

제올라이트 복합 분리막의 합성 및 특성화(II): ZSM-5 제올라이트 복합막의 합성 및 CO₂ 분리 효율

현상훈 · 송재권 · 김준학*

연세대학교 세라믹공학과

*한국 특허청 심사 4국

(1997년 6월 5일 접수)

Synthesis and Characterization of Zeolite Composite Membranes (II): Synthesis and CO₂ Separation Efficiency of ZSM-5 Zeolite Composite Membranes

S. H. Hyun, J. K. Song, and J. H. Kim*

Dept. of Ceramic Engineering, Yonsei University

*Examination Bureau IV, Korean Industrial Property Office

(Received June 5, 1997)

요 약

유기 템플레이트인 TPABr 이 첨가된 실리카 졸용액을 이용한 침지코팅-수열처리법과 가압코팅-수열처리법에 의하여 기체분리용 ZSM-5 제올라이트 복합막이 합성되었으며 이들 막의 CO₂ 분리 효율이 연구되었다. 합성 ZSM-5 제올라이트 복합막에서의 CO₂ 투과 메카니즘은 표면확산인 반면에 N₂, O₂, 및 He 은 막의 제조 방법과 온도에 따라 Knudsen 유동 또는 활성확산에 의하여 투과됨을 알 수 있었다. 침지코팅-수열처리법으로 제조한 복합막의 CO₂/N₂ 분리계수는 120°C 에서 2.5 정도이었으나 가압코팅-수열처리법으로 제조한 막에서는 현재까지 문헌상에 발표된 값보다 훨씬 높은 9.0정도의 상온 CO₂/N₂ 분리계수를 얻을 수 있었다.

ABSTRACT

ZSM-5 zeolite composite membranes have been synthesized from a silica sol solution containing TPABr as an organic template by the dip-coating and the pressurized-coating hydrothermal treatment techniques. The CO₂ separation efficiency of synthesized composite membranes was also investigated. The permeation mechanism of CO₂ through ZSM-5 membranes was the surface diffusion, and that of N₂, O₂, and He gases was Knudsen diffusion or activated diffusion depending on the synthetic method of membranes and the measurement temperature. The CO₂/N₂ separation factor of the membrane prepared by the dip-coating hydrothermal treatment was 2.5 at about 120°C, while the ZSM-5 composite membrane synthesized by the pressurized-coating hydrothermal treatment technique showed the CO₂/N₂ separation factor of 9.0 at room temperature higher than that ever reported in the literature.

Key Words : ZSM-5 zeolite, ZSM-5 composite membrane, Hydrothermal treatment, Gas permeability, CO₂/N₂ separation factor

1. 서 론

지구온난화 현상의 주범인 CO₂ 배출을 규제하려는 국제기후변화협약 체결을 앞둔 가운데 산업 생산에 제약을 주지 않으면서 국제협약 기준 이하로 CO₂ 배출량을 줄일 수 있는 방법에 대한 다각적인 연구가 선진국을 중심으로 활발하게 진행되고 있다. 특히 수출이 국가경제

전반을 좌우하는 우리나라에서는 산업 생산량을 계속 증가시키면서도 CO₂ 배출량을 특정 기준 이하로 유지시키기 위해서는 CO₂ 분리 또는 고정화기술 개발이 매우 중요하고 시급한 과제이다. 그간 다양한 CO₂ 분리공정이 제시되어왔으나 그 중에서도 막분리(membrane separation)를 이용한 CO₂ 분리공정이 경제적인 뿐만 아니라 가혹한 조업 환경하에서도 적합한 공정으로 평가

되어지고 있다.^{1,2)}

막분리 공정은 추출(extraction), 증류(distillation), 흡착(adsorption) 및 액화(liquefaction)와 같은 종래의 분리공정에 비해 에너지 소모가 적고 단순하여 액상 공정에서만 아니라 배기가스로부터 CO₂의 분리 등 혼합기체의 분리공정에 이르기까지 다양하고 광범위하게 이용될 수 있다. 특히 현재 주로 사용되고 있는 고분자(organic membrane) 막에 비해 열적, 화학적, 생물학적 안정성이 뛰어나고 기계적 강도와 재생성이 우수한 세라믹막(ceramic membrane)은 고온/고부식성 분위기에서도 이용 가능하므로 대부분 고온에서 방출되는 폐가스로부터 CO₂를 분리하는데 적합하다고 할 수 있다. 그러나 현재까지 세라믹막은 주로 기체분리도가 낮은 누순유동(Knudsen flow)을 이용하기 때문에 효율적인 기체 분리를 기대하기 어렵다. 반면에 세라믹막의 기공 크기를 15 Å 정도 이하로 작게 하거나 기공 표면을 개질하여 분자체가름(molecular sieving)이나 활성화확산(activated diffusion) 및 표면 확산(surface diffusion)에 의한 높은 기체 분리 효율을 얻을 수 있는 가능성이 있기 때문에 이들 막에 대한 많은 연구가 이루어지고 있으나 아직도 연구의 초기 단계에 불과하다. 특히 최근에 기체분리용 극미세기공 복합막의 제조,^{3,5)} 막의 표면 개질에 의한 CO₂ 분리 효율 향상⁶⁾ 및 제올라이트 복합막의 합성과 기체 분리 응용에 대한 많은 연구들이 이루어지고 있다.⁷⁻¹³⁾

Jia 등^{7,8)}은 다공성 스테인레스 기판(substrate) 또는 α-alumina 튜브를 담체로한 실리카라이트 복합막을 수열처리법(hydrothermal treatment)으로 합성하여 유기탄소계(organic hydrocarbon) 기체들에 대해 높은 분리 효율을 얻었으나 제올라이트 입자들 사이에서 기체불투과성(gas-tightening)을 높이기 위해 수열합성을 반복하는 등 제조 공정이 복잡할 뿐만 아니라 H₂, N₂ 및 He과 같은 기체들에 대해서는 만족할만한 선택도를 얻지 못하였다. Yan 등¹¹⁾ 이 제조한 ZSM-5 제올라이트 복합막은 n-C₄H₁₀/i-C₄H₁₀에 대한 높은 분리 효율과 2.8 정도의 CO₂/N₂ 선택투과도(permeability)를 얻을 수 있었으나 복합막 제조용 반응 용액 제조 공정이 너무 복잡하고 Jia 등과 마찬가지로 수열 합성 공정을 반복하였기 때문에 CO₂ 투과율 값이 8.8 × 10⁻⁸ mol/m²·s·Pa 정도로 매우 낮아서 이들 막의 실용화를 기대하기가 어렵다. 또한 Yan 등¹¹⁾은 ZSM-5 복합막을 제조한 후 탄화 처리 공정을 거쳐 분리막층을 개질 하여 n-C₄H₁₀/i-C₄H₁₀의 분리 효율을 10배 이상 향상시켰으나 기체 투과율이 20배 이상 감소하게 되어 오히려 실제 응용성이 떨어진다고 할 수 있다. Mrooka 등¹²⁾은 튜브형 알루미늄 담체를 TPABr(tetrapropyl ammonium bromide)과 TPAOH

(tetrapropyl ammonium hydroxide)를 템플레이트로 사용한 반응 용액에 침지코팅한 후 수열합성하여 복합막을 제조하였으며 Ar을 sweep gas로 사용하였을 때 5~7 정도의 CO₂/N₂ 선택투과도를 얻을 수 있었으나 분리계수(separation factor)를 측정하지는 않았다. Geus¹⁰⁾, Hagg⁹⁾ 및 Bakker 등¹²⁾에 의해 제조된 ZSM-5 복합막들의 CO₂/N₂ 선택투과도는 대략 1.28, O₂/N₂ 선택투과도는 1.07, 그리고 H₂/CO₂의 분리계수는 2.4 정도로 매우 낮은 값들이었다. 이상에서 알 수 있는 바와 같이 대부분 기체 분리 공정에 있어서 실질적인 중요성을 갖는 분리계수보다는 이종 기체간의 반응을 무시한 이상적인 값인 선택투과도에 대한 연구가 주로 이루어지고 있다. 또한 대부분의 제올라이트 막의 유기탄소계에 대한 분리 효율은 높지만 CO₂와 같은 비유기탄소계 기체에 대한 분리 효율이 매우 낮기 때문에 CO₂ 분리 공정의 실용화를 위해서는 우선 막의 분리계수를 높이는 연구가 이루어져야 할 것이다.

