

Na형 FAU 제올라이트 막 합성과 이산화탄소/질소 분리

조철희, 여정구, 김준수, 안영수, 한문희
한국에너지기술연구원 에너지신소재연구부

Synthesis and CO₂/N₂ Separation of Sodium-type Faujasite Zeolite Membranes

Churl Hee Cho, Jeong Gu Yeo, Joon Soo Kim, Young Soo Ahn, Moon Hee Han
Dept. Advanced Energy Materials, Korea Institute of Energy Research

1. 서 론

FAU 제올라이트 막은 MFI(ZSM-5), LTA(NaA) 제올라이트 막에 비하여 7.4Å으로 기공경이 상대적으로 크며 물, 이산화탄소 등에 강한 친화력을 갖기 때문에 비교적 높은 선택도와 투과도를 동시에 발현하므로 현재 이산화탄소 분리[1-8], 유기용매 탈수[9, 10], 난분리성 유기용매 분리[9,11,12] 등 다양한 분야에서 많은 연구가 진행되고 있다. FAU 제올라이트 막은 다공성 지지체 표면에 수에서 수십 μm 두께로 FAU 분리 층이 치밀하게 코팅된 구조로 되어 있다. FAU 제올라이트 막은 다공성 지지체 표면에 도입된 종자(seed)를 수열 조건에서 성장시키는 이차성장공정(secondary growth process)에 의하여 제조되며[1-15], 우수한 분리성능에도 불구하고 실제 응용에서 제한받는 이유는 막 제조 신뢰성이 낮기 때문이다.

본 논문에서는 이차성장공정에 의한 FAU 제올라이트 막 합성에 있어서 수열온도, 수열 시간, 수열용액 조성 등 합성조건이 분리 층의 Si/Al비, 두께, 결합, 그리고 CO₂/N₂ 분리 거동에 미치는 영향을 고찰하였다. 이로부터 FAU 제올라이트 막의 CO₂/N₂ 분리성능은 분리 층의 Si/Al비보다는 구조적 완전성에 지배되며, 분리성능이 우수한 FAU 제올라이트 막을 제조하기 위해서는 FAU 제올라이트 결정입 성장속도가 충분히 작어 결정입간 공공이 형성되지 않아야함을 확인하였다. 또한 마이크로 기공을 통한 CO₂ 확산은 분리 막을 통한 CO₂ 투과의 율속 단계가 아님을 확인하였다.

2. 실험방법

FAU 제올라이트 막은 이차성장공정에 의하여 제조되었으며, 이때에 수열용액 조성, 수열 온도, 수열 시간 등이 FAU 제올라이트 분리 층의 Si/Al비, 두께, 결합에 미치는 영향을 고찰하였다. 본 논문에서 지지체로는 국내업체인 (주)세라컴에서 수처리용으로 개발되었던 평균 기공경이 0.2μm, 평균 기공율이 약 35%인 다공성 α-Al₂O₃ 튜브를 이용하였다. 지지체의 외경과 길이는 각각 10mm, 200mm이었다. 평균직경 230nm인 FAU 제올라이트 나노종자를 상업용 FAU 제올라이트 분말(HiSiv 1000, UOP, USA)을 원료로 하여 진동분쇄 및 원심분리 공정에 의하여 제조하였다. 제조된 나노종자는 진공여과공정에 의하여 다공성 α-Al₂O₃ 지지체 튜브의 외부 표면에 균일하게 코팅하였다. 수열용액은 물유리, NaAlO₂, NaOH, 물을 원료로 하여 혼합한 후에 상온에서 24시간 숙성하여 제조하였다. 수열용액의 조성 즉, Al₂O₃ : SiO₂ : Na₂O : H₂O의 몰 비는 $x : y : z : 840$ 로 조절하였으며 이때에 x 는 0.8-2까지, y 는 6-17까지, z 는 8-18까지 변화시켰다. 향후 Al₂O₃ : SiO₂ : Na₂O : H₂O의 몰 비가 $x : y : z : 840$ 인 수열용액을 ($x, y, z, 840$) 수열용액이라 명명하기로 한다. FAU 제올라이트 막은 중

자 도입된 다공성 α - Al_2O_3 튜브를 수열합성기에 수직으로 위치시킨 후에 수열용액을 투입하여 80–120°C, 12–24시간의 온도와 시간 범위에서 제조하였다. 합성된 제올라이트 막은 교반 및 여과 공정을 이용하여 물로 세척하였으며, 교반 후 물의 pH가 8이하가 될 때까지 세척하였다.

