

Clear solution법에 의한 NaA형 제올라이트 Membrane의 투과특성 연구
 김 근수*, 김 태환¹, 추 고연¹, 오 승호², 이 민수², 송 기창³, 이 용택
 충남대 화공과, 한국에너지기술연구원¹, 코스모산업(주)², 건양대 화공과³
 (bidal@kier.re.kr*)

**Permeability study of NaA zeolite membrane using
 a clear solution method**

K.S. Kim*, T.H. Kim¹, K.Y. Choo¹, S.H. Oh², M.S. Lee², Y.T. Lee
 Chungnam National University, Korea Institute of Energy Research¹,
 Cosmo Industry Co.², Kon Yang university³
 (bidal@kier.re.kr*)

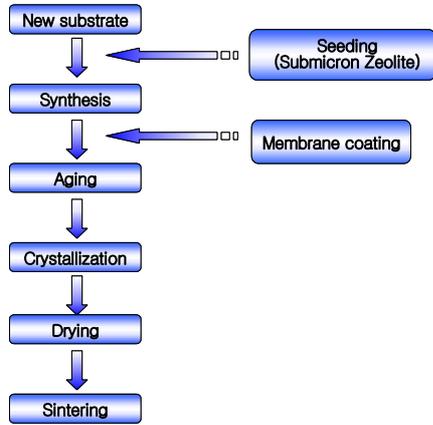
1. 서론

제올라이트는 선택적 흡착성과 이의 촉매적 특성에 의하여 분리공정에 적용할 수 있는 물질로서, 열안정성 및 화학적 안정성 그리고 고 강도의 장점을 지니고 있기 때문에 고분자 막으로 사용할수 없는 분야에 적용이 가능한 것으로 알려져있다. 막을 사용할 경우 운전 및 장치 비용이 절감되며 연속식 공정이 가능하여 기상뿐만 아니라 액상 분리용으로도 사용할 수 있다. 따라서 제올라이트 박막으로 투과증발(pervaporation)시킬 수 있는 분리막 모듈을 효과적으로 구성하여 반응시 생성되는 수분을 제거시킬 수 있으므로 투과증발(pervaporation)공정 구성이 가능하다. 현재 이 분야에 많은 연구가 추진되고 있는 실정이며 그 중에서 Z. Gao[1] 등은 Poly(vinyl alcohol)과 Zeolite 3A, 4A, 5A로 구성된 막을 이용하여 물과 알코올의 분리를 추진하였다. Zeolite의 첨가는 고분자막의 fluxes와 분리도를 좋게하며, 또한 고분자막의 세기와 flexibility도 그대로 유지되었으나, Zeolite 고유성질을 잃어버리는 단점을 가지는 것으로 발표하였다. S. Yamazaki[2] 등은 세가지의 서로 다른 지지체(silicon oxide film-silicon, quartz plate, quartz fiber filter)에 A-type 제올라이트를 사용하여 막을 제조하였다. silicon oxide film-silicon과 quartz plate를 지지체로 사용한 막은 결정화가 매우 잘 되었으며, quartz plate를 사용한 zeolite membranes이 부식성이 덜하여 더 안정적이었다고 언급하였다. Kondo[3] 등은 porous한 알루미늄 지지체에서 A형 제올라이트 막을 합성하였으며, 이 막은 hydrophilic한 성질 때문에 유기 용매에 녹아있는 물의 선택도가 매우 높았다. 에탄올, 메탄올, 아세톤, 다이옥센, 그리고 dimethylformamide 에 대한 물의 선택도는 각각 16000, 2500, 6800, 9300, 그리고 8700으로 발표하였으며, X. Xu[4] 등은 원료 조성비에서 물의 양을 Al₂O₃에 비하여 1000배 이상 많이 투입하여 clear solution 법으로 제올라이트 막을 제조하였다. 이에 본 실험에서는 물-메탄올 시스템의 액상 반응물을 분리할 수 있는 제올라이트 박막을 제조하기 위하여 α-알루미늄 지지체에 clear solution법으로 제올라이트를 수열 합성시켰으며 사용한 원료의 조성비는 90 Na₂O : 1 Al₂O₃ : 9 SiO₂ : 5760 H₂O이다. clear solution method를 이용한 실험에서는 제올라이트 분말을 seed로 사용하여 제올라이트 박막을 합성하였다. 따라서 본 실험의 목적은 fine한 nano size의 제올라이트 결정을 갖는 제올라이트 박막을 합성하여 액상 반응물을 효과적으로 분리하기 위한 제올라이트 박막의 투과특성을 분석하고자 함이다.

