

## Generalized Maxwell Stefan 모형을 이용한 유기 템플레이팅 실리카/알루미나 복합막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합물의 투과/분리 기구 해석

문 중 호 · 김 민 배 · 강 병 섭\* · 현 상 훈\* · † 이 창 하  
연세대학교 화학공학과, \*연세대학교 세라믹공학과  
(2004년 4월 16일 접수, 2004년 9월 18일 채택)

### Study for Transport and Separation Mechanisms of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Mixture on Organic Templating Silica/Alumina Composite Membrane by Using Generalized Maxwell Stefan model

Jong-Ho Moon · Min-Bae Kim · Byung-Sub Kang\* · Sang-Hoon Hyun\*  
and Chang-Ha Lee

*Dept. of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

*\*Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*

*(Receive 16 April 2004 ; Accepted 18 September 2004)*

#### 요 약

GMS(generalized Maxwell Stefan) 모형을 이용하여 나노기공성 TPABr (Tetrapropylammoniumbromide) templating 실리카/알루미나 복합막에서 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 투과 및 분리 특성을 해석하였다. 담체로 쓰이는 메조포러스 알루미나 지지체에서의 기체 투과는 누슨 확산 (Knudsen diffusion) 및 점성 확산 (viscous diffusion 혹은 Poiseuille flow)에 의존하였으며, 이러한 투과메커니즘은 DGM (dusty gas model)을 통하여 규명할 수 있었다. 본 연구에 사용한 복합막의 분리 특성을 결정 짓는 TPABr templating silica layer의 경우 강한 흡착 특성으로 인하여, 기공 확산 보다는 표면 확산(surface diffusion)을 나타내었다. 따라서 GMS 모형을 통해 다성분계의 표면 확산 투과/분리 메커니즘을 성공적으로 해석할 수 있었다. 본 연구에서 사용된 복합무기막에서는 흡착량과 표면 확산 현상이 복합적으로 일어나기 때문에, 강흡착질인 CO<sub>2</sub>와 비교적 약흡착질인 N<sub>2</sub> 혼합물 분리에 있어, CO<sub>2</sub>의 pore-blocking 현상으로 인해 CO<sub>2</sub>가 투과 농축되었다.

**Abstract** - In this study, gas permeation and separation characteristics of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on nano-porous TPABr(Tetrapropylammoniumbromide) templating silica/alumina composite membrane were studied by using GMS (Generalized Maxwell Stefan) model. Since the transport mechanisms of meso-porous alumina support are Knudsen diffusion and viscous diffusion(or poiseuille flow), they can be identified by DGM (dusty gas model). The transport mechanism of TPABr templating silica layer, which would contribute mainly to the separation of N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture, showed surface diffusion rather than pore diffusion. Therefore, the permeation/separation mechanisms in multi-component surface diffusion were successfully analyzed by the GMS model. In the separation of N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> mixture using the composite membrane, CO<sub>2</sub>, the strongadsorbate, was permeated through the membrane more than N<sub>2</sub> due to the pore-blocking phenomena of CO<sub>2</sub> by adsorption isotherm and surface diffusion.

**Key words** : Silica/Alumina Composite Membrane, DGM, GMS, Adsorption, TPABr templating

## I. 서 론

기체 분리용 실리카/알루미나 복합막의 경우 흡착, 흡수 및 침냉법과 비교하여 설비/조작 비용이 적게 든다. 또한 열적/화학적 안정성, 공간 활용의 용이함, 높은 에너지 효율 등의 장점을 가지고 있으므로 그 응용분야가 확대되고 있다[1].

한편 CO<sub>2</sub> 분리막은 천연가스나 매립지가스에서 CO<sub>2</sub>를 제거하는 CO<sub>2</sub>/hydrocarbon 분리에 먼저 연구되어 일부 실용화되었으나, 연소배가스로부터 CO<sub>2</sub>를 회수하기 위한 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리에는 CO<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>분자의 kinetic diameter가 비슷하기 때문에 개발이 어려웠다. CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합가스 분리에 관한 연구는 지구온난화문제가 본격적으로 거론되기 시작한 1990년 이후인 비교적 최근에 이루어졌다. 따라서, CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 분리를 위한 분리막 및 막분리 공정에 관련된 기술은 상용화측면에서 크게 활성화 되어 있지 않다. 특히 이산화탄소 막분리법에 관한 연구는 원료가스 중에서 CO<sub>2</sub>만을 선택적으로 많이 투과하는 막 개발에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이중 막소재는 고분자막, 무기막(세라믹막), 분자체막(Zeolite membrane, CMS membrane) 등이 연구되고 있다. 무기막은 고온의 연소배가스에서 CO<sub>2</sub>를 바로 분리할 수 있는 장점을 가지고 있으나, 고분자막에 비해 개발이 어려우며 재현성의 문제에서 큰 약점을 가지고 있었다[2].