제조된 제올라이트 막의 결정상은 XRD로, 형상은 SEM으로 분석하였으며, SEM 분석 중에 제올라이트 분리 층의 Si/Al비를 EDS 분석에 의하여 평가하였다. 제조된 FAU 제올라이트 막의 CO_2/N_2 분리거동은 CO_2 부피백분율이 50%인 CO_2 - N_2 혼합기체에 대하여 30°C에서 헬륨 주입모드로 평가되었다. 이때에 혼합기체의 주입속도와 압력은 각각 400cc/min와 2기압이었으며, He 주입속도는 150cc/min이었다. CO_2/N_2 분리성능 즉, 선택도와 투과도는 투과기체 조성과 양으로부터 계산되었으며 투과기체의 조성은 TCD가 장착된 GC, 투과기체의 양은 비누거품유량계를 사용하여 측정되었다. 제조된 FAU 제올라이트 막은 CO_2/N_2 분리특성 평가 전에 80°C에서 4시간 이상 He으로 세척하여 습기 등 불순물을 제거하였다.

3. 결과 및 토론

그림 1(a)–(e)에 (1, 10, 14, 840) 수열용액을 이용하여 80°C 12시간, 80°C 18시간, 80°C 24시간, 110°C 24시간, 120°C 24시간 수열처리하여 얻어진 제올라이트 막 파면에 대한 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 수열온도와 시간이 증가할수록 형성된 제올라이트 분리 층의 두께가 증가함을 확인할 수 있다. 또한 주사전자현미경 분석 시 제올라이트 분리 층의 Si/Al를 분석한 결과, 그림 1(e)에 나타낸 시편의 경우 Si/Al비가 약 1에 가까웠으나 나머지 시편들은 모두 Si/Al비가 약 1.5이었다.

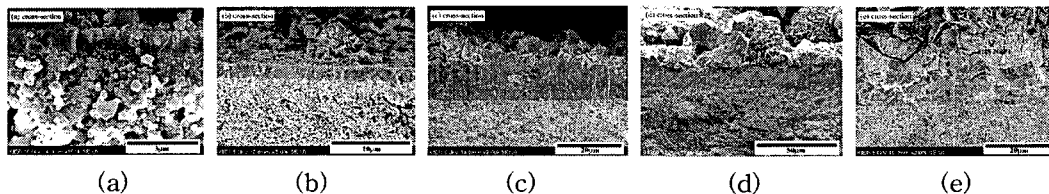


Fig. 1. SEM images for cross-sections of faujasite zeolite membranes prepared at different hydrothermal temperature (T) and time (t): (a) $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 12$ h, (b) $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 18$ h, (c) $T = 80^\circ\text{C}$; $t = 24$ h, (d) $T = 110^\circ\text{C}$; $t = 24$ h, and (e) $T = 120^\circ\text{C}$; $t = 24$ h.

그림 2(a)–(e)에 그림 1(a)–(e)에 나타낸 다양한 수열온도와 시간에서 제조된 제올라이트 막의 X-선 회절무늬를 나타내었다. 110, 120°C에서 합성된 제올라이트 막의 경우, FAU 제올라이트 상외에 다량의 GIS Na-P1 상이 관찰되었으며, GIS와 FAU 제올라이트 결정 형태의 차이로부터 GIS Na-P1 제올라이트 상은 그림 1(d)와 (e)에 화살로 표시된 부분임을 알 수 있다. 특히, 대부분이 GIS Na-P1 상인 120°C에서 합성된 제올라이트 막의 경우, 열충격에 매우 취약하여 CO_2/N_2 분리성능 평가 중에 깨짐 현상이 발생하여 분리 층에 많은 균열(crack)을 갖고 있었다. 참고로 본 연구에서 보여주는 분리 막의 주사전자현미경 사진은 CO_2/N_2 분리성능 평가 후에 얻어진 것이다.

