

다공성 제올라이트 멤브레인의 합성 및 알코올/물 분리에의 응용

김 건 중 · 남 세 종

인하대학교 화학공학과
(1998년 12월 16일 접수, 1999년 4월 3일 채택)

Synthesis of Microporous Zeolitic Membranes and Application in Alcohol/water Separation

Geon-Joong Kim and Se-Jong Nam

Dept. of Chemical Engineering, Inha University, Incheon 402-751, Korea
(Received December 16 1998, Accepted April 3, 1999)

요 약 : 조성이 각각 $1.9 \text{ SiO}_2-1.5 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40 \text{ H}_2\text{O}$ 인 반응물과 $\text{SiO}_2-0.13 \text{ Na}_2\text{O}-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPAOH}$ 인 반응물로부터 다공성 지지판에 성장된 A형 및 ZSM-5형 제올라이트 결정막을 합성하여 X선회절분석기와 주사전자현미경으로 막의 특성을 검토하였다. 알루미늄 지지체 상에 붙어 성장한 ZSM-5형 제올라이트 결정은 치밀하게 서로 붙은 상태였다. A형 제올라이트는 지지체상에 치밀한 결정막으로 성장시키기가 어려웠으며, 반응시간을 연장시키면 물의 분리가 어려운 P형의 제올라이트결정막으로 전환되었다. 반응물을 조제할 때, 물은 첨가하지 않은 채로 혼합하고 디스크형으로 가압성형하여 100°C 에서 결정화시키면 단시간에 치밀하게 성장된 A형 제올라이트 결정막을 합성할 수 있었다. 제조한 다공성 무기막들이 물과 알코올의 혼합액으로부터 물을 투과증발시키는 특성을 각각 검토하였다. 막으로 결정화시킨 A형 제올라이트는 미세세공의 분자체기능을 통하여 물과 알코올의 혼합수용액에서 물만을 선택적으로 투과시키는 것을 알 수 있었다.

Abstract : A and ZSM-5 type zeolitic crystal films were synthesized on porous supports from the reaction mixture of $1.9 \text{ SiO}_2-1.5 \text{ Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40 \text{ H}_2\text{O}$ and $\text{SiO}_2-0.13 \text{ Na}_2\text{O}-52 \text{ H}_2\text{O}-0.12 \text{ TPAOH}$ composition, respectively. The zeolite films were characterized by XRD and SEM. The ZSM-5 crystals grown on the porous matrix were very closely bound together. It was so difficult to obtain the perfectly intergrown crystals in the case of A-type zeolite and this crystal was transformed into P-type zeolite membrane with a prolonged reaction time. The densely intergrown A type zeolite crystal membrane could be also synthesized by the hydrothermal treatment at 100°C after pressing the reaction mixture without addition of water. The pervaporation performance of the synthesized porous inorganic membranes was investigated for alcohol and water mixtures. A-type zeolite membrane crystallized as a thin film showed the selective permeability of water from the mixtures through the molecular sieving activity of micropores.

1. 서 론

최근들어 순수한 제올라이트를 지지체상에 막의 형태로 결정화시키려는 연구가 시도되고 있으며, 아울러 이들을 이용하여 혼합물의 분리 공정에 응용한 결과

가 보고되고 있다[1]. 이미 유기고분자 막을 사용하여 물과 알코올의 혼합물로부터 투과증발법으로 물을 선택적으로 분리하는 공정은 많은 연구가 수행되어졌고 또한 높은 투과선택도를 나타내고 있다[2, 3]. 반면에 무기물을 막재료로 사용한 예는 적으며 그 방법도 고

분자에 무기물을 섞어서 사용하는 한정된 제조법만을 택하고 있다[4]. 이는 무기물만으로는 크랙이나 결함이 전혀 없는 막을 제조하는 것이 매우 힘든 점이 있기 때문이다. 그런데 국외의 일부 연구자는 특정한 무기재료에 대하여 결함이 없는 상태로 막을 제조한 바 있다[5, 6]. 이 무기물은 혼합이나 성형등에 의하여 만들어지는 것이 아니라 이온들의 결합에 의해 결정으로 성장하므로써 결함이 없이 박막화되는 것이 가능하다. 특히 결함이 이루어지는 방법에 따라 여러 가지 형의 결정이 생성되는데 이 결정은 무기고분자이면서도 분자가 연결되는 방법에 따라 크기가 다른 규칙적인 미세세공을 형성시킨다. 이처럼 규칙적인 세공의 통로를 가지는 무기고분자를 통칭하여 제올라이트라고 부르며 대표적으로 A, Y, ZSM-5형 제올라이트가 있다. 제올라이트는 넓은 표면적과 규칙적인 세공, 또한 구조특성상 양이온을 가지고 있어 흡착제, 촉매담체, 양이온교환제 등으로 널리 사용되고 있다. 제올라이트의 양이온을 다른 양이온으로 교환하거나, Al을 추출해 내면 세공크기와 산성도가 변화하며, 흡착량이 증가하고 촉매로서의 활성과 그 선택성이 달라진다[7]. A형 제올라이트는 이온교환 능력이 우수하여 이온의 분리 및 세제보조제로서 널리 사용되고 있으며, 다공성과 흡착 및 수화작용을 이용하여 기체와 액체의 정제 및 선택적 분리 등에 사용되고 있다[8].