한편 기체 분리용 무기막 연구 분야는 막의 제조 및 특성화에 많은 연구가 진행되었다. 그러나 이와 더불어 투과 및 분리 특성 규명의 중요성도 강조되고 있다. Burgraaf는 무기막에서의 투과메커니즘을 규명함에 있어서 표면 확산 및 기공 확산의 영향을 강조하였으며[3], Krishina는 zeolite membrane에서 GMS (Generalized Maxwell Stefan)식을 이용하여 다성분계의 투과 분리를 설명하였다[5]. 또한 Kapteijn 등은 정상상태에서 silicalite-1 membrane의 Maxwell Stefan 확산계수를 구하여, 투과/분리 속도특성을 연구하였다[9]. 그러나 silica/alumina composite막에서의 투과/분리 특성에 대한 연구는 매우 미진한 상황이다.

본 연구는 GMS 모형을 사용하여 TPABr (Tetrapropylammoniumbromide) templating 나노 기공성 실리카 복합막에서 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합물의 분리특성을 연구하였다. TPABr templating 실리카 복합막의 경우 특성면에서는 제올라이트막과 비슷하며, 나노사이즈의 체가름 효과 (sieving effect)를 갖고 있을 뿐만 아니라 성형이 비교적 용이한 비정질의 분자체 실리카막이다[6]. 실리카 복합막의 투과 및 분리기구는 누순 확산, 점성 확산 그리고 표면 확산으로 이루어지나, 누순 확산 및 점성 확산의 경우 기체 분리에 있어서 큰 효과를 기대하기 힘들다[3,4]. 따라서 본 연구에서는 GMS 모형을 사용하여 표면 확산에 의한 분리 메커니즘을 중점적으로 연구하였다. Modified Wicke Callenbach diffusion Cell을 이용한 실험을 통해 얻은 실리카 복합막의 투과량과 분리계수는 GMS 모형에 의해 분석되었으며, 이론값은 실험결과와 비교하여 미세공막의 전달현상을 해석하였다.

## II. 막 제 조

### 2.1. 유기 템플레이팅 실리카 졸 제조

복합막의 최종 기체 분리막층을 코팅하기 위한 비공유결합 (noncovalently bonded) 유기 템플레이트 첨가 졸은 2단계 산성 촉매 공정으로 제조한 실리카 졸 (TEOS : EtOH : H<sub>2</sub>O : 1M HCl = 1 : 3.8 : 5.1 : 5.3×10<sup>-3</sup>) 에 비공유결합성 TPABr 를 일정량 첨가하였다[6]. 상온에서 6시간 동안 격렬히 교반한 뒤 50°C 에서 6~24시간 동안 숙성한 졸을 에탄올로 희석 (volume ratio, 2 : 1) 한 다음 syringe filter (0.2μm)로 걸러 제조되었다.

### 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.

### 2.3. 졸-겔 코팅에 의한 나노기공성 실리카 복합막 제조

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 복합담체[6]를 앞서 제조한 유기 템플레이팅 실리카 졸에

20cm/min 의 속도로 dip-drawing 하여 상온에서 1일간 건조시킨 후 1°C/min의 승온속도로 550°C까지 가열한 다음 2시간 동안 유지하여 나노기공성 실리카 복합막을 제조하였다. 코팅 표면의 pin-hole, 균열 등의 결함을 최소화하기 위해 다층 코팅 (2~10회)을 실시하였다. 본 연구에서는 TPABr 실리카 졸을 2회 코팅한 막을 사용하였다. 복합막 및 비지지체에 대한 정보는 Table 1에 자세히 수록하였다[6].

### III. 실험

#### 3.1. 흡착 실험

흡착실험은 TPABr실리카 비지지체에 대해 수행하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이, electric balance(Cahn 2000)를 이용한 gravimetric method를 이용하였다. 분쇄된 비지지체는 스테인리스 망사로 만들어진 hang-down tube에 장착하였으며, 모형 적용시 구형 pellet으로 가정하였다. 이를 이용하여 이산화탄소 및 질소의 흡착 평형과 속도를 측정하였다. 기체는 저압부터 고압까지 계단식 가압법(stepwise pressurization)을 사용하였다. 압력범위는 저압인 0atm~0.9atm이며, 온도 범위는 293-313K에서 실험을 하였다. 매 실험 후 흡착제는 He가스로 퍼지(purge)한 뒤, 진공 및 340°C조건에서 12시간 이상을 활성화(activation)하였다. 모든 데이터는 data acquisition program을 이용하여 실시간으로 저장을 하였다.

