

수열합성법을 이용한 투과증발 NaA 제올라이트 분리막 제조

오가연^{1,2}, 조철희¹, 여정구¹, 이영무²
한국에너지기술연구원 미래원천연구본부¹,
한양대학교 공과대학 화학공학과²

Preparation of NaA Zeolite Membrane for Pervaporation by Hydrothermal Synthesis

Ka Yeon Oh^{1,2}, Churl Hee Cho¹, Jeong Gu Yeo¹, Young Moo Lee²

Nano Future Fundamental Technology Research Division, Korea Institute of
Energy Research, Daejeon 305-304, Korea¹

National Research Laboratory for membrane,
School of Chemical Engineering, College of Engineering, Hanyang University,
Seoul 133-791, Korea²

1. 서론

투과증발(Pervaporation)은 투과(Permeation)와 증발(Evaporation)의 합성어로 분리막을 사이에 두고 한쪽에 분리하고자 하는 혼합액체를, 다른 한 쪽은 진공에 연결하여 감압하거나, 불활성 기체를 흘려서 저 증기압으로 유지하여 그 압력차에 의하여 액을 투과시켜 저압에서 증발시킴으로서 분리하는 방법을 말한다[1,2]. 투과증발은 분리막 사이의 증기압 차 유지에 필요한 동력만을 필요로 하기 때문에 에너지 소비가 상대적으로 적게 요구되는 에너지 절약형 분리기술로 알려져 있다[3,4].

NaA 제올라이트는 Si/Al 비율이 1인 A형 제올라이트로 LTA(Linde type A) 구조로 되어있으며, 4.1Å의 세공과 매우 강한 친수성을 가지고 있다[5]. 이러한 특성을 가진 NaA 제올라이트를 이용하여 분리막을 제조하면 강한 친수성과 분자체의 효과에 의해 물의 선택적 분리가 가능하다.

본 연구에서는 투과증발공정으로 유기혼합물중 물의 선택적 분리가 가능한

NaA 제올라이트 분리막을 제조하고자 한다. 400mm의 다공성 α - Al_2O_3 튜브의 외부표면에 종 결정 코팅 및 수열합성을 시켜 NaA 제올라이트 분리막을 제조하였다. 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 구조 및 균일합성 여부를 확인하기 위해 SEM 및 XRD 분석을 실시하였다.

2. 실험

2.1 수열용액 및 NaA Zeolite 분리막 제조

국산 α -알루미나 튜브 (OD=8mm, ID=6mm, L=50-400mm, 기공크기 $0.1\mu\text{m}$, 기공률 35%)를 지지체로 사용하여 표면에 수열합성 처리를 하였다. α -알루미나 튜브를 아세톤 3회, 증류수 1회로 세척을 실시한 후 300°C 에서 12시간 소성시켰다. NaA 제올라이트 (4A, Aldrich, USA)를 결정성장 핵으로 지지체 표면에 코팅시킨 후 코팅된 지지체를 이용하여 수열 합성한다. 수열용액은 sodium silicate solution (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., Japan), sodium aluminate (Showa Chemicals Inc., Japan), sodium hydroxide (Junsei Chemical Co., Ltd., Japan)을 $1\text{Al}_2\text{O}_3:1-2\text{SiO}_2:4-6\text{Na}_2\text{O}:600\text{H}_2\text{O}$ 의 몰비로 제조하여, 상온에서 24시간 교반하였다. 반응기에 지지체와 수열용액을 넣은 후 $80-120^\circ\text{C}$, 24시간 합성시켜 준다. 합성이 끝난 분리막은 증류수로 pH 6-8정도까지 여과와 교반 과정을 반복해준다.

