

미세공 CA(cellulose acetate)막을 이용한 혼합기체 분리기구에 관한 연구

민동순 · 조찬휘 · 이한주

연세대학교 공과대학 화학공학과
(1990년 9월 5일 접수, 1991년 5월 20일 채택)

A Study on Mechanism of Mixed Gas Separation Using Microporous CA(cellulose acetate) Membrane

Dongsoon Min, Chanhwi Cho and Hanju Lee

Dept. of Chem. Eng., Yonsei Univ., Seoul Korea
(Received 5 September 1990; accepted 20 May 1991)

요 약

막을 통한 혼합기체 분리현상을 해석하기 위하여 Viscous Leak Model과 Weller Steiner Model로부터 구한 투과 플럭스 이론치와 실험치를 비교하여 분리기구를 해석하였다. CA(SEPA-97)막을 사용하여 온도, 압력 변화에 따른 수소-일산화탄소(1:1) 혼합기체의 분리실험을 행하였고 Viscous Leak Model의 계산을 위해 BET방법으로 막의 기공 크기분포를 구하였다. Weller Steiner Model보다 Viscous Leak Model에 의한 예측값이 그 경향이 비슷하고 절대치도 비교적 잘 일치하였다.

Abstract—To analyse the phenomena of mixed gas separation via a membrane, experimental data and calculated data by the Viscous Leak Model and the Weller Steiner Model were compared. In the experimentals, separation data of H_2 -CO (1:1) gas through a CA membrane (SEPA-97) at different temperature and pressure were obtained. For the Viscous Leak Model calculation, a pore size distribution of the membrane by the BET method was used. The predictions by the Viscous Leak Model was significantly better than those by the Weller Steiner Model. Considering the uncertainty involved with the accurate measurement of pore size distribution on the skin of the membrane, the results by the Viscous Leak Model were rather good.

1. 서 론

지난 20년간 기체분리막 개발에 많은 투자를 한 결과 1977년 Monsanto사에서 Prism 분리기를 개발하여 기체분리막 공정이 성공적으로 상업화되었다. 분리막법은 현재 널리 사용되고 있는 보편화된 기술인 심냉법이나 PSA법에 비하여 설비 투자뿐만 아니라 에너지 소비가

작은 장점이 있고 더구나 적은 양의 기체를 생산하는데 경제적이며 장비가 가볍고 좁은 공간에서도 사용할 수 있다. 분리막을 이용한 기체분리 공정은 수소의 회수 및 정제, 탄산가스의 회수 및 정제, 공기 중의 산소 및 질소 분리 그리고 biomass에서 나오는 기체들을 분리하는 등에 많이 응용되고 있다[6]. 하지만 분리막의 장점에도 불구하고 아직까지는 짧은 사용역사와 분리막

공정에 대한 인식 부족으로 다양하게 사용되고 있지 못한 실정이다. 기체분리막은 크게 미세공막과 비공성막으로 대별되는데 비공성막을 통한 흐름의 주요 전달 기구는 막표면으로의 기체분자용해, 막내에서의 확산, 막이면에서의 탈착 등으로 복잡하게 이루어져 있으며 투과 선택성은 분리막과 기체분자 사이의 물리화화학적 특성에 의존한다[3]. 한편 미세공막을 통한 흐름은 Knudsen 확산이 지배적인 것으로 알려져 있으며 이는 기체의 분자량과 밀접한 관련이 있다[1].

따라서 본 연구에서는 CA(SEPA-97)막을 미세공막으로 해석하여 혼합기체가 Knudsen 확산, 전이 확산, 분자 확산으로 이루어진 흐름기구를 가진다고 가정하여 투과량과 분리 효과에 대한 실험치와 이론치의 비교분석을 통해 미세공막의 전달기구 해석에 기초자료로 제시하고자 한다.

