

## 졸-겔법으로 제조한 알루미나막의 기체 투과 및 분리 특성

마명근 · 권홍섭\* · 마상국 · 정인재

한국과학기술원 화학공학과  
\*한국과학기술연구원 공정개발연구실  
(1991년 3월 19일 접수, 1991년 7월 11일 채택)

## Gas Permeation and Separation Characteristics of Alumina Membranes Prepared by Sol-Gel Method

Myeong-Keun Ma, Hong-Seop Kwon\*, Sang-Kook Mah and In Jae Chung

Department of Chemical Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

\*Process Design and Development Lab., Korea Institute of Science and Technology, Seoul, Korea

(Received 19 March 1991; accepted 11 July 1991)

### 요 약

알루미늄 이소 프로폭사이드로부터 산성 조건에서 졸-겔법에 의하여 보헤마이트 졸을 만들어 알루미나 지지체 위에 코팅하였다. 이것을 상온에서 이틀간 건조후 500°C에서 한 시간동안 열처리하였다. 이 막은 약 3 nm의 매우 작고 균일한 기공을 가지며, 코팅의 횟수에 따라 0.5-8.2  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가졌다. 7.5  $\mu\text{m}$ 의 두께를 가진 막의 기체 투과 특성을 헬륨, 질소, 수소 그리고 이산화탄소에 대하여 조사하였다. 이들 기체에 대해 Knudsen 확산에 의한 투과가 지배적이었다. 그러나 이산화탄소와 질소의 경우 표면 확산에 의한 영향으로 Knudsen 확산에 의하여 예측되는 값보다 상당히 높은 투과도를 나타냈다. 흡착 등온선으로부터 얻어진 이산화탄소의 흡착 에너지는 22.40 kJ/mol이었으며, 290 K에서 계산된 이산화탄소와 질소의 표면 확산계수는 각각  $10.66 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$ 와  $10.84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$  였다. 표면 확산에 의한 추가적인 흐름량은 이산화탄소와 질소에 대하여 각각 43%와 22%였다. 이산화탄소-수소, 이산화탄소-질소 혼합물의 분리인자는 온도 증가에 따라 Knudsen 확산에 의한 이론비에 접근하였다.

**Abstract**—Boehmite  $\text{AlO}(\text{OH})$  sol was prepared by sol-gel method from aluminum iso-propoxide under an acidic condition and this sol was coated on an alumina support. After it was dried for 2 days at room temperature and calcined at 500°C for one hour. The membrane had homogeneous ultra fine pores, about 3.0 nm, with a narrow pore size distribution and the thickness was in the range of 0.5-8.2  $\mu\text{m}$ , depending upon the number of coatings. Gas permeation characteristics of the membrane with 7.5  $\mu\text{m}$  thickness were investigated for four gases He,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$ . Knudsen diffusion was the dominant transport mechanism for these gases. But  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  showed much higher permeabilities than the values predicted by Knudsen diffusion due to the effect of surface diffusion. The adsorption energy of  $\text{CO}_2$  obtained from adsorption isotherms was 22.40 kJ/mol and the calculated surface diffusion coefficients of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  turned out to be  $10.66 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$  and  $10.84 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{sec}$  at 290 K, respectively. The additional flows by surface diffusion of  $\text{CO}_2$  and  $\text{N}_2$  was about 43% and 22% of the total flows, respectively. The separation factors of  $\text{CO}_2$ - $\text{H}_2$  and  $\text{CO}_2$ - $\text{N}_2$  mixtures approached the theoretical values predicted by Knudsen diffusion with increasing temperature.

## 1. 서 론

졸-겔법이란 화학적 방법으로 무기 재료를 만드는 공정을 광범위하게 일컫는 말로서, 분자 단위의 혼합으로 균질도가 매우 높고 비평형 상태에서도 물질제조가 가능하므로 기존의 방법으로 만들 수 없는 유리의 제조가 가능하다. 출발 물질로 보통 무기염 또는 금속 유기화합물(metalorganic compounds)이 이용되며[1], 균일한 졸의 생성, 졸의 겔화(gelation) 및 열처리 단계를 거쳐 원하는 형태의 무기재료를 만드는 과정으로 이루어진다. 출발 물질의 가수분해반응(hydrolysis)과 축합반응(polycondensation)을 저온의 액상에서 일으킬 수 있는 졸-겔법은 기존의 방법들에 비하여 여러 가지의 장점을 가지고 있다.

물질분리 공업에 매우 중요한 위치를 점유하고 있는 분리막에 대한 연구는 대부분 셀룰로오스 아세테이트, 실리콘 고무막 등의 고분자막에 집중되어 왔으나, 이들의 비기공성 막을 통한 분리는 흡착(또는 용해), 확산, 탈착 등의 복잡한 전달 기구를 통하여 이루어지므로 투과 속도가 매우 낮고 열에 대한 안정성이 떨어지므로 열적, 기계적, 화학적 안정성이 뛰어나고 투과 속도가 큰 다공성 세라믹막에 대한 많은 연구가 진행되고 있다[2-6]. 졸-겔법에 의하여 만들어진 다공성 세라믹막은 기공 크기가 2.5 nm에서 수십 nm의 범위로 기체분리도 가능한 한외여과(ultrafiltration)에 적절히 이용될 수 있다[4, 7]. 특히 기공의 반경이 1.5-3 nm 정도로 미세하고 열 안정성이 높은 알루미늄막의 경우, 분리 선택성이 뛰어나며 기공율도 높아서 투과 속도가 크므로 수소를 비롯한 기체의 분리 목적으로 활발한 연구가 진행되어 왔다[8, 9].

그러나, 건조 과정과 열처리 과정에서 나타나는 수축현상(shrinkage)과 균열(cracks)[10-11]로 인하여 졸-겔법에 의한 세라믹막의 제조와 이용범위는 극히 한정되어 왔다.