특히 이들은 탄화수소의 분리, 건조 및 산업폐수 중의 중금속제거에 응용되고 있다. X형 제올라이트는 이온교환에 의하여 세공의 크기를 7-10Å 사이로 조절할 수 있기 때문에 화합물들이 서로 혼합되어 있는 경우에 여러가지 이성체를 분리하는데 유용하게 사용될 수 있다. 1970년 미국의 UOP에서는 X형 제올라이트를 사용하여 p-xylene을 선택적으로 흡착, 분리하였으며, 경제성이 기존의 분리방법보다 우수하다고 하였다. A형 제올라이트는 보통 $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ 계 기질로 부터 합성되는 $\text{Na}_{12}[(\text{AlO}_2)_{12} \cdot (\text{SiO})_{12}] \cdot 22\text{H}_2\text{O}$ 단위조성식의 제올라이트이며, 4개 및 6개씩의 (Si, Al) tetrahedra가 산소원자를 공유하여 고리를 이루면서 형성한 sodalite cage(14면체, β -cage)들이 cubic unit를 사이에 두고 3차원적으로 연결된 형태로 되어 있다. 이 때 형성된 세공입구의 크기는 4.2Å이며, 동공의 내경은 11.4Å이다[9]. 제올라이트는 그 종류에 따라 세공구조가 다르고 또 세공경의 크기가 현저히 달라진다. ZSM-5 제올라이트는 약 5.5Å인 세공을 주로 가지며 알루미늄원자가 전혀 존재하지 않게도 합성이 가능하다. 이 때에는 제올라이트 표면이 매우 소수성이 되며 흡착이나 분리능력이 크게 바뀐다.

일반적으로 제올라이트를 수열법으로 합성하는 경우에는 미세한 분말 상태로 얻어지게 되는데[10-12] 이들을 무기막으로 사용하기 위해서는 지지체상에 필름형상으로 성장시켜야만 한다. 분말상태로 합성된 제올라이트를 각종 용도로 응용하기 위해서는 여러 바인더를 첨가하여 소성하는 공정을 거쳐야만 하는데, 바인더를 사용하지 않고 성형체를 제조하는 방법으로 우선 원료 혼합물을 성형시키고 소성한 후에 강알칼리 용액 중에서 100°C 정도로 처리하면 처음의 형태를 유지하면서 고순도의 제올라이트로 결정화되는 것이 알려져 있다[13]. 이와 같은 방법을 응용하여 일본 오오사카 대학의 마쓰가타 등[14]은 제올라이트를 합성할 수 있는 조성의 반응물을 제조한 뒤에, 이 겔을 다공성의 지지체 위에 도포하여 건조시킨 다음 물과 유기화합물이 들어 있는 반응기내에 넣어 제올라이트막을 합성하였다. 아직까지 제올라이트를 필름상으로 다공성지지체에 코팅시켜 합성하는 방법은 그다지 연구가 진행되지 못하였으며, 이제 많은 관심을 갖고 연구가 시작되는 실정이다[15-17]. 더욱이 제올라이트의 결정막을 합성하여 분리막으로 사용하려는 경우에는 제올라이트가 갖는 미세한 세공만의 특성 즉 Molecular Sieve (분자체)적인 특성이 발휘되어야 하므로 핀-홀이 전혀 발생하지 않은 막을 합성하여야만 한다.

본 연구에서는 A와 ZSM-5형 구조를 갖는 제올라이트를 수열합성법으로 다공성 알루미늄 지지판에 성장시켜 박막으로 제조하고 이들의 표면 특성을 검토하였다. 또한 막형태로 성장된 제올라이트 결정을 무기막으로 사용하여 알코올과 물의 혼합용액으로 부터 선택적으로 물을 분리할 때, 이들 다공성 무기막의 분자체적인 특성을 검토하였다.

2. 실험

2.1. 다공성 지지체상에 형성된 제올라이트필름의 수열합성

A형 제올라이트 결정막을 수열합성하기 위하여 선정된 반응기질의 조성은 1.9 $\text{SiO}_2-1.5 \text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-40 \text{H}_2\text{O}$ 가 되는 몰비이다. ZSM-5형 제올라이트는 $\text{SiO}_2-0.13 \text{Na}_2\text{O}-52 \text{H}_2\text{O}-0.12 \text{TPAOH}$ 인 반응물 몰비를 택하였다. 반응물의 혼합은 다음의 순서를 따랐다. 우선 적정 조성의 NaOH용액에 실리카원료로서 사용된 무정형 실리카(Zeosil 77)를 첨가하고, 여기에 계량된 양의 NaAlO_2 수용액을 서서히 첨가한 다음 30분 동안 격렬하게 교반시킨다. ZSM-5의 경우에는 template로서 tetrapropylammonium hydroxide(TPAOH)

를 일정량(TPAOH/SiO₂ 몰비= 0.12) 첨가 혼합한다.

반응물이 균일하게 섞이면, 이들을 테프론이 코팅된 스테인레스 반응기에 넣고, 이 반응물중에 지지체로서 다공성 알루미나 디스크판(직경 4.5cm, 평균세공크기; 0.5~2 μ m)을 잠기도록 방치한 다음 A형 제올라이트는 100 $^{\circ}$ C로, ZSM-5는 170 $^{\circ}$ C의 온도로 1~3일간 수열반응 처리하였다. 아울러 A형 제올라이트의 경우, 위의 조성에 해당하는 반응물을 물은 첨가하지 않은 상태로 조제한 후에 막자사발내에서 균일하게 혼합하고 디스크형으로 가압성형(10 ton/cm²)하여 100 $^{\circ}$ C의 1.9 SiO₂-1.5 Na₂O-Al₂O₃-40 H₂O 조성의 반응용액 중에서 결정화시켰다. 채취한 생성물은 증류수로 세척, 여과한 다음 393 K에서 12시간 건조한다. ZSM-5는 유기 template로 사용한 TPAOH를 세공내로부터 제거하기 위하여 500 $^{\circ}$ C로 6시간 동안 소성하였다. 합성한 제올라이트 박막의 특성검토를 위하여 X-선 회절분석 (Philips, PW-1700) 및 IR 분석 (Bruker IFS48)을 행하였다. 제올라이트 박막결정은 알루미나 지지체의 표면에서 성장하였으므로 박막 X선회절분석기를 사용하여 분석하였다. 얻어진 결정막의 모양은 주사전자현미경 (SEM, Hitachi X-650)을 사용하여 조사하였다.

