

# Zeolite membrane을 이용한 기체 투과특성 연구

김근수, 김태환, 추고연, 성재석, 이용택\*  
한국에너지기술연구원, 충남대학교 화학공학과\*

## The study on gas permeation property of zeolite membrane

K.S. Kim, T.H. Kim, K.Y. Choo, J.S. Sung, Y.T. Lee\*  
Korea Institute of Energy Research, Chungnam National University\*

### 1. 서론

제올라이트는 3 ~ 10Å 정도 크기의 균일한 세공을 가진 알루미늄 실리케이트의 일종으로서 선택적 흡착 또는 그의 촉매적 특성에 의하여 이온교환제, 촉매, 흡착제 및 탈수제, 나노 반응기 등의 공정에 적용할 수 있는 유용한 물질이다. 제올라이트는 열안정성 및 화학적 안정성 그리고 고 강도의 장점을 지니고 있어 고분자 막으로 사용할 수 없는 분야에 적용이 가능하며 막을 사용 시 운전 및 장치비용이 절감되고 기상 및 액상 분리용으로 사용할 수 있다[1,2,3].

현재 제올라이트를 이용한 투과증발 분야에 많은 연구가 추진되고 있는 실정이며 그 중에서도 Z. Gao[4] 등은 Poly vinyl alcohol과 Zeolite 3A, 4A 및 5A로 구성된 막을 이용하여 물과 알코올의 분리를 추진하였다. Zeolite의 첨가는 고분자 막의 유량과 분리도를 좋게 하며, 또한 고분자막의 세기와 flexibility도 그대로 유지되었으나, Zeolite 고유성질을 잃어버리는 단점을 가지는 것으로 발표하였다. 최근 Yasuhisa Hasegawa등[5]은 백금 처리된 Y형 제올라이트 막을 합성하였다. 이는 다공성  $\alpha$ -알루미나 튜브 표면에 수열합성으로 합성한 후 이온교환을 통해 백금을 치환하였으며 두께가 12 $\mu$ m에 이른다. 백금 치환된 막의 외부로부터 CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>의 혼합기체를 주입하면 CO가 얇은 막을 투과 하면서 부분 산화를 한다. 또한 Yuko Takata등[6]은 MFI막을 이용한 투과 분리 실험을 하였다.  $\alpha$ -알루미나 미세 여과막의 2차 성장에 의해 MFI 제올라이트 막을 합성하였는데 n-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> 투과시 1.5x10<sup>-5</sup> m<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>skpa의 투과율을 보였다. 150°C에서 15의 선택도를 나타내었으며 물의 흡수력이 우수한 A형 제올라이트 막의 연구가 활발하다. 국내에서도 수열합성법을 통한 ZSM-5 박막 및 MFI형 제올라이트 박막의 합성에 많은 연구가 이루어지고 있는 실정이며 본 연구에서는 과량의 물을 사용하는 회석방식으로 물의 흡수력이 우수한 4A제올라이트 박막을 합성하였으며 박막의 분리 특성을 연구하였다.

## 2. 실험

미립자 크기의 제올라이트 분말을 합성하기 위한 실험으로서 다음과 같은 조성으로 제올라이트 합성 실험을 수행하였다. 물비는  $3.8\text{Na}_2\text{O} : 2\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 110\text{H}_2\text{O}$ 이며, 원료로는 KANTO사의 sodium aluminate ( $\text{Al}_2\text{O}_3 = 36.5\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 33\%$ ), sodium silicate solution ( $\text{SiO}_2 = 36.5\%$ ,  $\text{Na}_2\text{O} = 18\%$ ), 98% NaOH, 그리고 증류수를 사용하였다. Sodium aluminate 17.2 g, sodium silicate 20.23 g, NaOH 6.55 g, 증류수 106.02 g이 교반된 혼합물을 충분한 숙성 과정을 거쳐 90 °C의 결정화 온도에서 합성한 결과 결정 크기가 0.5  $\mu\text{m}$  이하의 미립 제올라이트를 얻을 수 있었다. 합성된 미립 제올라이트를 이용하여 회석방식에 의해  $90\text{Na}_2\text{O} : 9\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 5760\text{H}_2\text{O}$ 의 조성비로 기체투과용 박막을 합성하였다. 이때, 혼합물 합성 시 300 rpm 이상으로 강력하게 1 시간 이상 교반하였다. 합성 후 550 °C의 고온에서 2 ~ 24 시간 소성 후 상온에서 건조하여 제올라이트 박막을 합성하였다. 합성한 박막을 투과분석 장치를 이용하여 50 wt% 메탄올 용액을 투과하는 액상 반응과 캐리어 가스로  $\text{N}_2$ 를 이용하는 기상 반응을 실험 하였다. 분석방법은 시료를 채취하여 gas chromatograph를 이용하여 분석하였다. 실험 조건은 주입되는 유량을 일정하게(200 ml/min) 유지시키며 상온에서 1.5 kg/cm<sup>2</sup>의 압력으로 실험하였다. 실험에서 제조된 제올라이트 박막의 특성을 분석하기 위하여 GC를 이용하였고 GC는 SIMADZU사의 GC-2010을 사용하였으며 분석 조건은 다음과 같다. 압력은 138 kPa이며 온도는 120 °C에서 캐리어 가스로 알콘을 사용하여 25 ml/min의 유량으로 분석하였다. 이때 TCD 디텍터 온도는 150 °C로 하였다.