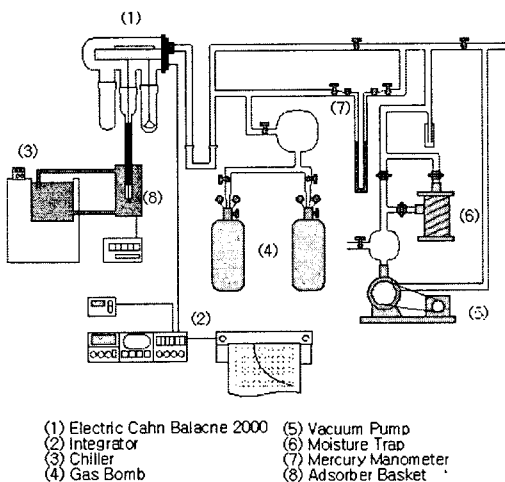


Fig. 1. Schematic diagram of gravimetric method for adsorption measurements : equilibrium and kinetics.

#### 3.2. 막 투과/분리 실험

본 연구에서 막투과 실험은 알루미늄 복합담체와 유기템플레이팅 실리카/알루미나 복합막에서 행하여 졌다. 막투과 실험은 Fig. 2에서 볼 수 있듯이 inlet part, permeate part, retentate part, sweeping part로 구성 되어 있는 modified Wicke-Callenbach cell (tubular type)을 이용하였다. 압력은 pressure regulator 및 metering valve 등을 이용하여 미세 조절하였으며, 온도는 heating tape 및 temperature controller (Eurotherm Co.)를 이용하여 조절하였으며, system의 온도를 측정하기 위해 셀 내부에 RTD (Hanyoung Co.)를 설치하였다. 투과 및 분리는 압력범위 0~5atm, 온도 범위 293~473K에서 실험하였다. Sweeping part는 투과량이 매우 미세할 경우 막투과셀 내에 투과-분리된 기체가 정체되는 현상을 막기 위해 설치하였으며, 분리도 측정시 결과에 영향을 미치지 않기 위해 GC carrier gas인 헬륨 (He)을 이용하였다. 또한 sweeping gas 및 stage cut을 제어해 주기 위해 2개의 MFC (Mass Flow Controller) 및 BPR (back pressure regulator)를 장착하였으며, 시간당 투과율 변화를 측정하기 위해 Wicke-Callenbach cell의 투과부에 MFM (Mass Flow Meter)을 설치하였다.

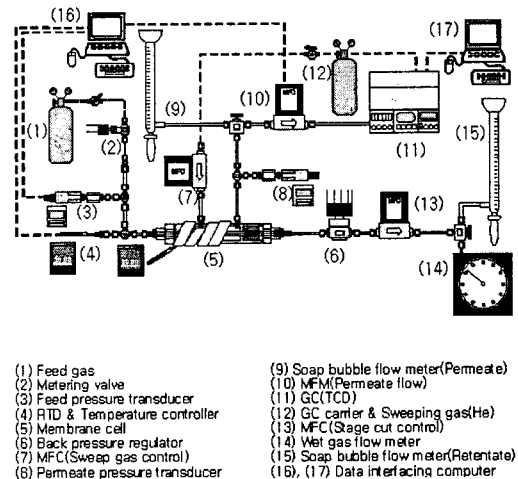


Fig. 2. Schematic diagram of Modified Wicke Callenbach Cell : permeation and separation measurements.

### IV. 이 론

본 실험에서 사용한 실리카/알루미나 복합막의 경우 비지지체와 지지체에서의 투과 특성이 서로 다르다. 비지지체의 경우는 그 기공크기가 0.3-0.5nm 정도의 미세기공이며, 지지체의 경우는 약 100nm의 대기공이다. 따라서 비지지체에서의 경우는 표면 확산에 의한 전달 현상이 지배적이며, 지지체에서의 경우는 누순 및 점성 확산이 지배를 하게 된다[1,3]. 한편 본 실험에 사용한 막의 경우 원통형막으로, Fig. 3에 모식도를 나타내었다. r<sub>1</sub>-r<sub>2</sub>구간은 비지지체이며, r<sub>2</sub>-r<sub>3</sub>구간은 지지체이다.

Table 1. Characteristics of TPABr templating silica layer and alumina composite support.

TPABr templating silica layer	
흡착 실험시 사용된 layer 형태	분쇄형
분쇄된 layer의 지름[mm]	4-5
막에서의 Layer의 두께 [μm]	1.20
밀도, ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	1.86
Layer의 기공도, ε[-]	0.35
Layer의 평균 기공 반지름, r [nm]	0.4-0.5
Layer의 굴곡도, τ [-]	5
Tubular Alumina Composite Support	
밀도, ρ [g/cm <sup>3</sup> ]	3.93
평균 기공 반지름, r [nm]	
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 복합 담체	2.80
유효 길이, L [m]	0.12
내경, r <sub>1</sub> [mm]	4.00
외경, r <sub>2</sub> [mm]	4.80

