

결정학적으로 b/c-축 방향으로 배향된 모데나이트 제올라이트 분리막의 제조 및 투과증발 알코올 탈수 거동

김 영 무 · 이 두 형 · 김 민 지 · 조 철 희[†]

충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과
(2018년 10월 22일 접수, 2018년 10월 26일 수정, 2018년 10월 27일 채택)

Preparation and Pervaporative Alcohol Dehydration of Crystallographically b/c-axis Oriented Mordenite Zeolite Membranes

Young-Mu Kim, Du-Hyoung Lee, Min-Zy Kim, and Churl-Hee Cho[†]

Graduate School of Energy Science and Technology (GEST), Chungnam National University, 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

(Received October 22, 2018, Revised October 26, 2018, Accepted October 27, 2018)

요 약: 본 연구에서는 바늘형 종결정 코팅 양을 조절함으로써 결정학적으로 b-축 그리고 c-축으로 배향된 모데나이트 (MOR) 제올라이트 분리막을 제조하고 결정학적 배향이 투과증발 에탄올 탈수 거동에 미치는 영향을 고찰하였다. c-축으로 배향된 종결정의 코팅 양이 증가할수록 b-축에서 c-축으로 배향된 분리막이 얻어졌고 이는 진화론적 성장으로 설명되었다. b-축 방향으로 배향된 분리막의 경우 1000 이상의 높은 선택도와 0.2 kg/m²h의 총 투과도를 나타내었으며 c-축 배향된 분리막 보다 우수한 분리성능을 나타내었다. 이는 물의 운동역학적 직경이 b-축 방향으로 단일 존재하는 8R 기공채널의 직경에 비하여 작기 때문에 물의 이동이 방해되지 않는 반면 에탄올은 상대적으로 방해받기 때문으로 설명되었다. 따라서 본 연구로부터 바늘형 종결정 코팅 양을 조절함으로써 모데나이트 분리층의 결정학적 배향을 조절할 수 있었고, b-축으로 배향된 모데나이트 분리막이 보다 우수한 투과증발 에탄올 탈수 거동을 보임을 확인할 수 있었다.

Abstract: In the present study, crystallographically b- and c-axis oriented mordenite zeolite membranes were prepared and their pervaporative ethanol dehydration was investigated. The seed layer with a high coverage grew to be c-axis oriented dense layer, while the seed layer with a low coverage grew to be b-axis oriented layer. This phenomenon could be explained by the evolutionary selection growth mechanism. The b-axis grown membrane with 8-membered rings showed a high separation factor of above 1000 and a considerable total flux of around 0.2 kg/m²h. The c-axis grown, columnar structured membrane with 8- and 12-membered rings showed a low separation factor of less than 200 and a relatively high total flux of around 0.25 kg/m²h. The high performance of b-axis grown membrane was due to the relatively small opening of 8-membered rings. Water molecules can freely permeate through the openings, but ethanol molecules, difficultly. Therefore, in the present study, we introduced a new method to control crystallographic orientation of mordenite membrane by changing seeding amount of needle-like crystals, and elucidated that b-axis oriented mordenite membrane showed better performance than c-axis grown mordenite membrane.

Keywords: mordenite zeolite membrane, crystallographic orientation, needle-like seed, pervaporation, ethanol dehydration

[†]Corresponding author(e-mail: choch@cnu.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0001-5827-3659>)

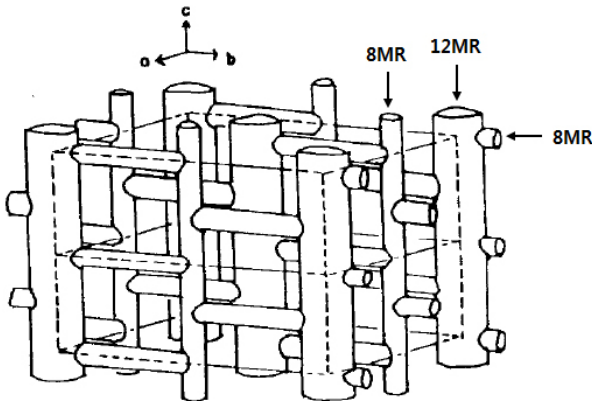


Fig. 1. Pore channel structure according to crystallographic orientation of mordenite zeolite[12].

