

## 다공성 $\alpha$ -알루미나 튜브를 이용한 ZSM-5 제올라이트 막의 제조조건에 관한 연구

오형석(정), 김만희(정)\*, 이현구(정)  
서울대학교 화학공학과  
공군사관학교 교수부 화학과\*

### Preparation Conditions of ZSM-5 Zeolite Membrane on Porous $\alpha$ -Alumina Tube

Hyung-Seuk Oh, Man-Hoe Kim\*, and Hyun-Ku Rhee  
Dept. of Chemical Engineering, Seoul National University  
Dept. of Chemistry, Air Force Academy of R. O. K.\*

#### 서론

제올라이트는 고체산 촉매로서 뿐만 아니라 분자수준의 균일한 기공구조를 가지는 형상선택성 촉매로서 석유화학공업에 광범위하게 사용되어 왔으며, 또한 제올라이트의 이온교환 성질 및 흡착 성질을 포함한 여러 가지 특징들은 산업의 많은 분야에 활용되고 있다. 최근 제올라이트는 뛰어난 열적, 화학적 안정성 및 분자체로서의 성질 때문에 새로운 소재로서 그 활용이 모색되고 있는데, 특히 촉매반응과 동시에 분리를 수행하는 촉매막으로서 제올라이트를 이용하고자 하는 연구가 1987년 Suzuki[1]에 의하여 처음 발표된 후 여러 연구자들에 의하여 시도되고 있다[2-6].

일반적으로 제올라이트는 제조되었을 때 분말형태의 구조를 갖는다. 이러한 분말형태의 결정들을 2차원적 평면구조인 필름의 형태로 만들기 위해서는 새로운 제조방법이 사용되어야 한다. 또한 멤브레인을 제조할 때 전형적인 제올라이트의 제조 변수들과 지지체의 성질이 동시에 고려되어야 할뿐만 아니라 교반조건, 반응기 내에서의 지지체 위치 등의 인자들도 고려되어야 한다. 현재 몇몇 연구진들이 평판형 지지체를 사용하여 제올라이트 멤브레인의 제조방법과 제조조건들에 관한 연구를 수행한바있다.[2-4]. 그러나 상업적으로 유용한 튜브형태의 지지체를 사용하는 경우[5, 6]에 있어서는 제올라이트 멤브레인의 제조방법과 제조조건들에 관한 체계적인 연구가 수행되어 있지 않다.

본 연구진에서는  $\alpha$ -알루미나 다공성 튜브를 지지체로 사용하여 일반적인 수열합성 방법으로 제올라이트 멤브레인을 제조하고 제올라이트 멤브레인의 형성에 영향을 주는 요인들에 대하여 조사하였다.

#### 실험

멤브레인의 지지체로 외경이 10mm, 두께가 약 1.5mm인  $\alpha$ -알루미나 다공성 튜브(동서산업)를 사용하였다. 이 튜브는 두 층으로 구성되어 있는데, 평균기공크기가  $13\mu\text{m}$ 인 층 위에 평균기공크기가  $1\mu\text{m}$ 인 층이  $50\mu\text{m}$  두께로 튜브의 내부에 형성되어 있다. 튜브는 적당한 길이로 절단하여 멤브레인의 제조에 사용하였다. 제올라이트 제조의 원료물질로는 콜로이드 용액상태의 Ludox AS-40 (Dupont), Ludox HS-40 (Dupont), tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH, Fluka), 그리고 증류수를 사용하였다.

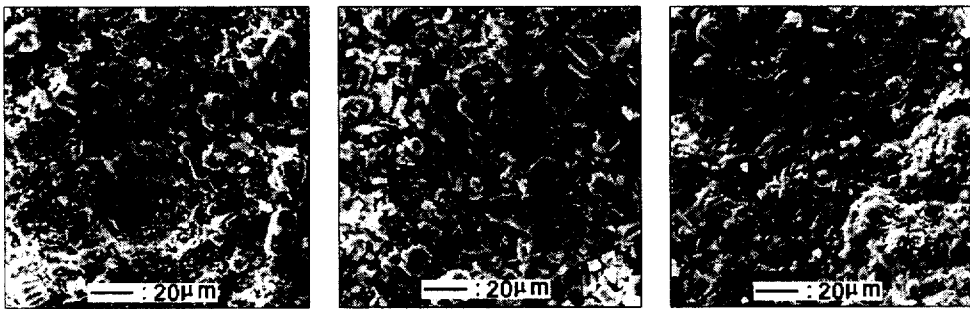
지지체는 오토클레이브 반응기 내에 수직으로 위치시켰으며 미리 만들어진 액상 반응물에 튜브 전체가 잠기도록 하였다. 온도는  $175^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 제조된 제올라

이트 멤브레인은 증류수로 세척하고 110°C에서 건조한 후 분석에 사용하였다.

형성된 제올라이트의 결정 구조를 확인하기 위하여 X-ray powder diffraction (XRD, RIGAKU X-ray Diffractometer) 분석을 수행하였으며, 제조된 막의 표면과 단면을 scanning electron microscope (JEOL, JSM-T2000)로 관찰하였다.