본 논문의 전편에서¹⁵⁾ 분리막 제조에 적합할 것으로 평가된 ZSM-5 제올라이트 제조용 혼합졸을 이용하여 분리막 코팅 및 수열처리 공정에 의한 ZSM-5 제올라이트 복합막 제조 조건을 최적화함과 동시에 합성막의 기체 투과율 및 CO₂/N₂ 분리 효율을 측정하고 이들에 대한 메커니즘을 규명하여 CO₂ 분리막으로써의 응용성을 평가하였다.

2. 실험 장치 및 방법

ZSM-5 제올라이트의 합성 및 ZSM-5/세라믹 복합 분리막(composite membrane)의 제조와 특성화에 대한 전체 공정이 Fig. 1에 주어지고 있으며 이중 제올라이트의 합성 및 특성 분석에 대한 구체적인 내용은 본 논문의 전편¹⁵⁾에 주어지고 있으므로 본 논문에서는 복합막의 합성 및 특성화에 대해서만 구체적으로 설명하고자 한다.

2.1. 담체 제조

복합분리막의 지지체인 담체로는 기공 크기가 약 0.1 μm이며 기공률이 30% 인 α-알루미나 튜브를 사용하였으며 제조 방법은 이미 보고^{3,6)}된 바와 비슷하나 대략 다음과 같다. 크기가 0.5 μm 정도인 알루미늄 분체(AES-11: Sumitomo Co., Japan) 400 g을 200 ml의 증류수와 혼합한 후 해교제로 사용한 Davan-C(R. T. Vanderbilt, USA) 5.0 ml를 첨가한 다음 2일 동안 불필링하여 안정한 슬러리를 제조하였다. 제조된 슬러리를 여과지(#4, Whatman Ltd., U.K.)로 1회 여과한 후 표준 석고(2급, 삼우 과학)로 제조한 석고몰드를 사용하여 두께가

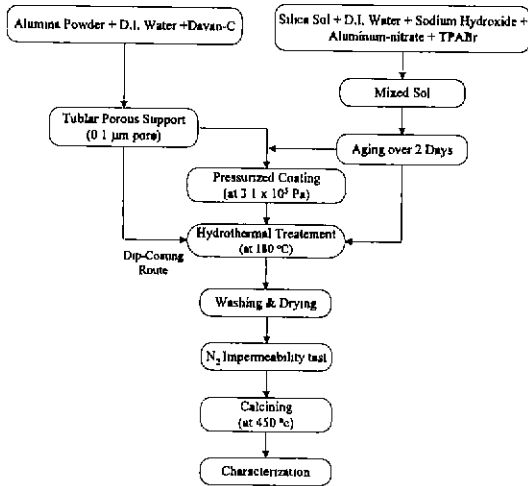


Fig. 1. Overall experimental flow chart.

약 0.8 mm이고 외경이 약 8 mm가 되도록 슬립캐스팅 한 성형체를 상온 건조한 후 1200°C에서 2시간 동안 열처리하여 다공성 알루미나 튜브를 제조하였다.

또한 Fig. 2의 기체투과량 측정장치내의 멤브레인 셀 (cell) 구조에서 알 수 있는 바와 같이 셀내에 막 시편을 장착하기 위하여 길이가 약 4 cm정도인 다공성 알루미나 담체의 양 끝에 비다공성 알루미나 튜브를 sealing glass(GA-4, Nippon Electric Glass Co., LTD., Japan)로 접착시켜 전체길이가 약 21 cm가 되도록하였으며 복합막 제조시에는 이들 전체를 다음 2.2절에 언급한 방법에 의하여 다공성 알루미나 부분에만 ZSM-5 막이 생성되게 하였다. 내경이 약 8 mm인 비다공성 알루미나 튜브는 위와 같은 조성의 슬러리로 슬립캐스팅한 후

1550°C까지 열처리하여 제조되었으며 다공성 알루미나 튜브의 접착 부분은 기체가 투과되지 않도록 완전히 밀봉(sealing)하여 기체가 ZSM-5 복합막만을 투과되도록 하였다.

2.2. ZSM-5 제올라이트 복합막 제조

ZSM-5 복합막 제조용 반응전구체 (reaction precursor)로는 본 논문의 전편¹⁵⁾에서 언급한 바와 같이 수산화나트륨과 질산알루미늄 용액에 실리카 졸과 TPABr을 차례로 혼합하는 방법(MM-2)에 의하여 제조한 SiO₂의 농도가 0.4 mole/l인 졸용액을 사용하였다. 특히 본 실험에서는 유기 템플레이트인 TPABr(98%, Aldrich Co.)의 첨가량이 복합막의 기체투과/분리 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 졸용액내의 SiO₂:TPABr의 몰비를 1:0.1~1:0.5 범위내에서 변화시켰다. 복합막의 제조는 튜브형 알루미나 담체(소결 알루미나 튜브+다공성 알루미나 튜브)를 단순히 졸용액에 침지시킨 후 수열처리하는 침지코팅-수열처리(dipping-hydrothermal treatment:DH)와 가압코팅-수열처리(pressurized coating-hydrothermal treatment:PH)하는 두 가지 방법에 의하였으며 이들 방법에 대한 구체적인 설명은 다음과 같다.

2.2.1. 침지코팅-수열처리 복합막

알루미나 담체를 졸용액으로 채워진 오토클레이브 (autoclave)형 압력용기(140 ml)내에 완전히 침지시켜 180°C와 가압(자체발생 압력)하에서 40시간에서 5일동안 수열처리하여 ZSM-5 결정층이 담체상에 생성되도록 한 다음 증류수를 이용하여 세척한 후 150°C에서 건조하였다. 제올라이트 결정들이 충분히 성장하여 결정간의 치밀화를 이룸으로써 결합이나 공극이 생기지 않도록 하기 위하여 본 논문의 전편¹⁵⁾에서보다 높은 온도인 180°C로 수열처리하였다. 제올라이트 기공 내부를 채우고 있는 TPABr을 제거(pore opening)하기 위해 450°C에서 12시간동안 하소하여 최종 분리막을 제조하였으며 하소 과정에서 TPABr의 분해 및 제거에 의한 균열 발생을 최소화하기 위해서 열처리 조건을 조절하였다. 합성 분리막의 결정층의 상규명은 XRD 분석으로, 그리고 결정층의 형상과 결정간의 치밀화 정도 및 결정과 담체와의 부착정도는 SEM으로 관찰하였다.

2.2.2. 가압코팅-수열처리 복합막

담체의 표면뿐만 아니라 기공 내부에 제올라이트 결정층을 형성시켜 제올라이트 결정의 치밀도를 증가시킴으로써 제올라이트 결정 입자간 기체물투과성을 증진시키기 위해 가압코팅법(pressurized coating technique)³⁻⁵⁾으로 2.5×10⁵ Pa의 압력으로 30분 동안 가압코팅 한 후에 침지코팅-수열처리법 에서와 같이 졸용액

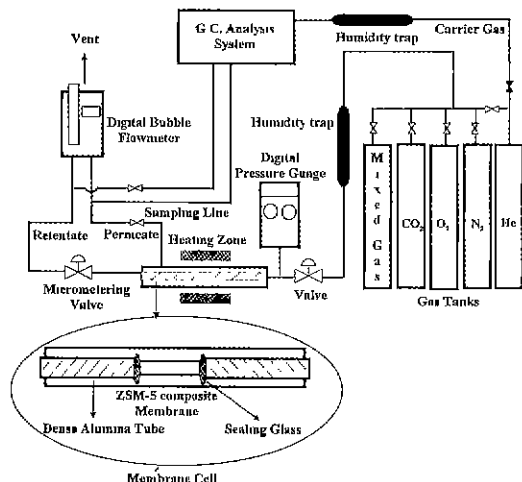


Fig. 2. Gas permeability measurement apparatus.

