

Preparation of Alumino-silicate Membrane and Its Application to a Gas Separation

Tae-Hwan. Kim*, Kweon-Il Kim

Korea Institute of Energy Research, 71-2 Jang-Dong, Yusong-Gu,
Taejon, 305-343, Korea

*thkim@kier.re.kr

Abstract

The cryogenic, pressure swing adsorption and membrane methods have been used to separate air into nitrogen and oxygen. The air separation membrane is made of the polymers, of which manufacturing process is complicate and it causes a little high production cost. Polymer membrane has temperature limit in usage and low durability even at moderate temperature. Therefore, inorganic membranes have been studied for years.

As formation of unit alumino-silicate membrane, unit cells of membrane were made with a few coating methods. In this study the dipping of substrate into sols, application of vacuum to the opposite side of substrate with coating and rotating of the substrate in the sols were found as good coating methods to make a uniform coating and to control the thickness of membrane. The membrane coats were examined by SEM and XRD. The sample ESZ1-1 was compared with those of samples that prepared by another method. The present developed coating methods could be applied to the various types of zeolite membrane formation, that is, A- X-, Y- ZSM- and MCM-types of membranes. Also these membrane forming methods could be applied to formation of catalyst absorbed zeolite membrane, of which zeolite absorb the catalytic metals. The product obtained from these coating methods could be applied to the industrial gas and liquid phase catalytic reaction and separation processes.

1. 서론

membrane 분리 기술은 고분자 소재의 개발에 부응하여 각종 공정에 중요하게 쓰이고 있으며, 이와 관련된 시장 규모는 연간 수십 억불 이상으로

알려져 있다. 그러나 alumino-silicate membrane은 최근에 연구가 활발히 진행중인 분야로서 고온 및 화학적 안정성 그리고 고 강도의 장점을 지니고 있기 때문에 고분자 membrane으로 사용할 수 없는 분야에 적합한 것으로 나타나 있다[1]. 일반적으로 alumino-silicate라 함은 제올라이트(zeolite) 화합물의 총칭으로써 그 중에서도 A, X, Y형 그리고 ZSM 형태가 현재 산업화에 응용되고 있는 소재이다. 그중 A형 및 X형은 기체분리용 흡착제로 현재 상용화되고 있으며, Y형과 ZSM형은 촉매 담체와 촉매로 활용되고 있다.

흡착제로서의 제올라이트는 현재 PSA(pressure swing adsorption) 공정을 통하여 기체분리에 사용되며, 그 중에서도 공기 중 산소 분리용 분자체로서 활용되는 A형 제올라이트를 이용한 산소 PSA는 광범위하게 사용되고 있는 실정이다. 그러나 이의 단점은 운전 전력비가 제올라이트 membrane에 비하여 많이 들고, 장치비용이 비싸며, 흡/탈착 공정을 이용하기 때문에 연속식 운전이 어렵다 할 것이다. 이에 반하여 제올라이트 membrane은 운전 및 장치 비용이 절감되는 장점이 있으며, 연속식 공정이 가능하다는 이점이 있으나, 제올라이트 membrane 자체의 제조에 많은 어려움이 있다.

이와 같이 제올라이트 membrane은 기상뿐만 아니라 액상 분리용으로도 사용할 수 있으며, 이의 응용분야는 다양하다. 액상에서는 water/methanol, water/ethanol, water/acetone과 water/2-propanol등을 분리 농축시키는데 활용되고 있으며, 기상에서는 O₂ rich-gas를 만들어 양어장이거나, 연소 기기 또는 PSA공정과 Hybrid로 사용할 수 있다. 그러나 제올라이트 membrane은 아직도 연구단계에 있는 실정이다.

본 연구에서는 제올라이트 membrane을 제조하는데 따른 제올라이트 합성물질과 이의 mole ratio 및 결정 크기 그리고 형태를 제올라이트 합성실험을 통하여 규명하고자 하며, 또한 제올라이트 membrane에 사용하는 A형 제올라이트의 결정을 작고 균일하게 만들기 위하여 이에 따른 실험 변수를 최적화 시키고, 추가적으로 Na-X형과 ZSM-5형의 제올라이트를 합성하며, 제올라이트 membrane의 지지체를 α -Al₂O₃ tube로 선정하여 지지체 세공에 제올라이트 합성물질이 침착되는 유무를 통하여 적합한 산소농축용 제올라이트 membrane의 제조 가능성을 타진하고자 한다.

2. Membrane 분리특성

Membrane의 분리특성을 결정하는 주요인자는 투과율(Permeability)과 투과선택도(Permselectivity)이며 투과선택도는 분리인자(Separation factor)

로 표시되기도 한다. 식(1)에서 나타내듯이 membrane을 통한 물질이동량은 투과율, 막의 표면적, 추진력이 증가하고 membrane의 두께가 감소할수록 커짐을 알 수 있다.

$$J = P \cdot A \frac{\Delta \Gamma}{d}, \quad \alpha_{AB} = \frac{PA}{PB} \quad (1)$$

여기에서 J는 단위시간당 물질의 투과량[cm³/sec], A는 membrane의 표면적[cm²], ΔΓ는 추진력(압력 차, 농도 차, 온도 차, 전위 차 etc.), d는 membrane의 두께[cm]를 나타내며 추진력이 압력 차로 주어질 경우 투과율 P는 [cm³/cm · sec · cmHg]로 표현되며 Barrer 단위로서 1 Barrer = 1 × 10⁻¹⁰ cm³/cm · sec · cmHg로 사용한다.

Membrane을 통한 기체의 투과모델은 비 다공성 및 다공성 membrane에서 서로 다르게 표현되고 비 다공성 membrane의 경우 membrane에서의 확산계수 D와 용해도계수 S의 곱으로 표현되는 용해-확산모델로 나타낼 수 있으며 다공성 membrane의 경우 투과모델을 viscous flow, Knudsen flow, surface diffusion, 다분자층 확산, capillary condensation, molecular sieving 등으로 분류된다. 이와 같은 투과모델은 기공의 크기, 온도, 압력, 막의 성질 및 투과기체의 종류에 의존한다[2].

Fig. 2.1.에서는 비 다공성 및 다공성 membrane을 통한 기체 투과 과정을 나타내었으며, 다공성 membrane에서의 기체 확산은 bulk diffusion, Knudsen diffusion, 그리고 surface diffusion과 같이 3가지 유형으로 분류할 수 있다[3].

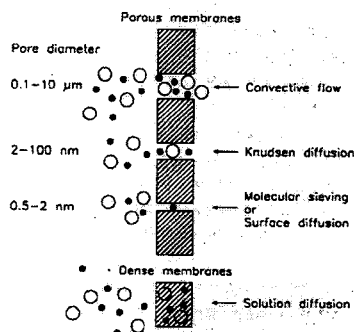


Fig. 2.1. Mechanism for permeation of gases through porous and dense membranes

3. 기술개발 동향

제올라이트 membrane은 수열합성을 통하여 만들어진 제올라이트 반응물을 통하여 무기막으로 사용하기 위해서 지지체 표면에 film 형상으로 성장시켜야 한다[4]. 일반적으로 분말상태로 합성된 제올라이트는 binder를 첨가하여 소성 시킴으로써 일정 강도를 유지하는 성형체를 만들 수 있다. 그러나 제올라이트 membrane은 지지체를 제올라이트 반응기에 넣은 후 지지체 표면에서 제올라이트를 합성시킨다.

뿐만 아니라 제올라이트 membrane 연구는 제올라이트가 갖는 분자체(molecular sieve)적인 특성을 이용하여야 하므로 지지체 표면에 pinhole이 전혀 생기지 않는 막을 합성하여야 한다. 제올라이트는 종류에 따라 세공구조 및 세공경의 크기가 매우 다르다. 대부분의 발표된 문헌은 ZSM-5형 제올라이트를 이용한 membrane 제조 및 분리 특성에 관한 것이다.