2. 이 론

2-1. 기공내의 확산기구

전형적인 확산장벽은 거의 일정한 직경의 수많은 작은 기공들을 포함한 얇은 막으로 이루어져 있는데 이때 장벽으로의 용해가 없이 흘러 지나간다면 기공의 크기에 따라서 여러 다른 전달기구로 분리현상이 일어날 수 있다[4, 5].

2-1-1. Knudsen 확산

기체가 기공을 통과할 때 기공의 크기가 매우 작거나 분자크기가 매우 커서 다른 분자들과 충돌하는 분율보다 벽과 충돌할 분율이 더 큰 경우 이 때의 확산을 Knudsen 확산이라 한다. 그 기준은 한 분자가 움직이면서 다른 분자와 충돌할 때까지 움직이는 거리인 평균자유경로 λ 에 의존하며 그 정의는 아래와 같다.

$$\lambda = \frac{3.2 \mu}{P} \left(\frac{RT}{2\pi M} \right)^{1/2} \quad (1)$$

λ 와 기공직경 D 의 비는 Knudsen number로 정의되며 λ/D 가 10보다 큰 경우 Knudsen 확산이 지배적이 되며 이 때 기체의 분리현상이 일어난다.

2-1-2. 분자 확산

λ/D 가 1보다 작은 경우에는 분자와 분자간 충돌분율이 벽과의 충돌분율보다 훨씬 크게 되는데 이 때를 분자확산이라고 하며, 이 때는 전혀 기체가 분리되지 않는다.

2-1-3. 전이 확산

λ/D 의 값이 분자확산과 Knudsen 확산영역의 사이에 있어서 두 가지 형태가 동시에 일어날 때이며, 이 경우의 총투과량은 Knudsen 확산에 의한 투과량과 분자확산에

의한 투과량의 대수합으로 나타난다[4].

2-2. Viscous Leak 모델

반경 r 인 원형기공을 통한 Knudsen 확산 및 분자확산에 의한 속도는 각각 Knudsen의 법칙과 Poiseuille의 법칙을 따르며 투과 플럭스 J_k , J_v 는 아래와 같다.

$$J_k = \frac{8 r (P_1 - P_2)}{3 L (2 \pi M R T)^{1/2}} \quad (2)$$

$$J_v = \frac{r^2 (P_1^2 - P_2^2)}{16 L \mu R T} \quad (3)$$

Present와 de Bethune은 중간영역에서의 속도를 예측하기 위하여 두 식의 합으로 표시되는 다음식을 제안하였다[7, 8].

$$J = \frac{a(P_1 - P_2)}{M^{1/2}} + \frac{b(P_1^2 - P_2^2)}{\mu} \quad (4)$$

여기에서 a , b 는 실험에 의해서 얻어지는 막상수로서, a 는 Knudsen 확산이 일어나는 평균기공 r_k 와 기공분율 ϵ_k 로 이루어져 있고, b 는 분자확산이 일어나는 평균기공 r_v 와 기공분율 ϵ_v 로 이루어져 있다. 위 식을 다시 표현하면[1]

$$J = \frac{8 r_k (P_1 - P_2) \epsilon_k}{3 L (2 \pi M R T)^{1/2}} + \frac{r_v^2 (P_1^2 - P_2^2) \epsilon_v}{16 L \mu R T} \quad (5)$$

이 식을 이성분 기체혼합물에 대해 정리하면 다음 두 식으로 표현된다.

$$J_1 = \frac{a}{M_1^{1/2}} (P_1 X_1 - P_2 X_2) + \frac{b}{\mu_m} X_1 (P_1^2 - P_2^2) \quad (6)$$

$$J_2 = \frac{a}{M_1^{1/2}} [P_1 (1 - X_1) - P_2 (1 - X_2)] + \frac{b}{\mu_m} (1 - X_1) (P_1^2 - P_2^2) \quad (7)$$

여기서,

$$a = \frac{8 r_k \epsilon_k}{3 L (2 \pi R T)^{1/2}} \quad \text{이고} \quad b = \frac{r_v^2 \epsilon_v}{16 L R T} \quad (8), (9)$$

2-3. Weller-Steiner 모델

도입된 흐름, 투과된 흐름, 배제된 흐름의 molar flow rate를 각각 G_F , G_P , G_R 로 표시하고 이성분기체 중 가벼운 기체의 조성을 각각 X_F , X_P , X_R 로 표시한다.