2.2. 제올라이트 막을 이용한 알코올/물 혼합물의 선택적 분리

위의 방법으로 합성한 A형 제올라이트 박막의 특성을 살펴보기 위하여 Fig. 1과 같은 장치를 사용하고 알코올/물 혼합용액으로부터 알코올의 분리실험을 행하였다. 막을 경계로 한 쪽으로는 feed액이 공급되고 다른 한 쪽은 진공으로 투과액을 빼내어 -80 $^{\circ}$ C로 응축되게 하였다. 또한 투과액을 빼내는 다른 방법으로 진공 대신에 포화 NaCl용액을 사용하여 실험하였다. 이 경우에는 소금물과 접촉하는 부분에 얇은 셀룰로즈아세테이트막을 위치시켜 osmotic pressure로 용액이 투과되도록 하였다. 포화 NaCl용액층에는 녹지 않은 NaCl결정이 잔존하도록 하여 용액의 농도가 가급적 포화상태로 유지되도록 하였다. 투과 및 응축된 액은 개스크로마토그래프(Hitachi, Porapak Q column)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 다공성 지지체상에 수열법으로 합성한 제올라이트 박막의 X선회절분석 결과이다. A형 제올라이트의 특성피크는 2 θ 값이 7.2, 10.2, 12.5, 16.1,

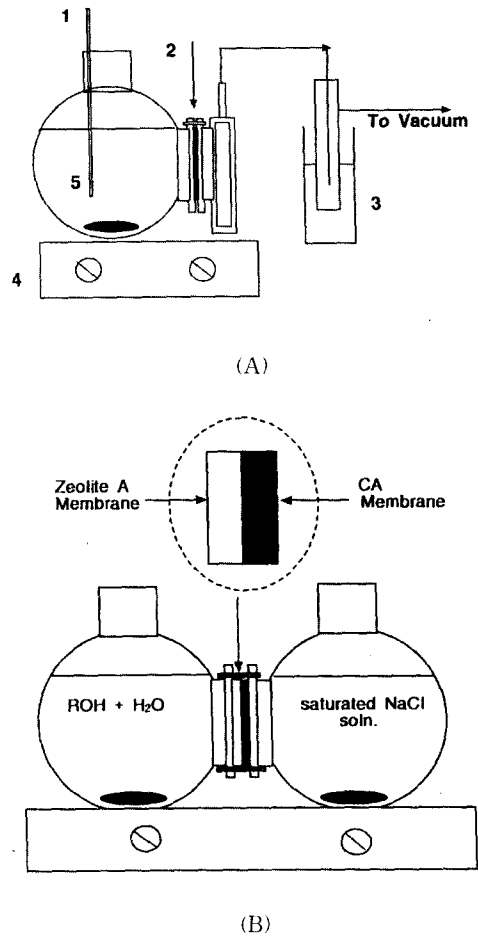


Fig. 1. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

- 1. thermometer
- 2. zeolite membrane
- 3. cold trap
- 4. magnetic stirrer
- 5. water/alcohol mixture

21.7, 27.1, 29.9 등에서 나타나는 것으로 알려져 있다 [18]. Fig. 2(A)는 제올라이트결정의 성장을 위하여 지지체로 사용한 두께 5mm의 타일용 초벌구이 점토판이다. 이 지지판은 2 θ 값 34도 부근에서 약한 피크를 나타내는 무정형에 가까운 다공성 물질이었으며 제올라이트 A와는 특성피크가 겹쳐서 나타나지 않았다. 그림(B)는 반응시간이 8시간인 경우로, 아직 제올라이트의 결정은 완전히 성장하지 않았으나 몇 개의 제올라이트 특성피크를 관찰할 수 있다. 반응시간이 16시간에 이르면 그림(C)와 같이 완전히 결정화된 제올라이트 A의 특성피크가 나타남을 관찰할 수 있다.

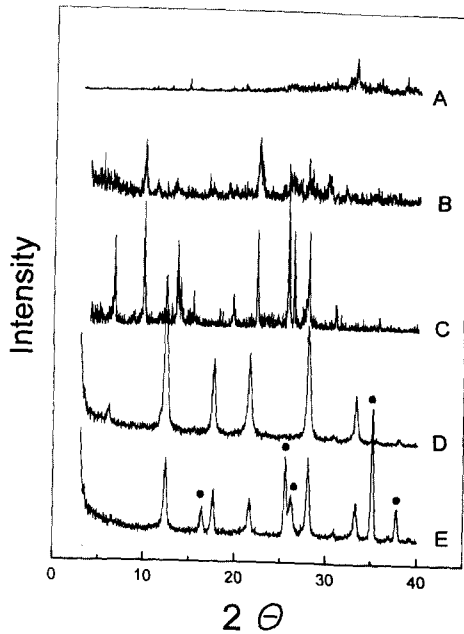
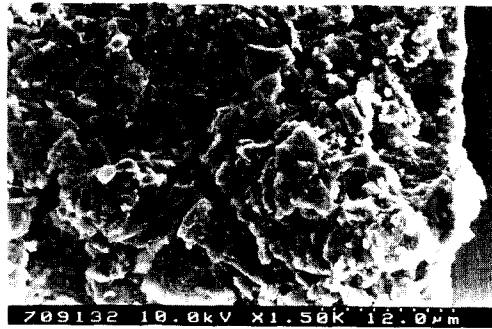


Fig. 2. Thin film X-ray diffractograms of zeolite crystals obtained with different reaction time. (A) porous inorganic support, (B) zeolite A crystals grown on the porous support after 8 hrs reaction at 100°C, (C) zeolite A obtained after 16 hrs reaction, (D) zeolite A transformed to zeolite P after 24 hrs reaction, (E) zeolite P crystallized on a porous alumina support (● denotes the typical peaks of alumina).