2. 실험

본 실험은 clear solution method를 이용하여 결정을 성장시켜 zeolite membrane 합성시 중요한 요인이 되는 submicron zeolite powder를 합성하기 위하여 아래와 같은 조건으로 합성하였으며 이를 seed로 사용하였다. Mol ratio는 3.8Na₂O : 2SiO₂ : Al₂O₃ :

110H₂O이며, 원료인 SA(Sodium Aluminate, Al₂O₃=0.2362, Na₂O=0.1869, H₂O=0.6196)는 21.58404g, SS(Sodium Silicate, SiO₂=0.29, Na₂O=0.0904, H₂O=0.6196)는 20.71914g, NaOH(98%)는 7.7281g 그리고 H₂O는 72.00611g으로 정하였다. zeolite membrane 합성은 다음과 같이 수행하였다.



지지체에 submicron zeolite powder를 사용하여 seeding을 하고 합성된 clear solution에 첨가하여 membrane coating을 시키고 수시간동안 숙성 및 결정화시킨다. 이후 건조시켜 소성의 과정을 거치게 되면 submicron zeolite membrane이 합성된다. 합성된 zeolite membrane의 투과성능을 실험하기 위하여 Lab scale로 구상하여 성능test를 하였다. 이에 사용된 지지체로는 α-Al₂O₃ ceramic substrate(외경:10mm, 두께:1~2mm, 길이: 250mm)이다. 상기와 같은 실험을 통해 제조한 시료의 특성을 분석하기 위하여 Rigaku사의 XRD(D/max2000-Ultima⁺)로 합성물의 2θ값을 5~80과 scan speed를 5°/min 조건으로 분석하였으며, SEM은

Philips사의 XL30을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

clear solution method에 의한 crystall의 성장을 분석하기 위하여 90Na₂O : 9SiO₂ : Al₂O₃ : 5760H₂O의 동일한 Mol ratio로 seed의 첨가 여부에 따른 XRD 분석을 시도하였고 그 결과는 Fig.1.1에 나타내었다. 여기에서 (a)는 α-alumina 지지체 시료 (b)는 seed를 첨가하지 않은 시료와 (c)는 seed를 첨가한 시료의 XRD 값이다.