따라서 본 실험에서는 알루미늄 이소 프로폭사이드( $Al[O(C_3H_7)]_3$ )를 출발 물질로 투명하고 안정한 졸을 생성시켜, 침액 코팅(dip-coating)에 의해 알루미늄 지지막을 만들어 구조적 특성과 기체 투과 및 분리 특성에 대해 알아보고자 하였다. 투과 기체로는 헬륨, 질소, 수소 그리고 이산화탄소를 이용하였으며, 온도, 압력 등의 변화에 따른 투과도의 변화와 표면 확산의 영향에 대하여 조사하였다. 또한 질소-이산화탄소, 이산화탄소-수소 혼합 기체의 온도에 따른 분리효율의 변화를 고찰하였다.

## 2. 실험

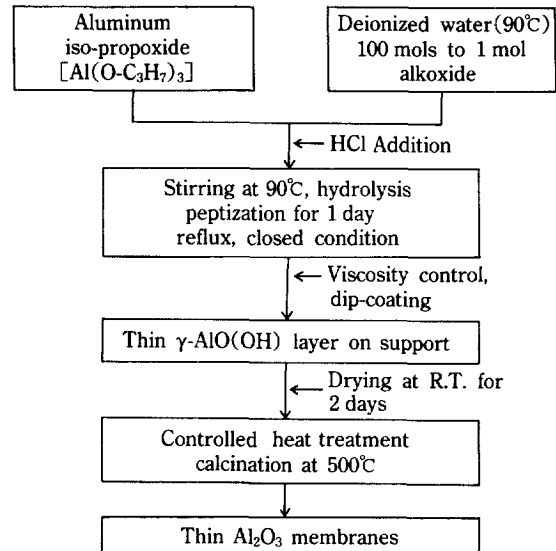


Fig. 1. Schematic diagram of alumina membrane formation from colloidal  $AlO(OH)$  sol by dip-coating.

### 2-1. 알루미늄 졸 및 막의 제조 실험

본 연구에서는 출발 물질로 알루미늄 이소 프로폭사이드( $Al[O(C_3H_7)]_3$ , Merck-Schuchardt)를 이용하였으며 해교(peptization)시에는 염산을 사용하였다. 합성 장치는 heating mantle와 온도 조절기를 사용하여 온도를 일정하게 유지시켰으며, 반응으로 생성된 알코올 등 휘발성 물질의 증발로 인한 손실을 막기 위하여 반응 용기에 응축기를 부착시켰다. 알콕사이드와 물 그리고 해교시 사용된 염산의 물비를 1:100:0.1로 조정하여 90°C에서 24시간 동안 교반을 계속하여 졸의 해교가 완전히 일어나도록 한 후, 용액을 반응기에서 제거하여 70°C로 유지된 오븐에서 보헤마이트의 질량 분율이 9.0 wt%가 되도록 농축시켜 막 제조용 출발 용액으로 하였다[12].

형성된 알루미늄막이 적정 범위의 압력에서도 깨지지 않게 하기 위하여 다공질인 원통형 세라믹(Mitsui Grining Co., 외경 1 cm, 길이 15 cm, 기공 크기 1  $\mu$ m)을 지지체로 사용하였다. 원통형 세라믹의 한쪽 끝을 sealing film으로 막은 상태에서 보헤마이트의 질량 분율이 9.0 wt%인 졸을 이용하여 지지체 바깥면에 침액 코팅한 후, 상온에서 이틀간 건조하여 500°C까지 열처리하는 과정을 4회 반복하여 알루미늄막을 제조하여 투과 및 분리 실험에 사용하였다. 졸의 흐름에 의해 생기는 지지체 길이 방향의 막의 두께 차이를 제거하기 위하여 방향을 교대로 바꾸어 코팅하였다. 막의 제조 과정은 Fig. 1과 같으며, 100°C까지 0.83°C/min, 500°C까지 1.14°C/min의 승온 속도로 열처

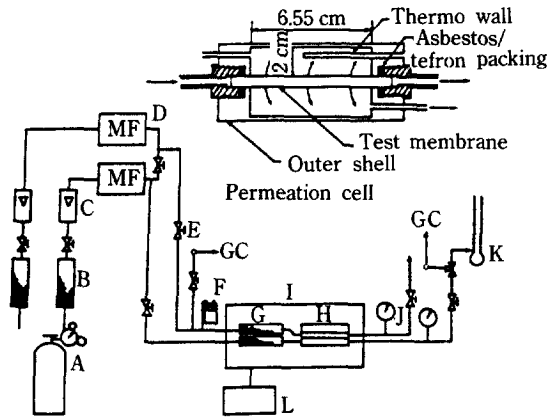


Fig. 2. Schematic description of the experimental apparatus for gas permeation and separation.

- (A) Test gas cylinder (B) Molecular sieve
- (C) Rotameter (D) Mass flow meter
- (E) Check valve (F) Manometer
- (G) Preheater with glass beads
- (H) Permeation cell (I) Const. temp. box
- (J) Pressure gauge (K) Bubble flow meter
- (L) Temperature controller

리하여 최종 온도에서 1시간 유지시켰다. 제조된 막의 표면 상태와 두께를 전자 현미경(SEM, Model Autoscan-149-10, ETEC)을 이용하여 측정하였고, 표면적과 기공 크기는 Micromeritics Co.의 Flowsorb II 2300으로 측정하였다.

## 2-2. 투과 및 분리 실험

기체 투과 및 분리에 사용된 장치를 Fig. 2에 나타내었다. 가스 실린더를 나온 기체는 수분 제거 트랩을 거치고 유량 조절기(Model TX-360, Sierra-Tecmax)를 통하여 유량이 조절되어 나온 기체는 다시 예열기(길이 15 cm, 외경 1.3 cm, stainless-steel)를 거쳐서 permeation cell로 들어간다. 예열기는 지름 1.3 mm의 유리 구슬로 충전하여 각 기체의 혼합과 예열이 충분히 이루어지도록 하였다. Test cell속의 막을 통과한 기체의 투과도는 기포 유량계로 측정하였고, 투과된 기체의 조성은 기체 크로마토그래피(Model Vista-6000, Varian)를 이용하여 분석하였다. 투과에 이용된 막의 유효 길이는 6.55 cm, 표면적은 20.58 cm<sup>2</sup>였으며 packing 물질은 테프론에 함침된 석면(Tombo, Nichias Co. Japan)을 이용하였으며, permeation cell과 기체의 입구-출구의 연결부를 볼트-너트 형으로 제작하여 막의 교환이 용이하도록 하였다. 투과 기체의 온도는 열전쌍(thermocouple)을 이용하여 측정하였다.

