

ZSM-5 제올라이트 복합분리막의 제조 및 CO₂ 분리 특성 Synthesis and CO₂ Separation Characteristics of ZSM-5 Zeolite Composite Membranes

현상훈, 송재권, 김준학*
연세대학교 세라믹공학과
*특허청 심사 4 국

ZSM-5 계 제올라이트는 직경이 약 6 Å 인 균일한 3 차원 채널 형태의 기공을 형성하므로 이를 이용한 기체 분리막은 분자체가름(molecular sieving) 이나 미세기공확산 (micropore diffusion) 및 표면확산 (surface diffusion) 메커니즘에 의해 최근 지구 온난화의 주범으로 지목되고 있는 CO₂ 기체에 대해 높은 분리 효율을 기대할 수 있으므로 ZSM-5복합분리막의 제조 및 기체 투과 특성과 CO₂ 분리 특성에 대해 연구하였으며 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

콜로이달 실리카 졸에 질산 알루미늄, 수산화 나트륨 및 TPABr 을 첨가한 혼합졸과 물유리를 증류수로 희석한 후 TPABr 을 첨가한 용액을 각각 150~180 °C 의 온도 범위의 오토클레이브에서 수열 처리하여 ZSM-5 와 실리카라이트를 합성하였다. 합성 제올라이트의 결정 구조는 사방정이었으나 450 °C 에서 하소하였을 때에는 단사정으로 전이됨과 동시에 채널 속을 채우고 있던 TPABr 이 제거되면서 제올라이트의 3 차원 채널 형태의 기공 구조가 생성되었다. 제올라이트 결정의 형상과 크기는 실리카 공급원과 반응용액/졸의 농도에 따라 매우 민감하게 변화되었다. 하소 제올라이트의 비표면적은 약 360 m²/g 이었다. 합성 제올라이트의 표면은 소수성인 반면에 높은 CO₂ 흡착능을 갖고 있어서 CO₂ 분리용 막의 재료로서 적합하였다.

SiO₂ 의 농도가 0.4 mole/l 이고 SiO₂ : TPABr 이 1 : 0.3 인 ZSM-5 합성용 혼합졸을 이용하여 침지-수열처리법과 가압코팅-수열처리법으로 균열이 없는 복합막을 제조할 수 있었다. 침지-수열처리법으로 제조한 복합막에서는 CO₂가 표면확산 메커니즘에 의해 그리고 N₂ 는 약 130 °C 까지는 누순 유동에 의해 그 이상의 온도에서는 점성 유동에 의해 투과하였으며 CO₂/N₂ 의 분리계수는 약 150 °C 에서 2.49 정도이었다. 가압코팅-수열처리법으로 제조한 복합막에서의 N₂, O₂, 및 He 의 투과 메커니즘은 활성 확산 이었으며 CO₂ 는 표면확산이었다. CO₂/N₂ 분리 계수는 온도 및 분리 조작 조건, 혼합기체의 공급압력과 조성에 따라 2~9 정도로 높았으므로 가압코팅-수열처리법으로 제조한 ZSM-5 복합막의 CO₂ 분리 효율은 매우 우수한 것으로 평가되었다.