## 3. 결과 및 토론

미립 제올라이트를 합성함에 있어 본 실험에서는 숙성시간과 결정화 시간을 변수로 하여 실험을 수행하였고 전형적인 NaA형의 제올라이트 분말을 합성하게 되었다. 이때, 24시간의 숙성시간을 통해 결정체의 크기가 0.5  $\mu\text{m}$ 이하인 미립 제올라이트를 합성하였다. 이를 이용하여 회석방식으로 과량의 물을 사용하여 NaA형 박막을 합성한 결과 Figure 1 및 2와 같은 결과를 얻을 수 있었다.



Figure 1. 제올라이트 막의 표면  
SEM (20,000배율)

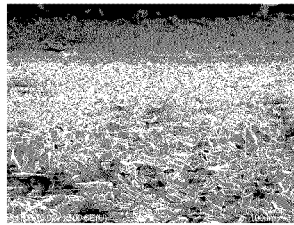


Figure 2. 제올라이트 막의 단면  
SEM (500배율)

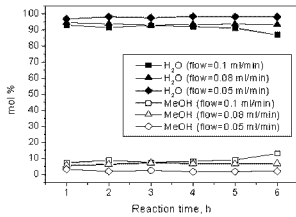


Figure 3. NaA 형 제올라이트 막의 투과실험 (mol%)

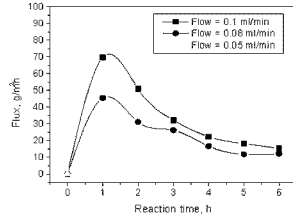


Figure 4. NaA형 제올라이트 막의 기상 투과실험

합성된 NaA형 제올라이트 막을 이용한 메탄올 증기 투과 분리 실험을 하였다. 이때 메탄올을 50 vol%용액으로 온도는 300℃로 고정하고 캐리어 가스 N<sub>2</sub>를 사용하여 60 ml/min의 유속으로 주입하였다. 제올라이트 막을 이용한 투과 분리 실험시 mol%에 대한 분석 결과를 Figure 3에 나타내었다. flow 0.05일때 최고의 분리능을 보였으며 flow 0.08 그리고 0.1일때 점차 분리능이 저하되었다. flow 0.1일때 분리에 대하여 92.75 %를 나타내었다. flow 0.08일때는 94.47 %를 나타내었고 최고의 분리능을 보인 flow 0.05일때는 99 %의 분리능을 보였다. 이때, separation factor 99를 얻었으며, 이 결과로부터 투과 플럭스를 구하였다. 기상 반응에서는 시간 단위로 측정하여 분석 한 결과 Figure 4와 같은 플럭스를 구할 수 있었다. 가장 낮은 분리능을 보였던 flow 0.1의 경우 가장 높은 플럭스를 보였으나 반응 시간 동안 큰 폭의 플럭스 변화를 보였고, 가장 좋은 분리능을 보인 flow 0.05의 경우 거의 변하지 않는 플럭스를 보였다.

#### 4. 참고문헌

- [1] Haller, G.L.: Catal. Rev. Sci. Eng., 23, 477(1981)
- [2] Maes, A. and Cremers, A., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 71, 265(1975).
- [3] Schoonheydt, R.A., Vandanne, L.J., Jacobs, P.A. and Uytterhoeven, J.B., J. Catal., 43, 292 (1976)
- [4] Z. Gao et al., "Application of zeolite-filled pervaporation membrane", Zeolite, 16 (1996), 70
- [5] Yasuhisa Hasegawa et. al., "Permeation behavior during the catalytic oxidation of CCO in a Pt-loaded Y-type zeolite membrane", Chemical Engineering Science 58 (2003) 2797-2803
- [6] Yuko Takata et. al., "Gas permeation properties of MFI zeolite membranes prepared by the secondary growth of colloidal silicalite and application to the methylation of toluene", Microporous and Mesoporous Materials 54 (2002) 257-268