제올라이트 membrane에 관한 논문이 1992년에는 십수 편에 그치는 것이 1995년에는 150여 편이 발표되는 추세를 볼 때 이 분야의 연구가 급성장하고 있음을 알 수 있다.

Meindersma와 Kuczynski [5]는 membrane filtration이 수처리, 낙농업, 시료 그리고 음료산업에 적용되는 기술이지만 membrane 분리는 화학산업에 새로운 분야라 언급하였다. 또한 membrane은 가스 성분사이의 membrane을 통과하는 용해도와 확산도의 차이에 의해 분리하며, 일반적으로 분자량이 증가하면 성분의 용해도는 증가하나, 확산도는 감소하고, product gas의 순도는 separation factor와 pressure ratio 그리고 feed gas 조성에 의존한다. 또한 membrane의 압력차이는 요구된 membrane area에 의해 결정되며, 알콘과 질소는 membrane에 의해 분리되지 않고 분리공정의 선택은 원료조성, 부산물, 온도, 압력, 순도 및 수율과 같은 factor에 의존한다고 기술하였다.

Xomeritakis와 Lin[6]은 CVD(chemical vapor deposition)법을 이용하여 다공성 세라믹 지지체에 thin Pd-membrane 제조에 관해 연구하였으며, membrane 지지체는 macro porous한 α -Al₂O₃ disk(pore size 220nm, 20mm dia, 2mm thick)의 상단에 γ -Al₂O₃ (pore size 4nm) 층을 입혀 만들었다. 지지체는 α -Al₂O₃ powder(Phillips)를 pressing하여 α -Al₂O₃ disk를 만든후 이를 1150℃에서 30시간 소성 시켰다.

Yan, Davis 그리고 Gavalas[7]는 높은 선택성의 ZSM-5 membrane에 관해 언급하였다. 이들은 Coors Ceramic Company 제품인 0.5 μ m 평균 크기를 가진 다공성 α -Al₂O₃ (99.8%) disk(5cm dia, 6mm thickness)를 지지체로 사용하고 수열합성법으로 tetraethylsilicate(TEOS)와 furfuryl

alcohol(FA)을 1:1 mol로 반응시켰다. 이때 사용한 시약으로는 Tetraethylorthosilicate(TEOS, 98% liquid), Aluminum foil(99.98%), NaOH(99% pellets), Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) 1M solution(Aldrich 사 제품) 그리고 증류수이다. 이의 연구결과로서 TEOS 조성, H₂O 함량 및 NaOH의 영향에 관해 설명하였다.

Shan, Min 그리고 Yang[8]은 지지체인 stainless steel 표면에 ZSM-5층을 코팅시킨 연구를 추진하였고, Nishiyama, Ueyama 그리고 Matsukata [9]는 알루미늄 지지체에 FER Membrane을 합성하고 이의 분리특성에 관해 언급하였다. 앞서 언급한 제올라이트 membrane의 장점을 통하여 방향성 탄화수소(benzene/p-xylene mixture)와 같은 유기물질을 분리하기 위함이다. Oh, Kim and Rhee[10]는 ceramic tube의 내부에 ZSM-5 제올라이트 membrane 제조에 관해 발표하였다. 이들은 ZSM-5 membrane 합성에 있어서 Sol-gel법으로 tube 내부 표면에 amorphous silica gel의 layer를 만들었다. 또한 제올라이트의 핵 형성은 주로 Gel 표면의 가까운 곳에서 일어나며, 결정도는 원래 용액의 pH에 밀접한 관계가 있음을 언급하였다.

그 외 Tube형태의 제올라이트 membrane 실험은 Jia 외 3인[11]과 Masuda 외 4인[12] 등이 있다. 뿐만 아니라 SAPO-34/ceramic composite membrane에 관하여 Lixiong, Mengdong 그리고 Enze[13]가 연구하였다. 이들이 사용한 지지체는 α -Al₂O₃ ceramic substrate로서 지름이 35mm, 두께가 3~5mm이며 평균 세공반경은 0.1~0.3 μ m 정도이다. 합성시 disk의 한쪽 면을 PTFE type으로 덮었으며, 다른 면에서 SAPO-34의 결정을 형성시켰으며, 측정결과 수소와 질소의 분리계수는 11.17이었으며, 이산화탄소와 질소는 7.09를 나타내었다고 언급하였다.

H. Kita 외 4인[14]은 무기재료로 만든 membrane이 일반적으로 Organo-polymeric membrane보다 열적, 화학적 그리고 기계적 안정성이 뛰어나며, 제올라이트 membrane의 균일한 crystal, 분자체, 이온교환능 그리고 선택성 흡착 및 촉매로서의 특성 때문에 더 많이 사용될 수 있다고 기술하였다. 그는 Pervaporization에 NaA형 제올라이트 membrane을 사용하여 water/organic liquid mixtures를 분리하는데 활용하였다. 그가 사용한 mole ratio는 SiO₂/Al₂O₃ = 2, Na₂O/SiO₂ = 1 그리고 H₂O/Na₂O = 60으로서 100°C에서 3시간 수열 합성시켜 만들었으며, 실험 결과를 언급하였다.

Wang 외 3인[15]은 수열합성법을 통하여 sodium-silicate, sodium-hydroxide와 aluminum-hydroxide 원료로 제올라이트 A형을 합성하고 기공의 평균지름이 2 μ m인 알루미늄 판을 이용하여 membrane을 제조하였고 Membrane의 두께는 5.5 μ m, 세공 크기는 1~3nm정도이다. Wang은 20~9

0°C 범위에서 N₂, CH₄, C₂H₆, O₂ 그리고 CO₂의 투과력을 측정하였다. S. Xiang과 Y. H. Ma[16]는 alcohol base의 sol을 통하여 제올라이트 membrane을 제조하고 기상 및 액상의 hydrocarbon을 분리하는 실험을 추진하였다.

미국특허 5,266,542[17]에서는 수열합성법으로 제올라이트 결정을 함유한 slurry를 통하여 제올라이트 film 제법에 대해 언급하였으며, J. Coronas의 2인[18]은 ZSM-5형 membrane에서 C4- 및 C6-isomer를 분리하는데 적용하였고, K. Kusakabe의 3인[19]은 Y형 제올라이트 membrane을 α -Alumina tube에 만들어 기체분리에 응용하였다.

M. Matsukata와 E. Kicuchi[20]는 기존의 수열합성 방법으로 제올라이트 membrane을 제조하는 방법과 VPT(vapor-phase transport) 방법에 대하여 언급하였다. VPT 방법이란 알루미늄 지지체에 Aluminosilicate gel을 세공 속으로 스며들게 하여 결정화시키는 방법이다.

K. Aoki의 2인[21]은 수열합성법에 의한 다공성 지지체에서 A형 제올라이트 membrane의 가스 투과력을 측정하였다. membrane은 복합 결정체로서 두께는 0.4~3.8 μ m 이며 35~300°C 범위에서 계속 반복되는 실험에서 안정성을 나타내었다. membrane의 투과실험은 He, H₂O, H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄ 그리고 C₃H₈을 사용하였으며, 가스의 분자크기에 따라 투과력이 변하였다. Aoki는 실험에서 투과되는 가스의 kinetic diameter의 영향을 언급하였는데, 산소가 질소보다 더 무겁지만 산소의 투과력이 질소보다 더 크다는 것을 알았으며 메탄이 질소보다 더 작지만 질소보다 더 높은 투과력을 나타내었다. 또한 미국특허 5,779,904[22]에서는 steel screen 지지체를 이용한 무기 membrane에 대하여 언급하였는데 silicon polymer를 원료로 사용하여 thin film zeolite membrane 제법에 관해 설명하였다.