물질의 축적이 없는 정상상태흐름에서 수지를 취하면

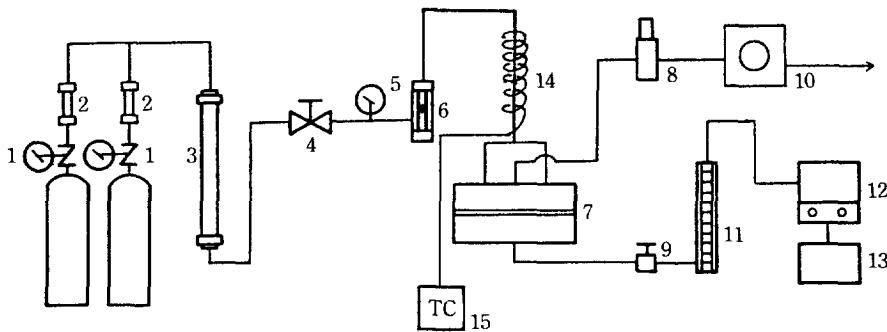


Fig. 1. Schematic diagram of permeation experimental system.

- | | | |
|-----------------------|----------------------------|----------------------------|
| 1. Pressure regulator | 2. Check valve | 3. Gas filter |
| 4. Needle valve | 5. Pressure gauge | 6. Rotameter |
| 7. Permeation cell | 8. Back pressure regulator | 9. Three way valve |
| 10. Wet test meter | 11. Soap flow meter | 12. G.C. |
| 13. Integrator | 14. Heating band | 15. Temperature controller |

$$G_F = G_P + G_R \quad (10)$$

$$G_F X_F = G_P X_P + G_R X_R \quad (11)$$

이 되고 stage cut(θ)은 아래와 같이 정의된다.

$$\theta = \frac{G_P}{G_F} = \frac{\text{molar flow rate of permeate stream}}{\text{molar flow rate of feed stream}} \quad (12)$$

이 때, 도입측과 배제측의 전압과 조성이 같은 완전 혼합(perfect mixing)의 경우를 가정하면 아래 Weller-Steiner식을 얻을 수 있다[2].

$$J_P X_P = \Gamma_A (P_1 X_R - P_2 X_P) \quad (13)$$

$$J_P (1 - X_P) = \Gamma_B [P_1 (1 - X_R) - P_2 (1 - X_P)] \quad (14)$$

여기서, J_P 는 투과 플럭스이며 Γ 는 투과도로서 다음과 같이 정의된다.

$$\Gamma = \frac{J_P}{A(P_1 - P_2)} \quad (15)$$

Γ_A , Γ_B 는 각각 가벼운 기체와 무거운 기체의 투과도를 나타내며 A 는 막의 단면적이다.

3. 실험

3-1. 기체 투과 장치

기체의 투과를 측정하는 장치를 Fig. 1에 나타내었다. 고압의 gas cylinder로부터 나온 기체는 line regulator에 의해 조절되어 일정압력으로 투과 cell내에 들어가게

된다. Cell내로 들어가기 전에 heating band에 의해 공급측기체가 가열되며 막을 투과한 기체의 유속은 soap bubble flow meter로 측정하였으며 배제흐름측은 큰 유속때문에 wet test meter로 분석하였다.

