

제올라이트 막의 제조 및 응용

박 상 언 · 장 종 산 · 노 현 석 · 정 광 순*

한국화학연구소 공업촉매연구팀, 한국에너지연구소*
(1998년 10월 9일 접수)

Preparations and Applications of Zeolite Membranes

S.-E. Park, J.-S. Chang, H.-S. Roh, and K. S. Chung*

Industrial Catalysis Research Team, Korea Research Institute of Chemical and Technology (KRICT)

*Korea Institute of Energy Research

(Received October 9, 1998)

1. 서 론

화학산업이 발전함에 따라 많은 양의 에너지가 요구되면서 전세계적으로 에너지 고갈문제가 급부상하였다. 그에 따라 최근에는 효율적으로 에너지를 활용할 수 있는 경제적이고 선택적인 화학공정을 필요로 하고 있으며, 높은 전환율과 선택적인 화학공정의 도입으로 에너지 효율을 증대시켜 에너지를 절약하고 부산물이 적은 보다 청결한 화학공정으로의 전환을 필요로 하고 있다. 이러한 목적을 위해 무기막의 분리 능력과 촉매의 활성을 결합하여 촉매반응과 반응물 및 생성물의 분리기능을 동시에 수행할 수 있는 무기막 촉매 기술이 최근 들어 광범위하게 연구되고 있다 [1-2]. 이와 함께 3차원의 미세세공 세공구조를 갖는 결정성 제올라이트를 무기막 형태의 필름으로 제조해 제올라이트의 분자체로서의 기능과 함께 소재로서 활용하고자 하는 연구가 최근에 활발히 진행되고 있다 [3-13].

잘 알려진 바와 같이 세라믹 화합물을 이용한 무기막 제조 및 활용연구가 상당히 진행되어 왔지만 세라믹 무기막은 대부분 세공크기가 40Å 이상의 중간세공 또는 거대세공 형태의 세공을 가지며, 대부분 세공구조가 불규칙하기 때문에 균일한 세공분포를 갖는 무기막의 제조에는 한계가 있음이 지적되고 있다. 반면에 제올라이트는 열적·화학적 안정성을 가질 뿐만

아니라 분자크기의 규칙적인 세공구조를 갖는 고체상이기 때문에 미세세공을 갖는 무기막 형태로 제조될 수 있다. 실제로 1990년대에 들어와서 제올라이트 무기막의 제조 및 이의 응용연구가 본격화되고 있다. 아직까지는 무기막으로 제조되는 제올라이트의 유형이 다양하지 않다. 현재까지 가장 많이 합성되고 있는 제올라이트 무기막은 ZSM-5 또는 Silicalite이며, 그밖에 제올라이트 A, Ferrierite 등도 보고되고 있다[3-13]. 또한 제올라이트 무기막의 응용도 주로 기체 또는 용액 분리에 한정되어 있지만 촉매 및 담체로서의 응용, 기체 센서 또는 제올라이트 전극으로서의 활용 가능성도 매우 높은 것으로 보여진다. 최근에는 균일한 제조세공을 가진 필름에 대한 연구도 활발해지고 있어, 세공의 영역이 미세세공에서 메조세공까지 넓혀지고 있는 실정이다. 본 고찰에서는 최근에 연구가 활발히 진행되고 있는 제올라이트 막과 필름의 제조, 그리고 분리막 및 촉매로서의 응용 기술의 연구 현황을 살펴 보고 향후 연구방향의 토대를 마련하고자 한다.

2. 제올라이트 막의 구성 및 형성과정

2.1. 제올라이트 막의 구성

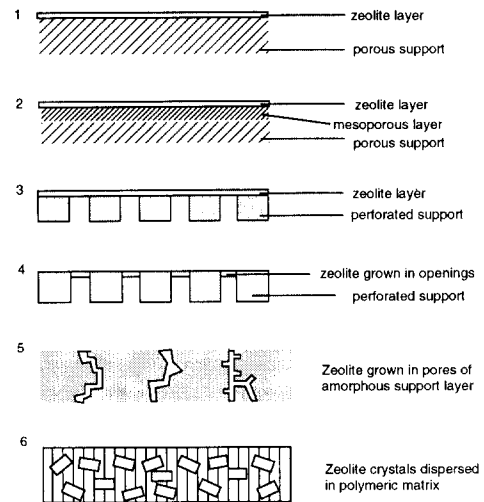
무기막의 예로서 팔라듐 막과 화학증착법(CVD)으로 제조된 실리카 막, 그리고 제올라이트 막의 장단점에 관해 Table 1에 비교, 예시하였다. 일반적인 무기막이

Table 1. Comparison of Palladium, Silica-CVD Densified and Zeolite Membrane

	Palladium	Silica-CVD	Zeolites
Pos.	<ul style="list-style-type: none"> - Very selective for H₂ - Possible catalytic activity - Resistant to acids 	<ul style="list-style-type: none"> - Possibility of densifying - No removal of solvent necessary 	<ul style="list-style-type: none"> - Narrow pore size distribution - Resistant to acids - Thermal stability - Many zeolites to choose from for specific appl.
Neg.	<ul style="list-style-type: none"> - Expensive - At high temp. migration of Pd particles 	<ul style="list-style-type: none"> - Wide pore size distribution - The structure densifies with water 	<ul style="list-style-type: none"> - Difficult gas tight growth on surfaces (pinholes) - Difficult upscaling

고분자 막에 비해 깨지기 쉽고 가격이 비싼 반면에 높은 열안정성과 화학적 안정성이 장점으로 제시될 수 있다. 제올라이트 막은 무기막이 갖는 장점 외에 일반적인 무기막에 비해 균일한 세공을 얻을 수 있으며, 규칙화된 구조와 크기를 나타낼 수 있는 특징이 있다. 여기에 동일한 구조의 제올라이트 막에서도 Si/Al 비율과 이온교환 등의 수식에 따라 세공특성이 달라질 수 있고, 제올라이트 막에 촉매 활성점을 도입할 수 있으며, 표면 수식을 위해 여러 가지 방법들이 사용될 수 있는 이점이 있다. 제올라이트의 세공구조는 1차원에서부터 3차원에 이르기까지 다양하게 설계될 수 있는데 1차원적인 제올라이트의 경우에 제올라이트 결정의 배향(orientation)은 제올라이트 층의 채널방향이 담체로 이용되는 무기막 층에 대해 수직적인 방향으로 존재해야 제올라이트 막으로서 활용될 수 있다.

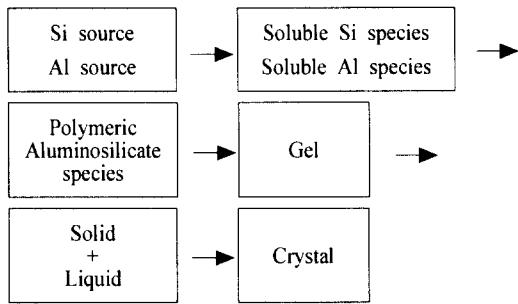
Fig. 1은 막 투과를 조절할 수 있는 제올라이트 막 층의 여러 가지 형태에 대해 제시하였다. Fig. 1 (a), (b)에는 다공성 또는 메조세공을 갖는 담체에 제올라이트 층을 주로 수열합성에 의해 형성시키는 경우로 점토, 알루미늄, 금속막 등의 다공성 담체에서 많이 시도되었다[14]. MFI-형태의 제올라이트 층이 주로 코팅되었으며, 일반적으로 제올라이트 층이 담체의 계면과 강하게 화학결합을 형성한다. 반면에 테프론이나 Carbon 담체에 제올라이트가 코팅될 경우에는 결합력이 없기 때문에 제올라이트 층이 담체에서 분리된다. (c), (d)에는 규칙적으로 미세한 구멍이 나있는 스테인레스 스틸과 같은 무다공성의 담체 상에 제올라이트 층이 형성될 때 담체의 전 표면을 뒤덮거나 담체의 구멍 입구에서 제올라이트가 성장하는 경우를 나타낸다. Fig. 1 (e)에 나타난 형태는 Fig. 1 (d)와 비슷한 경우로 메조세공을 갖는 담체의 세공 내부에서 제올라이트의 결정화가 일어나 제올라이트로 채워지는 경우로 완전히 새지 않는 제올라이트 층을 형성하기 위

**Fig. 1.** Zeolite-based membrane configuration.

해서는 여러 번의 반복적인 결정화가 필수적이다. 마지막으로 Fig. 1 (f)는 앞의 형태들과는 근본적으로 다른 시스템으로 Siloxane과 같은 고분자 막에 제올라이트 결정을 담지하는 경우이다. 이때 기체 투과시 고분자 막에 함유된 제올라이트 결정은 선택적인 기체의 저장 자리로서 작용한다. 이러한 시스템에는 친수성의 제올라이트 A 뿐만 아니라 소수성의 Silicalite 제올라이트가 주로 적용되고 있다.

2.2. 제올라이트 막의 형성과정

수열합성법에 따른 제올라이트 합성은 일반적으로 알려져 있다시피 보통 90°C 이상의 온도와 그때 발생하는 압력에서 알루미늄노실리케이트 겔의 결정화에 의해 진행되며, 다음과 같은 도표에 따라 도식될 수 있다[15].