#### 4.1. 지지체에서의 투과 특성

α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우는 기공의 크기가 분자의 크기에 비해 비교적 크므로, 누순 확산 및 점성 확산이 지배적이게 된다. 이는 Eq.(1)의 누순 넘버 (Knudsen Number), 즉 평균 자유행로 (mean free path)와 기공성 지지체의 지름의 비를 통해 확인 할 수 있다. 누순 넘버가 1이상 일 경우 (Kn >> 1, λ >> d<sub>p</sub>), 평균 자유 행로가 기공지름 보다 크므로 분자 상호간의 충돌보다는

벽과의 충돌에 의존하는 누순 확산에 지배를 받는다. 반대로 누순 넘버가 1이하일 경우 (Kn << 1, λ << d<sub>p</sub>), 분자 상호간의 충돌에 의존하는 점성 확산이 지배적이게 된다. 그러나 대부분의 대기공 (macro-pore)과 중기공 (meso-pore)의 경우는 이 두가지 확산이 동시에 일어나게 된다[1,3,7].

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \tag{1}$$

$$\lambda = \frac{3\mu}{2P} \left( \frac{\pi RT}{2M} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{2}$$

한편 Mason 등[4] 및 A. Tuchlenski 등[8]이 제시한 Dusty Gas Model (DGM)에 의하면, macro/meso-porous membrane의 투과 방정식은 Eq.(3)과 같이 정의 된다.

$$N = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\varepsilon}{\tau} \left( D_k + \frac{B_0 \bar{P}}{\eta} \right) \right) \frac{\partial P}{\partial r} \tag{3}$$

여기서 D<sub>k</sub>[m<sup>2</sup>/sec]는 누순 확산 계수(Eq.(4))이며, B<sub>0</sub>는[m<sup>2</sup>/s] 점성 확산 계수(Eq.(5))이다.

$$D_k = \frac{2r_p}{3} \left( \frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} = 9.7 \times 10^3 r_p \left( \frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4}$$

$$B_0 = \frac{r_p^2}{8} \tag{5}$$

여기서 r<sub>p</sub>는 macro/meso pore의 평균 기공 반지름이다. 한편 정상상태에 도달하면 막의 반경과 상관없이 투과량이 일정하게 유지되므로, 막과 경계면 사이의 중간단계 압력은 다음과 표시될 수 있다[7].

$$P_2 = -\frac{D_1}{B_0/\eta} + \left[ \left( \frac{D_1}{B_0/\eta} \right)^2 + P_1^2 + 2P_1 \left( \frac{D_1}{B_0/\eta} \right) + 2N \cdot \frac{RT \cdot \tau \cdot \bar{r} \ln(r_1/r_2)}{\varepsilon \cdot (B_0/\eta)} \right]^{\frac{1}{2}} \tag{6}$$

#### 4.2. 비지지체에서의 투과 특성

TPABr templating 실리카 layer에서의 투과 특성은 비지지체의 흡착세기 및 기공크기 에 의존하게 된다. 즉 기공크기가 4-5Å이므로, 누순 확산 및 점성 확산은 거의 무시할 수 있다.

반면 표면 확산 (surface diffusion)이나 분자 체가름 (molecular sieving) 등의 현상이 일어날 수 있다[1,3]. 본 연구에서는 비지지체의 표면 확산을 통해 투과 메커니즘을 규명하였으며, GMS (generalized Maxwell Stefan) 식을 이용하였다. 이 식은 다성분계 물질전달에 있어서 매우 적합한 식이라 할 수 있다[1,5,8].

#### 4.2.1. GMS (Generalized Maxwell-Stefan Equation) model

본 연구에서 사용된 흡착 등온식은 간단하면서도, 흡착 등온식 중 가장 활용범위가 높은 Langmuir isotherm 식 (Eq.(7))을 사용하였다.

$$\theta_i = \frac{k_i P_i}{1 + \sum k_j P_j} \quad (7)$$

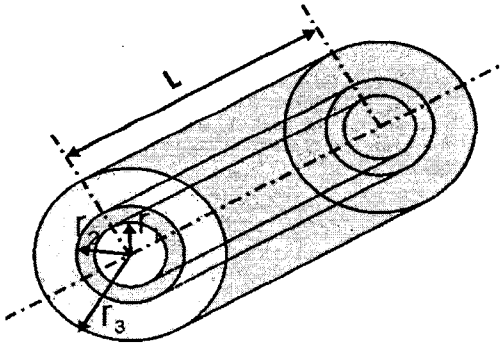


Fig. 3. Schematic diagram of Silica/alumina composite membrane (r<sub>1</sub>-r<sub>2</sub>: TPABr templating silica layer, r<sub>2</sub>-r<sub>3</sub>:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support).