3-2. 조업변수

조업변수는 막양단간 압력차와 공급기체의 온도이며, 이용압력차는 gas cylinder에 부착된 pressure regulator와 배제흐름측에 부착된 back pressure regulator로 조절하였고, 조작범위는 98-588 kPa이며 49 kPa 단위로 측정하였다. 완전혼합의 조건을 유지시켜주기 위하여 $\theta \leq 0.02$ 로 하였고 cut의 조절은 back pressure regulator로 조절하였다[9]. 온도조절은 공급측에서 cell로 들어오기 전의 관외부에 heating band를 감아서 열을 가하고, 막상단에서의 정확한 기체의 온도를 알기 위해 thermocouple을 cell 내부에 부착하였다. 온도조작범위는 20-30°C로 5°C 단위로 측정하였다.

3-3. 공급가스제원 및 투과기체분석

본 실험에 사용한 기체는 수소, 일산화탄소, 이성분 혼합기체 등 세 가지였으며 순수기체는 각 성분의 투과도측정을 위하여 사용하였다. 일산화탄소와 혼합기체는 동진중합가스의 순도 99.9%의 기체를 사용하였으며 혼합기체는 1:1 몰비로 되어 있다.

투과된 기체의 조성분석은 gas chromatography(Shimadzu 7A)를 사용하였다.

3-4. Cell 구조

투과 cell의 전체직경은 171 mm이며 재질은 SUS 316

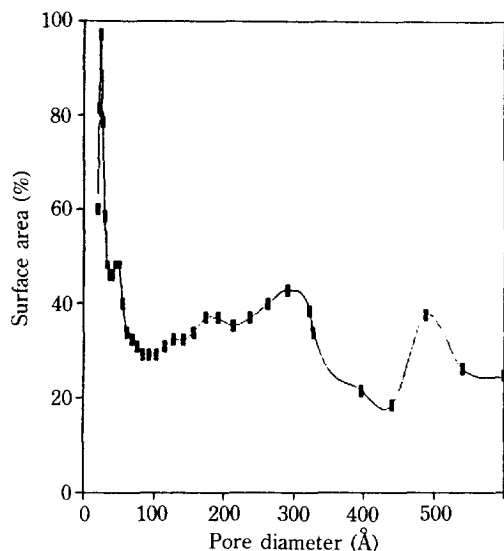


Fig. 2. Plot of pore size distribution of overall membrane surface.

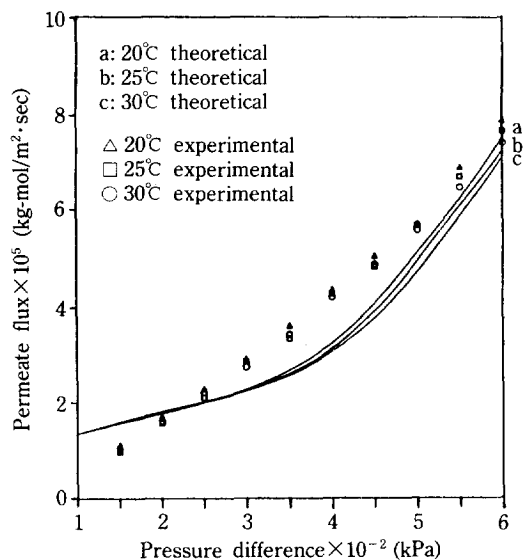


Fig. 3. H₂ gas flux prediction by Viscous Leak Model.

stainless steel로 되어 있고, 상하 두 부분으로 이루어져 막을 넣은 후 밀착을 하기 위해 O-ring이 내부에 있고 양단을 bolt와 nut로 조이게 되어 있다. 막지지체로는 stainless steel로 된 다공성 지지판을 사용하였다.