위에 도식된 각 단계마다 실리콘과 알루미늄 무기 화합물의 중합-분해 반응과 핵형성(nucleation) 반응에 참여하는 여러 가지 중간체들이 관여한다. 이 중간체들은 다양한 용해도를 갖기 때문에 제올라이트 형성 반응기구는 설명하기가 매우 어렵다. 따라서 이러한 제올라이트 형성과정을 정확히 이해하는 것은 새로운

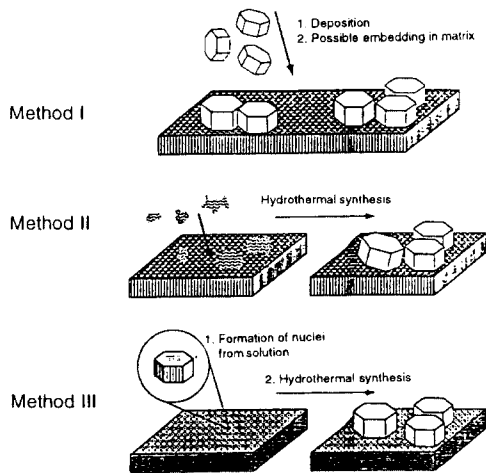


Fig. 2. Methods for the design of zeolite layers and films.

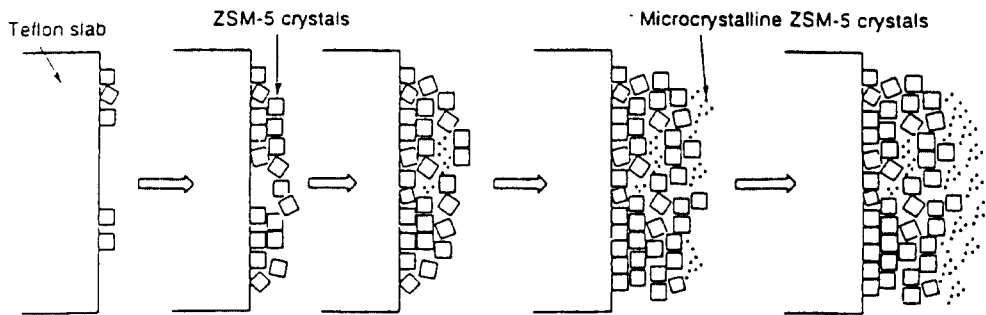


Fig. 3. Schematic growth process of ZSM-5 zeolite film on Teflon slab.

형태의 제올라이트를 설계하는데 많은 도움을 줄 수 있다. 위의 도표에서 제올라이트 결정이 생성되는 겔과 용액간의 상호작용에 두 가지 경로가 제시되고 있다[16,17]. 하나는 "Solution-mediated transport" 메카니즘으로 무정형 겔이 용액 속에 용해되어 핵형성 자리를 구성하는 반응물로 작용하며, 제올라이트 결정화로 이어진다[16]. 또 다른 하나는 "Solid-phase transformation" 메카니즘으로 무정형 겔이 제올라이트 결정을 형성하기 위해 재구성된다[17].

또한 제올라이트 핵 형성에 영향을 미치는 여러 가지 방법들이 제시될 수 있다[15]. 가장 공통적인 방법은 "Seed crystal"이나 "nucleation slurry"를 첨가하는 것이다. 이 경우 seed crystal이 핵으로 작용하기 때문에 제올라이트 결정화의 유도기간이 짧아진다. 또한 seed crystal이 첨가되는 시스템에서는 seed로 제공된 결정과 핵을 형성하는 겔과의 "seed crystal-gel" 상호작용이 제올라이트 합성을 결정하는 중요한 요인으로 설명된다.

제올라이트 막을 담체에 코팅하는 설계방법은 Fig. 2에 나타낸 것과 같이 몇 가지 방법으로 구분해 볼 수 있다[18]. 첫 번째로 미리 형성된 제올라이트 결정을 담체에 담지시키는 방법이 있다. 제올라이트 막을 성장시키는 방법으로 두 번째 그림과 같이 colloidal 또는 polymeric 무정형의 전구체가 담체 안으로 전달된 후, 과포화 상태를 제공하는 수열합성 조건에서 담체의 빈 공간 내에서 결정을 성장시켜 표면을 막는 방법으로서 때로는 담체 자체가 제올라이트 합성에 필요한 물질을 제공하는 역할을 하기도 한다. 직접 담체 표면에 핵이 형성되어 성장하면서 막을 형성하는 방법도 제시되고 있는데, 두 번째 방법과의 뚜렷한 구별은 쉽지 않다고 하겠다.

ZSM-5 제올라이트 박막의 성장 과정을 예를 들면, Sano 등[19]은 ZSM-5 제올라이트 박막이 5~10 μm

크기의 제올라이트 결정의 연속적인 축적에 의해 형성된다고 설명하였다. 이들은 테프론 슬라브상에서 ZSM-5 제올라이트 막을 합성하였는데, 결정화 시간이 길수록 제올라이트 박막의 두께가 점진적으로 증가하였다. 이들이 제시한 제올라이트 결정의 성장과정에 대한 도표는 Fig. 3과 같이 제올라이트 결정이 연속적으로 축적되며, 이때 사용된 테프론 슬라브는 제올라이트와의 상호작용을 최소화하기 때문에 제올라이트 박막을 표면에서 물리적으로 떼어낼 수 있다고 설명하고 있다.

한편 또 다른 표면에서의 제올라이트 층의 결정성장은 균일하게 형성된 핵이나 무정형의 입자 표면에 흡착과 흡착된 입자 근처에서 결정화에 의해 일어난다고 제시된다. 이때 표면의 역할은 이러한 입자들을 흡착시키고 결정화되기에 유리한 환경을 만드는 것이다. 이러한 증거로서 Jansen 등[20]과 Koegler 등[21]은 결정화가 일어나는 자리로서 담체 표면에서 제올라이트 겔층, 즉 무정형의 입자들이 약하게 연결되어 있는 층을 관찰을 통해 제시하였다.

3. 제올라이트 막의 제조기술

실험실에서 제올라이트는 보통 분말형태로 제조되고 상업적으로도 분말로서 또는 성형체를 사용하여 Pellet 및 Extrudate 형태로 얻어지므로 이를 분자체 특성을 갖는 제올라이트 무기막이나 박막(필름)으로 제조하려면 기존의 방법을 응용하거나 새로운 제조 방법을 이용해야 한다. 또한 제올라이트 자체는 결합력이 떨어져 그 자체로 무기막이나 박막을 만드는 것이 쉽지 않기 때문에 일반적으로 여러 가지 종류의 막을 담체로 그 위에 제올라이트 층을 입히는 것이 일반적이다. 제올라이트 막을 담지할 수 있는 담체로는 α - Al_2O_3 , Vycor glass, 스테인레스 스틸과 같은 무기막이나 테프론, 셀룰로오스 등의 고분자 막이 주로 쓰이고 있다. 또한 지금까지 다양한 제조 방법들이 보고되고 있는데 대표적인 제조 방법은 크게 두 가지로 대별될 수 있다. 그것은 담체 표면 위에 제올라이트 막 그 자체의 직접('in-situ') 합성과 다른 무기 산화물의 졸과 함께 이미 제조된 제올라이트 막을 코팅하는 졸-겔법 및 dip-coating법에 의한 제조이다. 제올라이트 막의 직접합성은 제올라이트 제조에 널리 이용되고 있는 수열합성법과 새롭게 제시되고 있는 기상전달법(vapor-phase transport)을 이용한 제조가 포함된다. 이러한 방법 외에 유기 고분자에 제올라이트를 분산 또는 혼합(blending)시켜 제조하는 방법 또

한 제시되고 있다.

3.1. 수열합성법

일반적인 수열합성에서는 제올라이트 결정이 성장할 경우 중력에 의해 합성용기 바닥에 가라앉아 형성되게 된다. 수열합성에 의한 제올라이트 막의 제조도 비슷한 과정을 거쳐 제조될 수 있으나 담지되는 표면과 제올라이트의 결합이 중요하고 아주 얇은 막이 형성될 수 있도록 담체의 위치를 조절하는 등의 방법이 필요하며, 최근에는 농도가 낮은 합성용액의 중간부위 또는 위 부분에 담체를 고정시킨 후 담체의 밑 부분에서 결정이 자라도록 하는 방법도 알려지고 있다.

제올라이트 막의 코팅에 사용되는 담체로는 알루미늄, 석영, 테프론, 바이코 유리, 스테인레스 스틸, 니켈, 여과지 등과 같이 다양한 재질의 담체가 사용되며, 기공의 유무에 따라서 다공성과 비다공성 담체로 구분된다.

네덜란드 Delft 대학의 연구그룹들이 고체표면상에서 제올라이트 막의 형성에 관한 비교적 체계적이고 폭넓은 연구들을 수행하였다[14]. 이들의 연구에서 제올라이트 막의 유형을 결정하는 중요한 요인으로 기질(substrate)의 표면 성질과 합성용액의 조성이 제시되었다. 예를 들면 동일한 제올라이트 합성 조성과 합성온도에서도 α - Al_2O_3 표면에서는 analcime이, Clay 표면에서는 ZSM-5, 그리고 ZrO_2 - α - Al_2O_3 복합막의 표면에서는 analcime과 ZSM-5의 혼합물이 생성되었다[22].