2.2 XRD와 SEM분석

제조된 NaA 제올라이트 분리막이 실제로 NaA의 결정성을 가지고 있는지를 확인하기 위하여 다공성 α -알루미나 튜브와 상용 NaA Molecular sieve (4A, Aldrich), 그리고 제조된 NaA 제올라이트 분리막을 XRD (X-ray diffractometer D/max2000-Ultima^{Plus} Rigaku, Japan) 측정하였다. 또한 합성한 분리막의 구조와 두께의 균일여부를 확인하기 위하여 분리막 표면 및 파단면으로 SEM(Scanning electron microscopy, Hitachi S-4700, Japan)을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

결정성장 핵으로 NaA 제올라이트를 사용하여 표면이 코팅된 다공성 α -알루미나 튜브에 $1\text{Al}_2\text{O}_3:1-2\text{SiO}_2:4-6\text{Na}_2\text{O}:600\text{H}_2\text{O}$ 의 원료 조성 몰비로 수열합성을 하였으며, 제조된 분리막의 NaA 제올라이트 결정성, 구조, 분리막 두께의 균일여부를 확인하기 위하여 XRD와 SEM분석을 실시하였다. XRD 분석 결과 Fig. 1에서 나타난 것과 같이 합성된 분리막이 NaA 제올라이트의 결정성을 띤 NaA 제올라이트 분리막임을 확인하였다. SEM 분석 결과 Fig. 2에서와 같이 지지체 표면 위에

약 1 μm 의 결정크기를 확인하였으며, 약 4-6 μm 의 두께로 균일하게 성장하였음을 Fig. 3에서 확인하였다.

참고문헌

- [1] Lee, Y. M., "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes", *Polymer*, 13(1), 3-13 (1989)
- [2] Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane", *KICHE*, 36(4), 524-529(1998)
- [3] Pereira, C. C., Habert, A. C., Nobrega, R. and Borges, C. P., "New Insights in the Removal of Diluted Volatile Organic Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process", *J. Membrane Sci.*, 138(2), 227-235 (1998)
- [4] Hormann, D., Fritz, L. and Paul, D., "Molecular Modelling of Pervaporation Separation of Binary Mixtures with a Polymeric Membranes", *J. Membrane Sci.*, 144(1-2), 145-149(1998).
- [5] Break, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York (1974)

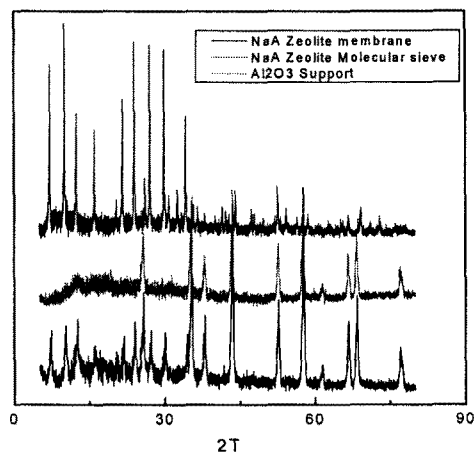


Fig. 1. XRD Patterns of NaA Membrane and NaA Zeolite, α - Al_2O_3 Support

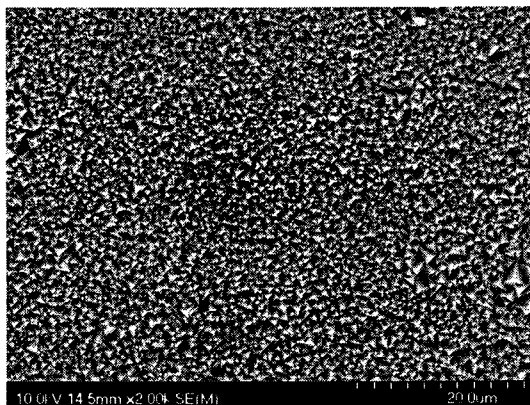


Fig. 2. Microstructure of NaA Membrane by Hydrothermal Synthesis

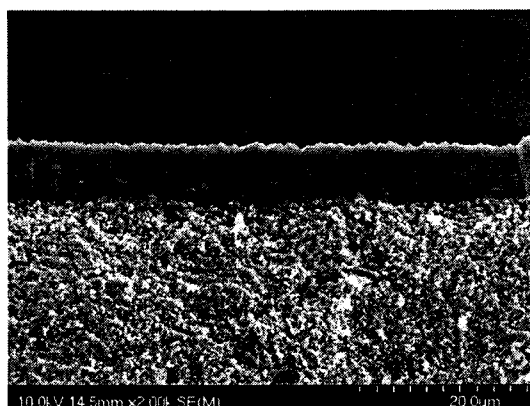


Fig. 3. Profile image of NaA Membrane by Hydrothermal Synthesis