1. 서 론

제올라이트 분리막은 다결정 알루미늄실리케이트 구조에 의한 분자체 가름, 열적 안정성, 화학적 불활성, 기계적 강도의 우수성 같은 장점으로 인하여 투과증발, 증기투과, 기체분리 등의 분리공정에서의 무기막 소재로서 연구되고 있다[1-5]. 그중 약 5 정도의 Si/Al 비를 갖는 모데나이트(MOR) 제올라이트 분리막은 강한 친수성과 내산성 특징을 갖기 때문에 산성 수용액 중에서 물을 선택적으로 투과증발 또는 증기투과 시킬 수 있어 아세트산 탈수, 반도체 용매 탈수, 바이오 디젤 제조 등의 공정에 적용이 기대되는 물질이다[6-10]. 모데나이트는 사방정계 구조이며 기본적으로 $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}] \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ 의 화학 조성을 갖는다. 모데나이트의 격자길이는 $a : 1.121 \text{ \AA}$, $b : 20.517 \text{ \AA}$, $c : 7.544 \text{ \AA}$ 이며, 8원자 고리($2.6 \times 5.7 \text{ \AA}$)와 12원자 고리($6.5 \times 7.0 \text{ \AA}$) 두 개의 기공 채널(channels) 구조가 b-축과 c-축을 따라 생성되어 있다[10-11]. Fig. 1[12]에 도식화한 모데나이트 구조에서 보듯이, b-축으로는 8원자 고리의 단일 채널, c-축으로는 8원자 고리와 12원자 고리의 다중 채널로 구성되어 있다. 따라서 모데나이트 결정의 결정학적 배향성 조절은 모데나이트 분리막의 분리 성능에 영향을 미칠 것으로 예상되어 진다.

이미 보고된 모데나이트 분리막을 이용한 투과증발 성능에 대한 문헌에 의하면, G. Li 등[13]은 다공성 α -알루미나 지지체 표면에 종결정 코팅 후 $36\text{SiO}_2\text{-}440\text{H}_2\text{O}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 조성으로 180°C 에서 48시간 동안 수열처리하여 c-축으로 성장된 모데나이트 분리막을 제조하였으며, 합성된 분리막은 75°C 에서 물/에탄올 선택

도 44, 총 투과도 $0.06 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 의 낮은 분리 성능을 나타내었다. R. Zhou 등[14]은 다공성 물라이트 지지체의 표면에 $1\text{SiO}_2\text{-}35\text{H}_2\text{O}\text{-}0.2\text{Na}_2\text{O}\text{-}0.1\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{NH}_4\text{F}$ 의 수열용액 조성으로 170°C 에서 16시간 동안 수열처리하여 b-축으로 성장된 모데나이트 분리막을 제조하였으며, 75°C 에서 물/에탄올 선택도 1,300, 총 투과도 $1.60 \text{ kg/m}^2\text{h}$ 의 높은 분리 성능 값을 확인하였다. 하지만 그들은 모데나이트 결정의 결정학적 배향성과 투과증발 성능의 연관성에 대해서는 자세히 고찰하지 않았으며, 문헌에 보고된 모데나이트 결정의 미세구조로부터 예측할 수 있었다. 최근, 모데나이트 분리막의 결정학적 배향성을 제어하기 위한 연구가 보고된 바 있다. M. Matsukata 등[15]은 다공성 α -알루미나 지지체 표면에 모데나이트 종결정을 코팅한 후 $36\text{SiO}_2\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0.15\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}z\text{H}_2\text{O}$ ($z = 460, 960$) 조성의 수열용액과 함께 반응기에 넣고 수열합성하여 모데나이트 분리막을 제조하였으며, 수분 함량을 변화시킴으로써 모데나이트 결정의 결정학적 배향성을 제어할 수 있다고 보고하였다. K. Sato 등[16]은 다공성 α -알루미나 지지체 표면에 종결정 코팅 후 $36\text{SiO}_2\text{-}960\text{H}_2\text{O}\text{-}10\text{Na}_2\text{O}\text{-}0.15\text{Al}_2\text{O}_3$ 조성의 수열용액과 함께 반응기에 넣고 180°C 에서 3-8시간 동안 수열합성 하였으며, 수열합성 시간의 증가에 따라 무작위 배향에서 b-축으로 배향된 분리막을 합성할 수 있었다. 반면, L. Gang 등[17]은 van der Drift (1967)[18]가 PbO층의 배향성을 설명하기 위해 처음으로 제안한 “진화론적 선택 (evolutionary selection)” 메커니즘을 기반으로 모데나이트 분리막의 배향성에 대해서 설명하였다. 그들의 연구에 의하면 지지체 표면에 높은 밀도로 무작위 배향을 가진 많은 수의 종결정은 성장과 함께 서로 닿아 두 개의 결정체가 만날 때, 덜 가파른 결정의 성장 전면은 가파른 결정의 측면에 닿아서 성장이 멈추고, 반면 가파른 결정의 성장은 계속되면서 지지체의 수직인 c-축으로 성장한 결정만이 생존할 수 있다고 설명하였다. 즉, 모데나이트 분리막을 제조하기 위해서 사용된 이차 성장 공정 중에 수분 함량, 수열합성 시간, 종결정 코팅 상태 등의 수열조건을 제어함으로써 결정학적으로 배향성을 갖는 모데나이트 분리막을 합성할 수 있다. 따라서, 결정학적 배향이 조절된 모데나이트 분리막을 안정적으로 확보하는 것과 특정 결정학적 방향으로 배향된 분리막이 어떤 투과증발 특성을 보이는지를 연구하는 것은 매우 흥미로워 보인다.