무다공성 표면에 제올라이트 막을 제조하는 연구도 많이 보고되고 있는데, 보통 수열합성법으로 제조하였다[23, 24]. Myatt 등[23]은 NaA 제올라이트 결정을 처음에는 SiO_2 -0.2 Al_2O_3 -10 Na_2O -200 H_2O 조성의 합성용액 속에서 제조하였고 NaA 제올라이트 층을 폴리에틸렌 용기의 표면에서 합성하였다. 용기의 양쪽 벽에서는 제올라이트 층이 7 μm 정도의 균일한 두께를 갖는 결정성이 높은 층이 얻어졌으나 바닥 면에서는 두껍고 부분적으로만 결정성을 갖는 제올라이트 층이 얻어졌다. Sano 등[24]은 0.1TPABr-0.05 Na_2O -0.01 Al_2O_3 - SiO_2 -x H_2O 조성으로 테프론 판에 ZSM-5 제올라이트 박막을 제조 시 x > 70에서만 박막이 성장하였음을 보고하였다. 테프론 판에 부착되는 제올라이트 결정과 용액과 접촉되는 부위의 제올라이트 결정은 각각 다른 SiO_2/Al_2O_3 비율에서 얻어졌다. 또한 이들은 여과지를 제올라이트합성 용액 속에 수직으로 담가 ZSM-5와 ZSM-11 제올라이트 막을 수열합성에 의해 제조하였다. 48시간 후에 여과지에는 5~30 μm 크기의 제올

라이트 결정으로 두꺼운 층이 형성되었다. 형성된 제올라이트 층은 500 μm 두께였으며, 여과지를 태운 후에도 제올라이트 층은 서로 강하게 결합된 채 그대로 남았다. 이들은 제올라이트 결정의 성장이 셀룰로오스 섬유유의 -OH기를 통해 시작된다고 제시하였다.

3.2. 기상전달법

제올라이트 막의 직접적인 제조방법으로서 가장 일반적인 수열합성법 외에 기상전달법(vapor phase transport)에 의한 제조가 다른 예로 제시되고 있다. 일반적으로 수열합성법에서는 제올라이트가 과포화상태의 용액 상에서 제올라이트 전구체의 겔과 물 및 아민 용액, 기체가 공존된 상태에서 서로 반응하여 제올라이트로 결정화된다고 알려져 있지만, 최근에 제시된 기상 전달법에 의하여 고상의 겔과 용액의 기체가 직접 반응하여 제올라이트가 생성된다고 보고되었다 [25]. 즉, 기존의 수열합성법과 다른 점은 액상(물 또는 물과 아민의 혼합용액)과 고상의 겔의 직접적인 접촉이 없다는 것이다.

제올라이트 제조를 위해 기상 전달법에 사용된 장치의 예를 Fig. 4에 나타내었다[26]. Matsukata 등이 ZSM-5 및 Ferrierite 제조에 이용한 이 장치는 상단에 고상의 겔과 하단에 아민 및 물의 용액이 위치하는 부분으로 나뉜다. 이때 겔은 다공성 고분자 필터 위

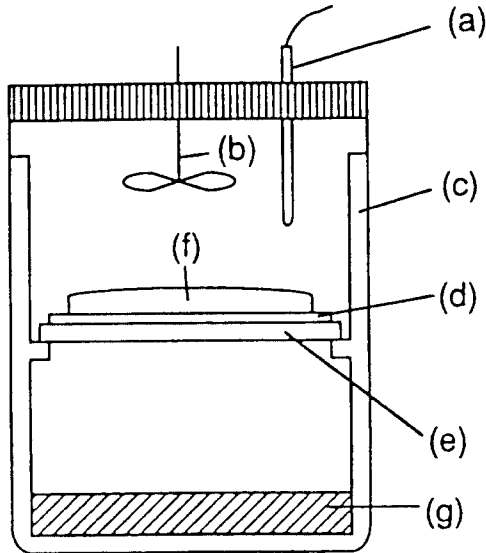


Fig. 4. Schematic diagram of special autoclave: (a) thermocouple, (b) agitator, (c) Teflon vessel, (d) filter, (e) perforated, (f) amorphous gel and (g) solution.

에 놓고 아민과 물의 증기와의 반응에 의해 결정화되는데 180℃에서 3일간 반응시켜 제올라이트가 제조된다. 이때 제올라이트의 결정성과 구조는 겔뿐만 아니라 유기용액 증기의 구성에 의존한다고 알려져 있다.

아민과 물 용액의 증기와 알루미늄실리케이트 겔의 반응에 의해 제올라이트를 제조하는 기상 전달법은 겔의 구성과 합성된 제올라이트 결정의 SiO₂/Al₂O₃ 비율이 동일하며, 액상과 제올라이트 결정이 분리되기 때문에 연속적인 제조가 가능하다. 또한 원하는 모양으로 미리 배열되는 무정형의 겔로부터 제올라이트를 제조할 수 있다는 점이 특징으로 지적되고 있다[27].

기상전달법에 의해 제조된 제올라이트 막의 예는 Dong 등에 의해 처음 제시되었다[28]. 이들은 알루미늄실리케이트 겔을 Xu 등이 제시한 방법[29]으로 제조한 뒤 유리판 또는 유리 튜브를 이 겔 표면에 놓거나 겔 속에 파묻고 200℃에서 3~7일간 고상-기상 반응에 의해 겔을 결정화시켜 ZSM-5 및 ZSM-35 제올라이트 막을 제조하였다. 이때 사용된 기체는 Diethylamine (Et₂NH)-H₂O와 Ethylenediamine-triethylamine (Et₃N)-H₂O 용액의 증기였다. 이들이 제시한 제올라이트 막은 두께가 30~50 μm이며, ZSM-35는 89 μm이었다. 그리고 제조된 제올라이트 막은 소성하지 않을 경우 제올라이트 막 전후의 압력강하는 0.8 기압이고 질소 기체가 전혀 투과되지 않는데 반해 소성할 경우는 압력강하가 0.3 기압에 높은 질소 투과율을 보였다. 또 다른 예로 Kim은 주형 화합물인 TPAOH (tetrapropyl ammonium hydroxide)와 실리콘 원인 TEOS (tetraethylorthosilicate)의 혼합물을 이용하여 기상 전달법에 의해 quartz 표면에 2~3 μm 크기의 ZSM-5 박막을 코팅하였음을 보고한 바 있다[30].

한편 기상 전달법에 의한 제올라이트 막의 제조에는 아직까지 별로 없지만 막의 두께나 크기를 조절하는 일이 수열합성법에 비해 수월할 것으로 예견되고 있어 앞으로 많이 적용될 것으로 보인다.

3.3. 졸-겔법과 Dip-Coating법

세라믹 담체에 제올라이트 층을 입히는 방법으로 대표적인 것은 수열합성에 의한 제올라이트 막의 담지와 졸-겔법 및 dip-coating에 의한 제올라이트 막의 제조이다. 졸-겔법은 세라믹, 촉매 및 무기화합물, 그리고 세라믹 막의 제조에도 널리 이용되고 있는 방법으로 보통 단량체 형태의 금속 알콕사이드 (M(OR)_x)가 세라믹 제조의 전구체로 이용된다. 이 때 M은 Si, B, Al 또는 Zr 등이고, R은 C_xH_{2x+1}의 알킬기를 나타낸다. 졸-겔법에서는 금속 알콕사이드의 알콜 용액에서 알콕사이드기가 가수분해되어 히드록시기로 대체

되며, 연속적인 축합반응에 의해 물 또는 알콜이 제거되면서 M-O-M 결합이 생성된다. 그리고 합성조건에 따라 M-O-M 결합이 확장되면서 무기 고분자 화합물로 성장하게 된다. 졸-겔법에 따른 제올라이트 박막의 형성은 세라믹 담체상에서 제올라이트가 함유된 졸이나 제올라이트/실리케이트 슬러리의 침적 (dip-coating or spin coating)에 의해 진행된다. 침적시키는 동안에 용매가 증발되고 연속적인 축합이 일어나면서 사용된 졸이 겔 형태의 무기고분자로 성장하게 된다. 그리고 소성과정을 거쳐 제올라이트가 결합된 무기물의 박막이 코팅되게 된다. 이러한 제조방법은 세라믹 막의 보편적인 제조 방법임에도 불구하고 제올라이트 막의 제조에는 아직까지 많이 적용되지 않았다. 졸-겔법에 의한 제올라이트 막 제조의 한 예로서 Bein 등[31]은 여러 가지 조성의 실리카 졸을 제조한 후 이 졸에 미리 제조된 $\text{NH}_4\text{-Y}$ 제올라이트와 $\text{NH}_4\text{-CHA}$ 제올라이트를 분산시키고 실리콘 박막 위에 dip-coating 방법으로 얇은 필름을 형성시킨 후 용매를 증발시켜 제올라이트-실리카 막을 제조하였다. 그 밖에 고분자에 제올라이트를 분산시켜 제올라이트 막을 제조하는 방법 [32,33]이 제시되고 있는데 이 방법으로 제조된 막은 유기막으로서 제올라이트 무기막에 비해 내열성이 문제가 있어 그 이용에 한계가 있다.

