

바나듐 무기막의 산소투과 특성

문 삼진(학), 정 지훈(정)*, 홍 석인(정)
고려대학교 화학공학과*한서대학교 화학공학과

Oxygen Permeation Properties of Vanadium inorganic membrane

S.J.Moon, J.H.Jung*, S.I.Hong
Dept. of Chemical Eng. Korea University
*Dept. of Chemical Eng. Hanseo University

서론

분리를 목적으로 하는 분리막을 이용하면 다른 일반적인 공정과는 달리 몇가지 장점을 제공한다. 즉, 에너지 소모를 줄일수 있고 높은 선택도를 얻을 수 있으며 비교적 낮은 온도에서 작업이 가능해 열분해를 방지 할 수 있다. 분리막은 고분자 분리막과 무기 분리막으로 나누어 진다. 무기 분리막은 다공성 분리막과 비다공성 분리막이 있고 다공성 분리막은 가스 투과도는 높으나 선택도가 떨어지는 단점이 있고 비다공성 분리막은 선택도는 좋으나 투과도가 떨어지는 단점이 있다. 그러나 다공성 무기막을 담체로 하여 얇은 막을 입혀 비대칭막을 만들면 투과도와 선택도를 높힐 수 있고 이를 이용해 고분자 막으로는 불가능한 고온에서의 가스분리와 고온 촉매 반응에서 막 반응기로 응용하면 높은 선택도를 얻을 수 있게되어 생성물을 분리하는 일이 줄어들기 때문에 여러가지 이점이 있다.

본연구에서는 완전산화 반응과 경쟁적으로 일어나는 부분산화반응의 생성물의 선택성과 수율을 높이기 위한 촉매막 반응기의 제조를 목적으로 하고 그 전단계로 격자산소를 이용하는 redox mechanism(1) 의 부분 산화 반응 주촉매인 오산화 바나듐을 무기막에 sol-gel 법으로 코팅하여 반응물이 존재할 때 선택적으로 증가하는 산소투과 특성을 알아보았다.

이론

비다공성 고분자막에서의 기체분리 메카니즘은 용해-확산 모델로 표현된다. 즉 기체가 마치 막에 용해되듯이 막의 격자구조 속으로 들어간 다음 압력차에 의해서 확산되어간다. 이때 투과도 상수는 용해도 상수와 확산계수의 곱에 비례하며 이상적인 경우 이 값은 압력에 무관하다. 그러나 온도가 증가함에 따라서 이 값들도 증가하므로 투과도도 온도에 따라서 증가한다. 비슷한 크기와 분자량의 두 기체를 분리하기 위해서는 두 기체의 확산계수가 비슷하므로 분리하고자하는 기체와 친화도가 높은 막을 사용하여 용해도 계수값을 높이면 된다. 다공성막에서는 Knudsen diffusion, surface diffusion, capillary condensation, molecular sieving 등으로 나누어 진다. 이 네가지 다른 메카니즘은 막의 크기에 의해서 정해진다. Knudsen diffusion은 막 투과시 기체분자끼리의 충돌이 거의 없고 오직 기체분자와 기공벽과의 충돌만이 일어난다고 가정된 것이다. 따라서 기체의 평균자유행로가 기공의 크기보다 큰 Knudsen number 10 이상일때 적용되며 저압, 고온에서 실리카, 알루미늄, 티타니아 그리고 복합체 세라믹막에서의 기체흐름을 지배하는 메카니즘으로 알려져 있다. Hwang (2)에 의하면 기체투과도는 분자량의 체공근

에 반비례한다. 따라서 분자량이 비슷하거나 각각의 분자량이 클 경우에는 높은 분리상수를 얻기 위해 다른 메카니즘을 도입해야 한다. surface diffusion의 경우 기체분자가 다공성 매체의 기공 표면에 흡착되어 기공표면에 형성된 흡착기체의 농도차에 의해 투과가 일어나는 모델로 투과기체의 흡착이 일어날 수 있는 온도와 압력 범위에서 유용한 모델이다. surface diffusion이 일어나기 위해서는 기공벽과 투과기체사이의 상호작용과 기공벽에서 기체의 이동도가 매우 중요한 인자가 되고 Keizer등(3)은 surface diffusion에서의 투과도 식을 유도하였다. surface diffusion에서 투과도는 압력변화에 대한 흡착량의 변화에 의존하고 기공 크기의 감소에 따라 증가한다. 대부분의 경우 20Å 이하의 기공크기를 가질 때와 투과기체가 높은 비점을 가졌을 때에 우세하게 나타난다고 알려져있다. surface diffusion은 낮은 온도에서는 높고 온도가 증가함에 따라서 감소하며, 고온에서는 사라지고 전체흐름은 Knudsen diffusion에 접근한다. 적당한 조건의 범위에서 surface diffusion을 이용하면 크기만으로는 분리할 수 없는 두 기체를 분리할 수 있다.