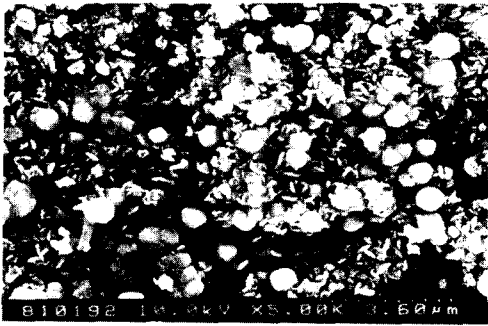
반응시간이 더 연장되어 24시간에 이르면 A형 제올라이트 결정은 완전히 P형 제올라이트로 변화된 것을 알 수 있다(그림 (D)). 일반적으로 제올라이트의 합성에 있어서 반응시간이 길어지면 높은 순도의 결정이 얻어지지만, 부적절하게 결정화시간이 길어지면 동일 조성의 반응물에서도 다른 종류의 제올라이트가 함께 생성되기도 하고 먼저 생성된 A형 제올라이트가 P형으로 전환되기도 한다[19]. 그림 (E)는 지지체로서 다공성 알루미나를 사용하고 제올라이트 A를 성장시켰을 때, 얻어진 생성물의 X선분석 결과이다. 지지체로 사용한 알루미나의 특성피크는 2θ 값 16.5, 21.5, 26.0, 35.3도 등에서 나타나고 있으며, 알루미나 지지체를 사용하면 그 표면에서 순수한 제올라이트 A만으로 이루어진 결정막은 합성하기 어렵고, A형 제올라이트가 바로 P형 제올라이트로 전환되는 것으로

관찰되었다. 이는 제올라이트 A는 먼저 핵이 형성되고 결정으로 성장하기 때문에 순수한 알루미나 표면상에서 보다는 실리카와 알루미나가 함께 존재하는 점토판의 조성이 A형 제올라이트 핵생성과 결정화에 적합하기 때문으로 생각된다. 제올라이트는 알루미나의 구조와 같은 Al-O-Al의 결합은 가질 수 없으며, 또 카올린등의 점토를 알칼리용액에서 처리하면 이들이 바로 제올라이트 A로 전환되는 예는 잘 알려져 있다[18].

Fig. 3은 알루미나 기판상에서 성장한 A형 제올라이트의 결정 모양을 SEM으로 관찰한 결과이다. 사진 (A)는 지지체로 사용한 다공성알루미나 판의 표면 사진이다. 사진(B)에서는 제올라이트 A가 어느 정도 성장하여 자기들끼리 들러 붙으면서 성장하는 모습을 살펴 볼 수 있다. 반응시간의 경과와 함께 형성된 A 결정은 동일한 반응기질내에서 보다 안정상으로 알려진 P형 제올라이트로 전환되었는데, 사진 (C)는 알루미나상에서 성장된 A형 결정이 완전히 P형 제올라이트로 전환된 모습으로, 결정의 구조는 X선 회절분석으로 확인하였다. A형 결정은 cubic형으로 정육면체 형태나 모서리가 닳은 구형에 가까운 다면체로 형성되는데[20], 사진의 P형 결정은 끝이 날카로운 집합체로 성장하였다. 알루미나 지지체상에서 결정화시킨 A형 결정의 경우, 순수한 A형막으로 성장시키기 위해서는 반응시간의 조절이 어려웠으며 결정사이의 틈도 많이 존재하여 이 상태 그대로 분리막으로 사용하기는 힘들었다. 따라서 치밀하고 순수한 A형 제올라이트 막을 얻기 위하여 기존에 고상전환법으로 제올라이트를 합성하는 방법을 응용한 합성법을 시도하였다. 먼저 1.9 SiO₂-1.5 Na₂O-Al₂O₃-0.1 H₂O 조성이 되도록 반응물을 혼합한 뒤, 물은 첨가하지 않은 상태에서 이 분말을 2톤/cm²의 압력으로 디스크형으로 가압성형하고 100°C에서 결정화시켜 순수한 A형 무기막을 얻었다. Fig. 4는 합성한 A형 막의 X선회절 분석결과이다. X선회절도 상에 나타난 각각의 피크는 위에서 언급한 A형 결정의 특성피크들과 잘 일치함을 알 수 있으며, 고품상의 반응물은 모두 A형 제올라이트로 결정화되었음을 확인할 수 있었다. A형 제올라이트가 합성될 수 있는 조성의 반응물을 먼저 성형하여 건조시키고 이를 동일한 조성의 반응물 중에서 100°C로 처리하면 처음에 성형한 모양대로 고순도로 제올라이트화하였다. 일반적인 조건에서 제올라이트를 합성하면 대개 분말상태로 얻어지므로 관상의 형태로 제조하려면 합성된 제올라이트 분말에 무기바인더를 첨가하여 소성시킬 필요가 있다. 반면에 위와 같이 고품상



(A)



(B)



(C)

Fig. 3. SEM top view of porous alumina support (A), zeolite A films formed on the alumina support after 8 hrs hydrothermal reaction (B), and P type zeolite crystals transformed from zeolite A crystal after 24 hrs reaction (C).