현재까지 세계적으로 membrane에 관해 연구중인 제올라이트 종류로서는 Silicalite-1, ZSM-5, ZSM-35, Ferrierite membranes, Zeolite A, SAPO-5 그리고 gemelinite등이 언급되는 실정이다. 그러나 Silicalite-1, ZSM-5, ZSM-35, SAPO-5, Gmelinite 그리고 Ferrierite 의 세공경은 6Å 으로서 대부분의 가스분자보다 크며, 그래서 아직까지 light hydrocarbon으로부터 가스의 투과력을 통한 분리에는 충분치 못하다. 또한 제올라이트 A형은 이온교환에 의해 세공경이 3 - 5Å 정도이나, membrane의 강도 면에서 약함이 단점으로 지적되고 있다. 그래서 제올라이트 membrane으로서 세공경이 6Å이하로서 우수한 기계적 강도를 가지는 것이 가장 중요한 문제이다.

3-1. 제올라이트 A형

본 연구에서 추진하고자 하는 제올라이트 형태는 A형으로서, 이의 구조 및 합성 방법은 거의 알려진 사실이나, 원 재료물질과 이의 몰 비율 그리고 합성 조건 등에서 원하는 제올라이트 형태 및 결정크기와 비 표면적 등에 현저한 차이를 나타낼 수 있다.

A형 제올라이트는 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 계로부터 합성한 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO}_2)_{12}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 의 단위조성 식으로 표시할 수 있으며, 4개 및 6개씩의 (Si, Al) tetrahedra가 산소원자를 공유하여 고리를 이루면서 형성한 sodalite cage(14면체, β -cage)들이 cubic unit를 사이에 두고 Fig. 3.1과 같이 3차원적으로 연결된 형태를 나타내고 있다. 이때의 형성된 세공경의 크기는 4.2\AA 이며, 동공의 내경은 11.4\AA 이다[23]. 특히 A형 제올라이트는 탄화수소의 분리, 건조 및 산업폐수에서 중금속 제거에 많이 활용되고 있다.

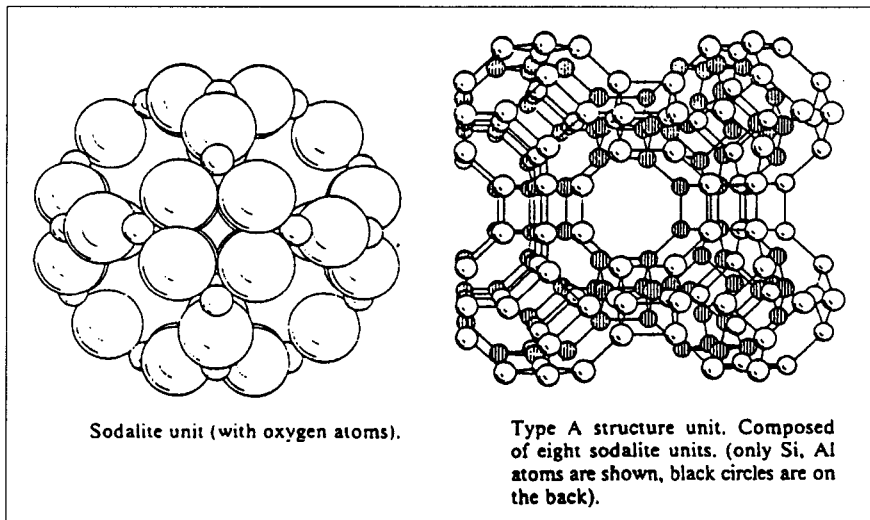


Fig. 3.1. Structure of A type Zeolites[23]

3-2. 제올라이트 X형 및 Y형

제올라이트 X형과 Y형의 단위 조성식이 $\text{Na}_x[(\text{AlO}_2)_x \cdot (\text{SiO}_2)_{192-x}] \cdot z\text{H}_2\text{O}$ 로 나타낼 수 있으며, Fig. 3.2에서 나타낸 것 같이 천연 Faujasite와 동일한 구조를 가진다. 보통 제올라이트 X형은 $1 < \text{Si}/\text{Al} < 1.5 (77 < x < 96)$ 이고, Y형은 $1.5 < \text{Si}/\text{Al} < 3.0 (48 < x < 76)$ 이다. X형과 Y형 제올라이트는 단지 구조상의 Si/Al 비율에 의해 구분된다. X형 제올라이트는 sodalite cage 10

개가 hexagonal prism에 의해 서로 결합되어 있으며, 세공경이 7~8 Å 정도인 super cage를 형성한다.

β -cage(sodalite cage)는 그 입구의 직경이 2.6Å밖에 되지 않기 때문에 H₂O, He, H₂, 금속이온밖에 통과하지 못하나, 10개의 sodalite unit로 둘러싸여 이루어진 super cage는 세공입구직경이 7.4Å 정도이므로 큰 분자도 쉽게 통과할 수 있다.

제올라이트를 결정화하는 주요인자로는 크게 3가지를 꼽을 수 있다. 즉 반응 액 성분인 Na₂O/Al₂O₃, SiO₂/Al₂O₃ 그리고 H₂O/Al₂O₃의 크기, 결정화 온도 및 반응시간이다. 적합한 반응온도는 대략 90°C ~120°C정도가 적합하며, SiO₂/Al₂O₃ 비율이 증가할수록 Acid에 대한 저항력과 열 안정성 그리고 소수성(hydrophobicity)이 증가하는데 반하여 극성 흡착 질을 위한 친화력과 양이온 함량은 감소한다 또한 제올라이트 합성에서 crystal의 형성은 시간의 함수로서 반응시간 및 온도가 형태에 영향을 미친다[24].

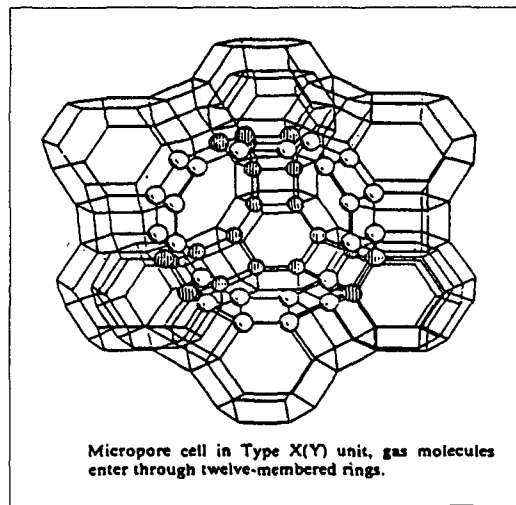


Fig. 3.4. Structure of X and Y type Zeolites[23]

3-3. ZSM-5형

ZSM 형은 Mobil Oil Corp.에서 개발하였으며, 1972년 처음으로 ZSM-5형을 제조하였다. 이때 합성에 필요한 원료는 Silicon, Aluminum, Hydroxide와 Na⁺이며 균일한 구조의 결정을 형성하기 위하여 template를 추가로 투입시킨다. 여기에서 Template로서는 TPA(tetrapropyl ammonium), TEBA(Triethyl-n-butyl ammonium bromide)등을 뜻한다. ZSM-5

형은 Aluminum에 비하여 높은 Silicon 비율(Al/Si)을 가지고 있으며, 이 Si/Al ratio가 증가할수록 열 적, 수열 적 그리고 Acid의 안정성이 또한 증가한다[25].

비록 20여 개의 ZSM 형태가 있으나, 그중에서 ZSM-5형과 ZSM-11형이 Pentasil family에 속한다. ZSM-5형은 큰 기공의 Faujasite와 작은 기공의 제올라이트인 A형 및 Erionite 형과는 구별되는 균일한 Channel 구조를 가진다.