4. 제올라이트의 막의 종류

4.1. ZSM-5 제올라이트

ZSM-5는 MFI 구조, 즉 5.5Å 크기의 미세세공의 직선형 채널과 사인곡선형 채널이 서로 직교하는 결정성을 갖는 제올라이트로서, Davis 등[3]은 다공성 알루미늄 담체를 비교적 농도가 낮은 합성용액의 수면부위에 위치시켜 ZSM-5 제올라이트 막을 제조하였다. 175°C에서 수열합성법으로 제조된 이 제올라이트 막은 주로 담체 표면에 대하여 수직방향의 결정이 서로 연결되어 이루어 졌는데, 제올라이트의 결정 형태는 합성용액의 조성보다는 담체에 의한 영향이 더 큰 것으로 알려졌다. 알루미늄 담체의 기공안쪽에서 국부적인 과포화상태가 얻어짐으로 인하여 결정화가 시작되어, 기공 바깥쪽으로 결정화가 진행되면서 기공을 빠져 나온 결정들이 연속적인 분리막 층을 형성하는 것으로 알려졌다. 합성용액에 수평으로 위치시킨 담체의 아래 면에 밀도 1.9 g/cm³로 성장한 제올라이트상과 담체와의 상호관계는 정확히 언급되지 않았는데, 화학적 결합과 물리적 결합이 모두 작용한 것으로 보이며 화학적 결합보다는 결정이 담체의 빈 공간에서부터 채워지면서 상호 결합되는 물리적 결합이 더

주요한 것으로 보인다.

Matsukata 등[34]은 전구체의 밀도를 최적화한 건조된 겔을 이용하여 다공성 알루미늄 담체에 결정사이의 빈틈과 결합(cracks)을 피할 수 있는 slip-casting 방법을 시도하였다. Slip-casting 방법은 dry gel이 덮인 담체를 건조시킨 후 triethylamine, ethylenediamine 그리고 수증기의 혼합증기 중에 노출시켜 ZSM-5를 포함한 다양한 종류의 결정을 지닌 연속적인 막을 합성하는 것으로서, 이 방법은 특정한 template를 사용할 경우 한 종류의 고유한 결정만을 지닌 막을 합성할 수 있다는 장점이 있다.

Masuda 등[35]은 2 μm 기공을 지닌 다공성 알루미늄 관의 외부에 제올라이트 막을 합성하였다. 합성용액은 NaCl, Na₂SiO₃, Al₂(SO₄)₃, H₂SO₄ 그리고 TPABr로 이루어지며, 용액 내에 수평으로 위치시킨 관을 200°C에 교반 상태로 48시간 유지하였다. 이 과정을 여러 번 반복하여 20 μm 두께의 치밀한 막을 제조하였다.

Yan 등[3]은 α-알루미늄 디스크 밀면을 오토콜레이브의 합성 용액 및 부분에 수평하게 위치시켜 ZSM-5 막을 형성시켰다. 사용된 겔의 Si/Al = 600이었으며, 제조된 막으로 n-부탄/iso-부탄을 분리시키는 데 선택도 31을 얻었다.

Coronas 등[36]은 ZSM-5 막을 알루미늄 관 위에 수열합성법으로 코팅하여 여러 가지 기체에 대한 투과실험을 행하였다. 합성용액의 조성 및 합성시의 조건에 따라 다른 성질을 갖는 ZSM-5 막이 제조되었으며 표면 성질과 기체에 대한 투과 성질에서도 다른 특성을 보였다. 그러나 각각의 방법에 대하여 합성된 막은 재현성이 있다고 보고하였다. 이 논문에서 특이한 점은 단일 기체에 대한 투과 성질과 혼합 기체에 대한 투과 성질이 완전히 다른 경향을 보였다는 것이다. 저자는 그 이유를 선택적인 흡착, 세공 막음, 선택적 packing 등으로 설명하였는데, 그로부터 혼합 기체의 분리 선택도는 단일 기체의 투과도로부터 예측할 수 없다는 결론을 내렸다.

4.2. Silicalite-1 제올라이트

Silicalite-1 제올라이트는 앞에서 설명된 ZSM-5와 동일한 MFI 구조로서 실리카 성분으로만 이루어진 제올라이트이다. Noble 등[37]은 다공성 알루미늄 관의 내부에 제올라이트 결정을 자라게 하였고, 투과 실험 시 기공으로 인하여 거칠어진 외벽의 연결부를 통하여 누출되는 형상을 방지하기 위하여 관의 양끝을 유약으로 처리하였다. Davis의 보고와 같이 담체 내부의 기공 안에서 결정의 성장이 시작되며 관의 기공을 통

하여 물이 증발되는 형상도 관찰되었다. 456°C까지 8 시간 동안 서서히 온도를 올려서 3일에 걸쳐 소성한 후 단일기체에 대해 투과율실험을 수행한 결과, 상온에서 iso-부탄에 대한 수소의 투과율이 1100으로 높게 유지되었으며, 583K에서 혼합기체 수소와 SF₆의 경우 12.8로 유지되었다.

Jia 등[4]은 안쪽에 5 nm 세공크기를 갖는 γ -Al₂O₃ 층이 코팅된 다공성 α -Al₂O₃ 판에 제올라이트 합성용 겔을 채우고 180°C에서 수열합성에 의해 Silicalite 제올라이트 막을 제조하였다. 이때 표면에서 제올라이트 결정의 성장은 물의 증발로 인한 국부적인 과포화에 기인한다고 보고되었다.

Jansen 등[38]은 제올라이트 박막 형성시 결정핵 형성과 막 성장에 대한 이론을 연구하기 위해 Silicalite-1에 대한 실험을 수행하였다. 제올라이트 막의 핀 홀을 막기 위해서는 큰 결정보다는 작은 결정의 형성이 유리하며, 또한 연속성이 좋은 막을 얻기 위해서는 높은 핵형성과 결정성장속도를 주도록 크게 과포화된 상태를 유지하는 것이 중요하다고 지적하였다. 한가지 특이한 것은 여러 결정들이 뭉쳐있는 상태에서도 결정들은 담체면에 직교하는 b-direction (MFI 구조내의 직선형 채널 방향)을 나타내었다.

폴리아크릴로니트릴을 산화시켜 제조한 중공형 탄소섬유의 벽면에 Silicalite-1 결정을 성장시킨 예가 Sanderson 그룹과 그 동료들에 의해 보고되었다[39]. 담체 표면을 실리콘으로 처리했을 때 결정생성이 더욱 활성화되었으며, 결정과 탄소섬유 표면사이의 상호 결합에 대해서는 정확히 밝혀지지 않았다.

Silicalite-1가 지닌 소수성을 이용하여 분리예 응용, 알콜과 물을 분리한 예가 Sano 등에 의해 보고되었다[25]. 스테인레스 스틸 또는 다공성 알루미늄에 400~500 μ m의 두께를 가진 막을 합성하여 알콜에 대하여 높은 투과성을 갖는 분리막을 제조하였는데, 이는 알콜이 Silicalite-1에 대하여 물보다 훨씬 높은 흡수성을 지녔기 때문이다.

4.3. Ferrierite 제올라이트

Ferrierite 제올라이트는 높은 Si/Al비를 가지며 4.2 × 5.4Å 크기의 채널과 4.8 × 3.5Å 크기의 채널이 서로 직교하는 구조를 지닌다. 그러나 이에 대한 연구는 많지 않다. Matsukata 등[40]은 다공성 알루미늄 담체 위에 알루미늄실리케이트 졸을 입혀 95°C에서 건조한 후 기상전달법을 이용하여 막을 합성한 바 있다. 175°C, pH 11.4에서 3일 동안 수열합성할 경우에는 Ferrierite층만이 형성되었고, 9일 동안 수열합성했을

경우에는 Ferrierite와 ZSM-5 제올라이트 혼합물이 층을 형성하였다. 주사 전자현미경으로 성상을 관찰했을 때 40 μ m 두께의 비교적 두꺼운 제올라이트층이 관찰되었다. 이들은 알루미늄실리케이트 겔을 α -Al₂O₃ 막 지지체위에 얇고 뾰뾰하게 코팅한 후 기상전달법에 의해 결정화시킴으로써 Dong 등[28]이 시도한 기상전달법에 비해 향상된 무결함 구조의 제올라이트 막을 제조하였다고 주장하였다. 소성 후 제올라이트 막에서 수소, 헬륨, 메탄, 산소, 질소, 그리고 이산화탄소에 대한 기체 투과 실험을 수행하였다. 이 가운데 산소 대 질소의 투과도비는 0.69로 일반적인 제올라이트 분자체 내에서의 확산속도비와 유사하게 얻어져 큰 기공의 pinhole이나 간극은 거의 없는 것으로 보고하고 있다.

4.4. A형 제올라이트

Si/Al비가 1로서 3~4.5 Å크기의 세공을 지닌 제올라이트 A는 세공크기가 작고, 합성이 쉽다는 점에서 분리막으로 이용될 가능성이 높은 제올라이트로 알려져 있다. Yamazaki 등[7]은 세 종류의 기질 즉, 표면이 산화된 실리콘 박막, 석영판, 석영섬유 필터(quartz fiber filter) 상에 제올라이트 A막을 제조하고 막 형성 과정에 대해 고찰하였다. 이러한 담체상에서 제올라이트 합성용 반응물의 hydrogel을 사용할 경우에는 제대로 합성되지 않은 반면에 hydrogel로부터 분리해 낸 묽은 액상 용액 상에서는 성공적으로 합성되었다. 그리고 제올라이트 결정화의 핵으로서 제올라이트 분말을 사용하여 여러 번 결정할 때 석영 섬유필터 상에 제올라이트 막이 두텁게 형성되었다. 이들은 실험을 통해 얻어진 결과로부터 온도에 따른 석영 섬유필터 상에서의 제올라이트 층의 성장과정에 대한 모델을 제시하였다. 합성온도 383K에서는 네 방향으로 결정 성장이 진행되는 반면에 368K 이하에서는 cubic 모양의 결정들이 층층이 중첩되는 형태로 진행된다. 액상에서는 결정화하는 동안에 입자들이 자유롭게 움직이기 때문에 새로 생성된 결정들의 중첩에 의해 균일한 입자가 성장하게 된다. 그러나 담체 표면에서는 입자들의 운동이 액상에서처럼 자유롭지 못하다. 383K에서의 결정화 시 핵형성 과정은 이미 형성된 입자의 여러 자리에서 일어나지만 섬유필터로부터의 입체적인 방해로 결정 성장이 불균일한 형태로 일어나게 된다. 반면에 낮은 온도에서는 핵형성이 조절되고 섬유필터 상에서도 결정성장이 충분히 일어날 수 있다. 한편 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 결정핵(seed crystal)의 존재 유무에 따른 결정 성장 과정이 역시 고찰되었다.