이 담겨있는 용기 내에서 수열처리하는 방법으로 ZSM-5 결정층을 생성시켰다. 세척, 건조 및 하소 공정과 결정층에 대한 XRD와 SEM 분석은 침지코팅-수열처리 복합막에서와 동일하게 실시하였다.

2.3. 기체 투과 및 분리 효율 실험

2.3.1 장 치

기체투과량(flux), 투과율(permeability) 및 분리 효율을 측정하기 위한 기체 투과량 측정장치는 Fig. 2와 같다. 막의 기공표면에 수분이 흡착되면 기체 투과율과 분리 효율이 저하되므로 분리막 셀(cell)에 유입되기 전에 수분 제거용 실리카겔 고정층을 설치하였으며 또한 셀 내부의 기체 온도를 측정하기 위해 열전대를 튜브형 복합막의 중앙에 위치하도록 하였다. Digital Bubble Flow Meter(650D Digital Flowmeter, Humonucs Inc., USA)를 이용하여 투과기체(permeate)와 배출기체(retentate)량을 측정하였으며 막에 걸리는 압력차(transmembrane pressure), 단위 시간당 투과 기체량 및 막의 표면적으로부터 투과량[mol/m²·s]과 투과율[mol/m²·s·Pa]을 계산하였다. 혼합기체의 분리계수 측정은 Gas Chromatography(680D, Young-In Scientific Co. Ltd., Korea) 분석에 의한 각 성분 피크의 면적 비로부터 계산한 조성을 이용하여 다음 절에서 설명한 방법에 의하였다.

2.3.2. 측정 및 분석

ZSM-5 분리막층내의 결합 존재 유무의 평가는 본 연구실에서 제시한 기체투과모델³⁾에 따라 계산한 상온에서의 분리막층만의 N₂ 투과율의 압력의존성에 의하였다. 복합막의 기체투과율 및 선택투과도(permeability: PS)를 분석하기 위하여 N₂, O₂, He 및 CO₂ 기체에 대한 단일 기체 투과율을 측정하였으며 분리계수 측정에는 CO₂/N₂의 몰 비가 50:50, 30:70, 20:80 및 10:90인 혼합기체를 사용하였다. 모든 측정은 상온에서 200°C 까지의 온도 및 2.5×10⁵~3.1×10⁵ Pa의 압력 범위에서 실시하였으며 다음식으로부터 선택투과도(PS)와 분리계수(SF)를 계산하였다.

$$PS(A/B) = \frac{q_A}{q_B} \quad (1)$$

$$SF(A/B) = \frac{Y_A/Y_B}{X_A/X_B} \quad (2)$$

식 (1)과 (2)에서 q_A와 q_B는 A와 B단일 기체의 투과율 값이며 X_A와 X_B는 막을 투과하기 전 혼합기체 내의 A와 B기체의 몰농도이고 Y_A와 Y_B는 막 투과 후 혼합기체 내에서의 각 기체의 몰농도를 의미한다.

2.4. 기체 불투과성 실험

제올라이트 분리막 합성에 있어서 기체 투과 및 분리 특성을 결정짓는 요인으로써 가장 문제시되는 것은 제올라이트 결정간의 기체불투과성(gas-tightening)으로 알려져있다. 제올라이트 분리막 내에는 제올라이트 결정내의 기공(intracrystalline pore) 뿐만 아니라 결정간의 공극(intercrystalline void)이 존재할 수 있는데 전자보다 후자의 크기가 크게 되면 기체의 투과는 결정입자간의 공극을 통한 것이 우세하게 되어 제올라이트 결정 내의 극미세 기공(ZSM-5의 경우 대략 6 Å)에 의한 기체투과 및 분리 특성을 기대할 수 없게 된다. 기존의 문헌들^{7-10,13,14)}에 의하면 기체불투과성에 대한 기준이 아직 확립되어 있지 않고 있으며 대부분의 연구자들이 각자 정한 N₂ 투과율 값만으로 이를 판단하고 있을 뿐이다. 그러나 기체 투과율은 기공 크기뿐만 아니라 분리막층의 두께에 의해서도 좌우되므로, 단순히 하소 전 N₂ 투과율 값보다는 하소 후 분리막층 N₂ 투과율의 압력의존성과 하소 전 투과율값을 기체불투과성의 기준으로 하는 것이 더욱 정확하다고 할 수 있다. 따라서 본 연구에서는 Fig. 1의 전체 공정도에서와 같이 하소전에 측정된 복합막의 N₂ 투과율로부터 계산한³⁾ 분리막층만을 통한 투과율 값이 10⁻⁸ mol/m²·s·Pa 이하이며 하소후 분리막층을 통한 N₂ 투과율이 압력의존성을 나타내지 않는 막을 기체불투과성으로 선정하였다. 하소전 N₂ 투과율의 압력의존성을 기준으로 택하지 않은 것은 하소 후 제거되는 TPABr이 결정간의 공극을 채우고 있어서 투과율 값이 10⁻⁸~10⁻⁹ mol/m²·s·Pa 정도로 아주 작고 값이 평균 압력에 대한 투과율 변화가 실험오차범위 내에 있을 뿐만 아니라 하소후 TPABr이 제거되면서 미세구조 변화가 수반될 수도 있기 때문이다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 침지코팅-수열처리 복합막

3.1.1. 막합성 및 미세 구조

침지코팅-수열처리법으로 제조한 복합막내에 ZSM-5 결정층 생성 여부를 규명하기 위해 복합막과 ZSM-5 제올라이트 결정 및 담체인 α-alumina에 대해 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과가 Fig. 3에 주어져 있다. 복합막내에는 α-alumina의 피크 뿐만 아니라 ZSM-5의 특성 피크들도 존재하므로 ZSM-5 결정층이 생성되었음을 확인할 수 있었으며 3.2절의 가압코팅-수열처리 복합막에서도 같은 결과를 관찰할 수 있었다.

본 연구에서는 앞의 2.4절에서 언급한 바와 같이 제올라이트 결정간의 기체불투과성의 기준으로 하소전 N₂ 투과율값과 하소후 N₂ 투과율의 압력의존성으로 정한

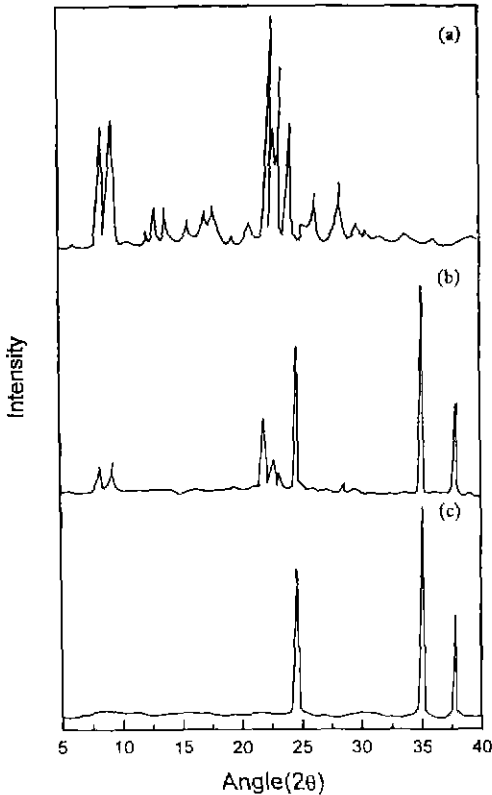


Fig. 3. XRD patterns of ZSM-5 composite membranes: (a) ZSM-5 zeolite (b) composite membrane and (c) α -alumina.

