

팔라듐 함침 무기막에 의한 혼합가스로부터 수소분리

정경열, 윤건영, 박승빈, 양승만

대전광역시 유성구 구성동 373-1, 한국과학기술원 화학공학과

Separation of Hydrogen from Gas Mixture by Using Palladium Impregnated Inorganic Membrane

Kyeong Youl Jung, Keon Yeong Yoon, Seong Bin Park,
and Seung Man Yang

Department of Chemical Engineering

Korea Advanced Institute of Science and Technology

373-1, Kusong-dong, Yuseong-gu, Taejon, 305-701, Korea

서론

무기막을 이용한 가스분리 특성에 대한 연구는 그들의 열적, 화학적 안정성으로 지난 수십년동안 활발하게 연구되어 왔다. 알루미나막에 대한 연구는 1980년대 중반 이후 급속도로 발전하여 그 제조방법 및 제조사의 특성등 상당부분의 연구가 이루어진 상태이다. 최근에는 분리대상물의 물리, 화학적인 특성을 이용하여 분리효율을 증대시키려는 연구로서 촉매물질 등을 제조된 막의 기공에 함침시키는 등의 연구가 진행되고 있다.[1] 이러한 시도는, 과거 제조된 무기재료막을 통한 기체 분리의 경우 분리 메카니즘이 주로 Knudsen 확산이므로 분자량이 비슷한 혼합기체의 경우 선택도가 낮아 이를 개선하는 방법의 일환으로 시작되었다. 그 중에서도 γ - Al_2O_3 막의 제조와 특성에 관한 연구가 가장 광범위하게 이루어져 있다[2-3].

Govind 등은 수소분리를 위해 촉매활성을 가지는 물질로 palladium을 선택하여 electroless plating법으로 무기막을 개발하였고, Li 등은 분부열분해법을 이용하여 Pd-Ag 합금막을 제조하였다[4,5]. Uhlhon등은 다공성 무기막의 기공을 용액의 함침으로 개선하려고 시도하였으나, 투과도의 감소 뿐만아니라 함침되는 양의 조절이 어렵다는 문제가 있다. 이승진 등은 팔라듐 전구체와 알루미나 솔을 직접 혼합하여 γ -alumina막 내에 Pd 입자를 함침시켜 선택도의 향상을 유도하였고[6], 이상연 등은 soaking and vapor deposition을 이용하여 알루미나막 내의 팔라듐 중간층을 형성시켰을 때 수소에 대한 선택도가 Knudsen limit을 훨씬 넘는 결과를 얻었다. 그러나 이들 모두 순수한 기체의 투과 실험에 그치고 있으며, 막의 제조조건과, 미세구조 그리고 혼합기체의 투과특성 사이의 관계가 아직까지 잘 연구되어지지 않았다[7].

본 연구에서는 솔-젤 공정과 hydrolysis, 그리고 soaking and vapor deposition법을 이용하여 알루미나막 내부에 팔라듐을 직접 함침시켜, 수소/질소, 수소/이산화탄소 혼합가스의 분리특성을 조사하려고 한다.

실험

본 연구에 사용된 지지체는 일본 노리다케사(외경 10 mm, 내경 7 mm, 길이 50 cm)의 α -alumina 제품을 사용하였으며, 막은 솔젤법, in-situ 가수분해법, 그리고 기공저장 증발법으로 순차적으로 개선시켰다.

1. Pd 함침 알루미나막의 제조

알루미나 솔의 제조는 Yoldas의 방법을 따랐으며, 1 수화물인 Boehmite를 얻기 위해 Circulator를 이용하여 85 °C를 유지시켰으며, 반응중 반응물의 증발을 막기 위해 응축기를 사용하였다. 알루미나의 전구체는 알루미나이소프로폭사이드(Aluminum iso-propoxide, Aldrich chemical Co.)를 사용하였고, 팔라듐의 전구체로는 팔라듐 클로라이드(Palladium chloride, SIGMA Co.)를 사용하였다.