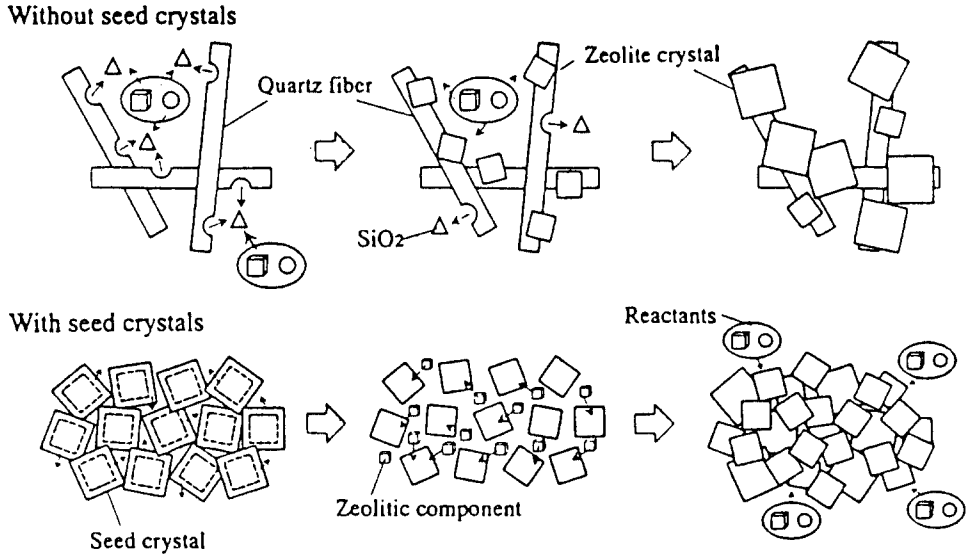


Fig. 5. Crystal growth mechanism with or without seed crystals.

결정핵이 미리 첨가되는 경우는 첫 번째 과정으로 액상에서 첨가된 제올라이트 결정이 용해가 일어난다. 그리고 나서 결정핵을 통해 지속적인 결정 성장이 일어나지만 결정성 입자 중에 용해된 빈 공간을 결정성이 나쁘거나 무정형의 입자들이 채우기 때문에 결정화시간이 길어짐에 따라 제올라이트 층의 결정성이 감소되는 결과가 관찰되었다. 반면에 결정핵이 첨가되지 않을 경우에는 담체의 결합 자리가 용해되어 생성되는 활성점 위에서 결정핵 형성이 일어나고 결정이 성장하게 된다. 교토대학의 Hashimoto 등[41]은 Na₂SiO₃와 Al(OH)₃의 혼합용액에 알루미늄 나트륨을 넣어 제올라이트 A를 외벽에 형성시켰다. 분리막으로서의 기능은 언급이 없었는데 알루미늄 담체 또는 제올라이트 결정을 분쇄한 가루를 현탁액 속에서 담체 표면에 함침시켜 결정성장 속도를 증가시킬 수 있었다.

Boudreau 등[42]은 제올라이트 A 필름을 유리판 위에 제조하였는데, 먼저 dip-coating에 의하여 빠르게 증진된 단일층을 형성시켜 상온에서 건조하고 500°C에서 소성한 후, 맑은 합성 용액에서 입자들의 2차 성장을 통하여 높은 배향성을 가지는 막을 제조하였다. 저자는 논문에서 단일층의 존재가 연속적인 필름의 형성에 중요하다고 주장하였다.

5. 메조포러스 필름

제올라이트는 미세세공을 가지기 때문에 미세세공

보다 큰 분자는 제올라이트의 세공 내부로 들어갈 수 없다는 문제점을 지니고 있었다. 따라서 미세세공보다 큰 분자의 분리 및 활용을 위해 이를 수용할 수 있는 메조세공 물질을 찾고자 하는 시도가 계속되었다.

1992년 Mobil사에서 균일한 메조세공 (2~10 nm)을 갖는 MCM 시리즈를 개발하면서부터 메조세공 물질은 미세세공에서의 확산 제약 완화 및 보다 큰 세공의 이용 가능성, 그리고 높은 표면적 때문에 주목을 받아왔다[43, 44]. 그리하여 메조세공을 갖는 물질의 합성과 그 메커니즘을 규명하려는 시도가 계속되었다. 근래에 들어서는 메조세공을 지닌 필름을 여러 가지 지지체에 합성하려는 시도가 계속되었으며, 상당한 연구 결과가 발표되고 있다[45-49].

구조결정 화합물로서 친수기와 소수기를 동시에 가지는 양이온계면활성제를 사용하여 일정한 배열을 지닌 메조세공 분자체의 합성이 가능해 졌다. 보통 메조세공 물질은 수열합성에 의하여 100°C 정도에서 수일 동안 합성된다. 최근에는 마이크로파로 짧은 시간동안 MCM-41을 합성한 결과가 보고되었으며[50], 용매 증발법을 이용하여 수조 동안에 메조세공 물질을 합성한 연구결과도 보고되었나[45-49].

필름을 합성하는데 사용되는 방법은 주로 용매를 증발시키는 방법이 사용되고 있다. 졸-겔 dip-coating 법에 의한 합성 또한 코팅 후에 용매가 증발되면서 메조세공이 형성되기 때문에 용매증발법의 범주에 포함된다고 할 수 있다. 합성조건은 보통의 메조세공 물

질이 대부분 염기조건에서 합성되는 반면, 메조세공 필름은 산조건에서 합성된다는 특이점이 있다. 염기조건 및 산조건에서의 합성 메카니즘은 Sticky 그룹에 의해서 잘 제시되었다[51-53].

Ogawa[45]는 spin-coating을 통하여 유리판 위에 층간 구조를 지니는 투명한 필름을 형성시켰는데 계면활성제의 탄소의 숫자를 변화시키면서 층간 구조 물질을 유리판 위에 합성했을 때 계면활성제가 유리판에 대하여 50° 각도로 배향성을 갖는다고 발표하였다.

Ozin 그룹[46]에서는 mica 위에 수평으로 배향하는 육각형 구조의 배열을 가지는 메조세공 실리카를 합성하여 *Nature*지에 보고하였으며, 합성된 물질은 소성 후에도 안정성을 지니고 있었다. *Nature*지에 발표한 다른 논문[47]에는 지지체가 없는 상태에서도 메조세공 실리카가 기-액 계면에서 형성된다고 보고하였다. 특히 계면에서 free-standing 필름이 생성되었다고 보고하였으며, 계면에 수평한 배향성을 갖고서 소성 후에도 균일한 hexagonal 구조를 유지한다고 밝혔다.

Lu 등[48]은 에탄올 농도가 큰 산성 조건에서 초기 계면활성제의 농도가 CMC (Critical Micelle Concentration) 이하인 경우에도 용매를 증발시킴으로써 수축 동안에 CMC를 초과하는 농도 조건을 만족시켜 메조세공을 가지는 필름이 고-액 또는 기-액 계면에서 형성되는 메카니즘을 규명한 바 있다. 또한 형성된 메조

세공 물질이 기질인 (100)-Silicone 표면에 수직으로 배향하여 기체 분리 및 기체 센서로 사용될 수 있다고 발표하였다.

6. 제올라이트 막의 응용

6.1. 제올라이트 막에 의한 분리

무다공성(dense) 막과 다공성 막에서의 기체 분자의 투과는 약간 다른 원리에 의해 진행된다. 팔라듐 막이나 YSZ 막과 같은 무다공성 막은 용해/확산 과정을 거치며, 다공성 막은 흡착/확산 과정에 의해 투과가 일어난다. Fig. 6은 무기막의 세공 크기에 따른 기류 및 확산 과정을 표시한 그림이다. 무다공성 막의 경우는 세공이 없기 때문에 기체가 막을 직접 투과할 수는 없으며, 기체의 용해과정을 거쳐 확산될 경우에만 투과될 수 있다. 반면에 기공 또는 세공을 투과하는 경우에는 흡착과 함께 확산과정을 거치게 된다. 기체 혼합물이 미세세공을 투과할 경우에 흡착 강도나 확산속도가 온도에 따라서 분리를 결정하게 될 것이다. 세공을 갖는 경우의 확산과정은 세공크기에 따라 Fig. 6에 나타난 바와 같이 3가지 유형의 확산으로 분류된다. 하나는 용적확산 또는 분자확산(bulk or molecular diffusion)으로 기상에서 분자간의 충돌 과정이 지배한다. 이러한 확산은 세공크기가 크거나 고압인 경우로서 스테인레스 스틸 투과막의 경우에 적용될 수 있다. 그리고 Knudsen 확산은 분자와 세공 벽간의 충돌에 의해 지배되며, 저압이나 고온일 경우 이러한 확산이 우세하게 된다. 마지막으로 표면확산(surface diffusion)이 있는데 이는 세공벽을 따라 활성화된 화학 종들이 이동하는 경우로 configurational diffusion에 해당한다. 미세세공을 갖는 제올라이트에서는 기체가 표면확산에 의해 진행되며, 확산성은 확산되는 화학종의 성질 및 크기, 세공크기에 크게 의존하게 된다.