바 있다. 침지코팅-수열처리법으로 합성한 복합막의 경우 하소 전 N_2 투과율값이 약 $10^{-8} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 정도 그리고 3.2절의 가압코팅-수열처리 복합막의 하소 전 N_2 투과율값은 약 $10^{-9} \text{ mol/m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa}$ 정도로 매우 낮기 때문에 이후 실험에서는 하소 후 N_2 기체 투과율의 압력 의존성만으로 분리막층내의 결함 유무와 기체 불투과성 정도를 판단하였다.

수열처리 시간이 ZSM-5 분리막층의 특성에 미치는 영향을 규명하기 위하여 Fig. 4에서와 같이 450°C 에서 12시간동안 하소한 후 분리막층에 대해 상온 N_2 투과율을 측정하였다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 40시간 동안 수열처리한 분리막층에서의 N_2 투과율은 평균압력 (P_m)에 대해 상당한 기울기를 보여주고 있는데 이는 수열처리 시간이 짧아서 충분한 ZSM-5 결정이 생성되지 않아 치밀화가 이루어지지 않는데 기인된다고 볼 수 있다. 반면에 3일 이상 수열처리한 경우에는 거의 Knudsen 유동에 가까운 투과 특성을 보여주고 있어서 큰 공극이나 결함이 존재하지 않음을 알 수 있다. 특히 5일간 수열처리한 막은 3일간 수열처리한 막에 비해 투과율이

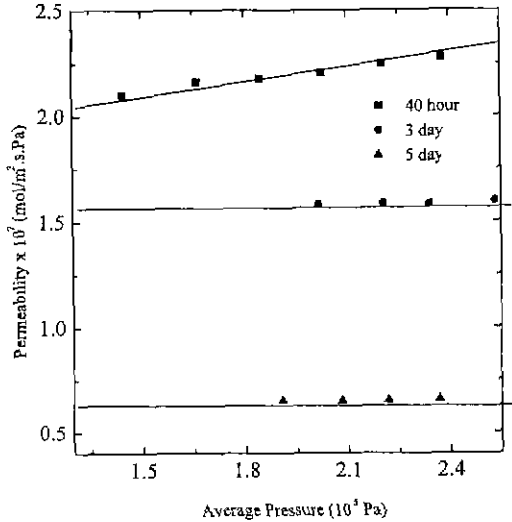


Fig. 4. N_2 permeabilities of ZSM-5 membrane layers (calcined at 450°C for 12 h) prepared by the DH method with different hydrothermal treatment time.

현저히 저하되기 때문에 본 실험에서는 막분리 효율성을 고려하여 수열처리 시간을 3일로 정하였다.

ZSM-5 결정구조 형성에 기여하는 TPABr은 수열처리시 템플레이트로 작용하여 결정화 속도와 결정의 수, 즉 분리막의 특성을 좌우하므로 Fig. 5에서와 같이 TPABr의 첨가량에 따른 분리막층의 N_2 투과율 변화를 관찰하였다. TPABr의 첨가량이 SiO_2 1몰에 대하여 0.3몰이었을 때에는 Knudsen 유동을 보여주고 있는 반

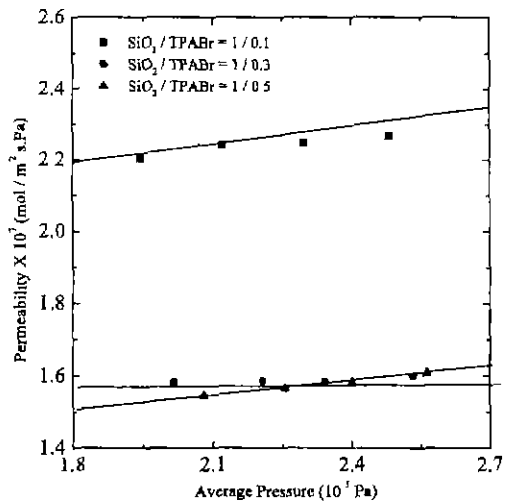


Fig. 5. N_2 permeabilities of ZSM-5 membrane layers prepared by the DH method with different TPABr concentrations.

면에 첨가량이 0.1몰과 0.5몰이었을 때에는 평균압력에 대한 투과율이 일정한 기울기를 갖고 있어서 Knudsen 유동은 물론 점성유동(viscous flow)도 함께 일어나고 있어서 막내에 결함이나 큰 공극이 존재한다고 할 수 있다. 템플레이트인 TPABr을 소량(0.1몰) 첨가하였을 때에는 180°C에서 3일간의 수열처리는 충분한 결정화가 이루어지지 않아 결정간의 간격이 커서 결함이나 커다란 공극으로 남게되고 이들을 통하여 점성유동이 일어나게 된다. 또한 TPABr을 과량(0.5몰) 첨가한 경우에는 생성된 결정 기공 내부 뿐만 아니라 결정들 사이에 존재했던 많은 량의 TPABr이 하소 시 분해 제거되면서 결함이나 공극을 생성시키기 때문에 점성유동이 일어나게 되며 3.1.2절에서 언급한 분리계수 저하의 원인과도 일치한다고 볼 수 있다.

하소 조건이 ZSM-5 분리막층의 특성에 미치는 영향을 규명하기 위해 SiO₂:TPABr=1:0.3이고 실리카 농도가 0.4 mol/l인 혼합졸을 이용하여 침지코팅-수열처리법으로 180°C에서 3일 동안 수열처리한 복합막에 대해 Fig. 6에서와 같이 하소 조건에 따른 분리막층의 투과율을 측정하였다. Fig. 6(a)는 2°C/min 속도로 450°C까지 승온시킨 후 12시간 동안 하소한 경우이며 (b)는 350°C까지 0.1°C/min의 속도로 가열하여 350°C에서 12시간 동안 유지한 후 같은 속도로 승온하여 450°C에서 12시간 동안 하소한 다음 1°C/min 속도로 상온까지 냉각한 경우이다. Fig. 6(a)에서처럼 빠른 승온 속도로 하소하였을 때에는 하소 전에 비해 투과율이 상당히 증가하였을 뿐만 아니라 평균압력에 대해 투과율이 큰 기울기를 가지므로 하소 시 결함이나 큰 기공/공극이 형성되고 있는 반면에 (b)의 느린 하소 조건하에서는 완벽한 Knudsen 유동만을 보이므로 결함이 존재하지 않음을 알 수 있다. 담체로 사용한 알루미나와 ZSM-5 간의 열팽창 계수의 차이¹⁰⁾와 350°C 부근에서 TPABr의 hoffmann degradation¹⁷⁾에 의한 분해와 분해 생성물 중 일부의 산화 및 450°C까지 가열시 수반되는 잔존 유기물

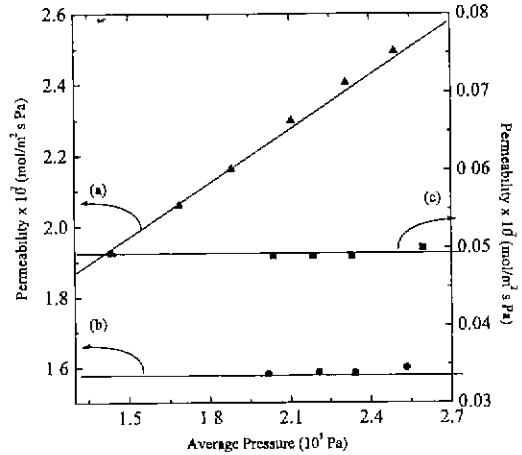


Fig. 6. N₂ permeabilities of ZSM-5 membrane layers prepared by the DH method with different calcining conditions : (a) fast calcining (b) slow calcining and (c) as-synthesized.

들의 산화 등에 의하여 급격하게 하소 할 경우에는 분리막층에 압축응력(compressive stress)과 인장응력(tensile stress)이 교대로 걸리게 되므로 결함이 발생할 수 있는 확률이 높아지게 된다.