먼저, 팔라듐이 포함된 γ -Al₂O₃ 솔을 sonication시킨 다음 dip-coating법을 사용하여 α -Al₂O₃ 지지체에 코팅한 다음 500°C에서 소결시켰다. 이 과정을 7-8 회 정도 반복하였다. 솔젤 코팅에 이어 두번째 단계로 TEOS(Tetra Ethyl Ortho Silicate, Aldrich chemical Co.)를 가수분해반응시켰다. 막의 바깥쪽과 안쪽으로 TEOS와 물의 증기를 공급하는 운반가스로는 질소가스를 사용하였다. 이 과정이 끝나면 soaking and vapor deposition(SVD)법으로 막을 개선시켰다. SVD에서 사용된 metal source는 palladium(II) acetate(한국엔겔하드)였다. 알루미나 지지체의 기공에 palladium(II) acetate 를 함침시키기 위해 palladium(II) acetate 5g을 아세톤 200ml에 넣고 5 ml의 염산을 넣어 완전히 용해시켜 용액을 제조하였다. 이 때 침전물이 가라앉지 않도록 하기 위해 magnetic spin bar로 1시간 동안 격렬하게 교반시켜 주었다. Palladium(II) acetate 용액을 모세관 힘에 의하여 알루미나막의 안쪽까지 들어가 무기막 전체에 균일하게 palladium(II) acetate 가 저장되게 하기 위하여 약 1 시간정도 무기막 바깥쪽에 담귀 주었다. 그리고 건조하기 전에 알루미나 지지체에 palladium(II) acetate가 존재한 상태에서 안쪽으로 진공(100 - 300 torr)을 걸어주어 palladium(II) acetate 용액이 막의 안쪽으로 들어가도록하였다. 그리고 상온에서 3시간, 100°C 에서 3시간 정도 건조시켰다. palladium(II) acetate 전구체를 형성시켰다. 그런다음 막의 안쪽에 진공을 걸어 주어 180°C까지 올려서 팔라듐 중간층을 형성시켰다.

2. 혼합가스의 분리실험

혼합가스(H₂/N₂, H₂/CO₂)에 대한 분리실험을 298 K 와 673 K에서 하였다. 혼합가스 분리실험장치는 그림 1 에 나타내었다. 각각의 기체(H₂,N₂,CO₂)의 유량은 mass flow controller(MFC, UFC-1500A ,UNIT instrument Inc.)에 의해서 조절하였으며, 투과된 혼합기체의 유량은 MFC로 측정하였다. 막의 출구부분(retentate side)은 대기압 상태로 유지하였으며, 막 내부의 압력은 8 ~ 45 psi 범위에서 needle valve 로 조절하였다. 투과된 혼합기체의 조성은 GC(HP 5890 series II)로 분석하였다. Detector는 TCD를 사용하였으며, Porapak Q column을 이용하였다. 공급하는 혼합기체의 조성은 수소/질소, 수소/이산화탄소가 각각 50%/50%(부피비율)이었다.

결과 및 고찰

수소/질소, 수소/이산화탄소 혼합물의 선택도를 그림 2에 나타내었으며, 투과도를 그림 3에 나타내었다. 혼합기체의 선택도는 다음과 같이 구하였다.

$$\text{혼합기체의 선택도} = \frac{\text{투과쪽에서 수소의 분율}}{\text{입구쪽에서 수소의 분율}} \left(\frac{\frac{y}{1-y}}{\frac{x}{1-x}} \right)$$

여기서, y 는 투과된 가스혼합물에서 수소의 몰분율이며, x 는 분리막으로 들어가는 가스혼합물에서 수소의 몰분율을 나타낸다. 그림 3에서 알 수 있듯이 25 °C와 400 °C에서 혼합기체의 투과도는 각각 순수한 기체의 투과도 사이의 값을 가지며, 온도가 증가하면 감소한다. 앞에서 언급한 것처럼 순수한 기체의 투과실험에서의 투과선택도는 Knudsen limit을 넘었다. 그리고 압력이 감소함에 따라 선택도는 증가하는 경향을 보였다. 그러나 혼합기체의 경우 각 기체들간의 흡착과 투과는 경쟁적으로 일어나 다른 양상을 보인다. 전체적으로 수소/질소, 수소/이산화탄소 기체혼합물에 대하여 선택도가 Knudsen Limit(이론적인 값: $H_2/N_2 = 3.74$, $H_2/CO_2 = 4.69$)을 넘지 못하며, 압력이 증가하면 약간씩 증가하는 경향을 보였다. 압력에 따라서 선택도가 증가하는 이유는 수소가 팔라듐 표면에 흡착하는 양이 증가하여 유효 기공 크기(effective pore size)가 감소하여 질소 또는 이산화탄소가 통과하는데 방해가 되기 때문이다.