그림 3에 (1, 10, 14, 840) 수열용액을 이용하여 다양한 온도와 시간에서 수열처리하여 얻어진 제올라이트 막의 CO_2/N_2 분리성능 즉, 선택도와 투과도를 종합하여 나타내었다. 수열조건이 심화될수록 즉, 수열온도와 수열시간이 증가할수록 이산화탄소 투과도는 거의 일정한 반면, 질소 투과도가 급격히 감소하다 약 80–100°C에서 최소값을 보인 후에 다시 증가하였다. 즉, 선택도는 수열온도가 약 80–100°C에서 최대값을 보였다. 심화된 수열조건에서 낮은 선택도를 갖는 것은 CO_2/N_2 분리성능 평가를 위한 탈수공정 즉, 80°C에서 4시간 이상 He으로 세척하는 공정의 가열 및 냉각 단계에서 열충격에 약한 GIS Na-P1 상에 균열이 발생하여 나타난 것으로 판단된다.

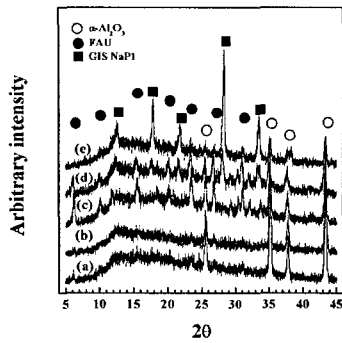


Fig. 2. XRD patterns of the faujasite zeolite membranes shown in Fig. 1.

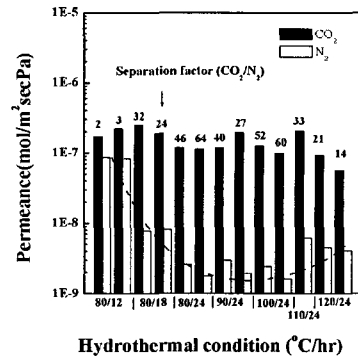


Fig. 3. CO₂/N₂ separations through faujasite zeolite membranes prepared at different hydrothermal temperature and time.

그림 4(a)-(j)에 (0.8, 6, 14, 840), (1, 6, 14, 840), (1, 10, 14, 840), (1, 13, 14, 840), (1, 15, 14, 840), (1, 17, 14, 840), (1, 10, 8, 840), (1, 10, 12, 840), (1, 10, 16, 840), (1, 10, 18, 840) 수열용액으로부터 제조된 제올라이트 막 파면에 대한 주사전자현미경사진을 각각 나타내었다. 그림 4(a)와 (b)에 나타난 시편은 110°C 24시간, 그림 4(c)-4(j)에 나타난 시편은 80°C 24시간 수열처리하여 제조되었다. X-선 회절분석 결과, Fig. 4(b)에 나타난 시편에서만 고려할 만한 GIS Na-P1 상이 검출되었으나, 다른 시편들에서는 GIS Na-P1 상은 검출되지 않았다. Fig. 4(b)에서 보는 바와 같이, GIS Na-P1 상은 FAU 제올라이트 분리 층 위에 약하게 얹어진 상태로 존재하므로 모든 제올라이트 막은 FAU 제올라이트 막이라고 판단되었다.

