하였다. 질소를 Carrier gas로 사용하여 막의 바깥쪽으로는 TEOS의 기포, 막의 안쪽으로는 증류수의 기포가 날아가도록 하여 TEOS와 증류수가 지지체의 기공내에서 만나 반응이 일어나 실리카가 기공내에 생기도록 유도했다. 이러한 과정을 약 15분간 3-4회에 걸쳐 반복하였다. 반응장치내의 온도는 약 473 K 정도로 유지하여 기포상태가 계속 유지되도록 하였다.

투과실험

반응장치를 투과실험에 맞도록 조정후, 질소기체와 수소기체를 흘려서 투과량을 측정한다. Mass Flow Controller(UFC-1500A, Unit Co.)를 사용하여 투과된 양을 측정하며, 이때 막 안쪽의 압력은 대기압으로 유지시키고 막 바깥쪽의 압력을 변화시키며 측정을 한다.

결과 및 토론

가수분해법에 의해 개선된 막의 성능을 그림2에 나타내었다. 이전의 Sol-Gel법으로 만들어진 막과 비교해보면, Sol-Gel법으로 만들어진 막은 매우 낮은 범위의 압력차하에는 좋은 성능을 보이지만 약 3 psi 이상의 압력차하에서부터 Knudsen 확산의 이론치 맞으로 성능이 급격히 떨어지는데 반해, 가수분해로 기공을 개선한 막은 약 25 psi 까지 Knudsen 확산의 이론치를 넘는 성능을 보여줄 수 있다. 대부분의 실용적인 공정이 2 - 5 기압정도의 압력차하에서 행해지고 있음을 고려하면, 본 연구에 의하여 만들어진 막은 실용적인 측면에 알맞은 특성을 가지고 있다고 말할 수 있다.

참고문헌

1. Seung-Jin Lee *et al.* *Journal of Membrane Science*, 96(1994) 223
2. 이상연, 석사학위 논문, 1995, 한국과학기술원 화학공학과
3. B.E. Yoldas, *Journal of Material Science*, 10(1975) 1956

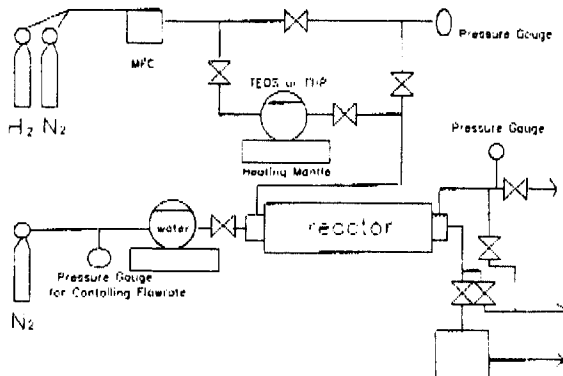


그림 1. 가수분해장치 개략도

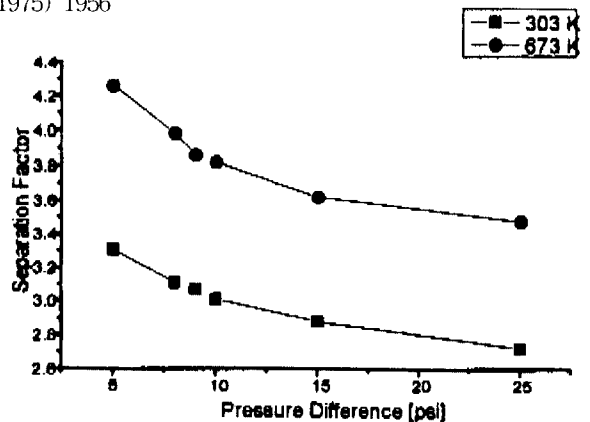


그림 2. 가수분해반응으로 개선된 막의 성능