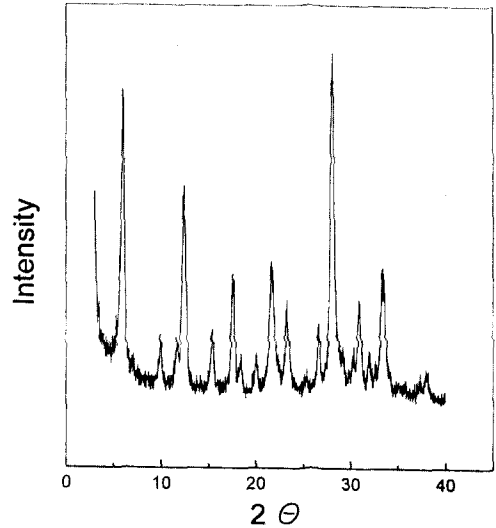
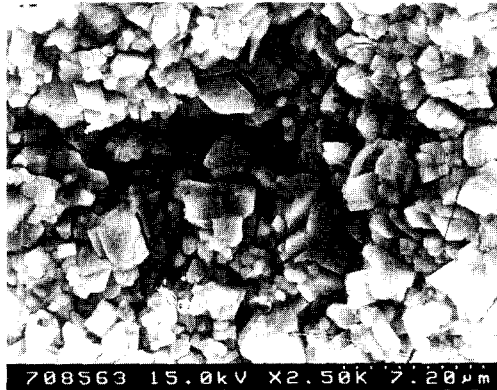


Fig. 4. X-ray diffractogram of zeolite A crystal synthesized by the hydrothermal treatment at 100°C after pressing the reaction mixture without addition of water.

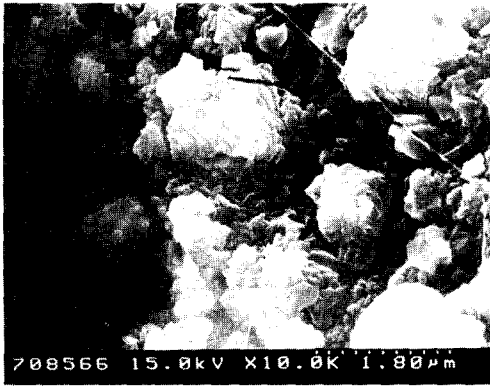
의 성형된 반응물을 결정화시키면 소위 Binderless Zeolite 결정막을 제조할 수 있다. Fig. 5는 위의 Fig. 4에 나타난 시료의 주사전자현미경 사진이다. 이 사진에서 보이는 바와 같이 막을 이루는 결정들은 틈이 거의 없이 치밀한 상태로 붙어서 제올라이트화하였다. 결정사이의 틈새가 전혀 없어야만 제올라이트의 분자체적 특성이 발휘될 수 있으며, A형 제올라이트 막제조에 있어서는 알루미늄 지지체상에 성장시키는 경우보다는 가압성형후 결정화시키는 방법으로 제조하는 것이 분리용 무기막의 제조에 적절한 것으로 생각된다.

ZSM-5형 제올라이트의 특성피크는 2θ 값 이 7.94, 8.80, 13.96, 14.79, 23.10, 23.98 등에서 나타난다[18]. Fig. 6은 $\text{SiO}_2\text{-}0.13 \text{ Na}_2\text{O-}52 \text{ H}_2\text{O-}0.12 \text{ TPAOH}$ 조성의 혼합물에 다공성 알루미늄 지지체를 함께 넣고 36시간동안 수열처리하여 알루미늄 표면상에 ZSM-5를 합성하고, 그 표면을 박막X선회절분석기로 분석한 결과이다. 이 조성에서는 ZSM-5형 제올라이트 결정이 알루미늄 지지체상에 잘 붙어서 성장하였으며 그 림의 결과로부터 순수한 ZSM-5결정만이 합성된 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 합성한 ZSM-5형 제올라이트 박막의 주사전자현미경 사진을 실은 것이다. Fig. 7 (A)의 막표면사진에서는 각이 진 6각형 판상 ZSM-5 결정이 서로 붙어 있는 상태로 나타나 있다. (B)사진은 사진



(A)



(B)

Fig. 5. Scanning electron microscope photograph of binderless zeolite A film formed by the hydrothermal crystallization after pressing the reaction mixture without addition of water. (top view (A) and cross section (B))

(A)의 확대된 모습이며, (D)는 알루미늄 지지체 위에서 성장한 ZSM-5형 제올라이트 결정층의 단면을 절단하여 관찰한 사진이다. 지지체 상에 붙어 성장한 ZSM-5형 제올라이트 결정은 치밀하게 서로 붙은 상태였다. 아울러 초기 합성반응물의 조성을 달리하여 합성한 ZSM-5의 주사전자현미경사진을 Fig. 7(C)에 나타내었다. (C)사진의 결정은 반응물의 다른 성분의 조성비율은 일정하게 하고 물의 양을 많게 한 경우로, 반응기질의 H_2O/Na_2O 몰비가 2배 증가된 경우이다. 이 때의 결정은 (A)의 경우보다 크게 성장하여 서로 붙은 형태를 나타내었다.

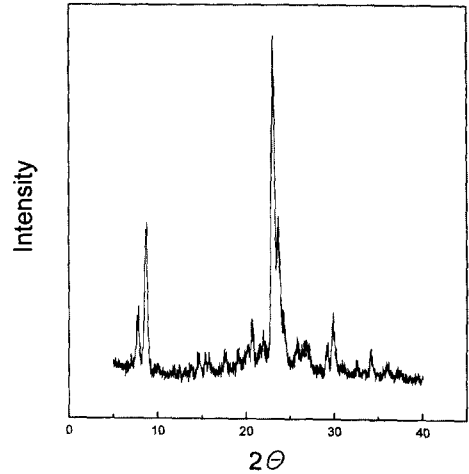
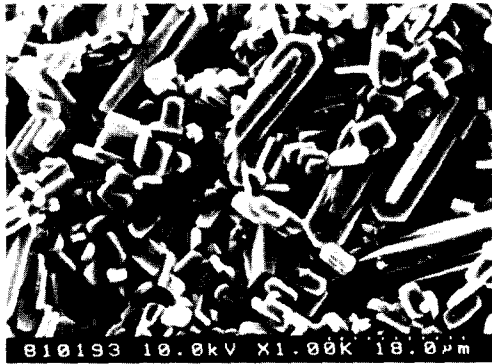


Fig. 6. Thin film X-ray diffractograms of ZSM-5 crystals grown on the porous alumina support after 36 hrs reaction at 170°C.