본 연구에서는 c-축으로 길게 발달된 바늘모양의 종

결정을 제조한 후에, 이를 지지체 표면에 코팅할 때에 코팅 양을 달리함으로써 van der Drift[18]가 제시한 진화론적 선택 성장을 유도 또는 억제시킴으로써 b/c-축 방향으로 선택적으로 배향된 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조하는 방법을 제시하였고, 합성된 b/c-축 방향으로 선택적으로 배향된 모데나이트 분리막의 투과증발 공정에서의 에탄올 탈수 거동을 고찰하여, 결정학적 배향이 용매 탈수 거동에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험

2.1. 실험재료

모데나이트 제올라이트 분리막 제조에 사용된 지지체는 슬립주입 방법에 의해 제조된 100 mm 길이의 외경 7.5 mm, 내경 5 mm, 기공경 140 nm, 기공률 약 30%의 다공성 α -알루미나 튜브형 지지체[19]이었으며, 지지체 표면에 종결정을 도입한 후 모데나이트 수열용액을 이용하여 이차성장시켜 제조하였다. 사용된 지지체 내부에 불순물을 제거하기 위하여 아세톤으로 5회 초음파 세척하였으며, 100°C 오븐에서 12시간 동안 건조시킨 후에 사용하였다.

2.2. 실험 방법

2.2.1. 모데나이트 종결정 제조 및 코팅

모데나이트 종결정은 모데나이트 입자를 합성한 후 초음파 처리로 분산시켜 나노크기의 모데나이트 입자만을 발취하여 사용하였다. 모데나이트 입자를 합성하기 위해 사용된 원료는 천연 모데나이트 입자(Jisim tech, KOR), NaOH (97%, Wako, Japan), NaAlO_2 (Al_2O_3 , 51.0-55.0%, Na_2O , 38.0-42.0%, Mole ratio 1.1-1.3, Showa, Japan), colloidal silica (LUDOX AS-30, SiO_2 30%, H_2O 70%, Aldrich, USA)이었다. 입자 합성을 위한 최종 수열용액의 몰비는 $1\text{SiO}_2\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.76\text{NaOH-}40\text{H}_2\text{O}$ 이었으며, 수열용액은 비이커에 증류수, NaOH, NaAlO_2 , colloidal silica를 순차적으로 첨가한 후 천연 제올라이트 입자를 3 g 첨가하여 제조하였다. 제조된 수열용액은 24시간 동안 상온에서 교반한 후 테플론 용기가 장착된 수열 반응기에 넣고 140°C에서 72시간 동안 수열처리 하였다[20]. 반응이 끝난 후 반응기 내에 제조된 분체를 회수하여 pH가 7이 될 때까지 증류수로 여러 번 세척한 후, 50°C에서 3일 동안 건조시켰다. 제조된 분체는 모데나이트 결정상과 형상을 확인하기 위

하여 X-선 회절분석(X-ray diffraction, X-pert Pro, Netherlands)과 냉전계형 장방출 주사전자현미경(Ultra-high resolution scanning electron microscope) 분석을 수행하였다.