제올라이트는 기체분리 및 정제에 광범위하게 이용되고 있다. 특히 제올라이트 펠렛 (2~5 nm)으로 충전된 칼럼에서 흡착량을 반복하여 분리하는 PSA (pressure swing adsorption)에 의한 기체 분리 공정은 공업적으로도 널리 이용되고 있다. 그러나 이 공정은 비정상 상태에서 운전되고 있다. 이러한 기체 분리 공정에 제올라이트 막을 적용할 경우 기체 분리 공정이 보다 단순해질 수 있고, 정상상태의 기체흐름에서도 경제적으로 운전될 수 있는 가능성이 있다.

무기막에서 기체 투과도의 측정 방법으로 2가지가 제시될 수 있다. Fig. 7에 나타난 바와 같이 하나는 정상방법(static method)이며, 다른 하나는 연속적 방

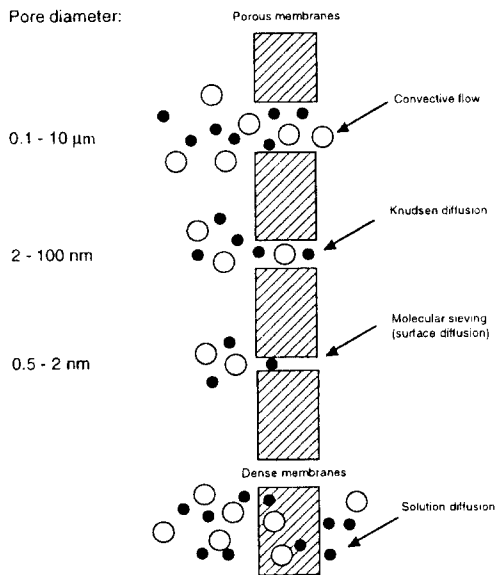


Fig. 6. Mechanisms for permeation of gases through porous and dense gas separation membranes.

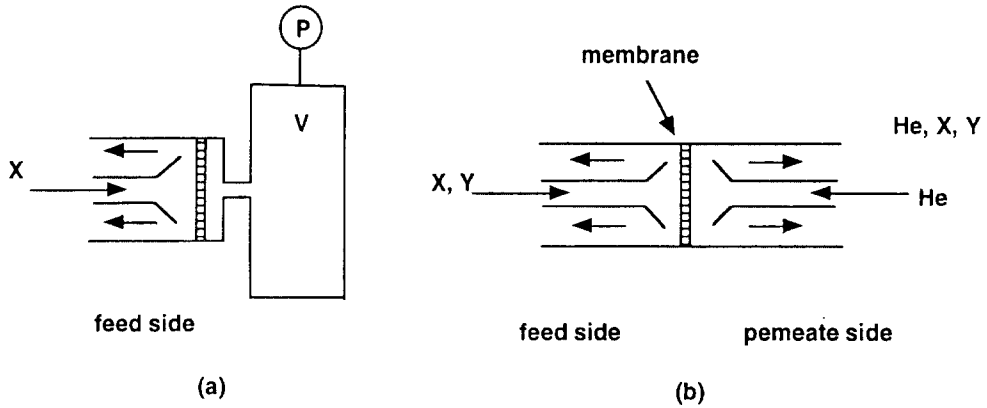


Fig. 7. Schematic representation of permeation measurement methods: (a) static method and (b) continuous method (Wicke-Kallenbach).

법이다. 예서는 막의 투과부에 압력계가 장착되고 진공상태로 유지되며, 공급부인 다른 면에서는 어떤 농도나 압력에 노출되게 된다. 투과부의 압력은 시간의 함수로서 측정되고 투과부의 부피를 미리 알기 때문에 압력 증가 속도로부터 투과 flux가 계산될 수 있다. 이러한 방법은 두 가지 단점이 있는데 하나는 빠른 분석방법이 제공되지 않을 경우 한 성분의 투과만이 측정 가능하다는 점이며, 다른 하나는 측정하는 투과부의 조건이 연속적으로 변하기 때문에 투과 자료를 해석할 때 시간의 함수로 설명되는 모델이 필요하다. 두 번째 측정 방법은 Wicke-Kallenbach(WK) 법으로 막의 양쪽 부위에서 기체를 흘려준다. 기체 공급부에서는 투과 실험에 사용될 성분들이 공급되고 투과부에서는 비활성의 sweep gas를 사용하여 투과된 성분 기체들을 운송한다. 이때 투과된 기체들은 질량분석기나 기체 크로마토그래피에 의해 분석된다. 또한 기체 공급부에 남아있는 기체도 분석되며, sweep gas의 역확산도 확인할 수 있다. 역확산이 없는 다성분 기체의 투과도의 경우 flux는 다음 식에 의해 표시될 수 있다.

$$N_i = \frac{y_i}{1 - \sum_i y_i} \cdot \frac{F_{He}}{A}$$

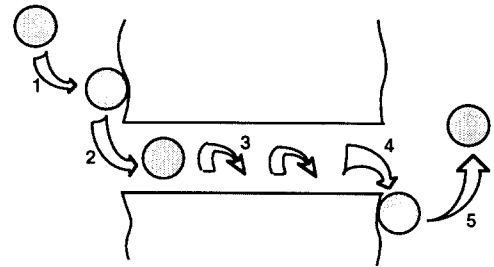
이때 N_i : flux of i through the membrane (mol/s · m²)

y_i : mol fraction of i in the permeate (-)

F_{He} : flowrate of sweep gas helium (mol/s)

A : geometric surface area of membrane (m²)

한편 투과막의 입력 차는 실험에 따라 조절될 수



- 1: Adsorption at the external surface of the zeolitic structure
- 2: Transport from the external surface into the pores
- 3: Diffusion in the pores to the other side of the membrane
- 4: Escape out of the pores to the external surface
- 5: Desorption from the surface

Fig. 8. Steps in the membrane permeation process.

있다. WK법은 혼합기체의 투과도 및 정상상태에서의 투과도 측정시 정상방법에 비해 유리하며, 시간에 따른 투과 flux 변화를 측정함으로써 무기막의 혼합기체에 대한 투과 특성들을 분석할 수 있다.

Barrer 등에 따르면 제올라이트 막에 의한 기체의 투과 모델은 Fig. 8에 나타난 바와 같이 다음의 5단계의 가역과정을 거친다[54].

- (1) 제올라이트 외부표면에서의 흡착
- (2) 외부표면에서 세공내부로 이동
- (3) 세공에서 제올라이트 막 투과부의 확산
- (4) 세공에서 외부표면으로의 이탈
- (5) 표면에서의 탈착

여기에 덧붙여서 담체로 사용되는 무기막의 분자 확산 역시 투과과정에 영향을 미칠 수 있다. 그리고 외부 표면에서의 흡착은 고온이거나 조건에 따라서 투과과정에 큰 영향을 미치지 않을 수도 있다. (1)에서 (5)단계는 에너지 장벽이 낮은 자리에서의 분자들의 이동으로 가정될 수 있기 때문에 모두 활성화된 단계이다. 따라서 각 단계에서 분자들의 이동(jump)은 각 단계의 활성화 에너지와 상관관계를 갖고 있다. 이러한 모델에서 속도 결정단계는 작동조건(온도, 기체의 분압), 투과 분자 및 제올라이트 막의 특성에 의존하게 된다. 현재 여러 가지 모델들이 제시되고 있는데 [55] 제올라이트 막을 통한 투과 모델에서는 제올라이트 확산 성질의 농도 의존성이 고려되어야 하며, 다성분 혼합 기체의 투과에 대해서도 적용이 가능해야 한다.

한편 제올라이트에서와 같이 미세세공을 갖는 막을 통한 투과는 흡착이 중요한 역할을 할 수 있다. 따라서 단일기체 및 다성분 혼합 기체의 흡착 등온선이 투과현상을 해석하는데 필요하다. 이에 관해서는 van de Graaf 등의 제올라이트 투과 모델에 대한 총설에 잘 설명되어있다[56].