**결과 및 토론**

제올라이트를 제조할때 반응물의 조성은 제올라이트의 물리적, 화학적 성질과 결정구조 등에 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있는데, 멤브레인을 제조하는 경우에 있어서도 중요한 역할을 하는 것으로 관찰되었다. 제올라이트의 제조에 사용된 반응물의 조성을 H<sub>2</sub>O와 TPAOH의 비로 표현하였는데, 이 비는 용액의 묽은 정도와 형성되는 핵의 수 및 결정의 크기 등에 영향을 주는 인자로 고려될 수 있다. 먼저 H<sub>2</sub>O/TPAOH의 비가 75일 때 제조된 멤브레인을 M-1으로 표시하였는데, Fig. 1에서 나타낸 바와 같이 지지체의 위치에 따라 멤브레인이 형성된 정도가 현저하게 다른 것으로 관찰된다. 지지체의 윗부분에서는 ZSM-5 결정이 드물게 관찰되고 또한 형성된 결정들이 개별적으로 존재하였으나 지지체의 아래로 갈수록 제올라이트 결정의 수가 증가하면서 이 결정들이 서로 연결되어 2차원적인 평면구조를 형성하였다.



(a) Upper part of M-1      (b) Middle part of M-1      (c) Lower part of M-1

Fig. 1. SEM micrographs of ZSM-5 membrane sample, M-1 (H<sub>2</sub>O/TPAOH = 75).

한편 H<sub>2</sub>O/TPAOH의 비가 125이상일 때 합성된 M-2 및 M-3의 경우 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 지지체의 위와 아래 구분 없이 전체적으로 ZSM-5의 층이 형성되었다. 염기도가 낮고 template의 농도가 낮은 이러한 조건에서 제올라이트를 제조할 때에 적은 수의 제올라이트 결정이 생성되는 반면에 결정의 크기는 커지게 된다. 이는 제올라이트 핵의 형성보다 결정의 성장이 유리한 상태를 의미하는데[7], 제올라이트 결정들이 서로 연결되어 형성되는 필름의 형태를 얻기 위해서는 template의 농도와 반응용액의 염기도를 낮게 유지하는 것이 유리할 것으로 판단된다.

하지만 높은 H<sub>2</sub>O/TPAOH의 값을 갖는 경우에 있어서도 Fig. 2의 (a)와 (b) 그리고 (c)와 (d)에서 관찰되는 바와 같이 ZSM-5 층의 형태가 지지체의 위와 아래에서 상이하게 형성되었다. 즉, 지지체의 위쪽에서와는 달리 아래쪽에서 형성된 ZSM-5 층의 표면에 새로운 결정의 성장이 관찰되었다. 이는 제조시 교반을 수행하지 않았을 때 나타나는 중력효과에 의한 반응물의 농도구배 때문인 것으로 판단되는데, Davis 등[2]의 연구자들은 이러한 중력효과를 이용하여 평평한 지지체의 표면 위에 제올라이트 멤브레인을 제조한바있다.

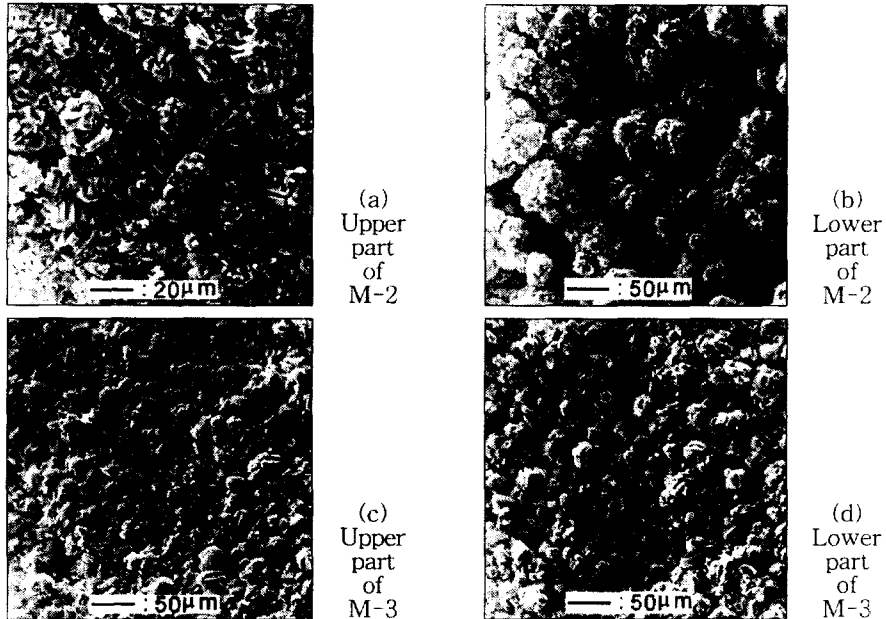


Fig. 2. SEM micrographs of ZSM-5 membrane samples, M-2 ( $H_2O/TPAOH = 125$ ) and M-3 ( $H_2O/TPAOH = 300$ ).