한편, 비지지체에서의 transient surface occupancy는 Eq.(8)을 이용해 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial(\theta)}{\partial t} = \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot [D] \frac{\partial(\theta)}{\partial r} \right) \quad (8)$$

초기조건 및 경계조건은 다음과 같다.

$$t = 0; r_1 \leq r \leq r_3; \theta = 0 \quad (9)$$

$$t \geq 0; r = r_1; \theta_i = \frac{k_i P_{i,1}}{1 + \sum k_j P_{j,1}} \quad (10)$$

$$t \geq 0; r = r_2; \theta_i = \frac{k_i P_{i,2}}{1 + \sum k_j P_{j,2}} \quad (11)$$

위의 수치식은 dynamic simulator인 g-PROM (Process systems enterprise Ltd.) ver. 2.1.1을 사용하여 계산하였다.

#### 4.2.2. Maxwell-Stefan Diffusivity

Fickian diffusivity를 고려한 식에 비해서 Maxwell-Stefan 식의 경우 다성분계로 확장이 용이하다[5]. 다성분계에 있어서 확산계수는 Eq.(12)와 같이 나타낼 수 있다.

$$[D] = [B]^{-1} [\Gamma] \quad (12)$$

특히 2성분계에서의 Maxwell-Stefan 확산 계수 [B]의 행렬식은 Eq.(13)와 같다.

$$[B] = \begin{bmatrix} \frac{1}{D_1} + \frac{\theta_2}{D_{12}} & -\frac{\theta_1}{D_{12}} \\ -\frac{\theta_2}{D_{12}} & \frac{1}{D_2} + \frac{\theta_1}{D_{12}} \end{bmatrix} \quad (13.a)$$

$$[B]^{-1} = \begin{bmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left(1 + \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}}\right) & \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} \\ \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}} & \left(1 + \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}}\right) \end{bmatrix} \frac{1}{1 + \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} + \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}}} \quad (13.b)$$

또한 thermodynamic factor [Γ]의 경우 아래의 식(14.a)으로 정의된다.

$$\Gamma_{ij} = \left( \frac{q_{j,sat}}{q_{i,sat}} \right) \frac{\partial \ln P_i}{\partial \ln q_j} \quad (14.a)$$

한편 흡착 등온식 (q<sub>i</sub>)가 Langmuir isotherm model인 경우, Eq.(14.a)는 Eq.(14.b)로 표현 될 수 있다.

$$[\Gamma] = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} = \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \begin{bmatrix} 1 - \theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1 - \theta_1 \end{bmatrix} \quad (14.b)$$

위의 확산 계수의 Matrix 계산을 통한 [D]를 이용해서 2성분계의 몰플럭스(mole flux)를 계산 할 수 있다.

$$\begin{aligned} (N) &= -\rho \varepsilon q_{sat} [D] \nabla \theta \\ &= -\rho \varepsilon q_{sat} [D] \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left( r \frac{\partial \theta}{\partial r} \right) \end{aligned} \quad (15)$$

여기서  $\rho$ [g/m<sup>3</sup>]는 layer의 밀도,  $\epsilon$ [-]는 layer의 공극률 그리고  $q_{sat}$ [mol/g]은 평형 흡착량을 나타낸다[10].

### 5. 결과 및 토론

#### 5.1. 지지체에서의 투과 특성

Fig. 4는 지지체의 투과 특성을 나타낸 그림으로서, 누순 확산과 점성 확산의 조합으로 이루어진 Eq.(3)을 이용하였다. 누순 확산 계수 및 점성 확산 계수는 Table 2에 수록하였다. 누순 확산 계수의 경우 Table 2를 보면 온도에 따라 증가하는 형태를 보이며, 이는 Eq.(4)로 잘 나타나고 있다.

한편, 지지체에서의 투과의 경우, 이산화탄소, 질소 모두 아래로 볼록(concave curve)형의 곡선을 나타내고 있으며, 이러한 경향은 점성 확산이 영향을 미치고 있음을 의미한다. 즉 몰플럭스는 압력의 2차항으로 표현되는데, 이는 Fig. 4에서의 아래로 볼록의 개형을 나타낸다. 한편 Table 1에서 볼 수 있듯이 온도 증가에 따라 점성 확산의 계수는 다소 감소함을 알 수 있다. 점성 확산의 경우 대기공에서 분자간의 상호 충돌이기 때문에 온도와 무관한 식인 Eq.(5)로 표현되어 있으나, 온도의 증가는 분자의 운동의 증가를 의미하므로 온도에 무관한 식으로 표현하기 어렵다. 따라서 본 연구에서는 실험 데이터에 Eq.(3)을 대입하여 parameter를 얻는 비선형회귀법 (non-linear regression)이 이용하였다. 이때 회귀법에는 MS-FORTRAN의 Nelder-mead optimizer를 이용하였다.

Table 2. Pure gas permeation coefficient due to the Knudsen and viscous diffusion on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support at 293K and 313K.