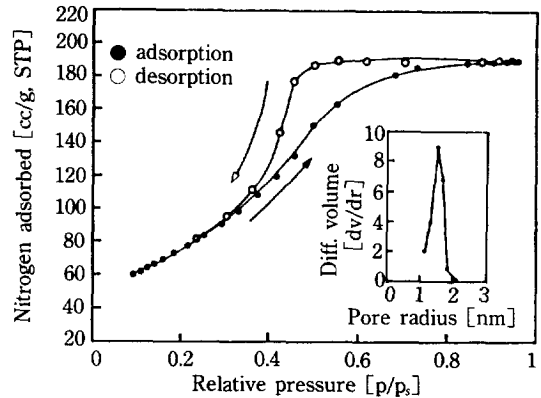


Fig. 3. Type IV nitrogen adsorption-desorption isotherm obtained for a non-supported alumina membrane heat-treated at 500°C for 1 hr.

## 3. 결과 및 고찰

### 3-1. 알루미나막의 물리적 특성

Leenaars는 알루미늄 2-부톡사이드 졸로부터 제조된 비지지막의 기공 크기 등의 특성을 조사하여 비지지막과 지지막 사이에 커다란 특성상의 차이는 없다고 보고한 바 있다[5]. 지지막의 기공 크기 분포와 표면적을 알아보기 위하여 지지막 제조시에 이용된 졸과 같은 농도의 졸을 petri dish에 적가하여, 같은 조건에서 건조와 열처리 과정을 거쳐 비지지막을 만들고, 질소 흡착-탈착법(BET)을 이용하여 막의 특성을 살펴보았다.

Fig. 3은 BET실험으로 얻어진 등온 흡-탈착 곡선으로 De Boer[13]가 제안한 hysteresis 곡선중 IV와 유사한 형태를 가지므로, 기공은 “병목(bottleneck)” 형태인 것으로 생각되며 단분산(monodisperse) 형태의 매우 좁은 기공 크기 분포를 가짐을 알 수 있다. 일반적으로 매우 작은 입자들이 분산되어 있는 졸이 농축됨에 따라 입자들 사이의 응집이 일어나 겔이 형성되므로 응집체 내의 작은 기공과 응집체 사이의 거대 기공들로 인하여 “bimodal”형의 기공 분포를 예상할 수 있으나, 실제적으로는 건조와 열처리 과정에서 모세관 압력에 의하여 이 거대 기공들이 깨어지므로 단분산형의 기공분포를 가진다고 알려져 있다[5].

상대압 0.3이하에서 단일층 흡착(monolayer adsorption)을 가정하고 얻어진 비표면적은 280 m<sup>2</sup>/g, 탈착 곡선으로부터 얻어진 평균 기공크기는 약 3 nm였으며, 이 결과는 Leenaars 등[5]의 결과와 잘 일치한다. 기공 크기 분포는 기공형태가 실린더형이라 가정하여 Kelvin식을 이용하여 구하였다.

Fig. 4는 보헤마이트 9.0 wt%용액으로 5초동안 침적

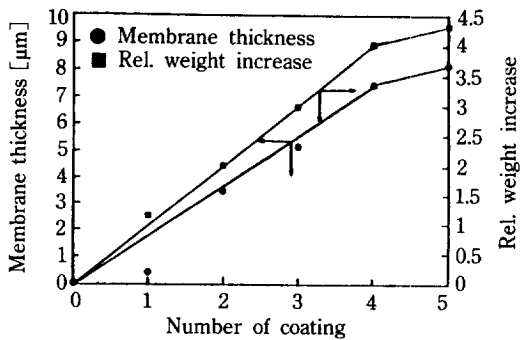


Fig. 4. Thickness and relative weight increase versus number of coatings(dip-time=5 sec, boehmite wt%=9.0).

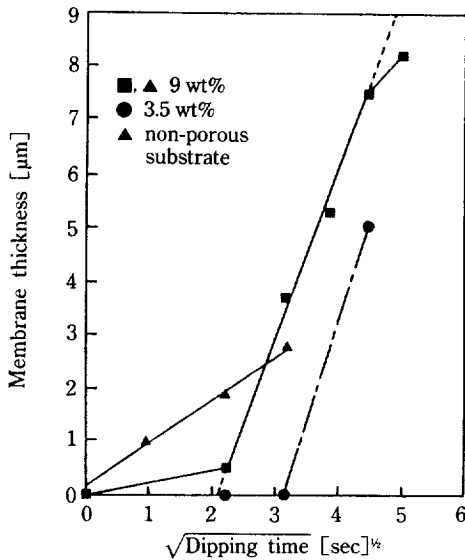
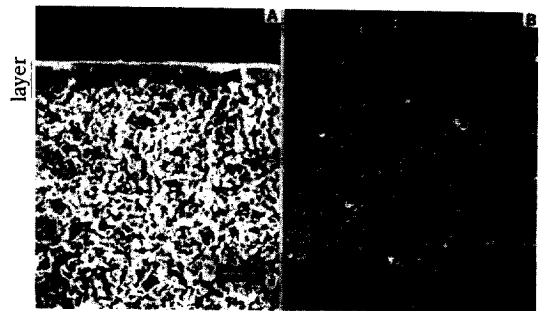


Fig. 5. The membrane thickness after calcination plotted as a square root of the dipping time.