지지체 위와 아래 구분 없이 전체 표면에서 균일한 ZSM-5 층이 형성되기 위해서는 지지체 주위에서 반응물의 농도구배가 없어야 할 것으로 판단되어 멤브레인의 제조시 교반의 영향에 대하여 살펴보았다. 반응물과 지지체가 포함된 오토클레이브 반응기를 수평으로 위치시키고 오븐의 반응기 회전축을 중심으로 회전시키면서 교반하였다. 멤브레인 M-3의 제조에서 사용된 반응용액과 동일한 조성의 반응용액을 사용하고 제조시 교반을 격렬하게 수행한 경우의 제조결과를 Fig. 3에 나타내었다. 비록 균일한 제올라이트 필름이 지지체의 전체 표면에 걸쳐 형성되었지만, M-3에서와 같이 주위의 결정들이 서로 연결되어 형성되는 2차원의 평면구조를 이루지 못하여 멤브레인의 역할을 수행할 수 없을 것으로 판단된다. 이 결과는 제올라이트 필름의 형성에 있어 교반을 하지 않는 것이 유리하다는 Sano 등[3]의 결과와 일치한다. 그러나 반응물의 농도구배를 최소화하여 튜브 전체에 걸쳐 균일한 필름을 형성시키기 위해서는 교반이 필수적이기 때문에 가능한 한 서서히 교반하면서 멤브레인을 제조하여야 할 것으로 판단된다.

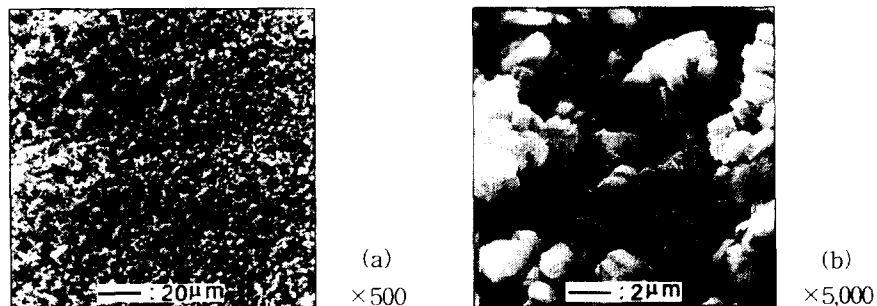
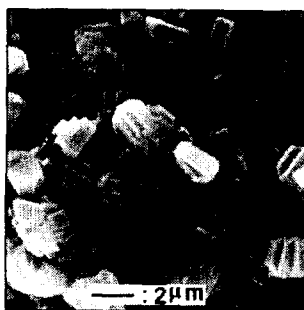


Fig. 3. SEM micrographs of ZSM-5 membrane sample, M-4 ( $H_2O/TPAOH = 300$ ), prepared under the condition of vigorous agitation.

실리카 원료로 Ludox HS-40을 사용하고 Fig. 3의 멤브레인 M-4를 제조할 때와 동일한 조건으로 교반하면서 제조한 M-5의 SEM 분석과를 Fig. 4에 나타내었다. Ludox HS-40은 AS-40과 동일한 양(40wt%)의 실리카 졸을 포함하고 있는 콜로이드 용액이지만, HS-40 용액에는 AS-40용액과는 달리 많은 양의 Na<sup>+</sup> 이온이 포함되어 있다. 이 Na<sup>+</sup> 양이온은 제올라이트의 결정화에 영향을 주는 인자로 알려져 있다[8]. Fig. 3의 M-4와 비교할 때, 결정의 형태에서의 차이를 제외하면, 두 경우가 매우 유사하다. 이로부터 반응용액에 포함된 양이온의 농도는 멤브레인의 제조에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 판단된다.



×5,000

Figure 4. SEM micrograph of ZSM-5 membrane sample, M-5(H<sub>2</sub>O/TPAOH = 200), prepared using Ludox HS-40 as a silica source.

### 감사

본 연구는 1994년도 한국과학재단 핵심전문연구(과제번호 941-1100-008-2)의 일환으로 수행되었으며 한국과학재단의 지원에 대하여 심심한 감사의 뜻을 표합니다.

### 참고문헌

1. H. Suzuki, *US Patent* 4 699 892 (1987).
2. S. P. Davis, E. V. R. Borgstedt, and S. L. Suib, *Chem. Mater.*, **2**, 712(1990).
3. T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, and K. Toyoda, *Zeolites*, **11**, 842(1991).
4. Y. Yan, M. E. Davis, and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652(1995).
5. M.-D. Jia, B. Chen, R. D. Noble and J. L. Falconer, *J. Membrane Sci.*, **90**, 1(1994).
6. T. Masuda, A. Sato, H. Hara, M. Kouno, and K. Hashimoto, *Appl. Catal. A: General* **111**, 143(1994).
7. P. A. Jacobs and J. A. Martens, *Synthesis of High Silica Alumino-silicate Zeolites*, Elsevier, Amsterdam, 1987.
8. R. Szostak, *Molecular Sieves-Principles of Synthesis and Identification*, Van Nostrand Reinhold Catalysis Series, N. Y., 1989.