3-4. 제올라이트 합성실험

제올라이트 membrane을 제조하기 위해서는 앞서 언급한 것같이 결정체가 균일하고 안정된 제올라이트를 합성하는 것이 중요한 일이다. 실험에 있어서는 먼저 제올라이트 A형과 X형 그리고 ZSM-5형을 선택하여 실시하였다. 제올라이트 A형 합성실험에 사용한 원료는 국내 C사 제품인 Sodium-silicate와 Sodium-aluminate 및 순도 98% NaOH(2% H₂O)를 사용하였다.

합성 방법은 먼저 Sodium-Silicate 용액에 일정량의 NaOH와 H₂O를 첨가한 후 강하게 혼합시키고 균일한 용액이 형성되면 천천히 Sodium-Aluminate 용액에 투입시킨다. 이때 생기는 Gel형태의 제올라이트를 실온에서 2시간 정도 재차 강하게 교반시키고 용액을 Stainless steel로 만든 반응기에 넣은 후 온도 조절되는 Oven에서 앞서 언급한 반응시간 동안 100℃ 미만에서 수열합성 시킨다.

반응시간이 종료되면 Oven에서 끄집어내어 증류수로 pH=12까지 세척을 시키고, Vacuum Pump를 이용해 filtering 시킨 후 제올라이트 slurry를 재차 100℃에서 2시간 건조하고 만들어진 A형 제올라이트의 성능을 분석한다. 또한 제올라이트 X형 결정체가 Membrane 지지체에 어떻게 침착 되는지를 파악하기 위하여 먼저 제올라이트 A형과는 다른 제올라이트 X형의 합성실험에서 mole ratio는 SiO₂/Al₂O₃=3.5, Na₂O/SiO₂=1.3, H₂O/Na₂O=45.05으로 정하였다.

그리고 제올라이트 ZSM-5형 제조에서는 sodium-silicate용액(28.55% SiO₂, 8.96% Na₂O), TEBABr, Al₂(SO₄)₃ · 16H₂O 그리고 증류수를 사용하였으며, 이때 mole ratio는 SiO₂/Al₂O₃=87.7, Na₂O/SiO₂=0.315, H₂O/Na₂O=118.67 그리고 (TEBA)₂O=4.4로 정한 후 용액을 Stainless steel 반응기에 넣고 170℃ 정도에서 90시간 정도 결정화를 위하여 합성시킨다. 반응이 끝나면 증류수로 세척시킨 후 재차 Template를 제거하기 위하여 550℃ 정도에서 16시간 소성을 시킨 후 ZSM-5형 제올라이트 분말을 얻는다.

4. 제올라이트 Membrane 제조실험

제올라이트 membrane 제조에 관해서는 여러 다양한 방법이 있다. 본 연구에서는 함침법, 진공흡입법 그리고 dip-, spary coating법과 rotary coating 방법으로 추진하였다. 이때 지지체로 사용한 다공성 알루미나 tube의 사양은 Table 4.1과 같으며 D사에서 제조한 것으로서 Fig. 4.1a에 나타내었다.

Table 4.1 Specification of alumina supports

Model 명	외 경 [mm]	내 경 [mm]	길 이 [mm]	평균세공경 [μm]	재 질
A	10	7.5	100	1	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$
B			250	10	

다공성 알루미나 tube 내부의 결정구조는 Fig. 4.1b에서 Alumina tube의 1000배 확대한 crystal 형태를 볼 수 있다. 이때의 crystal 모양은 무정형으로서 큰 덩어리의 크기는 대략 $20\mu\text{m}$ 정도이며, 입자의 표면은 매끄러운 느낌을 주고 있으며, 제올라이트 crystal에 비하면 매우 큰 입자들로 무질서하게 결집되어 있음을 알 수 있다.

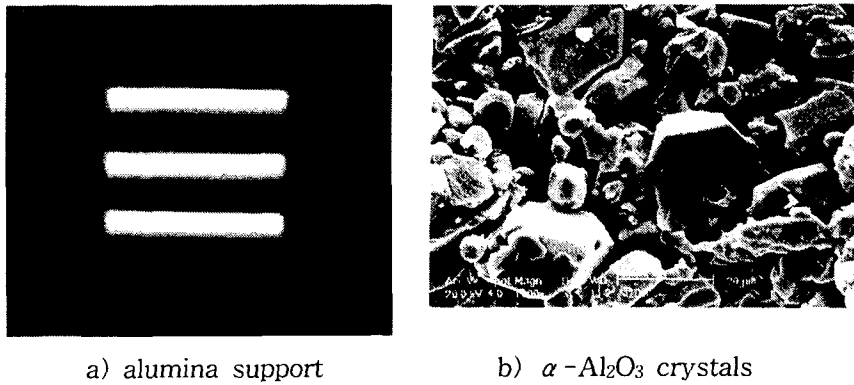


Fig. 4.1. SEM images of alumina tube

zeolite 용액은 국내 C사에서 제조한 sodium-aluminate와 sodium-silicate를 이용하여 합성실험을 추진하고, 지지체의 입자와 분포 및 제올라이트 용액에 대하여 XRD 및 SEM을 촬영하여 사용여부를 결정하였다. 또한 합성된 시료 및 코팅 후 시료를 중성으로 만들기 위하여 증류수로 세척하고 이를 측정하기 위하여 pH meter(Hanna Instrument, HI 8314)를 이용

하였으며, 중성이 될 때까지 세정하였다. 합성된 시료와 코팅이 완료된 tube를 건조하기 위하여 vacuum dry oven(Jeio tech, V0-10X)을 이용하여 건조시켰다.

5. 결과 및 고찰

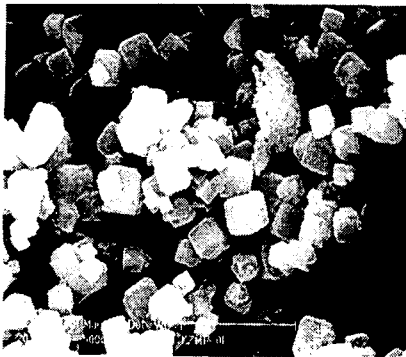
5-1. 제올라이트 결정형태

합성에 사용한 용액은 sodium-aluminate(Al_2O_3 23.61w%, Na_2O 20.21 w%)와 sodium-silicate(SiO_2 29.15w%, Na_2O 9.4w%)이며 169.5g의 H_2O 와 15.2g의 NaOH(98wt%) 용액을 15분 동안 혼합시킨 용액을 sodium-silicate 용액과 다시 15분 동안 혼합시키고 sodium-aluminate (97.6g)용액과 1시간 동안 몽침이 없도록 천천히 교반시켰다. 이렇게 만들어진 제올라이트 용액을 고압 반응기 속에 넣고 밀폐시킨 다음 반응기의 내부 압력이 $10\text{kg}/\text{cm}^2$ 가 되도록 N_2 gas로 주입시켜 반응용기의 압력이 정해진 압력과 일치할 때 반응기의 온도가 98°C 로 setting하고 교반시키면서 6시간동안 결정화시켰다. 결정화가 완료된 시료는 증류수에 여러 번 세척시켜 pH가 10정도 될 때까지 세척하고 vacuum filtering한 다음 150°C 로 oven속에서 건조시키고 열처리시킨 후 SEM과 XRD를 측정하였다.