이상과 같은 막합성 조건 중에서 최적의 침지코팅-수열처리법으로 제조한 복합막의 SEM 관찰 결과가 Fig. 7에 주어져 있다. 막의 표면(a)와 파단면(b)의 사진에서도 알 수 있듯이 균일한 ZSM-5 결정층이 생성되었고 결정간의 연결성도 양호하였다. 또한 하소전 N₂ 투과율이 약 350°C까지 0.1°C/min의 속도로 가열하여 350°C에서 12시간 동안 유지한 후 같은 속도로 승온하여 450°C에서 12시간 동안 하소한 다음 1°C/min 속도로 상온까지 냉각한 경우 10⁻⁸ mol/m² s · Pa 정도로 낮은 점으로 보아 하소 전후에 모두 결함이 존재하지 않고 있으며 ZSM-5 결정간의 기체 불투과성도 만족스러운 정도로 이루어지고 있음을 재확인할 수 있었다.

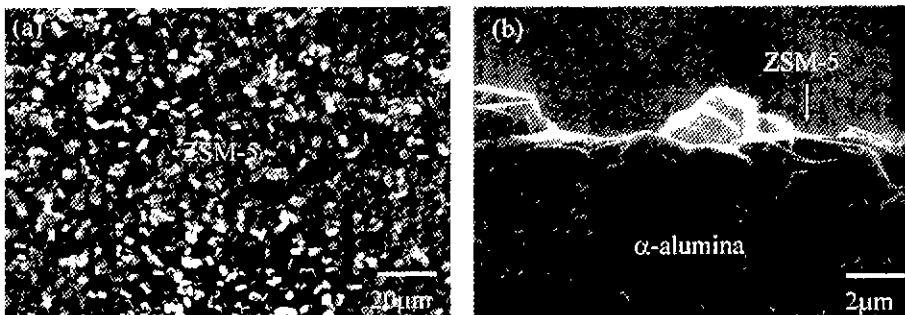


Fig. 7. SEM micrographs of the ZSM-5 composite membrane prepared by the DH method : (a) inner and (b) fracture surfaces.

3.1.2 기체 투과 및 분리 특성

1) 졸 조성

ZSM-5 제조용 졸용액의 조성 즉 SiO₂:TPABr의 비를 변화시키면서 최적 수열처리 및 하소 조건하에서 합성한 복합막의 상온 CO₂/N₂ 혼합기체 투과율과 CO₂ 분리능을 측정하였으며 그 결과가 Fig. 8에 주어졌다. TPABr의 양이 증가할수록 혼합기체의 투과율은 감소하나 CO₂ 분리 효율은 SiO₂:TPABr=1:0.3인 경우가 최대임을 알 수 있다. 3.1.1 절에서 설명한 바와 같이 SiO₂:TPABr=1:0.3인 경우만이 결합이 없는 막이 생성되었고 TPABr 과량 첨가시에는 하소 과정에서 그리고 TPABr이 소량 첨가된 경우에는 수열처리 시 균열 발생 또는 큰 기공/공극이 형성되었기 때문에 CO₂ 및 N₂가 이러한 결합들을 통해 같은 속도로 투과됨으로 Fig. 8에서와 같이 분리계수가 낮아지게 된다.

2) 온도

막분리 공정에 있어서 유기질막에 비해 세라믹막이 갖는 가장 중요한 장점중에 하나로 열적안정성을 들 수 있으므로 Fig. 9에서와 같이 본 실험에서 합성한 막의 온도에 따른 N₂와 CO₂에 대한 단일 기체 투과율, 선택투과도 및 분리계수 변화를 측정하였다. 그림에서 알 수 있듯이 N₂의 투과율이 약 130°C까지는 온도에 따라 감소하므로 Knudsen 유동에 의해 이동된다고 볼 수 있으나 그 이상의 온도에서는 증가하기 때문에 활성확산에 의해 N₂가 투과된다고 할 수 있다³⁾. 온도가 높아짐에 따라 CO₂의 투과율은 일정온도까지는 증가하다 감소하는 경향을 보여 주고 있는데 이는 일정 온도까지는 CO₂에 대한 흡착능이 유지되면서 CO₂의 이동도(mobility)가 커지므로 투과율

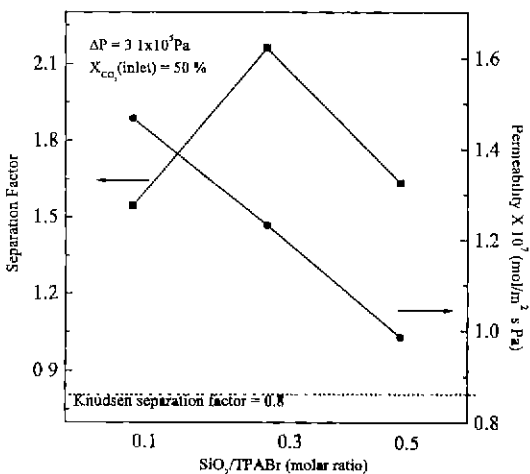


Fig. 8. CO₂/N₂ separation factors and mixed gas permeabilities of the ZSM-5 composite membranes prepared by the DH method as a function of TPABr concentration.

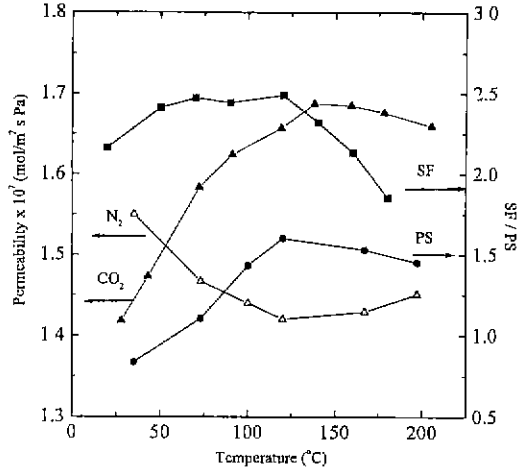


Fig. 9. Gas permeabilities, CO₂/N₂ separation factors, and permselectivities of the ZSM-5 composite membrane prepared by the DH method as a function of temperature.

이 증가하게 되나 그 이상의 온도에서는 흡착능의 저하에 의해 표면확산의 구동력인 농도 구배(concentration gradient)가 감소하게 되므로 투과율이 떨어진다고 볼 수 있다. 따라서 CO₂의 투과 메커니즘은 표면확산이라 할 수 있다¹³⁾. CO₂/N₂ 선택투과도의 최대값은 약 120°C에서 약 1.7정도밖에 되지 않았으나 분리계수는 2.5 정도로 상당히 높은 값을 알 수 있다. 식 (1)의 단일 기체 투과율 값들의 비로 결정되는 선택투과도보다 실제 혼합기체의 분리공정으로부터 식 (2)에 의해 계산된 분리계수가 높은 이유는 혼합 기체의 경우 CO₂는 표면확산에 의해 높은 투과율을 유지하나 기공 벽면에 흡착된 CO₂에 의해 N₂ 투과에 대한 기공의 유효 반경이 N₂ 단일 기체의 투과일 경우보다 작아지게 되어 N₂ 투과율이 감소하기 때문이다. 또한 분리계수와 선택투과도가 온도에 따라 증가하다 감소하는 경향은 CO₂ 단일기체 투과량의 온도에 따른 변화와 거의 일치하므로 침지코팅-수열처리법으로 제조한 복합막의 주요 기체 분리 메커니즘이 CO₂의 표면확산을 재확인 할 수 있는 결과이다.

3.2. 가압코팅-수열처리 복합막

3.2.1 막합성 및 미세 구조

침지코팅-수열처리법에서와 동일한 SiO₂:TPABr이 1:0.3이고 SiO₂의 농도가 0.4 mol/l인 혼합졸용액을 알루미나 담체 튜브내에 넣은 다음 2.5×10⁵ Pa의 압력으로 30분 동안 가압코팅한 후 180°C에서 수열처리 시간을 달리하여 복합막을 제조하였다.