(dip)시키는 코팅수에 따른 막의 두께와 막의 상대적인 무게 변화를 나타낸 것이다. 1회의 코팅에서 두께의 변화가 매우 작고 무게 증가가 큰 것은 지지체 내부로 졸입자의 침투가 심하게 일어나기 때문에 생기는 현상이며, 그 이후의 코팅에서는 졸 입자가 지지체의 기공을 서서히 메우면서 지지체의 기공주위로부터 cake를 형성하는 pore clogging-cake formation 과정으로 이해될 수 있다[14]. Leenaars는 pore clogging-cake formation 과정을 “slip-casting model”을 사용하여 지지체위에 형성된 겔층의 두께는 침적 시간의 제곱근에 비례하여 증가한다고 하였다[15]. 위의 결과를 각각의 침적 시간을 가산하여 시간의 제곱근에 대하여 열처리 후의 막의 두께를 도시하면 Fig. 5와 같이, 일정한 침적 시



bar; 10 μm

Fig. 6. SEM photos of the 4th coated alumina membrane by dipping on a porous alumina support.

(A) A fractured face view with about 7.5 μm thick.  
(B) Top view with no cracks.

간까지는 보헤마이트 입자가 상대적으로 큰 기공을 가진 지지체 속으로 완전히 침투하므로 막이 형성되지 못하며, 졸의 농도가 묽을수록 더 긴 침적 시간이 요구됨을 알 수 있다. 반면 비다공성(non-porous) 지지체인 slide glass(Corning Glass Co., No. 2948)는 시간에 관계없이 막이 형성되었다. 4회 이상의 코팅에서는 불충분한 코팅으로 인한 핀홀(pinhole)이 더 이상 존재하지 않으므로 졸의 침투가 거의 일어나지 못하며, 따라서 침액 코팅할 때 졸의 wetting이 불량해짐에 따라 무게와 두께의 증가율이 다같이 감소하였다. 또한 4회이상 코팅에서 두께가 너무 두꺼워서 열처리할 때 표면 균열을 방지하기가 상대적으로 어려웠다.

Fig. 6은 4번 코팅된 막의 측면과 표면 상태를 나타내고 있다. 막은 균열과 핀홀이 없고 약 7.5 μm의 균일한 박막을 형성하고 있음을 볼 수 있다. 따라서 위의 조건에서 코팅할 경우 핀홀과 균열의 영향을 억제하기 위해서는 최소 4회의 코팅이 요구됨을 알 수 있다.

### 3-2. 코팅 횟수와 투과도의 관계

본 실험에서 기체의 투과도(permeability)는 유량(flux)을 튜브 바깥쪽과 안쪽의 압력차로 나눈 식으로 정의[8]하여 사용하였으며 실험 온도에서 구한 값을 273 K로 보정하여 STP로 표시하였다. 투과도 및 분리에 사용된 세라믹 튜브의 길이는 6.55 cm, 유효 투과 면적은 20.58 cm<sup>2</sup>였으며 지지체 위에 코팅된 막의 평균 기공 기름은 약 3 nm, 두께는 약 7.5 μm였다. 막을 지지하는 세라믹 지지체의 기공 크기는 약 1 μm로 막의 기공과 비교하여 매우 크므로 투과도에 미치는 영향을 무시하였다.

Fig. 7은 코팅수의 변화에 따른 헬름과 질소의 투과도의 변화를 나타내고 있다. 실험결과 1회의 코팅에서는

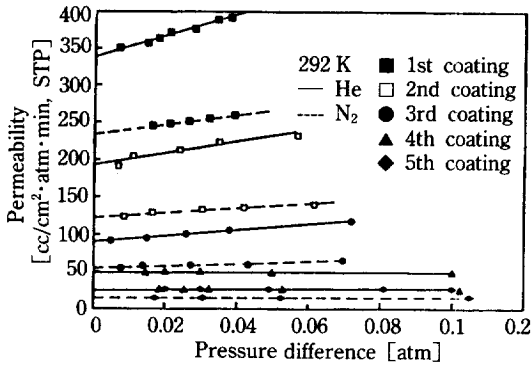


Fig. 7. Effect of number of coatings on the permeabilities of helium and nitrogen.

압력의 증가에 따라 투과도가 선형으로 증가하며, 그 증가율은 코팅수의 증가에 따라 서서히 감소하여 4회 이상의 코팅에서는 압력에 대한 의존성이 거의 존재하지 않아 기체의 투과는 Knudsen 확산에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다. Knudsen 확산은 기체의 평균 자유거리(mean free path)가 기공의 직경과 비교하여 10 배 이상일 때 적용되며, 기체의 투과량은 다음 식 (1)에서와 같이 분자량의 제곱근에 반비례하며 압력에는 무관하게 나타난다.

$$F_{knud} = \left[ \frac{2\epsilon\mu_k r v}{3 RTL} \right] v = \left[ \frac{8RT}{\pi M} \right]^{1/2} \quad (1)$$

여기에서,  $\epsilon$ 는 막의 기공도,  $r$ 은 기공의 반지름,  $\mu_k$ 는 "형상 인자"(shape factor)로 막의 특성이며,  $L$ 과  $M$ 은 각각 막의 두께와 투과 기체의 분자량이다.

코팅 횟수가 적으면 막 표면의 핀홀(pinhole)의 존재로 인하여 기공의 반지름이 기체의 평균 자유거리보다 크게 되고, 기체 투과량의 대부분은 핀홀과 같은 거대 기공을 통하여 이루어지므로[16] Poiseuille 흐름이 우세하게 나타나기 때문이며, 코팅수의 증가에 따라 pore clogging과 cake formation에 의하여 졸 입자가 핀홀을 메움에 따라 기공 크기가 감소되면 투과도가 압력에 무관한 Knudsen 확산을 따르게 된다. 임의의 기체 혼합물이 어느 정도의 투과도를 유지하면서 높은 분리비를 가지기 위해서는 적절한 두께와 Knudsen 확산에 의한 투과가 이루어질 수 있는 기공 크기를 갖는 것이 매우 중요하며, 위의 결과에서 알 수 있듯이 Knudsen 확산에 의한 투과가 전체 투과를 지배하기 위해서는 최소 4회의 코팅이 요구되며, 그 이상의 코팅에서는 투과도는 두께 증가에 따라 감소하지만 투과 메커니즘상의 큰 차이는 없는 것을 알 수 있다.