합성된 모데나이트 입자는 PVC 용기에 증류수와 함께 넣고 60 kJ의 에너지와 20%의 출력으로 30분 동안 초음파 처리하였으며, 이 과정을 총 5회 반복하여 분산시켰다. 초음파 처리된 분산 용액은 15,000 rpm으로 10분 동안 원심분리하여 나노크기의 입자가 분산되어있는 상등액만을 발취한 후 증류수에 넣어 종결정 용액을 제조하였다. 지지체 표면에는 제조된 종결정 용액을 이용하여 침지코팅법으로 모데나이트 종결정을 코팅하였다. 침지코팅에 사용된 지지체는 내부에 종결정 용액이 들어가는 것을 방지하기 위해 양 끝에 테플론 테이프를 이용해 막아준 후, 침지 코팅장치를 이용하여 하강시간 0.2 cm/s, 유지시간 120 s, 상승시간 0.2 cm/s 조건에서 지지체 표면에 코팅하였다. 침지코팅이 한 번씩 끝날 때마다 50°C에서 1시간 동안 건조시켜 지지체 표면에 수분을 충분히 제거해주었고, 이 과정을 총 3회 반복하였다. 이때 지지체 표면에 코팅되는 종결정 양은 종결정 용액에서의 종결정 농도를 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 제조하여 조절하였다. 종결정 농도를 달리하여 코팅된 지지체는 주사전자현미경 분석을 수행하여 지지체 표면에 코팅된 종결정의 양을 확인하였다. 또한 주사전자현미경 사진을 이용한 이미지분석을 수행하여 지지체 표면에 코팅된 종결정의 덮음 정도(coverage)를 확인하였다.

2.2.2. 모데나이트 분리막 합성

종결정 용액에서의 종결정 농도를 달리하여 코팅된 각각의 지지체는 모데나이트 분리층을 형성하기 위해 $1\text{SiO}_2\text{-}40\text{H}_2\text{O-}0.76\text{NaOH-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 몰비의 수열용액을 이용하여 테플론 용기가 장착된 반응기에 넣고 170°C에서 24시간 동안 수열처리 하였다. 수열용액 제조에 사용된 원료 물질과 제조 방법은 제올라이트 입자 합성에 사용된 방법과 동일하였다. 수열반응이 끝난 후 합성된 분리막을 회수하여 24시간 동안 증류수로 여러 번 세척하였고, 50°C에서 48시간 동안 건조하였다. 합성된 분리막의 결정상을 확인하기 위해 X-선 회절분석을 수행하였으며, 2θ 는 5-45° 범위에서 분석되었다. 또한, 합성된 분리막의 결정립 형상과 분리층의 두께를 비교하기 위하여, 분리막의 표면과 단면의 주사전자현미경

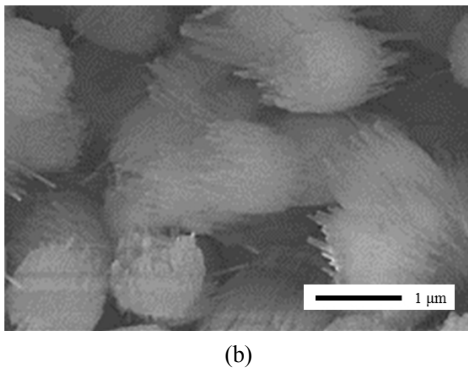
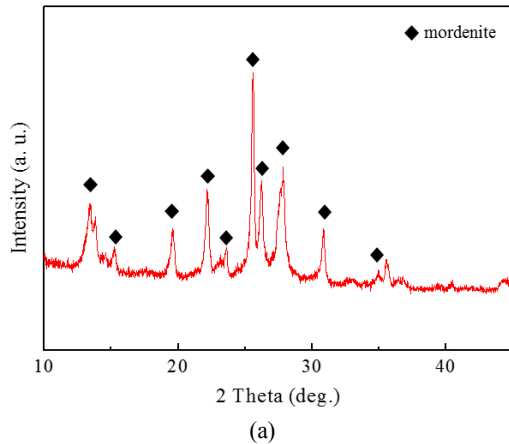


Fig. 2. (a) XRD pattern and (b) SEM image of as-synthesized mordenite particles. XRD pattern reported for isotropic mordenite particles was included in Fig. 1(a).

분석을 수행하였다.