온도가 25 °C에서 400 °C 증가하면 선택도는 증가하였다. 최대값을 기준으로 할 때 수소/질소혼합가스는 25 °C에서 400 °C로 증가할 때 1.48에서 1.78로 약 20.3%가 증가하였으며, 수소/이산화탄소 혼합가스의 경우는 2.03에서 2.34로 약 15.3%가 증가하였다. 온도증가에 따라 선택도가 증가하는 이유는 Hwang이 제시한 기체투과도의 온도 의존성에서 설명이 가능하다. Hwang이 제시한 기체투과도의 온도 의존성은 다음과 같다.

$$Q = \frac{1}{\sqrt{MT}} [A + B \exp(\Delta/T)]$$

여기서 A 는 용적 확산과 Knudsen 확산을 포함하는 기상 흐름을 나타내는 계수이고, B 는 흡착되어 흐르는 흐름에 관계된 계수이고, 압력의 약한 함수이다. Δ 는 흡착분자의 최소포텐셜 에너지로 흡착분자가 표면확산을 하는데 필요한 활성화에너지를 뺀 값으로 정의 된다. Vycor glass에서 계산된 Δ 값은 수소의 경우가 351K, 질소의 경우가 748K, 이산화탄소의 경우가 1329K이다. 따라서 Δ 값이 작은 수소가 높은 온도에서 상대적으로 투과도가 크게 된다. 따라서 온도가 증가하면 분리도는 증가하게 되는 것이다. 이는 순수한 기체의 투과실험과 같은 경향을 나타낸다.

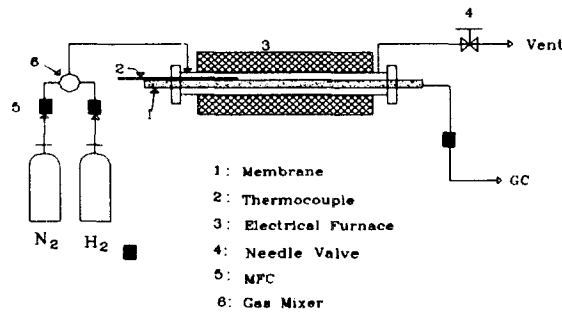


Fig. 1. Schematic diagram of the apparatus for separation of gas mixture :H₂/N₂, H₂/CO₂

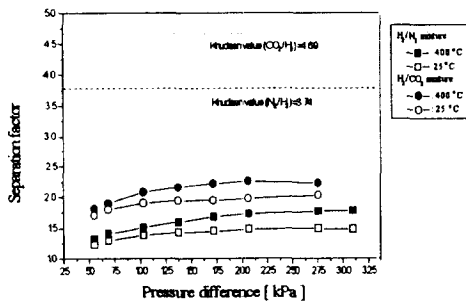


Fig. 2. Separation Factor of Hydrogen in Experiments of Gas Mixture:H₂/N₂, H₂/CO₂

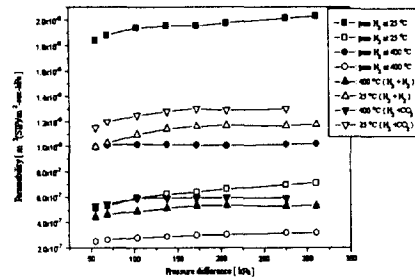


Fig. 3. Permeability of Gas Mixture: H₂/N₂, H₂/CO₂

참고문헌

1. R.J.R. Uhlhoron, V.T. Zaspalis, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. of Material Sci.*, 27,538(1992).
2. A.F.M. Leenaars, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. of Material Sci.*, 19,1077(1984).
3. R.J.R. Uhlhoron, M.H.B.J. Huis In't Veld, K. Keizer and A.J. Burggraaf, *J. of Material Sci. Lett.*, 8,1135(1989).
4. R. Govind and D. Atnoor, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30,594(1991).
5. Z.Y. Li, H. Maeda, K. Kusakabe, S. Morooko, H. Anzai and S. Akiyama, *J. of Mem. Sci.*, 78,247(1993).
6. S.J. Lee, S.M. Yang, and S.B Park, *J. of Mem. Sci.*, 96, 223(1994)
7. S.Y. Lee, S.J. Lee, S.J. Kwon, S.M. Yang, and S.B Park, *J. of Mem. Sci.*, 108, 97(1995)