Fig. 8은 코팅수의 증가에 따라 헬륨과 질소의 투과

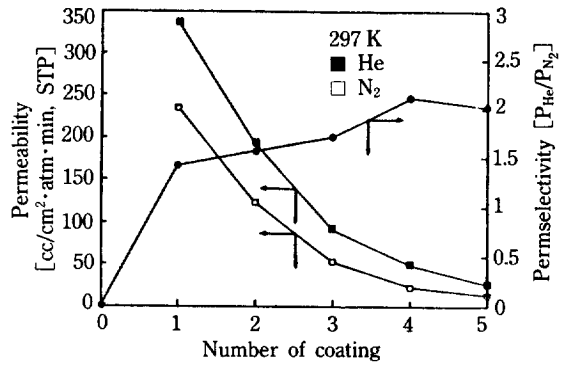


Fig. 8. Relationship between the number of coatings and the permeabilities of helium and nitrogen at 297 K.

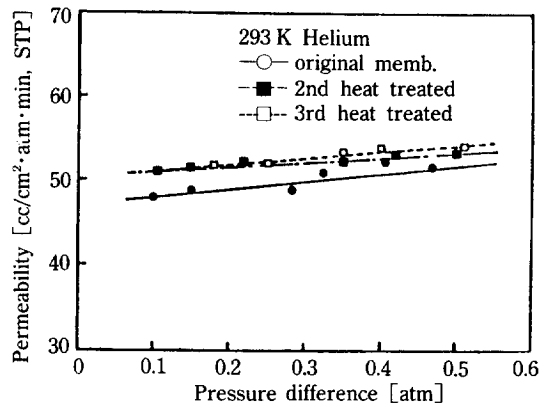


Fig. 9. Effect of number of heat-treatments of a virgin membrane on helium permeability.

도와 permselectivity의 변화를 나타낸 것으로, 투과도는 코팅수의 변화에 따라 급격히 감소하나 permselectivity는 점차 증가하여 Knudsen 확산에 의해 예측되는 이론값 2.646보다 상당히 낮은 값으로 접근하고 있다. 표면 확산에 의한 흐름량은 기공의 크기가 작을수록 증가하므로 5회의 코팅에서 질소의 표면 확산에 의한 투과량이 증가함에 따라 permselectivity가 약간 감소한 것으로 생각된다[17,18].

Fig. 9는 4번 코팅된 막을 제조시와 동일한 과정의 열처리를 반복했을 때 투과도의 변화를 나타내고 있다. 열처리 횟수의 증가에 따라 헬륨 기체의 투과도의 변화가 적은 것으로 보아 기공크기, 기공도 등 투과에 영향을 미치는 막의 성질들은 열에 안정하여 큰 변화가 없는 것으로 생각된다. 열에 대한 투과도의 안정성은 막의 재사용이나 세척이 요구되는 곳에서 효과적으로 이용될 수 있음을 의미한다.

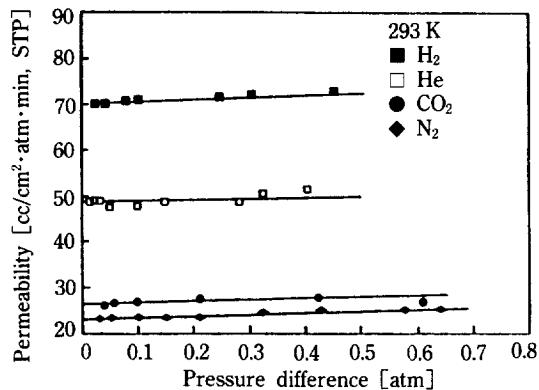


Fig. 10. The permeabilities of helium, nitrogen, hydrogen and carbon dioxide vs. pressure difference at 293 K.

### 3-3. 기체의 투과 특성

Fig. 10은 4회 코팅된 막을 사용하여 293 K에서 헬륨, 수소, 질소, 이산화탄소에 대한 투과 실험을 한 결과로서 실험에 사용된 모든 가스는 실험 압력 범위내에서 거의 일정한 투과도를 보이고 있다. 293°K, 1 atm에서 헬륨, 수소, 질소, 이산화탄소의 평균 자유거리의 각각 193, 121, 64, 43 nm로서 막의 평균 지름인 30 nm 보다 10배 이상 크므로 기체의 투과는 Knudsen 확산에 의하여 지배되고 있음을 알 수 있다. 실험에서 불활성 가스인 헬륨의 투과도는 완전 Knudsen 확산에 의한 것으로 생각할 수 있으므로 헬륨의 투과도, 기공의 평균 반지름 (약 1.5 nm), 상대 압력  $0.95 (= P/P_s)$ 에서의 질소 흡착량으로부터 계산된 기공도  $51\% (\rho = 3700 \text{ kg/m}^3 [8])$ 와 막의 두께  $7.5 \mu\text{m}$ 를 식 (1)에 대입시키면 굴곡도(tortuosity)의 역수로 정의되는 굴곡 인자  $\mu_k$ 는 0.105를, 즉 굴곡도는 9.52의 값을 구할 수 있다. Leenaars는 TEM 결과와 액체 투과 실험을 통해 알루미늄의 결정상은 판형(plate-shaped)의 매우 굴곡된 구조를 가지므로 보통의 다공성 물질보다 큰 굴곡도를 가진다고 보고하였다[19].

불활성 가스인 헬륨을 기준으로 하여 수소, 질소, 이산화탄소의 투과도 비를 구한 결과는 다음 Table 1과 같다. 동시에 Knudsen 확산으로부터 예측할 수 있는, 즉 분자량 제곱근의 비로부터 예측할 수 있는 투과도 비 값을 Table 1에 비교하였다. 수소의 경우 Knudsen 확산으로 예측한 값과 유사한 결과를 나타내었으나 질소와 이산화탄소의 경우 많은 차이가 났으며 분자량이 큰 이산화탄소의 투과도가 질소의 투과도보다 큰 값을 나타내었다. 이러한 투과도의 증가에 영향을 미치는 요인으로 모세관 응축(capillary condensation) 또는 표면 확산(surface diffusion)이 고려될 수 있다. 본 실험인

Table 1. The permeabilities of helium, nitrogen, carbon dioxide and hydrogen at 293 K