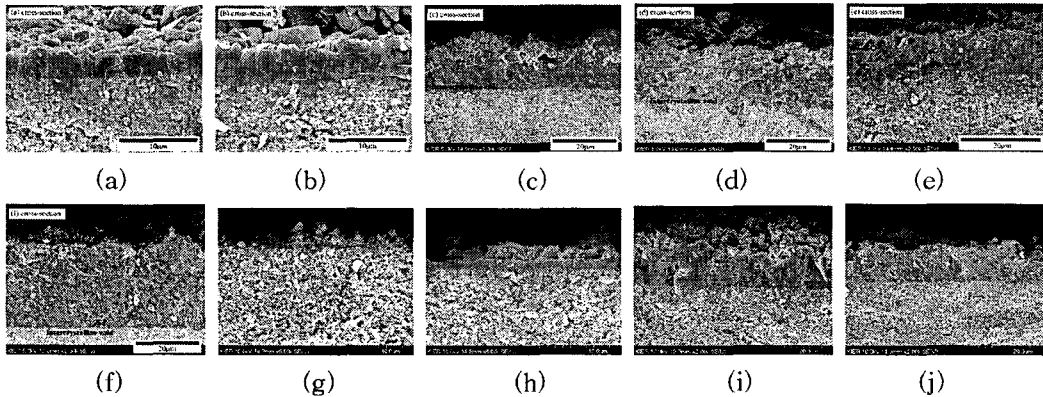


Fig. 4. SEM images of faujasite zeolite membranes prepared in (a) (0.8, 6, 14, 840), (b) (1, 6, 14, 840), (c) (1, 10, 14, 840), (d) (1, 13, 14, 840), (e) (1, 15, 14, 840), (f) (1, 17, 14, 840), (g) (1, 10, 8, 840), (h) (1, 10, 12, 840), (i) (1, 10, 16, 840), and (j) (1, 10, 18, 840) solutions.

그림 4에서 알 수 있듯이, 형성된 FAU 제올라이트 분리 층의 두께는 수열용액 중의 SiO₂ 양(y), Na₂O 양(z)에 매우 의존적이었다. Fig 4(b)-4(f)로부터 수열용액 중의 SiO₂ 양이 증가함에 따라서 제올라이트 분리 층 두께가 증가함을 확인할 수 있으며, 또한 제올라이트 분리 층 내에 결정입간 공공(intercrystalline void) 형성이 SiO₂ 양이 증가함에 따라서 증가함을 확인할 수 있다. 수열용액의 pH는 약 14로 일정하였으므로 SiO₂ 양 증가시 나타나는 분리 층 두께 증가는 SiO₂ 공급 양이 증가하여 결정입 성장속도가 증가하여 나타난 것으로 판단되었다. 또한 결정입간 공공이 증가하는 것은 결정입 성장속도가 빨라져 결정입간

공공이 완전히 채워지기 전에 수열용액으로부터의 원료공급이 차단되기 때문이라고 사료된다. Fig 4(c) 그리고 4(g)-(j)로부터 수열용액 중의 Na_2O 양이 증가함에 따라서 제올라이트 분리 층 두께가 증가하는 경향을 보이며 또한 제올라이트 분리층 내에 결정입간 공공 형성이 증가하였다. Na_2O 양이 증가할수록 수열용액에 녹아 있는 NaOH 양이 증가하고 따라서 수열용액의 pH는 증가할 것이다. 따라서 Na_2O 양이 증가함에 따라서 분리 층 두께가 증가하는 것은 수열용매인 물에 SiO_2 용해도가 증가하여 결정입 성장속도가 증가하였기 때문으로 판단된다. 또한 Na_2O 양이 증가함에 따라서 결정입간 공공이 증가하는 것은 결정입 성장속도가 빨라서 결정입간 공공이 완전히 채워지기 전에 수열용액으로부터의 원료공급이 차단되기 때문으로 사료된다. 따라서 결정입간 공공을 억제하기 위해서는 충분히 결정입 성장속도가 느려야함을 알 수 있다.

EDS 조성분석 결과 4(a), (b)에 나타난 분리 층의 Si/Al비는 각각 1.32, 1.31이었으며, 4(c)-(f)에 나타난 분리 층의 Si/Al비는 각각 1.54, 1.66, 1.76, 1.94이었고, 4(g)-(j)에 나타난 분리층의 Si/Al비는 약 1.5부근이었다. 이로부터 형성된 제올라이트 분리 층의 Si/Al비는 수열용액 내의 SiO_2 양(y)에 의해 결정됨을 확인할 수 있다. 수열용액은 pH가 약 14로 강알칼리성이다. 염기성용액에서 SiO_2 는 Al_2O_3 에 비하여 더 잘 녹으며[16] 수열용액에서 Al_2O_3 는 수열용액 중에 첨가한 Al_2O_3 이외에도 다공성 α -알루미나 지지체란 무한정 공급원을 갖고 있다. 따라서 수열용액의 Al_2O_3 양(x)을 변화시켜 주는 것은 제올라이트 분리 층의 Si/Al비에 큰 영향을 주지 못하는 반면에 SiO_2 양(y)을 변화시키는 것은 Si/Al비에 큰 영향을 준다.