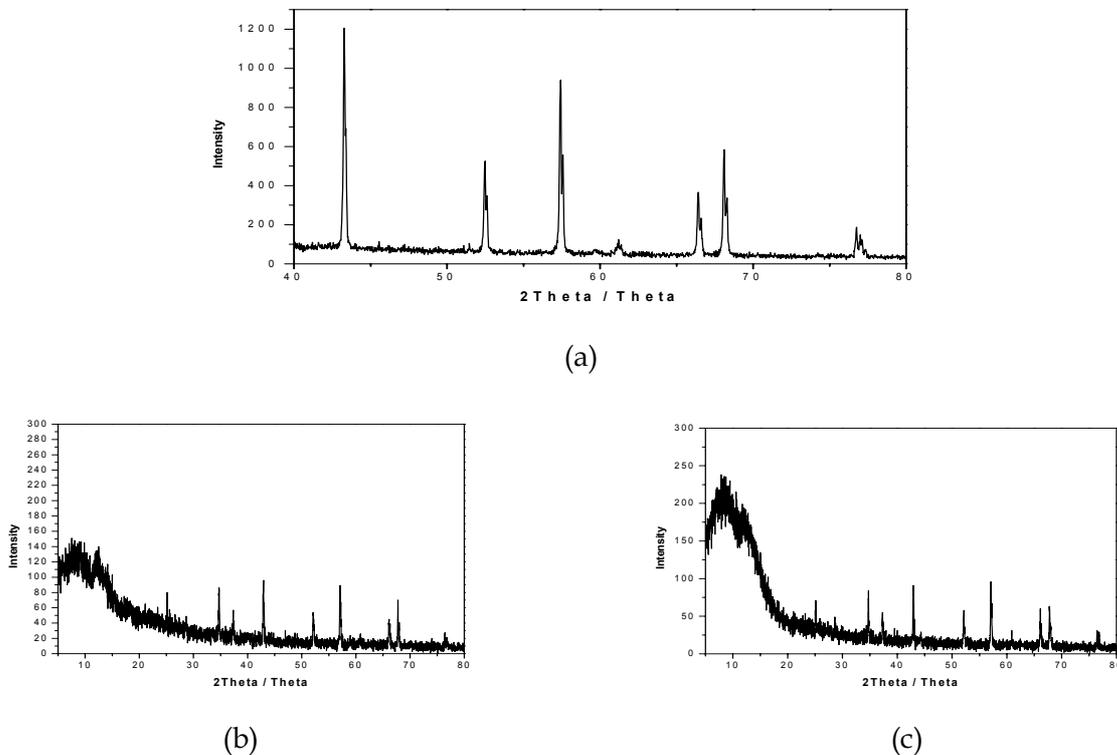
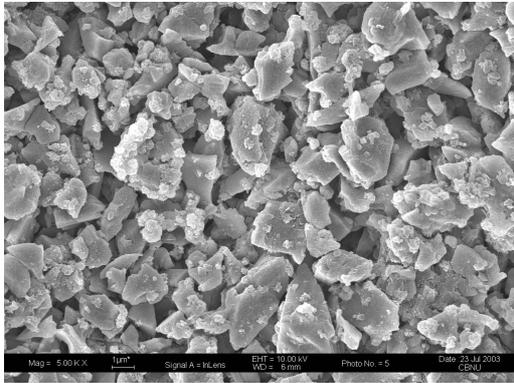
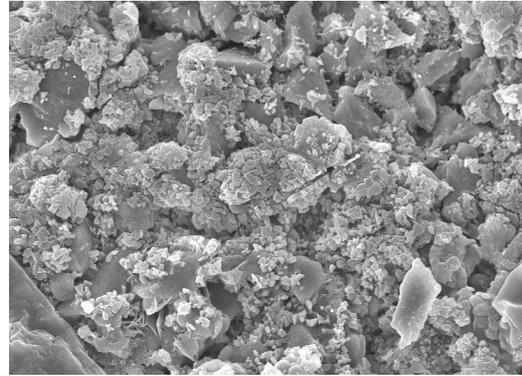


Fig.1.1 XRD pattern of NaA type zeolite membrane and base tube

Fig.1.1의 (a)지지체는 전형적인 α -알루미나의 XRD 값을 나타내고 있으며 (b)의 seed를 첨가하지 않은 것과 (c)의 seed를 첨가한 것의 XRD값을 비교하면 그 Intensity 차이를 알 수 있다. 이 결과는 아래 SEM 사진을 보면 더욱 명확히 알 수 있다. Fig.1.2는 seed의 첨가 여부에 따른 SEM사진이며 Fig.1.3은 seed를 첨가한 후 aging time을 24hr으로 했을시 SEM사진이다.



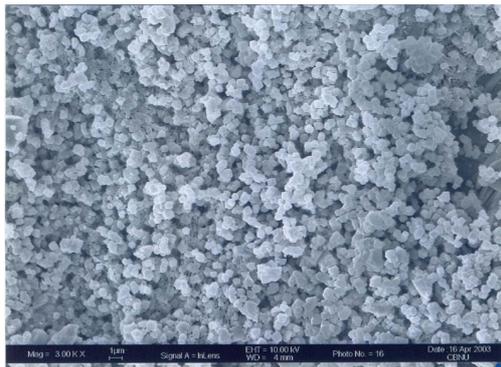
(a)



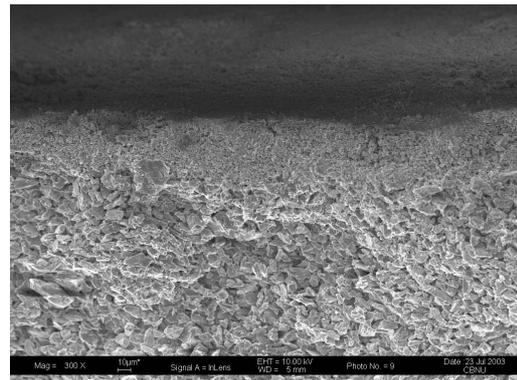
(b)