Gas	Permeability	$P_i/P_{\text{He}} [-]$	$[M_{\text{He}}/M_i]^{1/2} [-]$
He	49.20	1	1
N <sub>2</sub>	23.93	0.486	0.378
CO <sub>2</sub>	26.00	0.528	0.302
H <sub>2</sub>	70.42	1.431	1.414

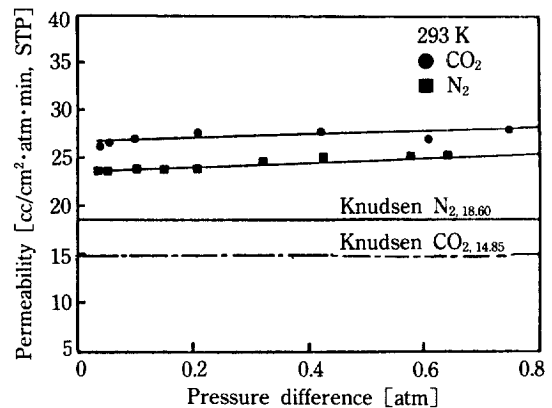


Fig. 11. The permeabilities of carbon dioxide and nitrogen as a function of pressure difference at 292 K. The solid(=18.6) and the dotted(=14.85) line are the expected values if only Knudsen diffusion is involved.

경우 모세관압에 의한 기체의 응축이 무시될 수 있을 만큼 낮은 상대 압력과 높은 온도에서 수행되었으므로 모세관 응축에 의한 흐름량은 무시될 수 있으며[20] 흐름의 증가는 표면 확산에 기인한 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 11에 이산화탄소와 질소의 투과도를 Knudsen 확산에 의하여 예측되는 값과 비교하여 나타내었다. Fig. 11에서 볼 수 있듯이 알루미늄막에서 표면 흐름에 의한 이산화탄소와 질소의 추가적인 흐름량은 투과도와 식 (1)의 차로부터 각각 11.17과 5.33 cc(STP)/cm²·min·atm로 계산되었다. 이 값은 이산화탄소의 경우 전체 투과량의 약 43%, 질소의 경우 약 22%가 표면 확산에 의하여 투과됨을 알 수 있다. 표면 흐름에 의한 투과량은 다음의 식 (2)에서 볼 수 있듯이 온도가 낮아수록, 기공크기가 감소할수록 증가하므로 상대적인 온도 의존성을 살펴보면 알 수 있으며, 대부분의 경우에 2 nm 이하의 기공 크기를 가질 때[4], 그리고 투과 기체가 높은 비점(boiling point)을 가질 때 표면확산이 우세하게 나타난다고 보고되어 있다[4, 21, 22].

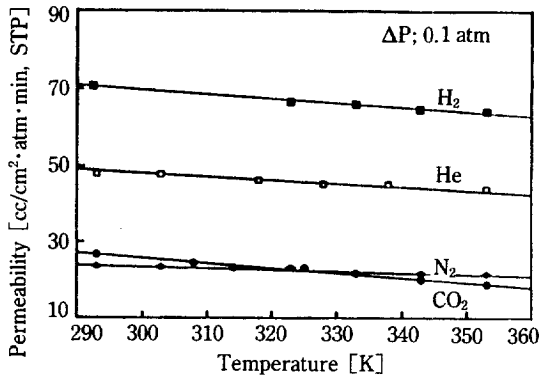


Fig. 12. Dependences of permeabilities of helium, nitrogen, hydrogen and carbon dioxide on temperature.

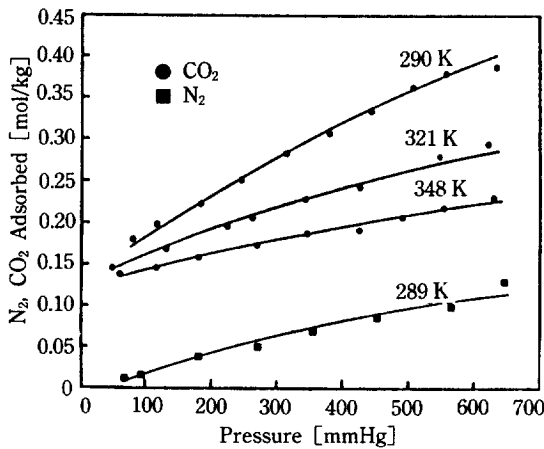


Fig. 13. Adsorption isotherms of carbon dioxide and nitrogen on non-supported  $\gamma$ -alumina layers (porosity = 51%, surface area = 280 cm<sup>2</sup>/g).

$$F_{surf} = \left[ \frac{2\epsilon\mu_s D_s}{r A_s N_{av}} \right] \left[ \frac{dx_s}{dp} \right] \quad (2)$$

여기에서  $D_s$ 는 표면 확산 계수,  $\mu_s$ 는 표면의 “형상 인자”,  $x_s$ 는 단일층 흡착에 대한 표면의 점유율,  $N_{av}$ 는 아보가드로 상수이며  $A_s$ 는 흡착되는 기체 분자 하나가 차지하는 표면적을 나타낸다.

불활성 기체인 헬륨으로부터 계산된 기공도, 굴곡도 등의 값을 식 (2)에 대입하여 계산하면 이산화탄소와 질소의 표면 확산계수  $D_s$ 는  $10.66 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/sec와  $10.88 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/sec의 값을 가진다. 이는 Uhlhorn 등에 의하여 보고된 이산화탄소의 표면 확산계수  $2.5 \times 10^{-9}$  m<sup>2</sup>/sec보다는 다소 큰 값이다[8].

Fig. 12는 헬륨, 수소, 이산화탄소 그리고 질소의 투과도의 온도 의존성을 보여주는 것으로서 이산화탄소와

Table 2. Some examples of the calculation of the isosteric heat of adsorption of carbon dioxide on non-supported membranes

Mol adsorbed [mol/kg]	T <sub>1</sub> [K]	T <sub>2</sub> [K]	E <sub>st</sub> [kJ/mol]
0.20	290	321	21.18
0.25	290	321	18.47
0.15	321	348	28.26
0.20	321	348	22.74
0.20	290	348	21.26

질소의 투과도 감소가 상대적으로 큼을 알 수 있다. 이것은 기공 주위의 벽면에 흡착되어 투과되는 기체의 양이 온도 상승으로 감소되는 것에 기인한 것이다.