합성한 제올라이트 A와 ZSM-5 막의 표면부분을 FT-IR로 분석하고 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 제올라이트의 IR 흡수띠는 크게 internal tetrahedra와 external linkage에 의한 진동으로 구분된다. internal tetrahedra의 비대칭 신축진동은 $950 \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ 영역에서, T-O 굽힘진동은 $420 \sim 500 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타나며, external linkage의 double ring은 $500 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다[18]. 또한 external linkage에 대한 대칭신축과 비대칭신축 진동은 각각 $750 \sim 820 \text{ cm}^{-1}$ 및 $1050 \sim 1150 \text{ cm}^{-1}$ 에서 나타난다. 특히 ZSM-5형 제올라이트는 비틀린 double 5-ring을 구조중에 가지고 있으므로 이에 기인하는 피크가 540 cm^{-1} 부근에서 나타나는 것으로 알려져 있다[21]. Fig. 8의 결과에서 A형과 ZSM-5형 제올라이트 막은 위와 같은 제올라이트의 특징적인 흡수띠를 보여주고 있으며, 두 종류 모두 구조 내에 double ring을 가지고 있으므로 540 cm^{-1} 부근에서 약한 피크를 나타내며, 1100 cm^{-1} 부근에서는 비대칭신축진동을 살펴볼 수 있다. 골격구조중의 SiO_2/Al_2O_3 의 비가 A형 제올라이트에 비해 매우 높은 ZSM-5는 800 과 1100 cm^{-1} 부근의 흡수밴드가 높은 파장쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다.

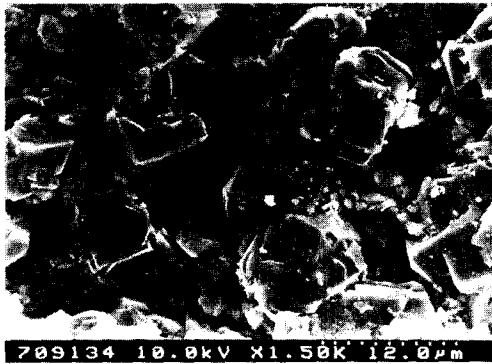
Fig. 9는 가압성형후 결정화시킨 A형 제올라이트막을 사용하여 물과 알코올의 혼합수용액에서 알코올을 분리시키는 투과실험을 수행하였을 때 초기 용액중의 알코올의 분율에 따른 투과플럭스를 도시한 결과이다. 투과플럭스는 알코올의 부피분율이 증가할수록 감소



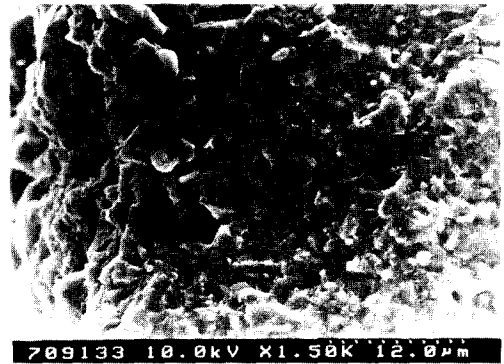
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 7. SEM top view of zeolite ZSM-5 films crystallized on the porous substrate form the substrate composition of $\text{SiO}_2\text{-}0.13 \text{ Na}_2\text{O-}52 \text{ H}_2\text{O-}0.12 \text{ TPAOH}$ (A), enlargement of A (B), and ZSM-5 films obtained from $\text{SiO}_2\text{-}0.13 \text{ Na}_2\text{O-}104 \text{ H}_2\text{O-}0.12 \text{ TPAOH}$ (C), and SEM cross section of C (D).

하였으나 알코올의 종류에 의해서는 큰 영향을 받지 않고 거의 유사한 경향을 나타내었다. 투과된 permeate 중에서 물에 대한 투과선택도를 살펴보기 위하여, 초기 용액중의 알코올의 부피분율을 달리하여 투과실험을 행하고 투과된 용액의 농도를 GC로 분석하였다. Feed 중의 알코올 부피분율변화에 따른 투과선택도를 알코올에 대한 물의 separation factor(α)로서 Fig. 10에 나타내었다. 이 결과에서 separation factor는 $(Y_w/Y_0)/(X_w/X_0)$ 로 정의하였으며, Y_w/Y_0 는 permeate중에서 알코올에 대한 물의 부피비이고 X_w/X_0 는 feed 중의 알코올에 대한 물의 부피비이다. Fig. 9와 10의 결과를 비교하면, 초기 feed중의 알코올 부피분율이 70% 까지 증가하여도 α 값은 거의 일정하였으며, feed중의 물의 농도가 더 감소하면 α 값은 에탄올의 경우에는 4200, 메탄올의 경우에는

수 있으나, 알코올과 같은 큰 분자는 세공내로 들어갈 수 없다. 막으로 성장한 제올라이트 결정에서 이와 같은 분자체 효과가 나타나기 위해서는 합성된 제올라이트 결정간에 크랙이나 핀홀이 전혀 없어야만 한다. 위의 결과에서 물이 제올라이트막 사이를 선택적으로 투과하는 것은 성장한 결정사이에 틈이 존재하지 않고 치밀하게 붙어있음을 의미한다.