	293K		313K	
	$B_0$ (m <sup>2</sup> )	$D_k$ (m <sup>2</sup> /s)	$B_0$ (m <sup>2</sup> )	$D_k$ (m <sup>2</sup> /s)
CO <sub>2</sub>	$9.53 \times 10^{-16}$	$1.57 \times 10^{-5}$	$8.57 \times 10^{-16}$	$2.58 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$6.65 \times 10^{-16}$	$2.96 \times 10^{-5}$	$1.24 \times 10^{-15}$	$3.01 \times 10^{-5}$

#### 5.2. 복합막에서의 투과/분리 특성

본 연구에서 사용한 복합막의 경우 최종적으로 만든 막은 아니며, 제조 단계에서 흡착성 비지지체의 특성을 규명하기 위해 그 두께를 매우 얇게 조절한 (비지지체 2회 코팅) 막이다.

Fig. 5는 이산화탄소 및 질소의 복합막에서의 single gas 투과량을 나타내고 있으며, 이는 GMS model (Eq.(15))로 나타낼 수 있다.

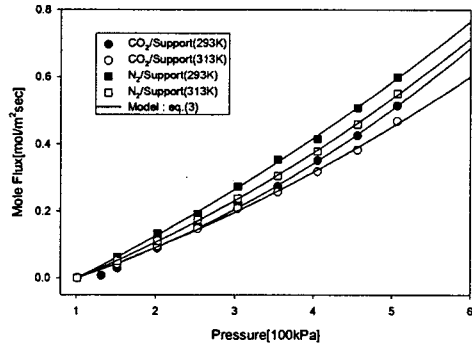


Fig. 4. Permeate fluxes of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite support at 293K with predicted curves by Eq.(4).

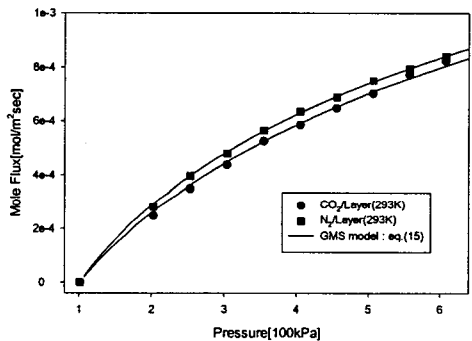


Fig. 5. Permeate fluxes of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on TPABr templating silica layer at 293K with predicted curves by Eq.(4).

그림에서 볼 수 있듯이 TPABr templating silica layer의 경우, 표면 확산이 주요 투과 메커니즘으로 저압부에서는 투과량이 급격히 증가하고, 압력이 증가할수록 기공에서의 점유율이 높아져 투과량 증가량이 급격히 줄어들게 된다. 따라서 표면 확산이 주로 일어나는 막에서의 투과량 등온곡선은 위로볼록형 (convex type)을 나타내게 된다. 한편, GMS model은 비지지체 미세기공에서의 분자의 occupancy 및 분자 상호간의 작용을 바탕으로 제안된 식이므로, 흡착 데이터가 필수적이다. 흡착곡선은 Langmuir isotherm model (Eq.(7))을 사용하여 필요한 parameter를 얻었다. 이에 대한 결과인  $K_i$ ,  $q_{sat,i}$ 는 Fig. 6 및 Table 3에 나타내었다.

Generalized Maxwell Stefan 모형을 이용한 유기 템플레이팅  
실리카/알루미나 복합막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합물의 투과/분리 기구 해석

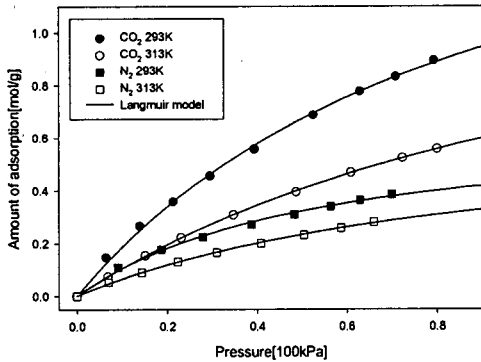


Fig. 6. Equilibrium isotherm curves of CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> on TPABr templating SiO<sub>2</sub> layer at 293.15–313.15K and 0–0.8kPa.

Table 3. Equilibrium adsorption parameters of TPABr templating silica layer applied to Langmuir model.