Fig. 13은 여러 온도에서 압력의 변화에 따른 이산화탄소와 질소의 흡착량의 변화를 나타내는 흡착 등온선(isotherm)으로 상온에서 상당량의 흡착이 존재함을 알 수 있다. 질소와 비교하여 이산화탄소의 흡착량이 보다 많음을 확인할 수 있었으며, 흡착에 의한 농도 구배로 인한 표면확산에 의하여 가스의 투과도가 보다 크게 나타남을 알 수 있다. 이 흡착 등온선으로부터 “isosteric heat of adsorption”을 아래의 Clausis-Clapeyron 식에 의하여 구할 수 있다.

$$E_{st} = -R \left[ \frac{\delta(\ln P)}{\delta(1/T)} \right]_q \quad (3)$$

여기에서  $q$ 는 일정한 흡착량을 가리키며,  $T$ 는 기체가 흡착되는 온도(K)이다.

이산화탄소에 대한 결과를 Table 2에 나타내었으며 그 평균값은 22.40 kJ/mol이다. 이 값은 이산화탄소의 흡착이 주로 물리흡착(physi-sorption) 또는 약한 화학적 흡착(chemisorption)에 의해 이루어지고 있음을 말해준다[8]. 일반적으로 흡착열과 표면 흐름의 활성화 에너지는 상호 관련되어 있으며[23] 그 비는 0.3-0.5이므로, 표면 흐름의 활성화 에너지는 6.72-11.20 kJ/mol이 된다. 이 값은 흡착된 분자가 표면에서 쉽게 이동할 수 있는 값으로서[8], 상온에서도 이산화탄소의 표면 흐름은 매우 크므로 분자량이 서로 비슷한 기체의 분리에 이용될 수 있음을 의미한다.

### 3-4. 기체 분리 특성

Fig. 14와 15는 각각 0.06과 0.1 atm의 압력하에서 혼합비가 1:1인 두 혼합기체 수소-이산화탄소와 질소-이산화탄소의 온도에 따른 분리 인자(separation factor)의 변화를 나타내고 있다. 각 경우에 투과도가 낮은 기체가 막 내부에 축적됨으로써 생길 수 있는 효과를 억제하기

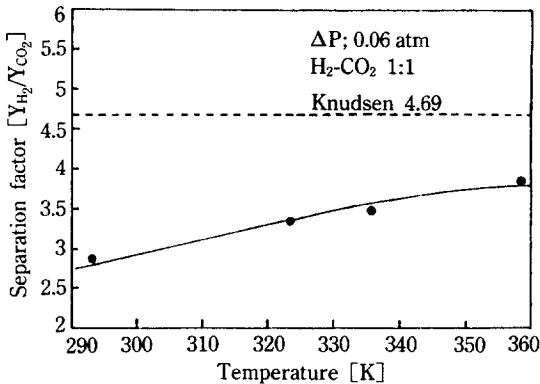


Fig. 14. The separation factor for a  $H_2$ - $CO_2$  gas mixture ( $H_2/CO_2 = 1$  at feed stream) as a function of the temperature.

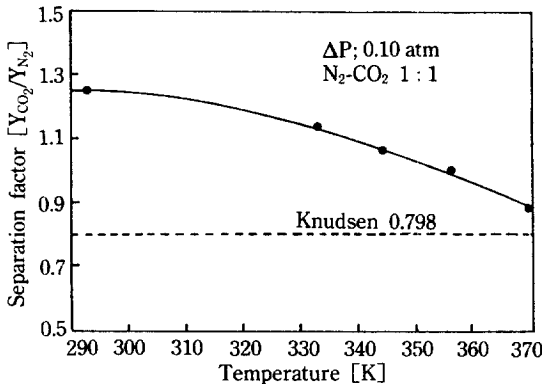


Fig. 15. The separation factor for a  $CO_2$ - $N_2$  gas mixture ( $CO_2/N_2 = 1$  at feed stream) as a function of the temperature.

위하여 투과되어 나온 기체의 입구 유량에 대한 분율 (cut or fraction of permeated)을 0.3 이하로 하였다.

분리비는 온도 증가에 따라 증가(수소-이산화탄소) 또는 감소(질소-이산화탄소)하였으며 두 경우 모두 온도 증가에 따라 Knudsen 확산에 의하여 예측되는 값으로 접근하였다. 이는 온도 상승에 따라 이산화탄소의 흡착에 의한 표면 확산의 영향이 줄어들 뿐만 아니라 기체 분자의 평균 자유거리가 증가하여 Knudsen 확산에 의한 효과가 상충하기 때문이다. 수소-이산화탄소보다 질소-이산화탄소 혼합물의 경우에 온도 증가에 따른 분리인자의 변화가 심하지 않은 것은 질소 역시 표면 확산에 의한 추가적인 흐름이 존재하기 때문으로 생각된다. 혼합 기체의 분리비는 Fig. 7의 단일 성분 기체의 투과도비와 오차범위내에서 일치하는 것으로 보아, 혼합 기체 사이의 상호 작용(interaction)에 의한 분리비의

변화는 거의 없는 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

알루미늄 이소 프로폭사이드를 출발 물질로 산성 조건하에서 졸-겔법에 의하여 제조된 졸을 지지체에 침액 코팅시켜 얻은 지지막의 기체 투과 및 분리 실험을 수행하였다. 이상에서 나타난 결과들을 요약하면 다음과 같다.

(1) 보헤마이트 9.0 wt%인 졸을 이용하여 4회 코팅에 의하여 약  $7.5 \mu m$ 의 두께를 가지는 균열없는 지지막을 만들 수 있었다. 이 막은 약 3 nm의 평균 기공크기와 매우 좁은 기공크기 분포를 가지며,  $500^\circ C$ 의 온도에서도 안정하여 반복되는 열처리시에도 투과도는 큰 변화를 보이지 않았다.