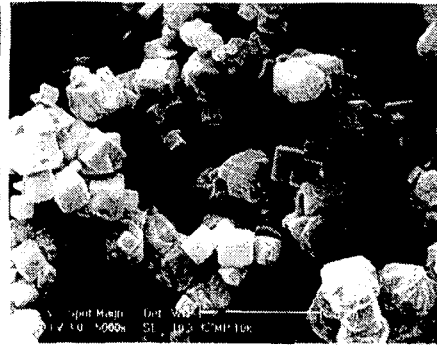
Fig. 5.1a에서는 상압에서 합성시킨 제올라이트 A형 결정을 SEM 사진으로 나타내었으며, 일부 미 합성 물질이 발견되고 있으나 크기는 대략 $2\ \mu\text{m}$ 미만으로 전반적으로 양호하게 합성이 이루어졌다. Fig. 5.1b에서는 10atm 압력에서 합성시킨 후의 SEM 사진이다. 외형으로는 Fig. 5.1a와 거의 비슷한 형태의 결정체를 나타내고 있으나, XRD의 Intensity를 비교하면 더 높은값을 나타내었다.

Fig. 5.1c는 제올라이트 X형의 결정체로서 여러 작은 결정이 뭉쳐진 형태를 연상시키고 있으며, 대략 지름은 $0.5\ \mu\text{m}$ 정도로서 약간의 미 반응 물질이 있는 것으로 생각된다. 제올라이트 합성 시에 원료의 조성비 및 반응조건에 따라 제올라이트 crystal 형태에 약간의 차이가 있음을 알 수 있다.

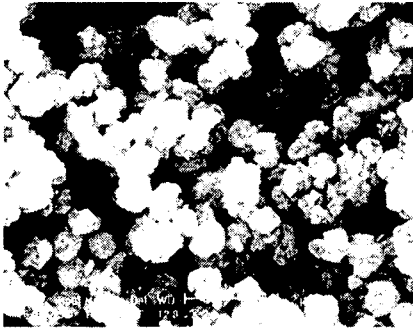
또한 제올라이트 ZSM-5형으로서 제올라이트 Membrane에 활용할 제올라이트 crystal을 사전 확인하고자 합성반응시켰으며, Fig. 5.1d에서와 같이 작은 입자들이 뭉쳐 둥근 알사탕 모양의 crystal 형태를 나타내었다. Crystal의 크기는 대략 $5\ \mu\text{m}$ 정도로서 X형보다는 10배 이상 큰 것을 알 수 있다.



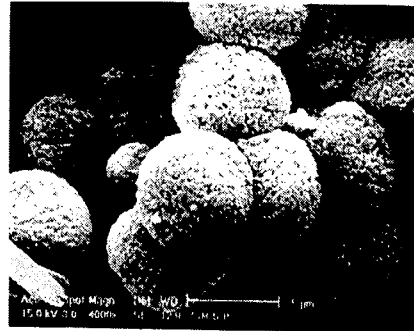
a) KZMP-0k



b) KZMP-10k



c) X type zeolite



d) ZSM-5 type zeolite

Fig.5.1. SEM images of variable type zeolite crystals

5-2. XRD 분석

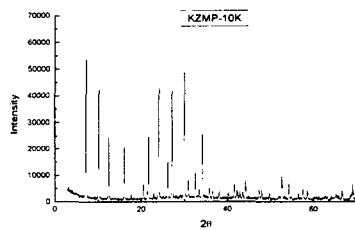
XRD(X-ray diffraction) 분석을 통하여 물질의 결정구조 및 정량분석, 즉 존재상의 양을 측정할 수 있으며, 그밖에 상태도의 결정, 응집의 분포상태 또는 상 변화를 측정할 수 있다. 제올라이트 A형은 주 peak인 (200)면의 2θ 값이 7.18 정도에서 볼 수 있으며, 합성된 제올라이트 분말과 지지체에 제올라이트 결정을 침착시킨 제올라이트 membrane의 XRD 분석을 실시하였다.

Fig, 5.2a에서는 상압에서 합성시킨 제올라이트 A형 결정체의 XRD peak를 나타내었다. 일반적으로 제올라이트 A형의 표준 XRD peak는 2θ 값이 7에서 나타남을 감안할 때 제올라이트 A형임을 알 수 있다. Fig.

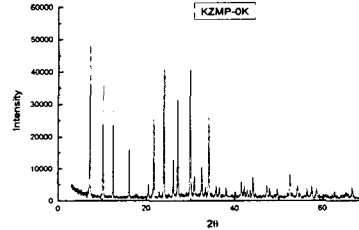
5.2b에서는 반응압력이 10atm에서 합성시킨 제올라이트 A형의 XRD peak 이다. 2θ 값이 7일 때의 Intensity가 더 높은것은 상압에서의 합성반응시 보다 제올라이트 결정 형성이 더 잘 이루어졌다는 것을 의미한다.

Fig. 5.2c에서는 순수한 알루미나 지지체에 대한 XRD pattern을 나타내었다. α - Al_2O_3 의 2θ 값이 25.6, 35.1, 37.8, 43.3, 52.5 그리고 57.5에서 주 peak가 나타난다. 68 정도에서 높은 peak를 나타낸은 순수한 알루미나 peak가 아니라 tube를 만들기 위한 binder가 첨가되었음을 알 수 있다. H. Kita[14]가 사용한 알루미나 지지체와 동일한 peak를 나타내고 있다.

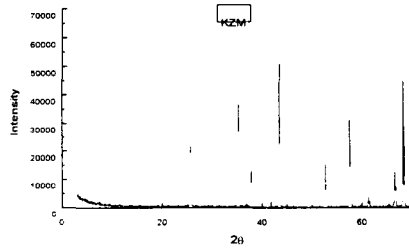
Fig.5.2d에서 나타낸 XRD peak는 dip coating시킨 KZMD-3 시료이며 여기에서 나타낸 것은 순수한 알루미나 tube의 peak 보다 Intensity가 매우 낮다. 2θ 값이 35.1과 43.3에서의 Intensity가 대략 26000 정도를 나타낸은 coating된 제올라이트 결정체에 의하여 자체 알루미나 결정체의 Intensity가 상쇄된 것으로 추정된다.



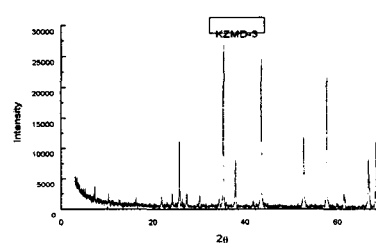
a) KZMP-0K



b) KZMP-10K



c) alumina support



d) KZMD-3

Fig. 5.2. XRD pattern of the variable sample

5-3. Membrane 제조 결과

제올라이트 A형의 합성실험을 통하여, 적합한 원료의 조성비를 선택하였으며, 제올라이트 합성과 알루미나 tube에 침착 실험을 실시하였다.

Fig. 5.3a에서는 제올라이트 A형 용액을 4시간 동안 반응시켰으나, 알루미나 지지체 세공 내부 면에서는 아직 crystal이 형성되지 않았음을 알 수 있었다. 이는 용액 상에서는 충분히 crystal이 형성되는 시간임에도 불구하고 알루미나 지지체 세공 내부에서는 Seed crystal이 형성되어 있음을 볼 때 좀더 반응시간이 길어야 됨을 나타내는 것이다. Fig. 5.3b에서 나타낸 알루미나 지지체 단면을 볼 때, 제올라이트 용액이 지지체 세공내부로 스며든 현상을 볼 수 있었다.

Fig. 5.4a에서는 제올라이트 합성을 위한 반응시간이 6시간일 때 제올라이트 crystal이 지지체 세공내부에 침착됨을 볼 수 있다. 이때 세공에 침착된 제올라이트 crystal은 거의 용액 상에서 합성된 제올라이트 crystal과 같음을 감안할 때, 반응시간은 최소한 6시간 이상 소요되어야 할 것으로 생각된다. Fig. 5.4b에서는 제올라이트 합성을 위하여 10시간 반응시켰을 때의 제올라이트 crystal을 볼 수 있다. 알루미나 지지체의 입자사이에 제올라이트 A형 crystal이 매우 잘 형성되었음을 알 수 있다.