3-5. 막처리 및 제반사항

본 실험에 사용한 막은 Osmonics Co.의 SEPA97막이며 cellulose acetate로 되어 있다. 지지체를 제외한 막 유효 두께는 0.0095 cm이며 막유효면적은 22.06 cm²

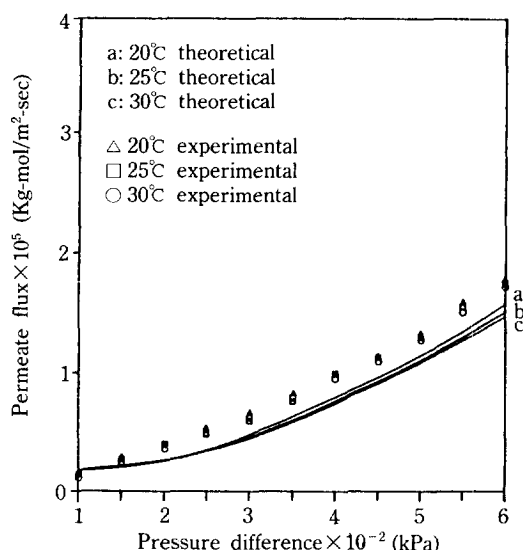


Fig. 4. CO gas flux prediction by Viscous Leak Model.

이다. 막 기공내에 있는 수분을 제거하기 위하여 iso-propyl alcohol에 2시간 정도 넣어 치환한 후, 다시 iso-propyl alcohol을 제거하기 위해 2시간 정도 n-hexane에 처리하고 n-hexane을 대기 중에서 증발시켰다.

4. 실험결과 및 고찰

4-1. 막기공 크기분포

B.E.T. 방법을 이용하여 측정한 막의 기공크기분포를 Fig. 2에 나타내었다. 기공크기분포는 크게 20 Å 및 300 Å 내외의 두 영역으로 분포되어 있는데 비대칭성막을 통한 흐름의 해석을 위해서 필요한 기공분포는 막전면에 대한 것이므로 막이면의 기공크기분포로 생각되는 후자를 변전자($r_p \leq 40$ Å)만을 택하여 Viscous Leak Model에 적용하였다.

4-2. 순수기체 실험결과

각 순수기체에 대해서 얻은 투과 플럭스와 Viscous Leak Model에 의해 예측한 이론치를 비교하여 Fig. 3, 4에 나타내었다. 수소는 일산화탄소에 비해 분자량이 작으므로 수소의 투과도가 더 크게 나타났다.

4-3. 혼합기체 실험결과

Fig. 5에 온도에 따른 혼합기체의 투과도를 나타냈으며 Fig. 6-8은 각 온도에 따른 혼합기체의 플럭스 실험치와 Weller-Steiner Model 및 Viscous Leak Model에 의한 이론치를 비교한 것이다. 온도가 감소하고 압력이 증가함에 따라 투과도가 증가하는 경향을 보였다. Fig. 3,

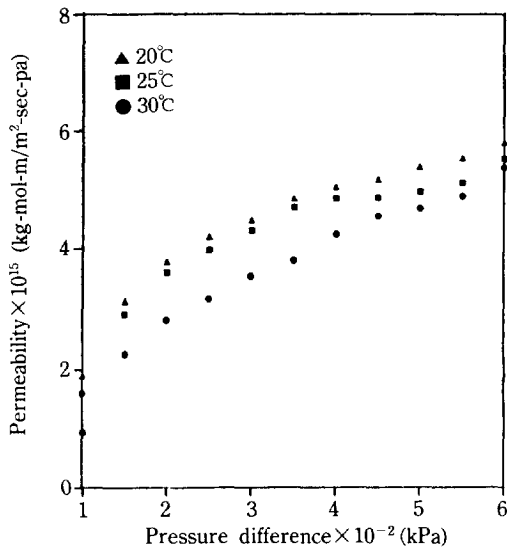


Fig. 5. Dependence of the permeabilities of SYN gas on pressure difference.