	293K		313K	
	$C_{sat}$ (mol/g)	$K$ (Pa <sup>-1</sup> )	$C_{sat}$ (mol/g)	$K$ (Pa <sup>-1</sup> )
CO <sub>2</sub>	$1.92 \times 10^{-3}$	$1.07 \times 10^{-5}$	$1.45 \times 10^{-3}$	$0.77 \times 10^{-5}$
N <sub>2</sub>	$0.66 \times 10^{-3}$	$1.88 \times 10^{-5}$	$0.63 \times 10^{-3}$	$1.10 \times 10^{-5}$

평형 흡착량은 이산화탄소가 질소에 비해 더 크며, Langmuir parameter( $K_i$ )의 경우 질소가 더 큰 것을 확인 할 수 있다. 이는 고압부에서는 압력의 변화에 따라 이산화탄소가 흡착량이 더 크다는 것을 의미한다. 질소는 저압부에서 비지지체에 더 favorable한 곡선을 나타내고 있음을 알 수 있다. 한편 이산화탄소의 경우 분자와 기공성매체간의 상호작용이 매우 강하며, 이미 흡착된 분자간의 lateral 방향의 상호작용 및 정전기적 인력 역시 질소에 비해 강한 편이다. 즉 지지체에서의 이산화탄소의 흡착량은 질소에 비해 상대적으로 크며, 이는 지지체에서의 표면 확산이 고려되어야함을 의미한다. 따라서 비지지체에서의 이산화탄소 및 질소 단일 성분 투과량에 Eq.(15)와 Eq.(7)을 적용하여 Maxwell-Stefan diffusivity를 얻어낼 수 있다 [10]. 결과는 Table 4.에 수록하였으며, 이를 Eq.(13)에 대입하여 multi-component permeation으로 확장 예측하였다 흡착능이 강한 이산화탄소의 경우 초반에는 투과량이 작게 유지되다가 일정시간이 지남에 따라 급격히 증

가하였으며, 질소의 경우 비지지체와의 affinity(특히 흡착력)가 비교적 약하여 상대적으로 빠른 시간부터 투과되기 시작하였다. 즉 표면 확산이 강한 이산화탄소가 비지지체의 micro-pore에 흡착되어 기공을 점유하기 전에 흡착력이 약하고 확산속도가 빠른 질소가 먼저 기공을 통과하게 된다. 그러나 시간이 지날수록 기공은 이산화탄소에 의해 점유되어 질소의 투과를 방해하고, 따라서 이산화탄소의 투과량이 증가하게 된다[3,11].

Table 4. Maxwell Stefan diffusivity of TPABr templating silica layer.

	293K	313K
	$D_{MS}$ (m <sup>2</sup> /s)	
CO <sub>2</sub>	$6.21 \times 10^{-13}$	$8.24 \times 10^{-13}$
N <sub>2</sub>	$1.66 \times 10^{-12}$	$1.88 \times 10^{-12}$

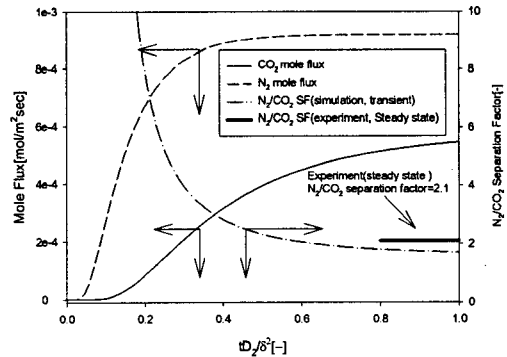


Fig. 7. Simulation for transport of CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> mixture on TPABr templating silica layer at 293K ( $P_{CO_2}:P_{N_2}=250:250$ kPa).

Fig. 7에서 볼 수 있듯이 투과 초기에는 N<sub>2</sub>의 농도가 급격히 증가하다가 steady-state에 도달함에 따라 CO<sub>2</sub>의 농도가 농축된다. 이는 N<sub>2</sub>같이 상대적으로 작은 kinetic diameter (3.68Å), linear structure의 약흡착성 기체의 경우 초기에 CO<sub>2</sub>와 같은 강흡착성 기체(kinetic diameter; 4.00Å, linear structure)가 표면에 흡착되기 전까지 투과량이 증가하다가 CO<sub>2</sub>가 막기공 표면에 흡착되고 동시에 표면 확산을 일으키기 시작함에 따라 CO<sub>2</sub> 분자들에 의한 pore blocking effect이 발생하게 되기 때

문이다. 그 결과 N<sub>2</sub>와 같은 약흡착질의 농도는 일정 수준을 유지하게 되고 강흡착질인 CO<sub>2</sub>의 농도는 점차로 증가하게 된다.

결과적으로 N<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub> separation의 경우 초기에 질소가 농축되어 나올 때는 질소의 선택도가 높게 나오지만, 시간이 지날수록 흡착능력이 좋은 이산화탄소가 기공을 점유하게 되고, 표면 확산 및 pore-blocking으로 인하여 이산화탄소가 농축되어서 나온다.