A형 제올라이트와는 표면특성이 크게 달라 매우 소수성이며, 세공의 크기도 더 커져 주로 5.5Å의 세공으로 구성된 ZSM-5막을 사용하여 위와 같은 알코올/물혼합용액의 투과증발 실험을 수행하였다. Fig. 11은 feed중의 알코올 농도변화에 따른 투과플럭스와 separation factor값을 측정하여 그 관계를 나타낸 것이다. ZSM-5막은 A형 제올라이트막과는 현저히 다른 투과 특성을 나타내었다. feed 중의 알코올 농도가 증

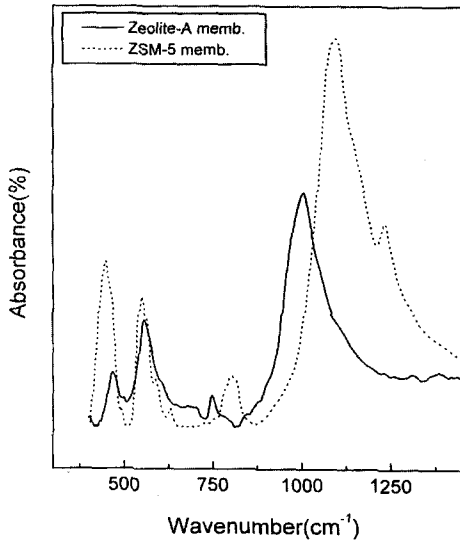


Fig. 8. The FT-IR spectrum of A-type zeolite crystals grown on the porous alumina support and that of ZSM-5.

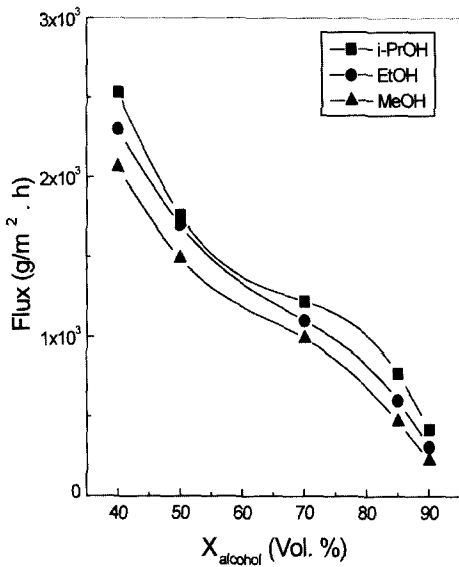


Fig. 9. Pervaporation flux of zeolite A membrane for water and alcohol mixtures as a function of feed concentration at 25°C.

가하여도 투과플럭스는 크게 변하지 않았으며, 특징적으로 알코올에 대한 물의 투과선택도인 α 값은 1이하를 보였다. ZSM-5막에서는 물보다는 알코올의 투과

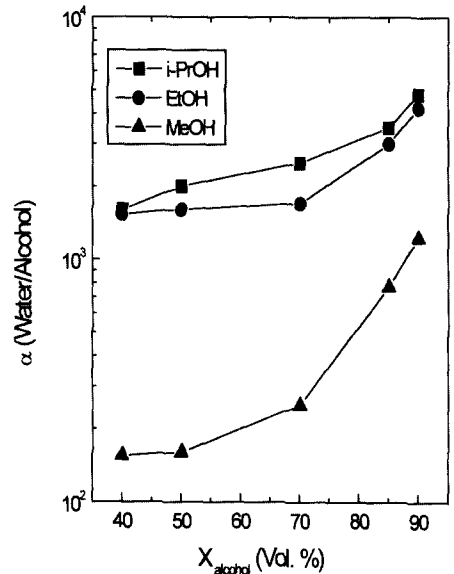


Fig. 10. Effect of feed concentration on the separation factor of zeolite A membrane for water and alcohol mixtures at 25°C.

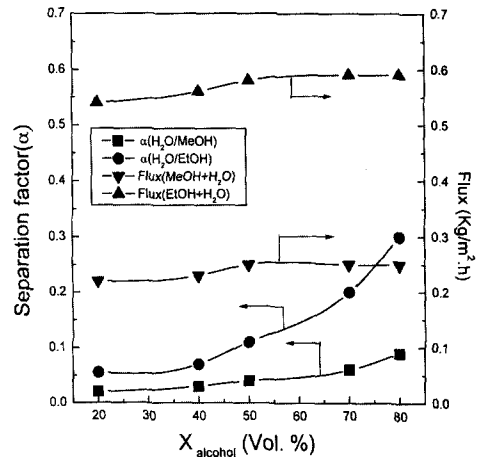


Fig. 11. Pervaporation flux and separation factor of ZSM-5 membrane for water and alcohol mixtures as a function of feed concentration at 25°C.

선택도가 더 큰 것을 알 수 있었다. ZSM-5의 세공은 물과 알코올 모두 흡착할 수 있을 정도로 크므로 분자크기에 따른 분리효과는 기대할 수 없다. 따라서 ZSM-5막 상에서 알코올에 대한 투과선택도가 높게 나타난 것은 소수성인 ZSM-5막 세공내부로 물과 알

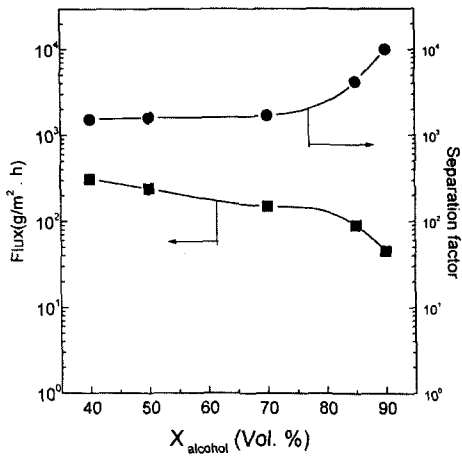


Fig. 12. Pevaporation performance of zeolite A membrane for water and alcohol mixtures by the osmotic pressure using the apparatus of Fig. 1(B).

코올이 흡착될 때 물보다 소수성이 더 큰 알코올이 우선적으로 경쟁적으로 흡착 및 확산되기 때문으로 생각된다.

이상의 실험은 permeate측에 진공을 걸어 수행한 것이었는데, 투과증발이 일어나는 추진력을 진공대신 osmotic pressure로 부여하고, 앞에서의 Fig. 1(B)와 같은 장치를 사용하여 투과특성을 검토하였다. 이 때 오른 쪽 부분의 포화 소금용액으로 투과된 알코올의 양은 분석하기 어려워 왼쪽 feed되는 부분의 농도를 측정하여 투과선택도를 구하였다.