또한 Fig. 5.5a에서 지지체의 단면을 볼 때 세공 깊숙히 제올라이트 crystal이 침착되어 있으며, Fig. 5.5b에서는 지지체의 표면에 정사면체 모양의 제올라이트 A형 crystal이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 이와 같은 현상을 종합해 볼 때 지지체 세공내부에 제올라이트 crystal이 형성되기에는 최소한 10시간 정도의 반응시간이 필요함을 알 수 있으며, 좀더 균일하게 제올라이트 결정 막을 지지체 표면 및 세공에 형성시키려면 제올라이트 용액 상에 좀더 긴 시간으로 지지체를 함침시킬 필요가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 5.6a는 dip coating을 시킨 KZMD-3 시료의 단면을 찍은 SEM 사진이다. 제올라이트 결정체와 알루미나 입자간의 크기는 육안으로도 식별할 수 있으며 Coating의 두께가 대략 30 μ m 정도로 두껍게 coating이 되었음을 알 수 있다. dip coating은 70wt%의 제올라이트 A형 Powder와 30wt%의 Binder (20wt% ethanol cellulose(HE-20) + 10wt% Terpicol (Ter-10))와 toluene을 섞은 후 30분간 혼합시켰으며 시료를 3-roll mill에서 20분간 mixing한 다음 여과시킨 후 입자를 고르게 하여 알루미나 tube에 coating시켰다. Coating은 분당 5cm씩 상하로 이동시켜 코팅한 후 150 $^{\circ}$ C에서 30분간 건조하여 만들었다.

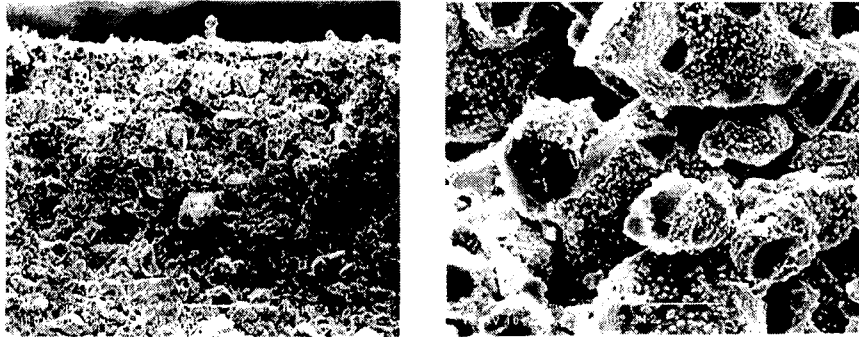
Fig. 5.6b에서는 진공흡입법으로 제조한 KZMV-1 시료로서 지지체 측면

을 찍은 SEM 사진이며, $2\mu\text{m}$ 이하의 제올라이트 결정체가 알루미나 지지체의 결정 상단 및 내부에서 형성되어있으나, 표면의 침착 상태는 균일하지 못하며 많은 pinhole이 존재함을 알 수 있다.

rotary coating 제법으로 알루미나 지지체 내벽에 침착시킬 때 사용한 A형 제올라이트 결정을 Fig. 5.7a에 나타내었으며, 침착된 상태를 측면으로 촬영한 SEM 사진은 Fig. 5.7b에서 볼 수 있다. 다른 제올라이트 membrane 제조 방법에 비하여 훨씬 더 쉽게 coating을 할 수 있음을 확인할 수 있었다.

Fig. 5.8a에서는 제올라이트 X형 crystal이 알루미나 지지체 표면에 형성되어 있음을 볼 수 있으며, 합성과정에서 미 반응물질이 있던 관계로 X형 crystal이 깨끗하게 나타내지는 못하였다. 그러나 충분히 제올라이트 X형으로서도 제올라이트 Membrane 제조가 가능함을 알 수 있다.

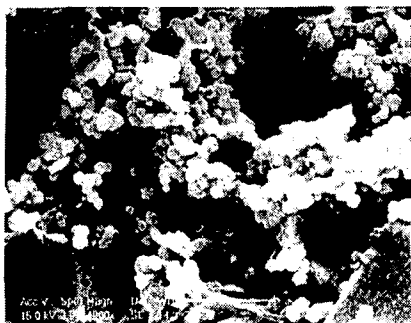
Fig. 5.8b에서는 알루미나 지지체 표면에 구슬모양의 제올라이트 ZSM-5형 crystal이 전반적으로 매우 양호하게 지지체 표면에 덮혀 있음을 알 수 있다. 그림 하단의 큰 입자가 알루미나 지지층을 나타내었다. 제올라이트 ZSM-5형을 이용하여 제올라이트 membrane 제조 역시 충분히 가능성이 있는 것으로 생각된다.