Fig. 10은 가압코팅한 후 코팅에 사용한 것과 동일한 조성의 졸용액을 이용하여 180°C에서 수열처리한 후 침

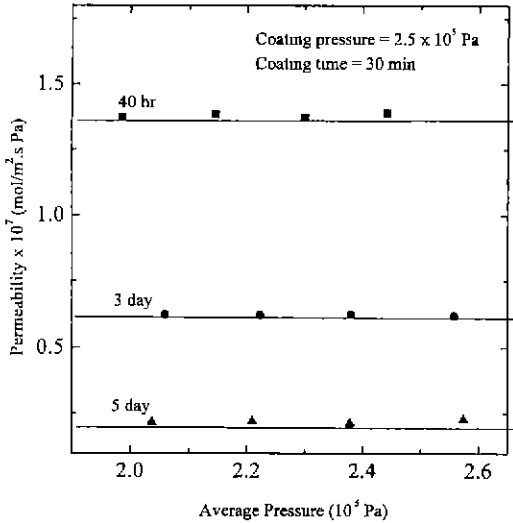


Fig. 10. N₂ permeabilities of ZSM-5 membrane layers (calcined at 450°C 12 h) prepared by the PH method with the different hydrothermal treatment time.

지코팅-수열처리법에서 설정된 최적의 하소 조건으로 하소한 분리막층의 N₂ 투과율을 수열처리 시간에 따라 측정된 결과이다. 수열처리 시간이 40시간, 3일 및 5일일 경우 모두 하소 전 N₂ 투과율값이 약 10⁻⁹ mol/m²·s Pa 정도이었으며 그림에서 알 수 있는 바와 같이 하소후

Knudsen 유동만을 보여주고 있으므로 합성 복합막내에는 결함이나 커다란 공극이 존재하지 않는다고 볼 수 있다. 막분리 효율면에서 볼 때 제올라이트 결정입자간의 기체불투과성이 어느정도 유지되면서 막을 통한 기체투과율이 높아야 하므로 이후의 모든 가압코팅-수열처리 복합막은 2.5×10⁵ Pa의 압력으로 30분 동안 가압코팅한 후 180°C에서 40시간 동안 수열처리하여 제조되었다.

가압코팅-수열처리조건으로 합성한 ZSM-5 복합막에 대한 SEM 관찰 결과가 Fig. 11에 주어져 있다. Fig. 11(a)와 (b)는 각각 복합막의 내부와 외부 표면이고 (c)는 파단면이며 (d)는 (c)를 확대한 것이다. Fig. 11(a)와 Fig. 7(a)를 비교해볼 때 가압코팅-수열처리법으로 제조한 복합막의 내부 표면이 침지코팅-수열처리법의 경우 내부 표면에 비해 거칠고 결정이 큰 것을 알 수 있는데 이는 가압코팅시 기공 내부와 담체 내부 표면에 형성된 국부적인 실리카 고농도층에서의 급격한 결정화에 기인된다고 할 수 있다. 상대적으로 Fig. 11(b)처럼 실리카의 농도가 막의 내부 표면보다 낮은 외부 표면에서의 결정층 형상(morphology)이 침지코팅-수열처리 복합막의 내부와 유사한 것으로부터도 가압코팅-수열처리법에 의한 복합막의 내부표면의 형상이 실리카 고농도층에서의 급격한 결정화에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 앞의 2.4절에서 설명했듯이 제올라이트 복합막의 분리 효율과 투과 특성을 결정짓는 가장 중요한 인자인 제올라이트 결정 입자간의 기체불투과성은 결정간의 공극에 의해서

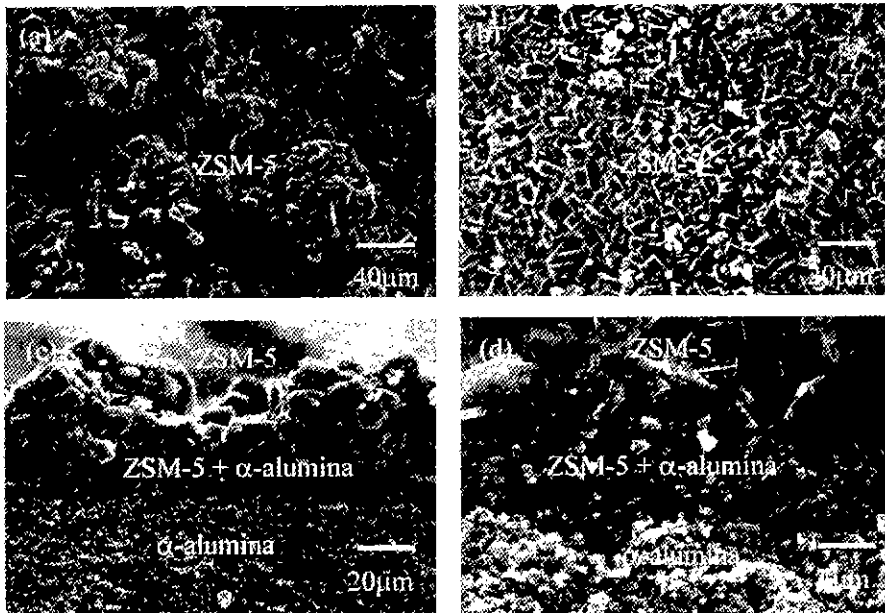


Fig. 11. SEM micrographs of the ZSM-5 composite membrane prepared by the PH method: (a) inner (b) outer (c) fracture (low resolution) and (d) fracture (high resolution) surfaces.

좌우되게 된다. 결국 결정 입자간의 공극이 작을수록 막의 효율이 높아지게 되며 공극이 전혀 존재하지 않게 되면 제올라이트 결정 내의 기공을 통해서만 기체가 투과하므로 기체 분자 크기에 따른 분자체가름 메커니즘에 의하여 완벽한 분리를 기대할 수 있으나 공극의 크기가 커져 결합으로 작용하게 되면 기체의 투과가 제올라이트 결정내의 기공보다는 결합을 통한 것이 우세하게 되어 분리막의 기체 분리 효율은 급격하게 저하되게 된다. Fig. 11(c)와 (d) 그리고 Fig. 7(b)의 파단면 사진에서 알 수 있듯이 가압코팅-수열처리한 복합막에서는 침지코팅-수열처리한 복합막에서와는 달리 ZSM-5 결정층의 결정들이 연속적으로 최밀충진(tightening) 되어있을뿐만 아니라 순수한 알루미늄 담체와 ZSM-5 결정층 사이에 담체 기공을 채우고 있는 중간층이 형성되고 있기 때문에 담체와 분리막층간의 부착성과 기체 불투과성이 향상되고 양호한 분리 효율을 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

3.2.2. CO₂/N₂ 기체 분리 효율

1) Stage cut의 영향

막분리 조작 조건이 합성 ZSM-5 복합막의 CO₂/N₂ 분리 효율에 미치는 영향을 규명하기 위하여 최적의 가압 코팅-수열처리 조건으로 합성한 복합막에 대해 배출 기체량(retentate)에 대한 투과 기체량(permeate)의 비로 정의되는 stage cut(θ)에 따른 분리 효율 실험 결과가 Fig. 12에 주어져 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 stage cut이 0.4에서 0.03으로 감소함에 따라 CO₂/N₂의 분리 계수가 5.4에서 9.0까지 증가함과 동시에 혼합기체의 투과율도 증가하고 있다. Cross flow 시스템에 의한 막분리에 있어서 배출 기체의 양을 증가시켜 stage cut

을 낮출수록 분리막 표면에 발생하는 N₂ 농도 분극(concentration polarization) 현상이 억제 되므로 분리 효율이 증가하게 되고 또한 기공 입구에서 CO₂ 투과의 방해 요인으로 작용하던 N₂가 제거되어 CO₂의 투과량이 증가하므로 혼합기체의 투과량도 증가하게 된다고 할 수 있다. 그러나 stage cut이 작아질수록 막을 투과하지 않고 배출되는 기체의 양이 많아지게 되므로 실용적인 측면에서는 바람직하지 못하기 때문에 이후의 실험에서는 stage cut을 0.1로 고정하였다.