2.3. 투과증발 실험

합성된 분리막의 물/에탄올 분리성능은 분리막 모듈이 장착된 투과증발 장치를 이용하여 평가되었다. 공급액은 50 wt%의 물/에탄올 혼합물을 사용하였으며, 공급액의 유속은 1 L/min이었다. 온도조절장치가 장착된 수조(feed tank)에서 70°C의 온도를 유지하며 실험을 진행하였고, 막 표면에서의 농도 분극이 일어나는 것을 방지하기 위하여 200 rpm으로 교반하며 실험을 진행하였다. 투과증발 실험은 총 8시간 동안 수행하였으며, 1 시간마다 분리막을 통과하여 액체질소 트랩에 수집된 투과물질의 질량을 측정하여 분리막의 투과도를 계산하였다. 분리막의 선택도는 투과물질과 수조에서 채취한 공급물질을 가스 크로마토그래피(gas chromatography) 장비를 이용해 농도분석을 수행하여 계산되었다. 분리막의 투과도와 선택도를 계산하기 위한 식은 다음과 같다.

$$\text{투과도}(J) : \frac{w}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{선택도}(a_{\text{water/ethanol}}) : \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2)$$

여기서 A 는 투과면적(m^2), w 는 투과한 물질의 질량(g), t 는 투과 시간(h), y_i 는 투과 측 물의 농도, y_j 는 투과 측 에탄올의 농도, x_i 는 공급 측 물의 농도, x_j 는 공급 측 에탄올의 농도를 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 모데나이트 종결정

Fig. 2는 $1\text{SiO}_2\text{-}40\text{H}_2\text{O}\text{-}0.76\text{NaOH}\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 조성의 수열용액을 이용하여 140°C에서 72시간 동안 합성된 분체의 X-선 회절 무늬와 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 2(a)에 합성된 분체의 피크가 모데나이트 피크와 잘 일치하는 것을 확인하였으며[21], 모데나이트 피크 이외의 피크는 관찰되지 않는 것으로 보아 순도 높은 모데나이트 입자가 합성된 것을 확인하였다. Fig. 2(b)에 합성된 모데나이트 입자의 주사전자현미경 사진으로부터 합성된 모데나이트 입자는 바늘형 구조의 일차입자가 일정한 방향으로 응집되어 약 1 μm 크기의 구형을 이루고 있는 것을 관찰하였다. 상세한 모데나이트 입자 합성 방법은 보고된 바 있다 [20]. 응집된 모데나이트 입자는 초음파 처리하여 분산시켰으며, 분산된 입자를 종결정으로 사용하였다. Fig. 3(a)은 초음파 처리된 모데나이트 입자의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 응집된 바늘형 구조의 입자가 초음파 처리에 의해서 약 100-500 nm 크기로 분산된 것을 확인하였다. 모데나이트 결정 형상은 Fig. 3(a)의 미세구조에 도식화한 그림[22]과 같이 바늘형 구조이며, 바늘의 긴 방향은 c-축 방향을 바늘의 측면은 b-축 방향임을 알 수 있다. 즉, 합성된 모데나이트 입자는 c-축으로 성장한 바늘형 입자가 바늘 측면에서 서로 응집하여 구형을 형성하며, 초음파 처리에 의해 응집되어 있던 바늘 측면이 분산된 것을 확인할 수 있었다. 합성된 구형 응집 모데나이트 입자와 분산된 바늘형 모데나이트 입자의 입자크기 분포도는 Fig. 3(b)에 나타내었다. 응집된 구형 모데나이트 입자의 입도분포범위와 평균입경은 각각 0.6-3, 1.5 μm 이었으며, 분산된 바늘형 모데나

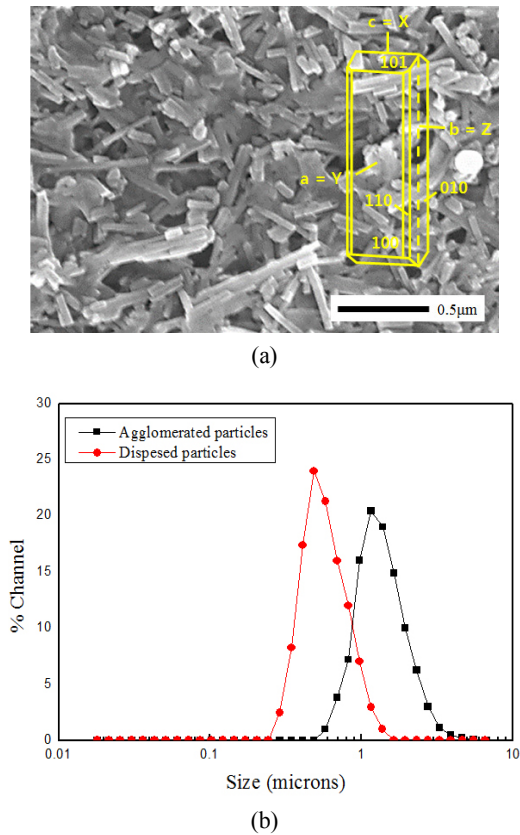


Fig. 3. (a) SEM image and (b) laser scattering particle size distribution of ultrasonicated mordenite zeolite particles. For comparison, laser scattering particle size distribution before ultrasonication was included in Fig. 2(b).