(2) Pore clogging-cake formation 기구에 따라 4회의 코팅까지 지지막의 무게와 두께가 선형으로 증가하였으며, 그 이후는 증가율이 둔화되고 균열없는 막의 제조가 상대적으로 어려웠다.

(3) 투과 기구는 코팅수의 증가에 따라 Poiseuille 흐름으로부터 Knudsen 확산에 의한 투과로 점차 바뀌어 갔으며, 4회 이상의 코팅에서 Knudsen 확산에 의한 투과가 지배적이었으며, Poiseuille 흐름의 효과는 상대적으로 작게 나타났다.

(4) 이산화탄소와 질소의 표면 확산에 의한 흐름은 각각 전체 투과도의 43%와 22%였으며 온도 증가에 따라 그 기여도는 점차 감소하였고, 수소의 경우에 그 기여도는 매우 작았다.

(5) 상온에서 이산화탄소와 질소의 표면 확산계수는 각각  $10.66 \times 10^{-9} m^2/sec$ 와  $10.84 \times 10^{-9} m^2/sec$ 이고, 이산화탄소의 흡착에너지는 평균  $22.4 kJ/mol$ 이었다.

(6) 수소-이산화탄소, 질소-이산화탄소 혼합물의 분리비는 단일 성분기체의 투과도비와 일치하였으며, 분리인자는 온도 증가에 따라 Knudsen 확산에 의한 이론비에 접근하였다.

#### 감 사

본 연구는 한국과학재단의 연구비 지원으로 이루어진 것입니다. 이에 감사드립니다.

#### NOMENCLATURE

- $A_s$  : surface area of an adsorbed molecule [ $m^2$ ]
- $D_s$  : surface diffusion coefficient [ $m^2/sec$ ]
- $d$  : pore size (slit width) [ $m$ ]



- $E_{st}$  : isosteric heat of adsorption [kJ/mol]  
 $F_{knud.}$  : permeability due to Knudsen diffusion [ $m^3/m^2$ -sec-atm]  
 $F_{surf.}$  : permeability due to surface diffusion [ $m^3/m^2$ -sec-atm]  
 $L$  : thickness of the membrane system [m]  
 $M$  : molecular mass of the gas molecules [kg/mol]  
 $N_{av}$  : Avogadro's constant [ $mol^{-1}$ ]  
 $P_s$  : saturation vapor pressure [atm]  
 $\Delta P$  : pressure difference across the membrane system [atm]  
 $q$  : gas amount adsorbed [mol/kg]  
 $R$  : gas constant [8.314 J/mol-K]  
 $r$  : modal pore radius of the solid medium [m]  
 $T$  : absolute temperature [K]  
 $v$  : mean molecular speed [m/sec]  
 $x_s$  : fraction of surface covered by adsorbed molecules [-]  
 $Y$  : mole fraction of the gas species in the permeate [-]

## Greek Letters

- $\varepsilon$  : porosity of the membrane system [-]  
 $\eta$  : viscosity of the gas (mixture) or solution [ $N$ -sec/ $m^2$ ]  
 $\rho$  : true density of the solid medium [kg/ $m^3$ ]  
 $\mu_k$  : shape factor for Knudsen diffusion [-]  
 $\mu_s$  : shape factor for surface diffusion [-]

## Abbreviations

- H/A : molar ratio of HCl to alkoxide  
 STP : defined as 273 K and system pressure

## REFERENCES

- Brinker, C.J. and Scherer, G.W.: "Sol-gel.Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing", Ch. 1, 3rd ed., Academic Press, New York (1990).
- Pierson, H. O.: "World-wide Applications and Market Overview of Sol-gel", Presented at Assessing and Quantifying the Market Impact Sol-gel Production of High Performance Ceramics and Glasses, December 10-12, Marco Island, Florida (1989).
- Hsieh, H. P.: *AICHE Symp. Ser.*, **85**(268), 53(1989).
- Uhlhorn, R. J. R., Huis In't Veld, M. H. B. J., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci. Lett.*, **8**, 1135 (1989).
- Leenaars, A. F. M., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Mat. Sci.*, **19**, 1077(1984).
- Hsieh, H. P., Bhavé, R. R. and Fleming, H. L.: *J. Membr. Sci.*, **39**, 221(1988).
- Tock, R. W. and Kammermeyer, K.: *AICHE Journal*, **15**(5), 715(1969).
- Uhlhorn, R. J. R., Keizer, K. and Burggraaf, A. J.: *J. Membr. Sci.*, **48**, 225(1989).
- Keizer, K., Uhlhorn, R. J. R., Van Vuren, R. J. and Burggraaf, A. J.: *J. Membr. Sci.*, **39**, 285(1988).
- Scherer, G. W.: *J. Non-Cryst. Solids*, **100**, 77(1988).
- Scherer, G. W.: *J. Non-Cryst. Solids*, **121**, 104(1990).
- Wang, K. H.: M. S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1989).
- De Boer, J. H.: "The Structure and Properties of Porous Materials", p. 68, Butterworth, London (1958).
- Freilich, D. and Tanny, G. B.: *Coll. Interf. Sci.*, **64** (2), 362(1978).
- Leenaars, A. F. M. and Burggraaf, A. J.: *J. Coll. and Interf. Sci.*, **105**(1), 27(1985).
- Anderson, M. A., Gieselmann, M. J. and Xu, Q.: *J. Membr. Sci.*, **39**, 243(1988).
- Mah, S. K.: M. S. Thesis, KAIST, Seoul, Korea (1990).
- Asaeda, M., Du, L. D. and Ikeda, K.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**(3), 238(1986).
- Leenaars, A. F. M. and Burggraaf, A. J.: *J. Membr. Sci.*, **24**, 245(1985).
- Lee, K. H. and Hwang, S. T.: *J. Coll. and Interf. Sci.*, **110**(2), 544(1986).
- Haraya, K., Shindo, Y., Hakuta, T. and Yoshitome, H.: *J. Chem. Eng. Jpn.*, **19**(3), 186(1986).
- Sun, Y. M. and Khang, S. J.: *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, 1136(1988).
- Sladek, K. J., Gilliland, E. R. and Baddour, R. F.: *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **13**, 100(1974).