2) 온도의 영향

온도에 따른 기체투과율과 분리계수의 변화를 규명하기 위하여 가압코팅-수열처리법으로 합성한 복합막의 N₂, O₂, He 및 CO₂에 대한 기체투과율과 CO₂/N₂의 몰비가 50/50인 혼합기체의 투과율 및 분리계수를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 13과 Fig. 14에 나타내었다. 합성 ZSM-5 복합막에서의 기체투과율을 측정 온도에 대해 지수적으로 표시한 Fig. 13에서 알 수 있는 바와 같이 N₂, O₂ 및 He의 투과율이 Arrhenius의 식에 적용되므로 이들 기체의 투과 메커니즘은 활성화확산이라 할 수 있다.^{8,12)} 반면에 Fig. 14에 주어진 CO₂ 투과율의 온도의존성이 Fig. 8의 CO₂ 투과율의 경우와 같은 경향을 나타내므로 CO₂투과 메커니즘은 역시 표면확산임을 알 수 있었다. Fig. 14에서 보듯이 CO₂/N₂ 분리계수는 상온에서 7.8정도로 매우 높았으나 고온이 될 수록 점차 감소하였으며 혼합기체의 투과율은 온도에 따라 증가하였다. 혼합기체 투과의 경우 기공 벽면에 흡착된 CO₂에 의한 N₂ 활성화확산에 대한 유효 반경의 감소로 N₂의 활성

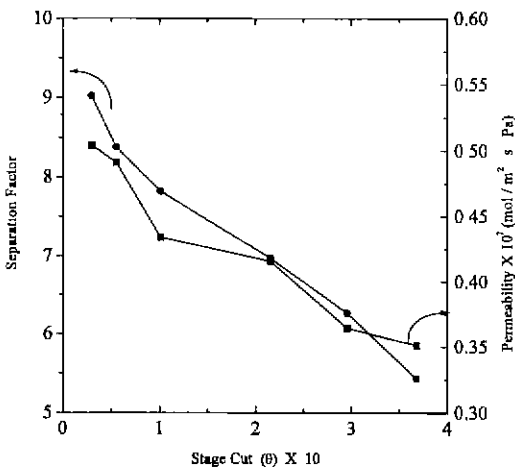


Fig. 12. CO₂/N₂ separation factors and mixed gas permeabilities as a function of stage cut for the ZSM-5 composite membrane prepared by the PH method.

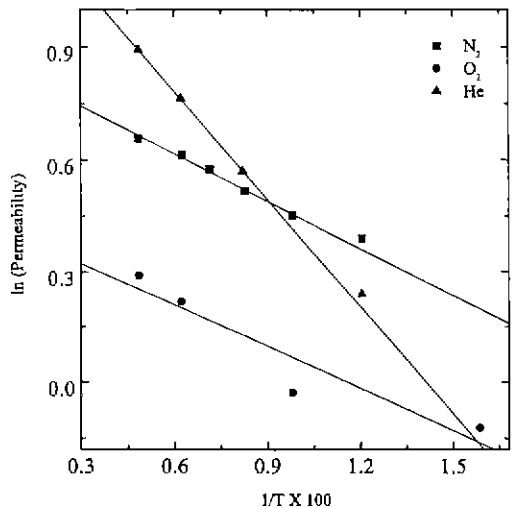


Fig. 13. N₂, O₂, and He permeabilities of the ZSM-5 composite membrane prepared by the PH method as a function of temperature.

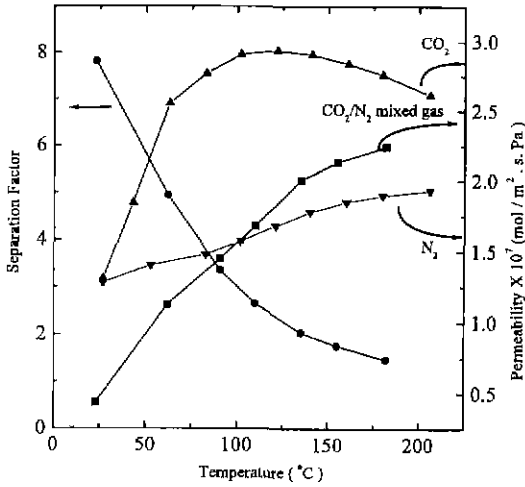


Fig. 14. CO₂/N₂ separation factors and mixed gas permeabilities of the ZSM-5 composite membrane prepared by the PH method as a function of temperature.

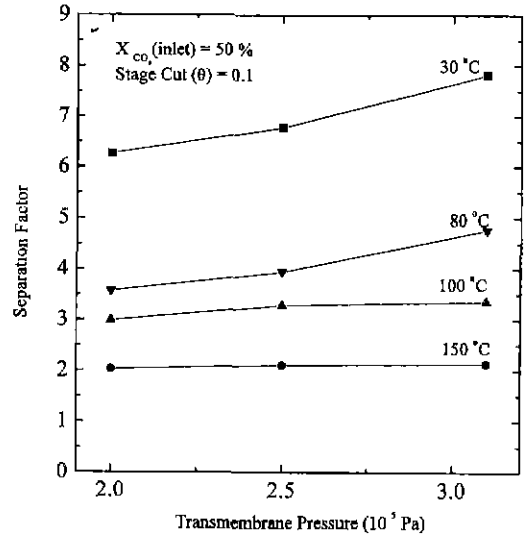


Fig. 15. CO₂/N₂ separation factors of the ZSM-5 composite membrane prepared by the PH method as a function of transmembrane pressure.

확산이 단일 기체 투과일 경우보다 커지게 되므로 분리 계수가 감소하게 된다. CO₂의 투과율이 감소하는 약 130°C 이상에서는 분리계수의 감소율이 둔화되고 있는데 이는 CO₂에 대한 흡착능의 감소로 인한 N₂ 활성확산에 대한 유효 반경의 증가로 N₂의 투과율 또한 감소하기 때문인 것으로 설명되어질 수 있다.

3) 압력의 영향

Fig. 15는 Fig. 14에서와 동일한 막에 대해 혼합기체의 공급 압력(transmembrane pressure)에 따른 CO₂/N₂ 분리계수 변화를 30~150°C에서 측정 한 결과이다. 측정 온도가 30°C일 때 압력이 2×10⁵ Pa에서 3.1×10⁵ Pa로 증가함에 따라 분리계수가 6.3에서 7.8까지 계속 증가하는 경향을 보이는데 이는 압력 증가에 의해 혼합기체내에서 서로 다른 분자량을 가지는 기체간의 충돌에 의한 역확산(back diffusion)이 감소할 뿐만 아니라 분리막층에서 압력이 높아질수록 CO₂ 흡착량의 증가에 따른 CO₂ 농도구배의 증가에 의해 CO₂의 표면확산이 커지는데 기인한다고 볼 수 있다. 또한 고온이 될수록 압력에 따른 분리계수의 증가폭이 작아지게 되어 180°C에서는 압력에 따른 분리계수 변화가 거의 없게 되는데 이는 고온이 될수록 CO₂ 흡착량이 작아질뿐만 아니라 압력에 따른 CO₂ 농도구배가 작아지기 때문이다.