A형 제올라이트막을 사용하고 feed중의 에탄올농도를 달리하여 플럭스와 선택도를 측정하였을 때, 에탄올의 농도가 증가하면 플럭스는 감소하고 투과선택도는 증가하는 현상을 보였는데, 이는 Fig. 9와 거의 유사한 경향이었다. 단지 투과플럭스의 값이 진공을 사용한 경우에 비하여 현저하게 낮아져서 feed중 에탄올의 부피분율이 40 일 때 300 g/m² · h 정도의 플럭스값을 나타내었지만 제올라이트막과 osmotic pressure를 겹복하여 투과증발시키는 것이 가능하였다. 현재는 탄화수소중에 포함된 물의 건조나 수백 ppm 이하로는 증류법으로 분리가 어려운 알코올/물 혼합물에서 선택적으로 물만을 제거하는 경우에, 세공크기가 3Å 정도인 KA형 제올라이트 분말을 펠렛으로 만들어 흡착법으로 사용하고 있다. 제올라이트를 막으로 제조하여 여러 분리공정에 적용하면 연속적인 처리가 가능할 뿐만 아니라 고순도분리에도 응용할 수 있을

것으로 기대된다.

4. 결 론

조성이 1.9 SiO₂-1.5 Na₂O-Al₂O₃-40 H₂O와 SiO₂-0.13 Na₂O-52 H₂O-0.12 TPAOH 인 반응물을 조제하고, 이 반응물에 다공성 알루미늄아관을 함께 넣어 결정화시킴으로써 각각 A형 및 ZSM-5형 제올라이트 결정이 알루미늄 표면에 성장된 제올라이트박막을 얻을 수 있었다. 합성된 A형 제올라이트 결정은 반응시간이 연장되면 보다 안정상인 P형 제올라이트로 전환되었다. 성장한 제올라이트 결정층의 단면을 절단하여 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 지지체 상에 붙어 성장한 A 및 ZSM-5형 제올라이트 결정은 치밀하게 서로 붙은 상태였다. 1.9 SiO₂-1.5 Na₂O-Al₂O₃-0.1 H₂O 조성의 반응물을 조제한 후에 물은 첨가하지 않은 상태로 균일하게 혼합하고 디스크형으로 가압성형하여 100℃에서 결정화시켜도 치밀하게 성장된 제올라이트 결정박막을 합성할 수 있었다. 이 방법으로 결정화시킨 경우에는 초기에 가압하여 성형한 형태로 제올라이트화 시키는 것이 가능하며 Binderless Zeolite 박막을 제조할 수 있었다. 박막으로 결정화시킨 A형 제올라이트를 물과 알코올의 혼합수용액에서 알코올을 분리시키는 실험을 수행하였을 때, 제올라이트 A 박막은 분자체(Molecular Sieve)기능을 통하여 물만을 선택적으로 투과시키는 것을 알 수 있었다. ZSM-5막에서는 ZSM-5의 세공이 물과 알코올 모두 흡착할 수 있을 정도로 크므로 분자크기에 따른 분리효과는 기대할 수 없었으며, 소수성의 표면특성으로 물보다는 알코올의 투과선택도가 더 크게 나타나는 것을 알 수 있었다.

감사의 글

이 논문은 1997년 한국학술진흥재단의 공모과제연구비에 의하여 연구되었기에 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka and K. Okamoto, *J. Mat. Sci. Letters*, **14**, 206 (1995).
2. E. Ruckenstein and L. Liang, *J. of Mem. Sci.*, **110**, 99 (1996).
3. W. Y. Chiang and C.L. Chen, *Polymer*, **39**,

- 2227 (1998).
4. Z. Gao, Y. Yue and W. Li, *ZEOLITES*, **16**, 70 (1996).
 5. M. C. Lovallo and M. Tsapatsis, *AICHE Journal*, **42**, 3020 (1996).
 6. V. Valtchev, S. Mintova and L. Konstaninov, *ZEOLITES*, **15**, 679 (1995).
 7. S. M. Csicsery, *ZEOLITES*, **4**, 202 (1984).
 8. H. G. Smolka and M. J. Schwuger, *Colloid and Polymer Sci.*, **256**, 270 (1978).
 9. S. Bhatia, "*Zeolite Catalysis: Principles and Applications*", CRC press Inc., Florida, p. 7 (1990).
 10. H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.*, **79**, 1589 (1975).
 11. R. D. Edelman, D. V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda and R. W. Thompson, *ZEOLITES*, **9**, 496 (1989).
 12. S. Z. Chen, K. Huddersman, D. Keir and L.V. C. Rees, *ZEOLITES*, **8**, 106 (1988).
 13. M. Matsugata, N. Nishiyama and K. Ueyama, *Microporous Materials*, **1**, 219 (1992).
 14. 富永博夫, "ゼオライトの 科学と應用", 1st ed., 野間 推 道 Ed. 講談社, 東京, p. 91 (1987).
 15. J. G. Tsikoyiannis and W. O. Haag, *ZEOLITES*, **12**, 126 (1992).
 16. T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri and M. Watanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **65**, 146 (1992).
 17. W. J.W. Bakker, F. Kapteijn, J. Poppe and J. A. Moulijn, *Journal of Membrane Science* **117**, 57 (1996).
 18. D.W. Breck, "*Zeolite, Molecular Sieve*", John Wiley & Sons, New York, p.353 (1974).
 19. 白崎高保, 小林正弘, 工業化學雜誌, **72**, 1042 (1969).
 20. 富永博夫, "ゼオライトの 科学と應用", 1st ed., 野間 推 道 Ed. p. 183, 講談社, 東京 (1987).
 21. E. L. Wu, T. E. Whyte and P. B. Venuto, *J. of Catal.*, **21**,384 (1971).