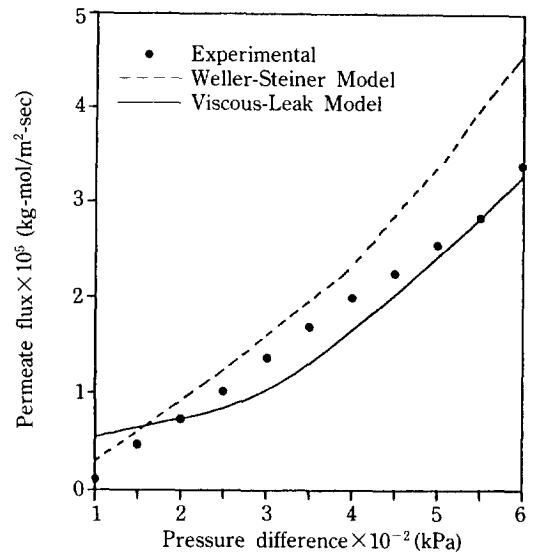


Fig. 7. Plot of permeate flux vs. pressure difference at 25 °C.

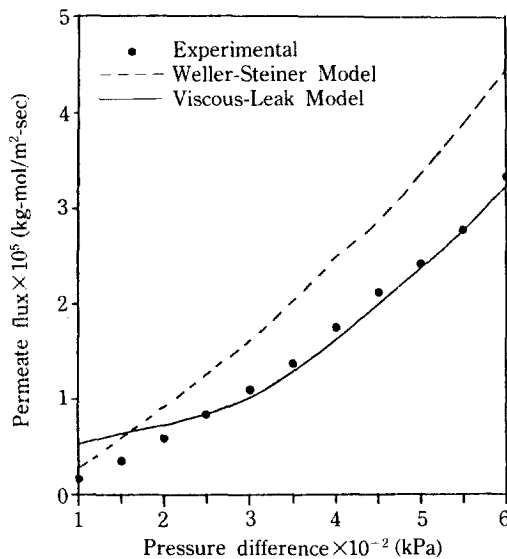


Fig. 6. Plot of permeate flux vs. pressure difference at 20 °C.

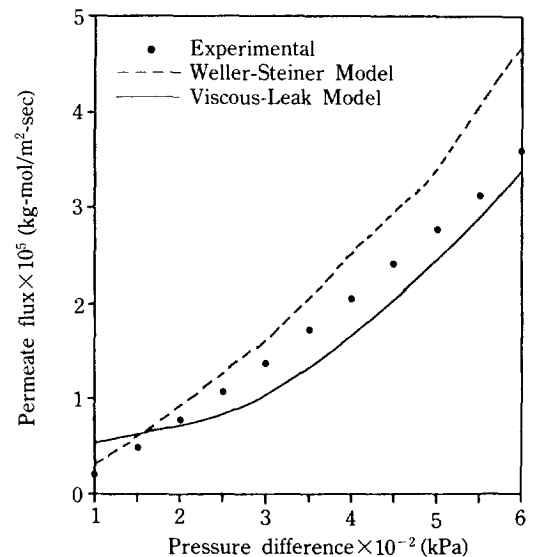


Fig. 8. Plot of permeate flux vs. pressure difference at 30 °C.

4, Fig. 6-8의 경우 플럭스는 압력차의 증가에 따라 증가하는 경향을 보이고 있으나 낮은 압력영역에서는 실험치와 기울기가 다소 차이를 보이고 있다. 이는 계의 압력이 커짐에 따라 점성흐름이 전체흐름속도를 지배하므로 Poiseuille 법칙에 잘 따르고 있지만 낮은 압력영역에서는 Knudsen 확산이 지배적이 되며, 기공크기 분포에 의해 결정되는 상수값에 민감해지는데 현재 비대칭막의 정확한 기공크기 측정방법이 없기 때문에 기