### 6. 결 론

나노기공성 TPABr templating 실리카/알루미나 복합막을 이용하여 기체 투과 및 분리 실험 한 결과 담체로 쓰이는 메조포러스 알루미나 지지체에서의 기체 투과 원리는 크게 누슨 확산 (Knudsen diffusion) 및 점성확산 (viscous diffusion 혹은 Poiseuille flow)에 의존하게 되며, 이러한 투과메커니즘은 DGM (dusty gas model)을 통하여 규명할 수 있었다. 투과도 및 선택도는 분자의 크기에 의존하였으나, 지지체의 경우 매우 적은 흡착량 및 100nm 전후의 macro-pore로 인하여 높은 선택도를 기대하기는 힘들다. 반면 비지지체의 경우 강한 흡착력으로 인하여 표면 확산 및 pore-blocking 이 일어나며, 흡착성 기체가 더 큰 선택도를 얻게 된다. 이러한 현상은 본 연구에 사용된 GMS 모형에 의해서도 잘 예측되었다. 그러나 본 연구에서 사용한 복합막의 경우 흡착성 비지지체의 두께를 매우 얇게 조절함 (비지지체 2회 코팅)으로서 낮은 이산화탄소 선택성을 보였다. 그러나 비지지체의 코팅을 추가하면 보다 높은 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 선택도를 얻을 수 있을 수 있으며, 이러한 복합막의 투과 메커니즘도 GMS 모형을 이용하여 예측할 수 있다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 특정기초연구 (R01-1999-000-00198-0)의 연구비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사를 드립니다.

### 사 용 기 호

$D_i$  Maxwell-Stefan diffusivity of component  $i$  [ $m^2/s$ ]

$[D]$  matrix of Maxwell-Stefan diffusivity [ $m^2/s$ ]  
 $D_K$  Knudsen diffusion coefficient, [ $m^2/s$ ]  
 $B_0$  viscous diffusion coefficient, [ $m^2/s$ ]  
 $K_i$  parameter in the Langmuir adsorption isotherm, [ $Pa^{-1}$ ]  
 $N_i$  molar flux of species  $i$ , [ $mol/m^2s$ ]  
 $P_i$  partial pressure of species  $i$ , [ $Pa$ ]  
 $q_{sat}$  total saturation concentration, [ $mol/g$ ]  
 $R$  gas constant, [ $8.314/mol \cdot K$ ]  
 $t$  time, [ $s$ ]  
 $T$  absolute temperature, [ $K$ ]  
 $r$  radius of membrane, [ $m$ ]

### 그리스 문자

$[\Gamma]$  matrix of thermodynamic factors  
 $\epsilon$  porosity of membrane, [-]  
 $\theta_i$  fractional surface occupancy of component  $i$ , [-]  
 $\rho$  density of membrane, [ $g/m^3$ ]  
 $\tau$  tortuosity factor, [-]

### 아 래 첨 자

$i$  referring to component  $i$   
 sat parameter value at saturation  
 in inner membrane  
 out outer membrane

### 참 고 문 헌

- [1] 한국막학회 편저, **막분리-기초**, 1판, 자유아카데미, (1996).
- [2] 한국막학회 편저, **막분리-응용**, 1판, 자유아카데미, (1996).
- [3] A. J. Burggraaf and L. Cot, *Fundamentals of inorganic membrane science and technology*, Elsevier (1996).
- [4] E. A. Mason and A. P. Malinauskas, *Gas Transport in Porous Media : The Dusty-Gas Model*, Elsevier (1983).
- [5] R. Krishna, L.J.P. van den Broeke, The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes, *The Chemical Engineering Journal*, 57, 155-162, (1995).



Generalized Maxwell Stefan 모형을 이용한 유기 템플레이팅  
실리카/알루미나 복합막의 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 혼합물의 투과/분리 기구 해석

- [6] S. M. Yang, Y. E. Lee, S. H. Hyun and C. H. Lee, Organic-templating approach to synthesis of nanoporous silica composite membranes (I) : TPA-templating and CO<sub>2</sub> separation, *J. Materials Sci.*, **37**, 1 (2002).
- [7] P. Uchytil, Gas permeation in ceramic membranes Part 1. Theory and testing of ceramic membranes, *J. Memb. Sci.*, **97**, 139 (1994).
- [8] A. Tuchlenski, P. Uchytil, A. Seidel-Morgenstern, An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass, *J. Memb. Sci.*, **140**, 165-184 (1998).
- [9] F. Kapteijn, J. A. Moulijn, R. Krishna, The generalized Maxwell-Stefan model for diffusional in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings, *Chemical Engineering Science*, **55**, 2923-2930 (2000).
- [10] F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, G. Zheng, J. Poppe, J. A. Moulijn, Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane Application of the generalized Maxwell-Stefan equations, *The Chemical Engineering Journal*, **57**, 145-153 (1995).
- [11] R. T. Yang, Gas Separation by Adsorption Process, Butterworths, (1987).
- [12] J. H. Moon, H. Ahn, S. H. Hyun and C. H. Lee, Separation Characteristics of Tetrapropylammoniumbromide Templating Silica/Alumina Composite Membrane in CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> Systems, *Korean Journal of Chemical Engineering*, **21**(2), (2004).