실험

바나듐 sol 을 만들기 위해서는 $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ 나 ammonium metavanadate 를 출발 물질로 주로 사용하지만 본 실험에서는 V_2O_5 (Junsei Chemical Co. 99%) 를 900 °C 에서 5 분간 가열 용융시켜 액체 상태로 만든 후 증류수에 순간적으로 부어서 V_2O_5 sol 을 제조하였다. aging 시간과 농도에 따른 점도 변화를 조사하여 성형에 알맞는 점도의 sol 을 porous vycor glass tube (Corning Glass Works) 를 담체로 tube 내벽에 dipping 법으로 코팅하였다. 담체 내부에 바나듐 막을 입히기 위해 튜브의 한쪽을 pump 에 연결된 syringe 에 연결하고 튜브의 다른 한쪽을 바나듐 sol 에 담근 다음 일정한 속도로 빨아들여 담체 내부에 sol 을 일정시간 머무르게 한 후 다시 밀어내었다. 코팅막의 두께는 담체내에 바나듐 sol 의 머무는 시간과 sol 의 점도에 의해 조절되었다. 코팅이 된 튜브를 상온에서 24 시간 건조하고 바나듐의 결정화를 위해 상온에서 분당 1 °C 씩 서서히 승온시켜 320 °C 에서 두시간 유지한 후 다시 승온하여 400 °C 에서 한시간 방치하여 열처리 하였다. 이렇게 만든 막을 Fig.1과 같은 장치에 설치하고 막 외부에 산소를 일정압력으로 채운 후 막으로 투과하여 감소한 산소압력은 A/D converter 를 연결한 센서로 측정하여 산소압력 감소율을 계산하였다. 막의 특성을 알아보기 위해 DTA 분석으로 열처리 조건을 조사했고 SEM 분석으로 막두께와 열처리 전후의 표면 및 단면의 모양을 확인하였다. 그리고 TEM 분석으로 열처리에 따른 막 표면의 기공모양과 기공크기를 조사하였다. 또한 TEM 으로 metavanadate solution 으로 만든 sol (4)과 본 실험에 사용한 sol 의 모양을 비교해 보았다.

결과 및 토론

Fig.3에서 보이는 것처럼 같은 온도에서 산소의 초기압력이 동일한 경우 막내부로 비활성 기체인 질소가 흐를 때보다 1-butene이 흐를 때 산소의 최종압력 감소가 큰 것을 알 수 있다. 이것은 redox mechanism을 유발하는 촉매인 V_2O_5 를 vycor 담체위에 얇은 막으로 코팅하였기 때문에 막내부로 부분산화반응의 반응물이 흐르게 되면 코팅된 V_2O_5 로 부터 반응물로 격자산소가 전달되고 이때 V^{+4} 와 V^{+5} 사이에서 산소결합이 발생되고 이 산소부족은 막외부에 주어진 산소로 보충되어 산소의 선택적 투과성이 향상 되었다고 보여진다. Fig.4에서는 코팅되지

얇은 담체와 코팅된 무기막의 내부에 1-butene을 같은 조건으로 투과시킨 것을 나타내고 있다. 코팅이 된것이 코팅이 되지않은 담체보다 산소의 최종압력 감소가 큰것을 볼 수 있다. 이것도 앞서 설명한 것과 같은 이유로 여겨진다. Fig.2 의 TEM 사진을 보면 본 실험에서 제조한 sol이 ammonium metavanadate로 만들어진 sol 과 같은 polymeric sol임을 알 수 있다. 앞으로 부분산화반응의 다른 반응물에 대해서도 같은 실험을 반복하고 반응성등도 연구해서 이를 촉매막 반응기로 응용하는데 가능성이 있다고 보여진다.