공크기 측정에서 수반되는 오차때문으로 사료된다. Fig. 8, 9는 CO-H₂ 혼합기체에 대한 permeate상의 수소부화 및 총괄분리인자에 대한 압력의 영향을 나타낸 것이다. 투과된 혼합기체의 조성 및 총괄분리인자는 압력에 따라 증가하다가 일정압력 이상에서는 서서히 감소하기 시작하며 Fig. 6-8에서 혼합기체의 Viscous Leak Model에 의한 플럭스 예측값 역시 일정 압력에서 급격히 증가하는 것으로 보아 이 부근이 Knudsen 흐름과 분자흐

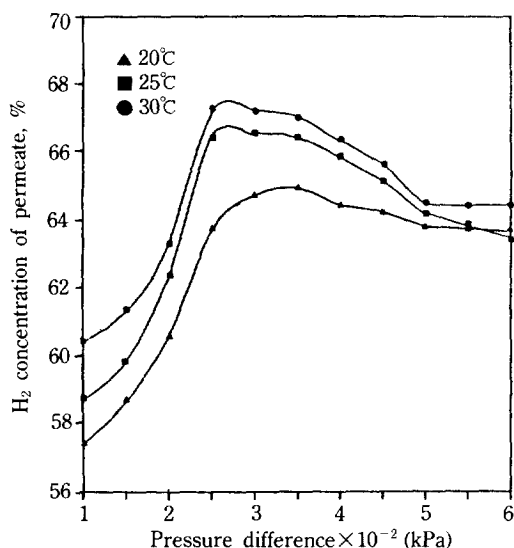


Fig. 9. Effect of pressure on the hydrogen enrichment of SYN-gas in the permeate.

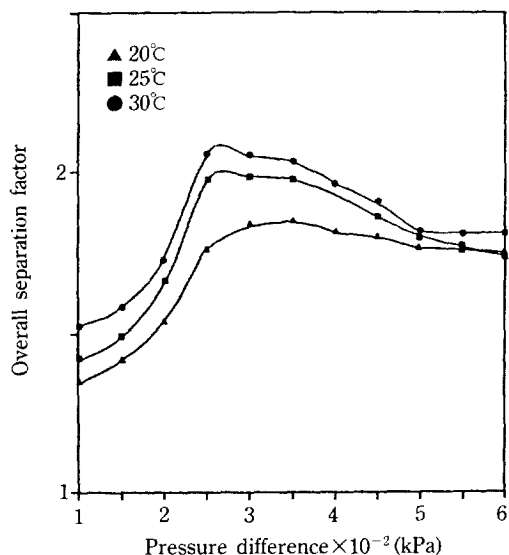


Fig. 10. Effect of pressure on the overall separation factor.

름의 경계임을 알 수 있다. 온도증가에 따라서는 수소 투과 분율이 증가함을 보이는데 이는 혼합기체가 수소와 일산화탄소 기체로서 각각 거동하는 것이 아니라 혼합 기체 자체로서 거동하기 때문이라 생각되며 이 경우 혼합기체의 평균자유경로가 온도에 따라 증가하여 Knudsen 분율이 증가하며 그 결과 수소투과 분율이 증가하는 것으로 생각된다. 그러므로 정해진 압력에서의 혼합기체의 수소투과 분율은 각 순수기체들의 투과도

비에 의한다고 보다는 혼합기체의 Knudsen 분율에 의존한다.

이상에서 볼 수 있듯이 $r_p \leq 40 \text{ \AA}$ 의 기공크기분포에 근거한 Viscous Leak Model은 실험치와 그 경향이 비슷하고 절대치도 비교적 잘 일치하지만 이론치와 실험치가 완전히 일치하지 않는 것은 막시료의 기공크기분포실험의 신뢰도에 상당히 의존적이며 비대칭막 표면의 기공크기분포를 80 \AA 이하로 잡은 임의성때문으로 사료된다.

5. 결 론

셀룰로우스 아세테이트(SEPA-97)막을 미세공막으로 해석하여 수소-일산화탄소 혼합기체의 흐름기구 해석을 위한 분리실험을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) Weller-Steiner Model에 의한 예측값보다 B.E.T. 방법에 의한 막의 기공크기분포곡선을 기초로 한 Viscous-Leak Model에 의한 플럭스예측값이 비교적 잘 실험값에 일치하였다.