그림 5에 그림 4(b)-(f)에 나타난 (1, 6, 14, 840), (1, 10, 14, 840), (1, 13, 14, 840), (1, 15, 14, 840), (1, 17, 14, 840)에서 제조된 Si/Al비가 각각 1.31, 1.54, 1.66, 1.76, 1.94인 FAU 제올라이트 분리 막의 CO_2/N_2 분리성능 즉, 선택도와 투과도를 나타내었다. FAU 제올라이트의 CO_2 투과도는 Si/Al비가 증가함에 따라서 증가하며 선택도는 감소하였다. 이러한 현상은 다른 연구자에 의해 이미 보고된 바 있다[4,7]. K. Kusakabe 등은 Si/Al비가 1.06-2.18인 FAU 제올라이트 분리 막을 제조한 후 CO_2/N_2 분리거동을 평가한 결과 CO_2 투과도가 Si/Al비가 감소함에 따라서 감소하는 반면, 선택도는 증가한다고 보고한 바 있다[4]. 그들은 Si/Al비가 1.06인 FAU 제올라이트 분리층 위에 GIS 제올라이트 층이 형성된 것을 발견하고, GIS 제올라이트 층이 FAU 제올라이트 분리 층에 비하여 더 작은 기공경(4.5Å x 3.1 Å)을 갖기 때문에 CO_2 투과도가 감소하고 선택도가 증가한다고 설명하였다. 그러나 그림 4(b)-(f)에서 보는 바와 같이, GIS 제올라이트 상은 FAU 제올라이트 분리 층을 완전히 덮지 못하고 단지 약하게 엮여진 상태이므로 GIS 제올라이트 상이 Si/Al비 영향을 초래했다는 설명은 무리가 있어 보인다.

그림 6에 그림 4(c)와 4(g)-(j)에 나타난 (1, 10, 8, 840), (1, 10, 12, 840), (1, 10, 14, 840), (1, 10, 16, 840), (1, 10, 18, 840)에서 제조된 FAU 제올라이트 분리 막의 CO_2/N_2 분리성능 즉, 선택도와 투과도를 수열용액 중의 Na_2O 양(z)의 함수로 나타내었다. Na_2O 양(z)이 증가함에 따라서 선택도는 증가하다 z가 14인 부근에 최대값을 보이다 다시 감소하였다. 초기에 Na_2O 양(z)이 증가함에 따라서 선택도가 증가하는 현상은 결정입간 공간이 점차로 채워져서 치밀해지기 때문으로 판단되며, 후기에 z가 증가함에 따라서 선택도가 감소하는 현상은 그림 4(i)와 (j)에서 볼 수 있듯이 빠른 결정입 성장속도에 의하여 잔존하게 된 결정입간 공공 때문에 나타나는 현상으로 판단된다.

분리 막의 한 성분에 대한 투과도는 분리 층의 두께에 매우 의존한다는 것은 일반적인 현상이다. 그러나 그림 3, 5, 6에서 나타난 CO_2/N_2 분리성능 자료를 보면 FAU 제올라이트 막의 CO_2 투과도는 분리 층의 두께에 거의 무관함을 알 수 있다. 이를 더 자세히 살펴보기 위하여 Si/Al비가 각각 약 1.5와 약 1.3이며 분리 층 두께가 다양한 FAU 제올라이트 막의 분리 층 두께에 따른 투과도와 선택도 자료를 그림 7(a)와 (b)에 정리하여 각각 나타내었다. Si/Al비에 관계없이 CO_2 투과도는 분리 층의 두께가 증가함에 따라서 미량 감소하다 다시