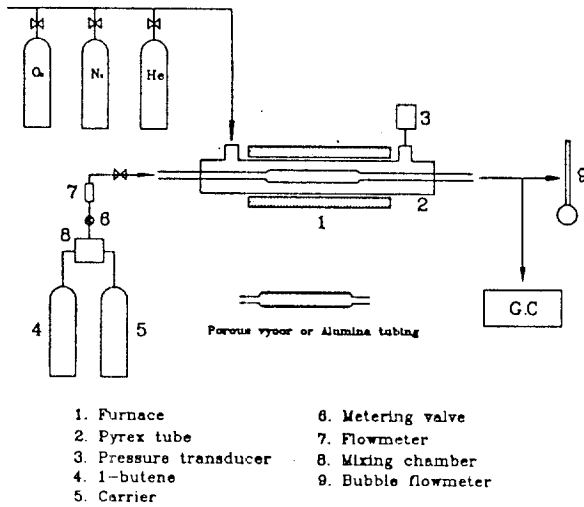


Fig.1 The experimental apparatus for oxygen permeation measurement

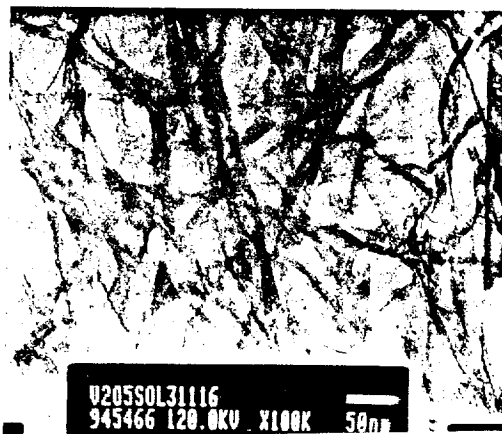


Fig.2 TEM image of V_2O_5 sol.

많은 담체와 코팅된 무기막의 내부에 1-butene을 같은 조건으로 투과시킨 것을 나타내고 있다. 코팅이 된 것이 코팅이 되지 않은 담체보다 산소의 최종압력 감소가 큰 것을 볼 수 있다. 이것도 앞서 설명한 것과 같은 이유로 여겨진다. Fig.2의 TEM 사진을 보면 본 실험에서 제조한 sol이 ammonium metavanadate로 만들어진 sol 과 같은 polymeric sol임을 알 수 있다. 앞으로 부분산화반응의 다른 반응물에 대해서도 같은 실험을 반복하고 반응성등도 연구해서 이를 촉매막 반응기로 응용하는데 가능성이 있다고 보여진다.

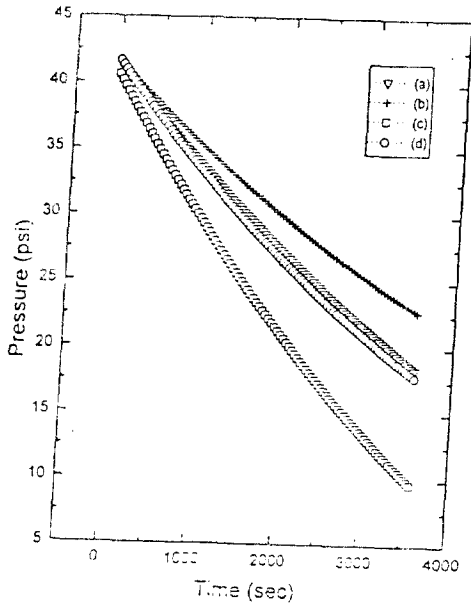


Fig.3 Oxygen pressure drop for different feed gas and temperature:(a),(d) N2 at 100°C, 400°C and (b),(c) 1-butene at 100°C,400°C respectively.

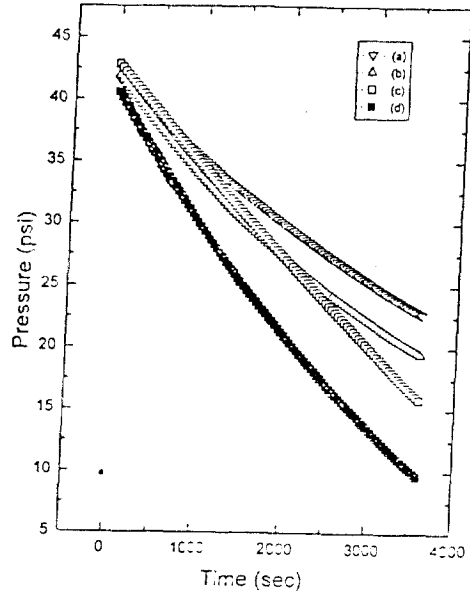


Fig.4 Oxygen pressure drop for 1-butene feed: (a),(c) vanadium coated membrane and (b),(d) bare support at 100°C and 400°C respectively.

참고문헌

- 1.D.Brick and F.Trifiro : Ind.Eng.Chem.Prod.Dev. 18(1979) 333
- 2.S.T.Hwang and Kammermeyer : "Membranes in separations" Robert E.Krieger Publishing Co,NewYork (1984)
- 3.K.Keizer and R.J.R.Uhljorn and Burggaraf : J.Mem.Sci. 39(1985) 285
- 4.J.Livage and J.Legendre : J.Coll.Int.Sci. 94(1983) 75