용액의 분리에 이용된 예로는 다음의 몇 가지를 살펴볼 수 있다. 물론 용액 그 자체로 분리하기보다는 주로 용액을 기화시켜 투과에 적용하였다. Tsikoyiannis와 Haag 등[57]은 테프론 표면에 ZSM-5 제올라이트 막을 제조하고 n-hexane과 2,2-dimethylbutane 이성분계 혼합물을 이용하여 투과 실험한 결과 두 물질의 투과도 비(n-hexane/2,2-dimethylbutane)가 17.2로 매우 높게 나타났으며, 이는 제올라이트 막의 형상선택성이 기체 혼합물의 분리에 영향을 준 것으로 설명하고 있다. Sano 등[58]은 평균 기공 크기가 0.5~2 μm 범위인 디스크 형태의 스테인레스 스틸 막과 알루미늄 막에 400~500 μm 의 silicalite 제올라이트 막을 제조하였으며, 투과증발법에 의해 알콜과 물의 액상 분리에 적용하였다. silicalite 막을 소성하지 않은 경우는 알콜의 투과 선택도가 낮지만 소성할 경우 알콜의 투과도가 현저히 향상되어 EtOH/H₂O에 대한 분리 인자가 60°C에서 58까지 크게 증가하였다. 또한 흡착 등온선에 의한 물과 알콜의 흡착특성을 분석한 결과 물에 비해 에탄올의 흡착량이 크게 증대됨을 관찰하였다. 이러한 결과는 silicalite의 소수성에 기인하는 것으로 보고되었다. 이와는 반대로 Ishikawa 등[59]은 평균 기공크기가 40Å인 다공성 유리관을 담체로 사용하여 제올라이트 막을 제조하고 물과 알콜의 혼합물 분리에 적용하였다. 제조된 제올라이트 막을 물과 알콜의 혼합용액의 분리에 적용하여 알콜에 대해 물의 분리 인자가 200 이상의 높은 선택도를 보였다.

6.2. 제올라이트 막 촉매

앞에서도 잠깐 언급한 바와 같이 무기막이 촉매 반응에서 하는 역할은 생성물을 선택적으로 제거하거나 반응영역에 활성성분을 공급하는 수동적인 역할과, 반응에 촉매작용을 하거나 촉매 활성성분의 담체로서의 기능과 같은 능동적인 역할을 하는 것이다. 제올라이트 막도 반응에 응용될 경우 이러한 기능이 예상된다. 많은 촉매 반응에서 반응 중에 물과 같은 작은 분자가 생성되는 경우 열역학적인 제약 때문에 반응의 진행이 억제되기 때문에 이를 제거해야 할 필요성을 갖는다. 이 경우 작은 세공을 갖는 제올라이트로 구성된 막 반응기가 적용되는 것이 유리하다. 예를 들면 물이 제거되어야 하는 경우 친수성의 제올라이트 A로 구성된 제올라이트 막을 반응에 적용하는 것이 적절하다. 회분식 건조와 같은 측석(in-situ) 건조나 칼럼을 사용한 연속 건조 방식에 무기막을 적용할 때의 이점은 연속적인 물의 제거가 흡착제의 포화 없이 일어날 수 있다는 점이다. 또한 제올라이트는 고체산 촉매일 뿐 아니라 촉매 담체로서도 널리 사용되고 있기 때문에 제올라이트 막의 경우 촉매로서의 응용 가능성이 높다. 그러나 무기막 촉매로의 제조가 용이하지 않기 때문에 아직까지는 응용된 예는 그렇게 많지 않다 [60-65].

제올라이트 막을 촉매막으로 사용하고자 할 경우에 Fig. 9에 나타낸 바와 같이 3가지 체계적인 막의 형태가 제시될 수 있다. 첫 번째는 담체로서 지지막 위에 제올라이트 층이 촉매로서 작용하는 예로 Bronsted 산점, Lewis 산점, 금속 클러스터 및 촉매 착화합물을 함유한 제올라이트가 층을 형성하는 경우이다. Fig. 9의 (b)는 지지막 위에 코팅된 제올라이트 층의 코팅되지 않은 면이 촉매 담체로서 작용하는 경우로 예를 들면 금속의 결정이 제올라이트 층에 담지되는 경우이다. 마지막으로, Fig. 9의 (c)는 촉매능을 갖는 제올라이트 결정이 예를 들면 고분자 막의 matrix에 함께 포함되어 촉매로서 작용하는 경우이다. 여기에 포함되지 않은 예로는 제올라이트 막이 촉매막으로서가 아니라 반응 중에 분리기능을 담당하며, 제올라이트 막 내부에 촉매를 충전하여 적용되는 경우가 있다.

제올라이트 막을 촉매로서 응용한 예를 살펴보면 미국의 Haag 등은 cumene의 불균등화(disproportionation) 반응, cyclohexane의 산화 반응, isobutane의 탈수소화 반응에 ZSM-5 제올라이트 막과 제올라이트(HZSM-5) 또는 금속산화물(MoO₃) 촉매를 적용한 예가 알려져 있다[460]. 이때 사용한 막 반응기는 금속관 내부에 다공성 알루미늄이나 관이 장착되고 알루미늄 관의 내벽에 12 μm ZSM-5 제올라이트 막이 코

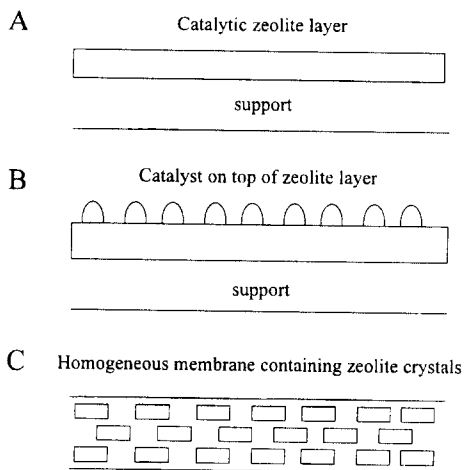


Fig. 9 Zeolite-based catalytic membrane configurations

탕된 형태이다. 이 경우에 모두 제올라이트 막이 반응에 긍정적인 기여를 한다고 보고되었다.

또한 프랑스의 Dalmon 등[61]은 이소부탄의 탈수소 반응에 silicalite 제올라이트 막과 γ - Al_2O_3 막을 적용, 비교하였으며, 공업용 Pt-Sn/ Al_2O_3 촉매를 사용하였다. 제올라이트 막을 사용했을 경우에는 제올라이트 막에 의해 수소의 효과적인 분리가 일어나 평형을 이동시켰으며, sweep gas를 사용할 때가 사용하지 않을 때보다 이소부틸렌 수율이 70% 이상 상승하였다. 반면에 γ - Al_2O_3 막은 탄화수소에 대해 수소 분리효과가 전혀 없었으며, 막의 안팎의 반응물 및 생성물의 기체 조성이 거의 같았다. 이 경우에도 평형은 생성물 쪽으로 이동하였지만 이때는 반응영역에서 수소의 연속적인 제거에 기인한 것이 아니라 반응물과 sweep gas의 혼합 효과에 의해 회석되어 평형이 변화된 것으로 설명되었다. 같은 그룹에서 보고한 또 다른 예는 프로판의 산화적 탈수소 반응에 적용된 예로서 silicalite 제올라이트 막에 V-Mg-O 촉매를 충전하여 다른 무기막에 비해 높은 프로필렌 선택도를 얻은 바 있다[62].

최근에 Gao 등[63]은 에스테르화 반응과 아세틸화 반응에 제올라이트가 분산된 polyvinyl alcohol (PVA) 막을 적용하였다. 이러한 예는 Fig. 9의 유형 (c)에 해당한다. 제올라이트 NaX를 비롯한 NaA, KA, CaA를 PVA에 27%까지 함유시킨 복합막을 반응 중 선택적으로 물을 제거하는데 사용하였다. 그리고 에스테르화 촉매로서 Bronsted 산촉매인 술폰산 수지를 사용하였다.

또 다른 Fig. 9의 유형 (c)의 예로서 Jacobs 등[64]

이 제시한 예가 있다. Polydimethylsiloxane(PDMS) 고분자 matrix에 30%의 FePc(iron phthalocyanine)을 함유한 Y 제올라이트가 담지되었으며, 이때 막 두께는 $62 \mu\text{m}$ 였다. 이러한 막에 cyclohexane과 7% t-butyl hydroperoxide가 막의 서로 다른 면에서 흐르며, 제올라이트 세공 내의 철이 cyclohexane으로부터 cyclohexanol과 cyclohexanone으로의 산화반응의 활성점으로 작용하였다.

7. 전망 및 결론

1990년대에 비로소 시작된 제올라이트 막의 합성 및 분리막으로서의 응용연구가 점차 촉매 및 기체센서, 전극 등 다양한 소재로서의 응용분야로 다양하게 시도되고 있다. 참고로 SCI (science citation index)에 등재된 제올라이트 막에 관한 논문 편수를 살펴보면 발표 건수는 '93년까지는 매년 10편 미만에 그치던 것이 '94년에는 20여편, '95, '96년에는 각각 30여편으로 늘어났으며, '97년에는 한해동안 40편이 넘는 논문이 발표되고 있다. 제올라이트 막의 응용분야 역시 분리막에서 촉매막, 센서, 전극 등으로 계속 확장되고 있는 추세이다. 제조 방법은 초기의 단순한 수열합성법에서 기상전달법, 졸-겔, dip-coating 등으로 다변화되고 있으며, 합성과정에서도 제올라이트 핵을 2차 성장시켜 연속적인 막으로 균일하게 형성시키는 연구가 활발히 진행되고 있다. 특히 기상전달법을 이용한 제올라이트 막의 합성은 핀홀없는 막을 형성시킬 수 있다는 점에서 앞으로 유망한 방법이 될 것으로 기대된다.