미량 증가되는 반면, N₂ 투과도는 급격히 감소하다 다시 증가하여 선택도는 분리 층의 두께가 약 5-10 μm 범위에서 최대값을 보였다. 초기에 선택도가 증가하는 현상은 결정입간 공간이 서서 채워지기 때문에 나타는 현상으로, 후기에 선택도가 감소하는 현상은 결정입 성장 속도가 너무 빨라서 결정입간 공공이 잔존하는 현상으로 설명된다. 즉, FAU 제올라이트 막의 CO₂ 투과도는 분리 층의 구조적 완전성에 의존하지 않으나, N₂ 투과도는 구조적 완전성에 매우 의존적이다. 또한, CO₂ 투과도가 분리 층의 구조적 결함과 두께에 거의 무관한 것으로 부터 CO₂ 투과의 율속 단계는 분리 층을 통한 CO₂ 확산이 아니라, 주입부의 CO₂ 흡착 그리고/또는 투과부 CO₂ 탈착 단계임을 알 수 있다. 본 논문에서 제시하지 않는 결과로부터 투과부의 CO₂ 탈착이 주입부의 CO₂ 흡착에 비하여 더욱더 CO₂ 투과를 지배하는 율속 단계임을 밝혀둔다.

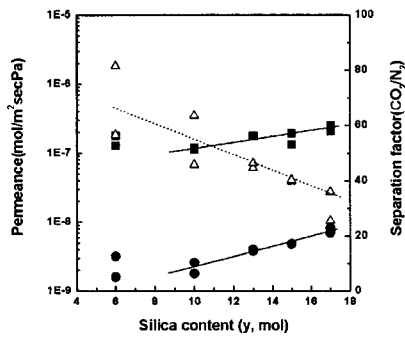


Fig. 5. CO₂/N₂ separations of faujasite zeolite membranes prepared in the (1, y, 14, 840) solutions.

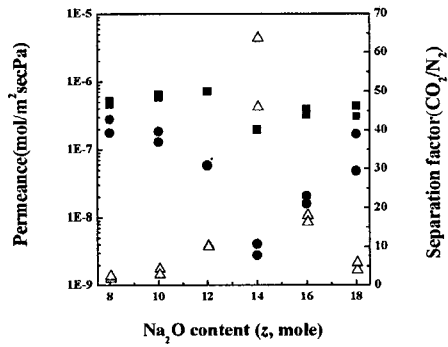
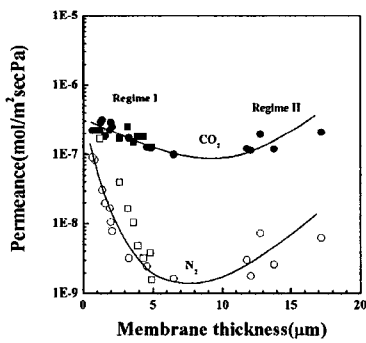
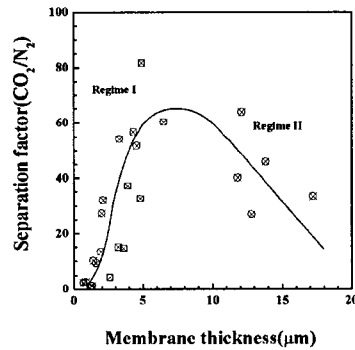


Fig. 6. CO₂/N₂ separations of faujasite zeolite membranes prepared in the (1, 10, z, 840) solutions.



(a)



(b)

Fig. 7. Gas permeances and separation factor of faujasite zeolite membranes with different membrane thickness: (a) CO₂ (■,●) and N₂ (□,○) permeances and (b) CO₂/N₂ separation factor (⊗,⊗). Square and circle are separation data for the membranes with Si/Al ratios of 1.32 and 1.54, respectively.