(2) 주어진 압력에서 수소가 일산화탄소보다 평균자유경로가 더 길고 분자량 및 분자크기가 더 작으므로 수소가 부화되었다.

(3) 분자흐름과 Knudsen 흐름의 경계영역은 약 245 kPa의 압력차에서 나타났다.

(4) 본 실험에서의 사용 압력 범위내에서는 온도가 증가함에 따라 수소투과 분율이 증가하였다.

감 사

본 연구의 수행을 위하여 연구비를 지원하여 주신 (주)유공에 감사드립니다.

NOMENCLATURE

- a : Knudsen flow parameter [$\text{kg-mol/Pa} \cdot \text{m}^3$]
- b : viscous flow parameter [$\text{kg-mol/Pa} \cdot \text{m}^2$]
- d : pore diameter [m]
- G_F : molar flow rate of feed stream [kg-mol/sec]
- G_P : molar flow rate of permeate stream [kg-mol/sec]
- G_R : molar flow rate of reject stream [kg-mol/sec]
- J : molar flux [$\text{kg-mol/m}^2 \cdot \text{sec}$]
- J_1 : molar flux of light component in permeate stream [$\text{kg-mol/m}^2 \cdot \text{sec}$]
- J_2 : molar flux of heavy component in permeate stream [$\text{kg-mol/m}^2 \cdot \text{sec}$]
- J_P : molar flux of permeate stream [$\text{kg-mol/m}^2 \cdot \text{sec}$]

	sec]
L	: membrane thickness [m]
M	: molecular weight
M ₁	: molecular weight of light component
M ₂	: molecular weight of heavy component
P ₁	: upstream pressure [Pa]
P ₂	: downstream pressure [Pa]
R	: gas constant [8314.3Pa·m ³ /kg-mol·K]
r _p	: pore radius [m]
r _K	: pore radius which Knudsen flow takes place [m]
r _v	: pore radius which viscous flow takes place [m]
T	: temperature [K]
X ₁	: mole fraction of the more permeable component in feed stream
X ₂	: mole fraction of the more permeable component in permeate stream
X ₃	: mole fraction of the more permeable component in reject stream
ε _k	: fraction occupied by pores smaller than the threshold radius
ε _v	: fraction occupied by pores larger than the threshold radius
λ	: mean free path [m]
μ	: viscosity [Pa·s]
μ _m	: viscosity of gas mixture [Pa·sec]

θ	: stage cut
Γ	: permeability [kg-mol/m ² ·sec·Pa]
Γ _A	: permeability of light component gas [kg-mol/m ² ·sec·Pa]
Γ _B	: permeability of heavy component gas [kg-mol/m ² ·sec·Pa]

REFERENCES

1. Benedict, M. and Pigford, T. H.: "Nuclear Chemical Engineering", McGraw-Hill, New York(1957).
2. Hwang, S. T. and Kammermeyer, K.: "Membranes in Separations", Wiley, New York(1975).
3. Meares, P.: "Membrane Separation Processes", Elsevier, New York(1976).
4. Geankoplis, J.: "Mass Trns. Phenomena", Holt, Rinehart and Winston, Inc., New York(1972).
5. Geankopolis, J.: "Transport Process and un it Operations", Allyn and Bacon, Inc., Boston(1983).
6. Spillman, R. W.: *Chem. Eng. Sci.*, **32**, 1137(1977).
7. Pollord, W. G. and Present, R. D.: *Phys. Rev.*, **73**, 762 (1948).
8. Present, R. D. and De Bethune, A. J.: *Phys. Rev.*, **75**, 1050(1949).
9. 吉留 浩, 原谷 賢治: C₁ 化學 成果發表會, 145, Tokyo, Japan(1987).