그러나 제올라이트 막에 있어서 가장 큰 문제가 되는 것은 합성시 발생하는 핀홀 또는 크랙을 어떻게 방지하며, 얼마나 재현성있게 막을 합성할 수 있는지가 향후 합성과정에서 풀어야 할 가장 큰 숙제이다. 최근에 일부 그룹들에 의해 재현성이 있고 결함이 거의 없는 제올라이트 막의 합성에 대한 보고가 있으나 이것은 많은 실험적 반복과 시행착오에 따라 얻어진 결과일 뿐이다. 아직까지 막 형성 메카니즘에 대한 이해가 부족하고 결함이 없는 막 형성에 대한 충분한 대책이 마련되어 있지 않은 상황이 있다. 따라서 이런 문제점들을 해결하기 위한 많은 노력이 필요하며, 이런 문제들이 해결될 때 보다 광범위한 응용이 가능하고 실용화까지도 충분히 기대할 수 있을 것이다. 이미 고분자 분리막과 큰 기공을 갖는 세라믹 막들이 폐수 처리, 생물학적 응용 등에 실제 적용되고 있는 예를 놓고 볼 때 향후의 기술발전에 따라 많은 특성과 장점을 지닌 제올라이트 막의 중요성이 더욱 증대될 것

으로 여겨진다. 또한 근래에는 메조세공을 지닌 메조포러스 물질의 필름 및 막에 관한 연구가 시작되었으며, 점차로 많은 연구자들의 관심을 이끌고 있다. 메조포러스 필름 및 막은 미세세공에는 포접할 수 없는 거대 분자들까지도 메조세공에 포접시킬 수 있다는 점에서 앞으로 생화학 분야에 까지 응용 범위가 크게 확대될 것으로 예측되고 있다.

향후에는 제올라이트 막의 형성 메카니즘에 대한 보다 많은 연구가 진행되어 재현성 있는 막 제조기술의 개발과 제올라이트 막의 상용화까지도 가능하리라 기대된다. 그러나 아직까지 국내에서는 고분자 분리막, 세라믹 막 연구에 비해 제올라이트 막 연구는 연구그룹의 숫자도 훨씬 적고 연구결과도 미진한 상태이며, 특히 선진국과의 격차가 매우 크기 때문에 이에 대한 관심과 노력이 필요한 실정이다.

참 고 문 헌

- G. R. Gallaher Jr., T. E. Gerdes, and P. K. T. Liu, *Sep. Sci. Technol.*, **28**, 309 (1993).
- S. Agarwalla and C. R. F. Lund, *J. Membrane Sci.*, **70**, 129 (1992).
- Y. Yan, M. E. Davis and G. R. Gavalas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652 (1995).
- M.-D. Jia, Klaus-Viktor Peinemann and Rolf-Dieter Behling, *J. Membrane Sci.*, **73**, 119 (1992).
- T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, *J. Mol. Catal.*, **77**, L19 (1992).
- T. Yazawa, H. Tanaka, H. Nakamichi, *J. Membrane Sci.*, **60**, 307 (1991).
- S. Yamazaki, K. Tsutsumi, *Microporous Mat.*, **4**, 205 (1995).
- T. Masuda, H. Hara, M. Kouno, H. Kinoshita, *Microporous Mat.*, **3**, 565 (1995).
- M. W. Anderson, K.S. Pachis, J. Shi and S.W. Carr, *J. Mater. Chem.*, **2**, 255 (1992).
- J. G. Tsikoyiannis and W. W. Haag, *Zeolites*, **12**, 126 (1992).
- T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa and F. Mizukami, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, 239 (1993).
- J.-M. Duval, B. Folkers, M. H. V. Mulder, G. Desgrandchamps and C.A. Smolders, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, 29 (1993).
- P. Kolsch, D. Venzke, M. Noack, E. Lieske, P. Toussaint and J. Caro, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1075 (1994).
- E. R. Geus, H. van Bekkum and W. J. W. Bakker, *Microporous Mat.*, **1**, 131 (1993).
- P. K. Dutta and J. Bronic, *Zeolites*, **14**, 250 (1994).
- S. P. Zhadanov, *Adv. Chem. Ser.*, **101**, 21 (1971).
- E. M. Flanigen, *Adv. Chem. Ser.*, **121**, 119 (1973).
- T. Bein, *Chem. Mater.*, **8**, 1636 (1996).
- T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146 (1992).
- J. C. Jansen, W. Nugroho and H. van Bekkum, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, 247 (1993).
- J. H. Koegler, H. W. Zandbergen, J. L. N. Hartvel, M. S. Nieuwenhuizen, J. C. Jansen and H. van Bekkum, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 307 (1994).
- E. R. Geus, M. J. den Exter and H. van Bekkum, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**, 3101 (1992).
- G. J. Myatt, P. M. Budd and C. Price, *J. Mater. Chem.*, **2**, 1103 (1992).
- 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).
- T. Sano, Y. Kiyozumi, K. Maeda, M. Toba, S. Niwa, F. Mizukami, *Proc. 9th Inter. Zeolite Conf.*, 239 (1993).
- M. Matsukata, N. Nishiyama and K. Ueyama, *Microporous Mat.*, **1**, 219 (1993).
- S.-J. Lee, S.-M. Yang and S. B. Park, *J. Membrane Sci.*, **96**, 223 (1994).
- J. Dong, T. Dou, X. Zhao and S. Gao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1056 (1992).
- W. Xu, J. Dong, J. Li and F. Wu, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 755 (1990).
- M. H. Kim, H. S. Oh and H. K. Lee, *Catalysis*, **10**, 19 (1994).
- T. Bein, K. Brown and C.J. Brinker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **49**, 887 (1989).
- H. J. C. Te Hennepe, D. Bargeman, M. H. V.

- Mulder and C. A. Smolders, *J. Membrane Sci.*, **35**, 39 (1987).
33. M. Jia, K.-V. Peinemann and R.-D. Behling, *J. Membrane Sci.*, **57**, 289 (1991).
 34. M. Matsukata, N. Nishiyama and K. Ueyama, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, 339 (1994).
 35. T. Masuda, A. Sato, and K. Hashimoto, *Applied Catalysis A: General*, **111**, 143 (1994).
 36. J. Coronas, J. L. Falconer, and R. D. Noble, *AIChE*, **43**, 1797 (1997).
 37. R. D. Noble, J. L. and Falconer, *Catal. Today*, **25**, 209 (1995).
 38. J. C. Jansen, D. Kashchiev, and A. Erdem-Senatalar, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **85**, 215 (1994).
 39. S. P. J. Smith, V. M. Linkov, R. D. Sanderson and C. T. O'connor, *Microporous Mat.*, **4**, 380 (1994).
 40. M. Matsukata, N. Nishiyama and K. Ueyama, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1183 (1994).
 41. T. Masuda, A. Sato, and K. Hashimoto, *Microporous Mat.*, **3**, 565 (1995).
 42. L. C. Boudeau and M. Tsapatsis, *Chem. Mat.*, **9**, 1705 (1997).
 43. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth., J. C. Vartuli and J. S. Beck, *Nature*, **359**, 710 (1992).
 44. J. S. Beck, J. C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. T. Schmitt, C. T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins and J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 10834 (1992).
 45. M. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.*, **116**, 7941 (1994).
 46. H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara and G. A. Ozin, *Nature*, **379**, 703 (1996).
 47. H. Yang, N. Coombs, I. Sokolov and G. A. Ozin, *Nature*, **381**, 589 (1996).
 48. Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang and J. I. Zink, *Nature*, **389**, 364 (1997).
 49. 노현석, 장종산, 이철위, 박상언, '98춘계화학공학회 초록, pp. 201~204(1998).
 50. S.-E. Park, D. S. Kim, J.-S. Chang and W. Y. Kim, *Catal. Today*, **43**, in press (1998).
 51. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schuth and G. D. Stucky, *Nature*, **368**, 317 (1994).
 52. Q. Huo, D. I. Margolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schuth and G. D. Stucky, *Chem. Mat.*, **6**, 1176 (1994).
 53. G. D. Stucky, Q. Huo, A. Firouzi, B. F. Chmelka, S. Schacht, I. G. Voigt-Martin and F. Schuth, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **105**, 3 (1997).
 54. R. M. Barrer, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **86**, 1123(1990).
 55. M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **58**, 391 (1991).
 56. J. M. van de Graaf, F. Kapteijn and J. A. Moulijn, "Structured Catalysts and Reactors," (A. Cybulski and J. A. Moulijn, eds.), Marcel Dekker, New York, in print (1996).
 57. J. G. Tsikoyannis and W. O. Haag, *Zeolites*, **12**, 126 (1992).
 58. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto and F. Mizukami, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1175 (1994).
 59. A. Ishikawa, T.H. Chiang and F. Toda, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 764 (1989).
 60. W. O. Haag, E. W. Valyocsik and J. G. Tsikoyiannis, EPA 0460512(1991); G. Tsikoyiannis and W.O. Haag, *Zeolites*, **12**, 126 (1992).
 61. D. Casanave, A. Girorior-Fendler, J. Sanchez, R. Loutaty and J.-A. Dalmon, *Catal. Today*, **25**, 309 (1995).
 62. A. Pantazidis, J.A. Dalmon and C. Miradatos, *Catal. Today*, **25**, 403 (1995).
 63. Z. Gao, Y. Yue and W. Li, *Zeolites*, **16**, 70 (1996).
 64. R. F. Parton, I. F. J. Vankelecom, M. J. A. Casselman, C. P. Bezoukhanova, J. B. Uyttehoven and P. A. Jacobs, *Nature*, **37**, 541 (1994).
 65. N. van der Puil, E. C. Rodenburg, H. van Bekkum and J. C. Jansen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **97**, 377 (1995).