Fig.1.2 Surface of NaA zeolite membrane

Fig.1.2에서 (a)의 seed를 첨가하지 않았을 경우에는 표면에서 결정이 거의 성장하지 않았지만 (b)의 seed를 첨가한 경우에는 다수의 결정이 성장 하였음을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 1.3 Surface and cross section of NaA zeolite membrane

(Aging time : 24hr)

Fig.1.3에서는 aging time이 24hr일 경우 시료의 표면 및 단면 SEM 사진으로서 Fig.1.2의 (b)에서 관찰된 결정들이 긴 aging time으로 인해 NaA type의 결정이 표면 전체로 성장한 것으로 보이며 단면사진에서 균일한 분포로 코팅되었음을 확인 할 수 있다. 위의 결과들을 토대로 Na_2O 의 mol ratio를 87, 90 그리고 92로 변화시켜 가며 합성한 zeolite membrane을 기 제작된 Lab scale의 장치로 투과 실험을 수행 하였다.

80wt%의 MeOH solution을 투과시킨 결과 Fig.1.4에 나타낸 것과 같이 성능을 확인할 수 있었다. (a)는 $87\text{Na}_2\text{O} : 9\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5760\text{H}_2\text{O}$ 로 합성한 것이고 (b)는 $90\text{Na}_2\text{O} : 9\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5760\text{H}_2\text{O}$ 이며 (c)는 $92\text{Na}_2\text{O} : 9\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5760\text{H}_2\text{O}$ 의 mol ratio로 합성한 것이다. 각 각의 경우에 대한 $\text{H}_2\text{O}/\text{MeOH}$ 투과,분리 성능은 거의 동일한 것으로 판단된다.

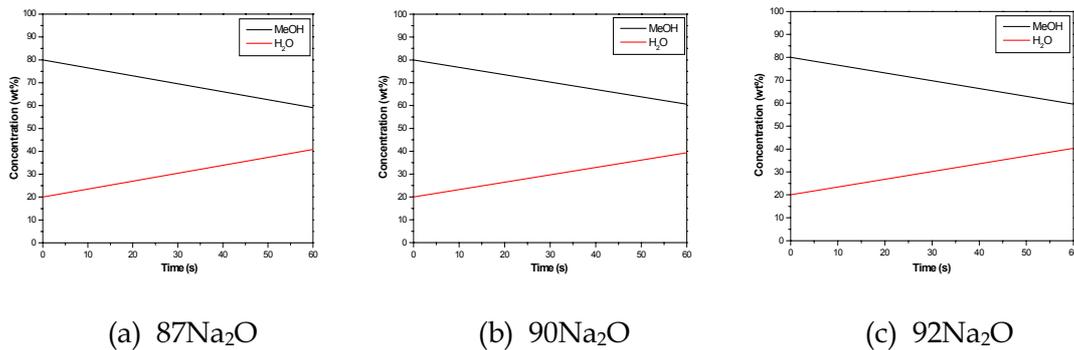


Fig. 1.4 Permeability test of NaA zeolite membrane

4. 결론

clear solution method에 의한 zeolite membrane 합성시 seed에 의한 결정 성장의 특성을 분석하였다. 일반적인 수열합성과는 달리 clear solution method에서는 seed의 첨가 없이는 결정이 성장 하지 않았음을 확인하였으며 aging time에 의한 결정의 모습도 확인하였다. clear solution method에 의해 합성 및 코팅된 zeolite membrane의 투과실험 결과 메탄올 용액을 분리하여 20%의 투과율을 보여 박막성능이 입증되었다.

5. 사사

이 연구(논문)는 과학기술부 지원으로 수행하는 21세기 프론티어사업(이산화탄소저감 및 처리기술개발)의 일환으로 수행되었습니다.

참고 문헌

- [1] Z. Gao et al., "Application of zeolite-filled pervaporation membrane", Zeolite, 16 (1996), 70
- [2] S. Yamazaki et al., "Synthesis of an A-type zeolite membrane on silicon oxide film-silicon, quartz plate and quartz fiber filter", Microporous Materials, 4 (1995), 205
- [3] M. Kondo et al., "Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membranes", J. Membr. Sci., 133 (1997), 133
- [4] X. Xu, W. Yang, J. Liu, L. Lin, "Synthesis of NaA zeolite membranes from clear solution", Microporous and Mesoporous Materials 43 (2001) 299-311