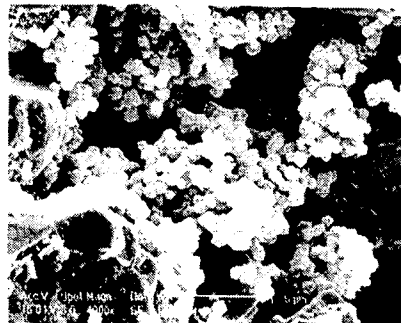
a) inner surface

b) cross-section

Fig. 5.3. SEM images of the cross-section of the membrane ZM-2

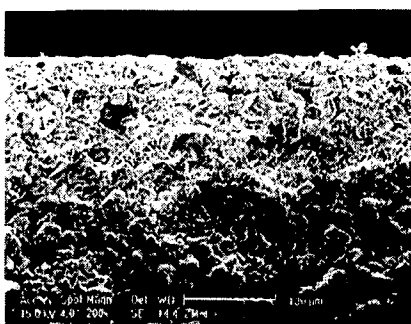


a) ZM-3

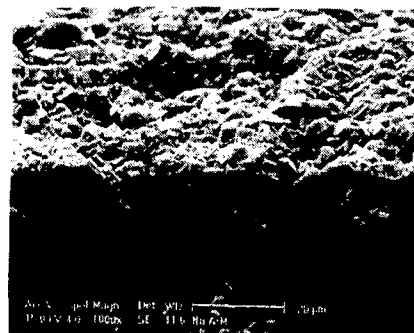


b) ZM-4

Fig. 5.4. SEM images of the inner surface of the zeolite membrane

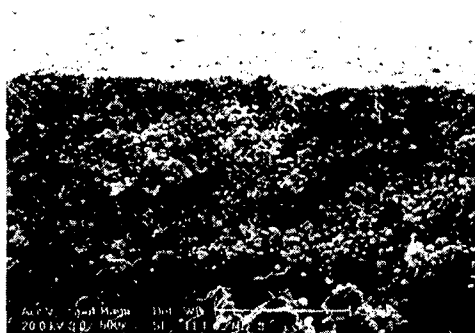


a) the cross-section of ZM-4



b) surface of Na-A-M

Fig. 5.5. SEM images of the zeolite membrane

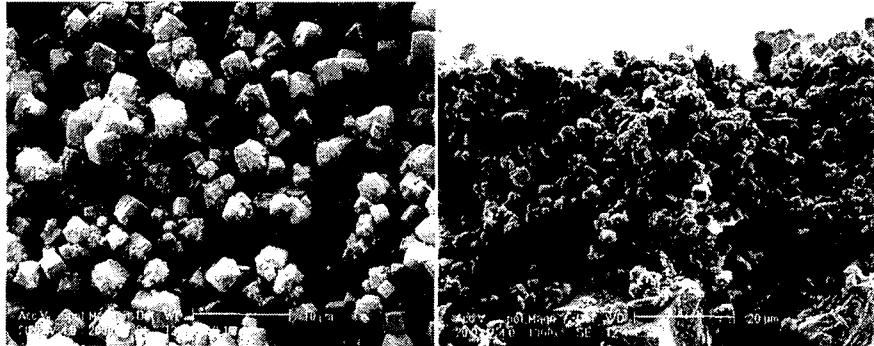


a) KZMD-3



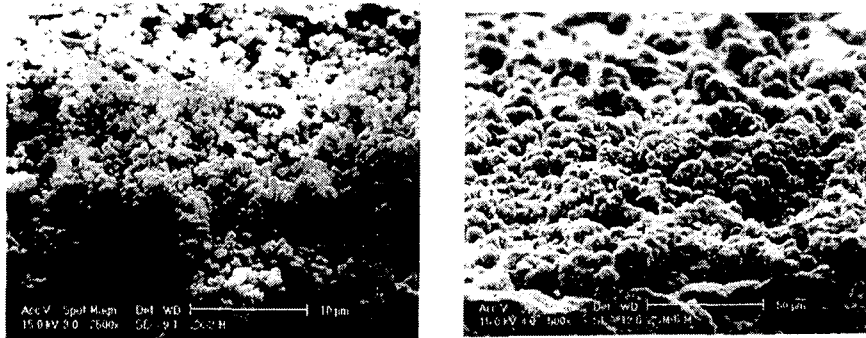
b) KZMV-1

Fig. 5.6. SEM images of the cross-section of the zeolite membrane



a) surface of sample ESZ1-1 b) cross-section

Fig. 5.7. SEM images of sample ESZ1-1



a) ZX-2-M

b) ZSM-5-M

Fig. 5.8. SEM images of the outer surface of the zeolite membrane

5-4. 기체 투과도 실험 및 결과

실험에 사용한 제올라이트 membrane 시료는 자체 제조한 A형 제올라이트 분말에 binder를 첨가하여 dip coating법 및 spray coating법으로 제조한 시료와 자체 반응기에 제올라이트 용액을 넣고 합성시켜 rotary coating법으로 제조한 시료이며, 제올라이트 membrane 시료에 산소 및 질소를 일정비율로 혼합시킨 가스(50 vol% O₂ : 50 vol% N₂)를 통과시킴으로써 membrane으로서의 분리성능을 측정하였다.

분석장치는 Fig. 5.9와 같고 장치는 반응기의 내, 외부를 차단할 수 있는 반응 모듈과 가스의 량을 조정하는 MFC controller box 와 가스의 분리 상태를 측정하는 GC로 구성되어 있다. 반응기의 종류는 100mm 지지체를 측정하는 것과 250mm 지지체를 측정할 수 있는 두 가지 반응기를 제작하

었다. 분석 방법은 membrane을 제조한 후 vacuum oven속에서 membrane을 넣고 120°C에서 진공상태로 약 2시간 건조 후 그로발 박스 안에서 반응기에 membrane을 장착한다. O₂ 및 N₂가스의 양을 50:50 vol.%으로 mixing된 가스의 정확한 농도를 분석기로 분석하였으며, 산소와 질소의 출구 양을 setting한 후 valve를 작동 매 분마다 농도의 변화를 측정하는 방법이다.

Fig. 5.10에서는 제올라이트 membrane 시료에서 수소, 질소, 산소 그리고 이산화탄소를 투과시켜 압력변화에 따른 가스의 투과율을 측정하였다. 이때 사용한 시료는 spray coating을 시킨 시료로서 압력 증가에 따라 투과율이 증가 추세를 보이고 있다. 이는 membrane의 세공형성이 일정하지 못하여 가스가 Knudsen diffusion에 의하여 투과되므로 가스의 투과순서가 분자량의 차이에 의하여 이루어짐을 알 수 있다.

Rotary coating 장치를 이용하여 제조한 제올라이트 membrane 시료 (ESZ1-1)의 산소 및 질소 투과도를 측정하였으며, 이의 결과를 Fig. 5.11에 나타내었다. 앞서 언급한바와 같이 제올라이트 특성이 질소를 먼저 흡착하여 molecular diffusion에 의해 투과시키므로 질소의 투과도가 산소에 비하여 높은 값을 나타내고 있다.

이때의 산소와 질소의 투과 선택도는 각 기체의 투과도 값을 비교할 때 $\alpha (PN_2/PO_2) = 1.15$ 정도를 나타내었다.

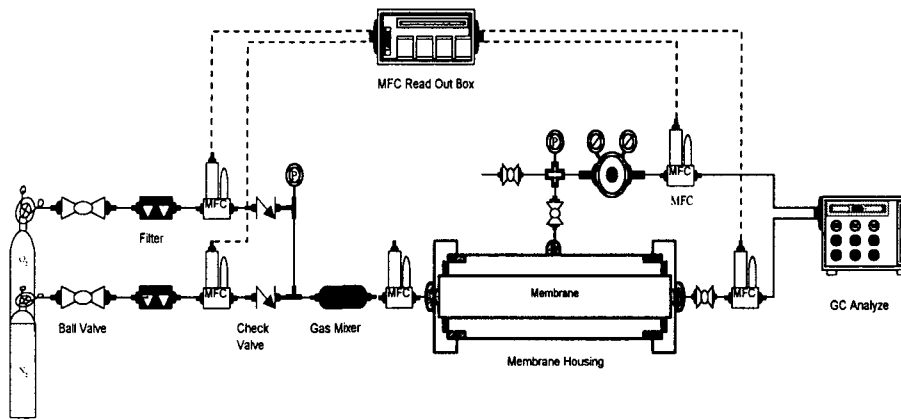


Fig. 5.9. Schematic setup for the measurement of gas permeability

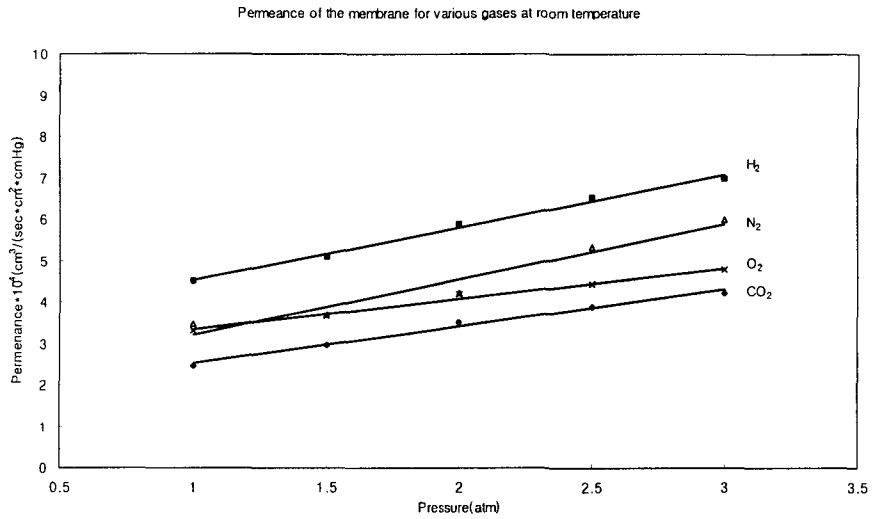


Fig. 5.10. Permeance of H₂, N₂, O₂ and CO₂ on the zeolite membrane prepared with spray coating(KZMD-3)