4. 결론

FAU 제올라이트 분리 막을 이차성장공정에 의하여 제조하였고, 수열용액의 조성, 수열 온도, 수열시간이 FAU 제올라이트 막 형성과 CO₂/N₂ 분리성능에 미치는 영향을 고찰하였다. FAU 제올라이트 막의 CO₂/N₂ 분리성능은 Si/Al비 보다는 구조적 완전성(예, 결정입간

공공, 균열의 유무)에 더욱 의존적이었다. 결함이 없는 FAU 제올라이트 막을 합성하기 위해서는 FAU 결정입 성장속도를 충분히 낮추어 결정입간 공공이 형성되지 않게 하는 것이 매우 중요하였다. 또한 FAU 제올라이트 막의 CO₂ 투과도가 두께에 거의 의존하지 않는 사실로부터 마이크로기공 채널을 통한 CO₂ 확산은 CO₂ 투과의 율속 단계가 아님을 확인하였다. 즉, 주입부의 CO₂ 흡착 그리고/또는 투과부의 CO₂ 탈착 단계가 CO₂ 투과를 지배한다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(DB2-201-2-0-0)으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. K. Kusakabe, T. Kuroda, A. Murata, S. Morooka, Formation of a Y-type zeolite membrane on a porous γ -alumina tube for gas separation, *Ind. Eng. Chem. Res.* 36(1997) 649.
2. Y. Hasegawa, K. Kusakabe, S. Morooka, Effect of temperature on the gas permeation properties of NaY-type zeolite formed on the inner surface of a porous support tube, *Chem. Eng. Sci.* 56 (2001) 4273.
3. K. Kusakabe, T. Kuroda, K. Uchino, Y. Hasegawa, S. Morooka, Gas permeation properties of ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes, *AIChE J.* 45 (1997) 1220.
4. K. Kusakabe, T. Kuroda, S. Morooka, Separation of carbon dioxide from nitrogen using ion-exchanged faujasite-type zeolite membranes formed on porous support tube, *J. Membr. Sci.* 148 (1998) 13.
5. Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations, *Sep. Purif. Technol.* 22-23 (2001) 319.
6. Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, S. Morooka, Influence of alkali cations on permeation properties of Y-type zeolite membranes, *J. Membr. Sci.* 208 (2002) 415.
7. Y. Hasegawa, T. Tanaka, K. Watanabe, B. Jeong, K. Kusakabe, S. Morooka, Separation of CO₂-CH₄ and CO₂-N₂ systems using ion-exchanged FAU-type zeolite membranes with different Si/Al ratios, *Korean J. Chem. Eng.* 19(2) (2002) 309.
8. K. Weh, M. Noack, I. Sieber, J. Caro, Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes, *Micropor. Mesopor. Mater.* 54 (2002) 27.
9. H. Kita, T. Inoue, H. Asamura, K. Tanaka, K. Okamoto, NaY zeolite membrane for the pervaporation separation of methanol-methyl *tert*-butyl ether mixtures, *Chem. Commun.* (1997) 45.
10. I. Kumakiri, T. Yamaguchi, S. Nakao, Preparation of zeolite A and faujasite membranes from a clear solution, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 4682.
11. H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, K. Okamoto, Preparation of faujasite membranes and their permeation properties, *Sep. Purif. Technol.* 25 (2001) 261.
12. V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, D. G. Vlachos, Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated/unsaturated hydrocarbon mixtures, *J. Membr. Sci.* 184 (2001) 209.
13. S. Nair, Z. Lai, V. Nikolakis, G. Xomeritakis, G. Bonilla, M. Tsapatsis, Separation of close-boiling hydrocarbon mixtures by MFI and FAU membranes made by secondary growth, *Micropor. Mesopor. Mater.* 48 (2001) 219.
14. T. Seiko, M. Matsuda, M. Miyake, Fabrication of Y-type zeolite films by electrophoretic deposition, *Solid State Ionics* 151 (2002) 123.
15. M. Lassinantti, J. Hedlund, J. Sterte, Faujasite-type films synthesized by seeding, *Micropor. Mesopor. Mater.* 38 (2000) 25.
16. S. Goto, K. Akazawa, M. Daimon, Solubility of Silica-Alumina Gels in Different pH Solutions - Discussion on the Hydration of Slags and Fly Ashes in Cement, *Cem. Concr. Res.* 22 (1992) 1216.
17. C. Beauvais, A. Boutin, A. H. Fuchs, Adsorption of Water in Zeolite Sodium-faujasite A Molecular Simulation Study, *C. R. Chimie* 8 (2005) 485.