4) 혼합기체 조성의 영향

합성 복합막의 혼합기체의 조성과 압력에 따른 CO₂/N₂ 상온에서의 분리계수를 측정하였으며 그 결과가 Fig. 16에 주어졌다. 공급 기체 내의 CO₂ 농도가 높아질수록 분리계수가 증가하는 현상은 농도가 높을수록

CO₂ 흡착량이 증가하게 되어 CO₂의 표면확산이 용이해지기 때문이다. 혼합기체의 CO₂ 농도가 10%인 경우 압력을 2×10⁵ Pa에서 3.1×10⁵ Pa로 증가시키도 분리계수가 2.3에서 2.7로 약간 증가하는 반면에 CO₂의 농도가 50%인 경우에는 6.3에서 7.8로 증가폭이 큰 것을 알 수 있다. 이 또한 공급 기체 내의 CO₂ 농도가 높을수록 압력에 따른 기공 표면에서의 CO₂의 농도구배가 커져서 표면확산

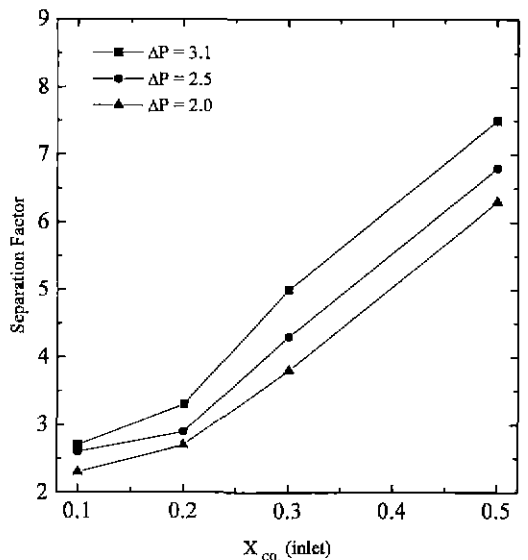


Fig. 16. CO₂/N₂ separation factors of the ZSM-5 composite membrane by the PH method as a function of inlet CO₂ concentration.

에 의한 CO₂의 이동 속도가 빨라지기 때문이다.

이상의 결과로부터 가압코팅-수열처리법으로 합성한 ZSM-5 복합막은 침지코팅-수열처리법으로 합성한 복합막에 비해 CO₂/N₂ 분리 효율이 훨씬 양호할 뿐만 아니라 현재까지 문헌상에 발표된 값보다 훨씬 높은 9.0정도의 상온 CO₂/N₂ 분리계수를 갖고 있어서 CO₂ 막분리 공정의 실용화에 대한 충분한 가능성을 갖고 있다고 할 수 있다.

5. 결 론

1. 유기 템플레이트인 TPABr이 첨가된 실리카 졸용액 (SiO₂:TPABr=1:0.3)을 이용한 침지코팅-수열처리법과 가압코팅-수열처리법에 의하여 효율적인 기체 분리(특히 높은 CO₂/N₂ 분리계수)용 ZSM-5 제올라이트 복합막을 합성할 수 있었으며 침지코팅-수열처리법과 가압코팅-수열처리법에 의한 최적의 막합성 조건이 제시되었다.
2. 가압코팅-수열처리법으로 합성한 복합막의 하소 전 N₂ 투과율이 10⁻⁹ mol/m²·s·Pa 정도이어서 만족할 만한 ZSM-5 결정간의 기체 불투과성을 얻을 수 있었다.
3. 침지코팅-수열처리법으로 합성한 ZSM-5 복합막의 CO₂투과 메카니즘은 표면 확산인 반면에 N₂의 경우는 130°C까지는 Knudsen 유동 그 이상의 온도에서는 활성 확산이었으며, CO₂/N₂ 분리 계수는 120°C에서 최대인 2.5정도이었다.
4. 가압코팅-수열처리법으로 합성한 ZSM-5 복합막에서의 CO₂ 투과 메카니즘은 표면확산 그리고 N₂, O₂ 및 He 의 투과 메카니즘은 활성확산이었으며 CO₂/N₂ 분리 계수는 문헌상에 발표된 값보다 훨씬 높은 9.0정도이었다. 따라서 본 연구에서 합성한 ZSM-5 제올라이트 복합막은 CO₂ 막분리 공정의 실용화에 대한 충분한 가능성을 갖고 있다고 할 수 있다.

감사의 글

본 연구는 1995년도 한국학술진흥재단 자유공모과제 (과제번호:01E0772) 학술연구조성비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. H. Hyun, "Present Status and Preparation Technology of Ceramic Membranes," *Membrane J.* **3**(1), 1 (1993)
2. R. Bhavé, *Inorganic Membrane: Synthesis, characterization and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1991.
3. S. H. Hyun and B. S. Kang, "Synthesis of Nanoparticulate Silica Composite Membranes by the Pres-

- surized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **77** (12), 3093-98 (1994).
4. S. H. Hyun and B. S. Kang, "Synthesis of Titania Composite Membranes by the Pressurized Sol-Gel Technique," *J. Am. Ceram. Soc.*, **79**(1), 279-82 (1996).
5. S. H. Hyun, S. C. Yi and S. G. Kim, "Synthesis of aluminosilicate composite membranes," *J. Mat. Sci. Let.* **15**, 1384-87 (1996).
6. S. H. Hyun, S. Y. Jo and B. S. Kang, "Surface Modification of γ -alumina membranes by Silan Coupling for CO₂ Separation," *J. Memb. Sci.*, **120**, 197-206 (1996).
7. M. D. Jia, K. V. Peineman and R. D. Behling, "Ceramic Zeolite Composite Membranes: Preparation, Characterization and Gas Permeation," *J. Memb. Sci.*, **82**, 15-26 (1993)
8. C. Bai, M. D. Jia, J. L. Falconer, R. D. Noble, "Preparation and Separation Properties of Silicalite Composite Membranes," *J. Memb. Sci.*, **105**, 79-87 (1995).
9. J. G. Tsikoyianms and W. O. Haag, "Synthesis and Characterization of a Pure Zeolite Membrane," *Zeolites*, **12**, 126-130 (1992).
10. E. R. Geus, M. J. den Exter and H. V. Bekkum, "Synthesis and Characterization of Zeolite (MFI) Membranes on a Porous Ceramic Supports," *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **88**(20), 3101-3109 (1992)
11. Y. Yan, M. E. Davis and G. R. Gavalas, "Preparation of Zeolite ZSM-5 Membranes by In Situ Crystallization on Porous α -Al₂O₃," *Ind. Eng. Chem. Res.*, **34**, 1652-1661 (1995).
12. K. Kusakabe, S. Yonestige, A. Murata, S. Morroka, "Morphology and Gas Permeation of ZSM-5 type Zeolite Membrane Formed on a Porous α -Alumina Support Tube," *J. Memb. Sci.*, **116**, 39-46 (1996).
13. W. J. W. Bakker, F. kapteijn, J. Poppe, J. A. Moulijn. "Permeation Characteristics of a Metal-Supported Silicalite-1 Zeolite Membrane," *J. Memb. Sci.*, **117**, 57-78 (1996).
14. Y. Yan, M. E. Geus, G. R. Gavalas. "Preparation of Highly Selectivity Zeolite ZSM-5 Membranes by a Post-Synthetic Coking treatment," *J. Memb. Sci.*, **123**, 95-103 (1997).
15. S. H. Hyun, J. H. Kim and J. K. Song, "Synthesis and Characterization of Zeolite Composite Membranes: (I) Synthesis of ZSM-5 type Zeolites," *J. Korean Ceram. Soc.*, **33**(9), 1664-1072 (1996).
16. S. H. Hyun, S. P. Yoon and B. S. Kang. "Development of Ceramic Composite Membranes for Gas Separation: III. Examination of Membrane Characteristics by Gas Permeation Model," *J. Korean Ceram. Soc.*, **29**(11), 905-911 (1992).
17. E. R. Geus and H. van Bekkum, "Calculation of Large MFI Type single Crystals, Part 2. Crack Formation and Thermomechanical Properties in View of the Preparation of Zeolite Membranes," *Zeolites*, **15**, 333-341 (1995).