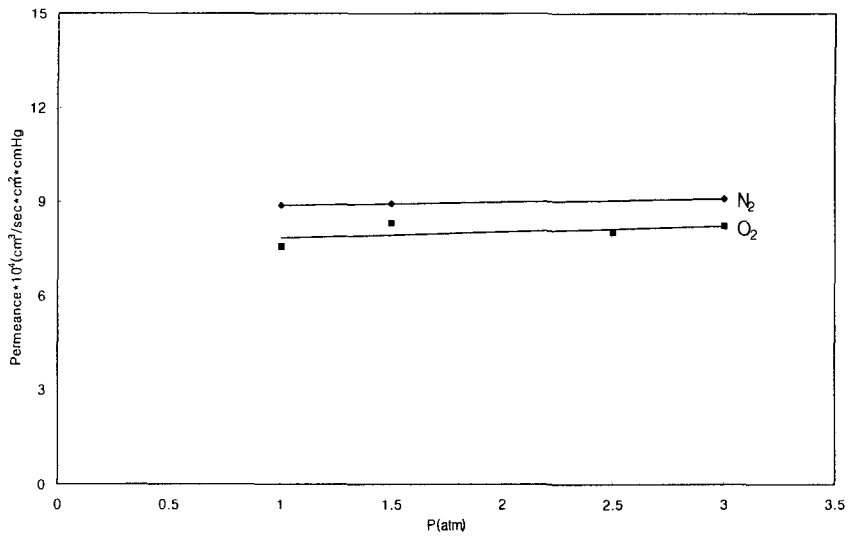


Fig. 5.11. Permeance of oxygen and nitrogen on the zeolite membrane prepared with rotary coating(ESZ1-1)

6. 결론

제올라이트 membrane을 제조하기 위해서는 먼저 정확하고 균일한 제올

라이트의 crystal이 형성되어야 한다. 왜냐면 지지체 표면에 제올라이트를 합성시킬 경우, 불 균일한 crystal로 인하여 핀홀이 발생한다면 기상 및 액상분리공정에 적용시키기가 어렵기 때문이다. Membrane 지지체로 활용되는 알루미나 tube를 제올라이트 용액에 함침시켜 SEM 사진을 분석한 결과 지지체 세공 내부에 깊숙히 제올라이트 crystal이 형성되었음을 발견할 수 있었으며, 또한 지지체 표면에도 제올라이트 A형, X형 그리고 ZSM-5형이 침착되었음을 확인할 수 있었다.

결과를 종합해볼 때 제올라이트 A형의 합성에 적합한 mole ratio를 얻었으며, 지지체 표면 및 내부세공에서 제올라이트 crystal이 형성되는 반응시간은 최소한 10시간 이상이 필요한 것을 알 수 있었다. 또한 제올라이트 합성실험에서 반응압력의 영향을 분석하였다. 제올라이트 Membrane을 제조하는데 있어서 사용되는 A형 제올라이트 합성은 기존의 상압에서 수열반응을 통하여 합성시킨 A형 분말의 결정도 보다 10atm에서 합성시킨 제올라이트의 결정도가 훨씬 더 나음을 XRD의 Intensity를 통하여 확인할 수 있었다.

그리고 알루미나 tube 표면 및 세공에 제올라이트를 결정화시켜 제올라이트 membrane을 만드는 방법 중에서 제올라이트 합성 용액상에 알루미나 지지체를 함침시켜 10시간 정도 결정화가 일어나도록 하는 것은 제올라이트 결정이 tube 표면 및 세공에서 자연적으로 형성되도록 하는 방법이나 강도면에서 약하여 지지체 표면에서 잘 떨어지는 단점이 지적되었다. 이 단점을 보완하기 위하여 dip coating법과 진공 흡입법을 사용하여 제올라이트 결정을 지지체 표면에 binder를 이용한 coating과 세공내부에 진공펌프를 이용하여 제올라이트 용액을 흡입시킨 후 결정화시킨 방법을 택하였다. Spray coating법으로 제조한 제올라이트 membrane 시료에서 수소, 질소, 산소 그리고 이산화탄소를 투과시켜 압력변화에 따른 가스의 투과율을 측정된 결과 압력 증가에 따른 투과율 증가 추세를 나타내므로 이는 membrane의 세공형성이 일정하지 못하였음을 알 수 있었다.

rotary coating법으로 제조한 제올라이트 membrane (ES71-1)의 산소 및 질소 투과 선택도를 계산하였을 때 α (PN₂/PO₂) = 1.15 정도를 나타내었다. 혼합가스 중에서 질소가스는 제올라이트 membrane의 세공을 molecular diffusion에 의해 우선적으로 membrane에 투과되므로 alumina tube 출구 쪽의 산소농도가 증가함을 확인할 수 있었으나, alumina tube 막 면적이 너무 적어 농축효과는 미미하였다. 그러나 농도를 증가시키기 위해서는 재 순환 공정이나, 다단 membrane으로 구성된 공정에 의해 가능하다.

참고 문헌

- [1] E. Staude, Membranen und Membranprozesse, VCH, 1992
- [2] 오 형석, ZSM-5 제올라이트 무기막의 제조 및 특성에 관한 연구, 서울대 박사논문, 1997
- [3] 박 상언외 7명, “탈수소화 공정개선을 위한 고선택 분리막 촉매기술 개발” 산업자원부 보고서,1998
- [4] M. Matsugata, N. Nishiyama and K. Ueyama, Microporous Materials, 1, 219, 1992
- [5] G.W. Meindersma and M. Kuczynski, J. Membrane Science, 113, 285-292, 1996
- [6] G. Xomeritakis and Y.S. Lin, J. Membrane Science, 120, 261-272, 1996
- [7] Y. Yan, M.E. davis and G.R. Gavalas, J. Membrane Science, 123, 95-103, 1997
- [8] Z. Shan, E. Min and H. Yang, Progress in zeolite and microporous materials, 105, 2155, 1997
- [9] N. Nishiyama, K. Ueyama and M. matsukata, Progress in zeolite and microporous materials, 105, 2195, 1997
- [10] H.S. Oh, M.H. Kim and H.K. Rhee, Progress in zeolite and microporous materials, 105, 2217, 1997
- [11] M.D. Jia, B. Chen, R.D. Noble and J.L. Falconer, J. Membrane Science, 90, 1, 1994
- [12] T. Masuda, A. Sato, H. Hara, M. kouno and K. Hashimoto, Appl. Catal. A: General 111, 143, 1994
- [13] Z. Lixiong, J. Mengdong and M. Enze, Progress in zeolite and microporous materials, 105, 2211, 1997
- [14] H. Kida, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka and K-I. Okamoto, J. Mat. Sci. Letters,14, 206, 1995
- [15] J. Wang, Y. Wang, S. Fau and X. Shi “Preparation and Gas permeabilities of Zeolite A Membrane” Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Inorganic Membranes, 1994, 105-110
- [16] S. Xiang and Y.H. Ma, “Formation and Characterization of Zeolite Membranes from Sols”, Proceedings of the 3rd Int. Conf. on Inorganic Membranes, 1994, 95-104

- [17] US Patent 5,266,542('93. 11. 30),"Synthetic film of zeolite crystal body and method for manufacturing the zeolite film"
- [18] J. Coronas, R.D. Noble and J.L. Falconer,"Separations of C4 and C6 Isomers in ZSM-5 Tubular Membranes", Ind. Eng. Chem. Res. 1998, 37, 166-176
- [19] K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata and S. Morooka,"Formation of a Y-Type Zeolite Membrane on a Porous α -Alumina Tube for Gas separation", Ind. Eng. Chem. res. 1997, 36, 649-655
- [20] M. Matsukata and E. Kikuchi,"Zeolite membranes: Synthesis, Properties and prospects", Bull. Chem. Soc. Jpn., 70, 2341-2356(1997)
- [21] K. Aoki, K. Kusakabe and S. Morooka,"Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis", J. of Membrane Science 141(1998), 197-205
- [22] US Patent 5,779,904,"Synthesis of inorganic membranes on supports"
- [23] S. Bhatia, Zeolite Catalysis: Principles and Applications, CRC press, 7, 1990
- [24] 성 재석, 김 태환, Zeolite 흡착제 개발 및 PSA 적용연구(I), KIER-92004S, 1992
- [25] S. Bhatia, Zeolite Catalysis: Principles and Applications, CRC Press, Inc. Boca Ration, Florida, 1990