이트 입자는 각각 0.3-1, 0.5 μm 로 초음파 처리 이후에 모데나이트 입자의 크기가 분산되어 작아진 것을 확인하였다.

3.2. 침지코팅법을 이용한 종결정 코팅

지지체 표면에 코팅되는 종결정 양을 조절하기 위하여 종결정 용액의 종결정 농도를 각각 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 달리하였으며, 이때 지지체의 표면과 침지코팅된 지지체 표면의 주사전자현미경 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 도입된 바늘형 구조의 종결정은 c -축 방향이 지지체 표면과 평행하게 위치하였으나, c -축 방향은 지지체 표면에서 무작위로 위치하였다. 경우에 따라서 b -축 면이 평행하게 위치하는 종결정 무리도 관찰되었다. 또한 종결정 용액의 종결정 농도가 증가함에 따라 지지체 표면에 코팅되는 종결정의 양이 증가함을 확인할 수 있었다. 또한 종결정 용액의 종결정 농도가 증

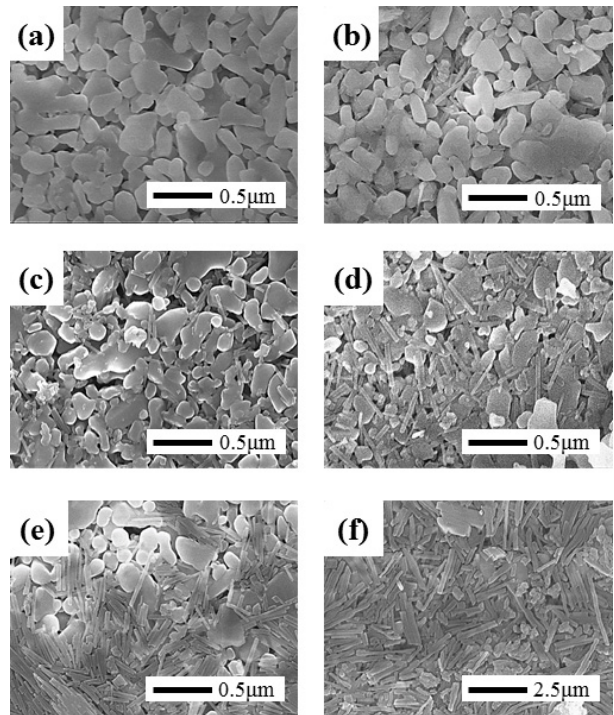


Fig. 4. SEM images for top-surfaces of (a) α -alumina tubular support and α -alumina tubular supports seeded in aqueous solutions having seed amounts of (b) 0.025, (c) 0.05, (d) 0.1, (e) 0.25 and (f) 0.5 wt%.

가함에 따라 지지체 표면에 코팅되는 종결정의 양이 증가함을 확인할 수 있었다. Fig. 4(a)는 분리막 합성에 사용된 α -알루미나 튜브형 지지체를 나타내었다. 종결정 용액의 종결정 농도를 0.025 wt%로 한 경우(Fig. 4(b)), 약 20개 정도의 종결정 입자로 이루어진 종결정 덩어리가 일부 지지체 표면 기공에 도포되었지만 대부분 알루미나 표면이 덮이지 않을 것을 알 수 있다. 종결정 용액의 종결정 농도를 0.05 wt%로 한 경우(Fig. 4(c)), 약 40-50개 정도의 종결정 입자가 지지체 표면에 전체적으로 분포하고 있었지만, 조대한 알루미나 결정입 부근에는 종결정이 코팅되지 않음을 알 수 있다. 종결정 농도를 0.1 wt%로 한 경우(Fig. 4(d)), 0.025, 0.05 wt% 농도의 종결정 용액으로 코팅을 한 지지체에 비하여 종결정 코팅 양이 증가하였지만, 여전히 일부 알루미나 입자 표면에는 종결정이 코팅되지 않은 것을 확인할 수 있었다. 종결정 농도를 0.25 wt%로 한 경우(Fig. 4(e)), 종결정 입자들이 지지체 표면 일부에 조밀하게 코팅되어 있었지만, 다른 일부부분에는 여전히 알루미나 입자가 관찰되었다. 종결정 농도를 0.5 wt%로 한 경우(Fig.

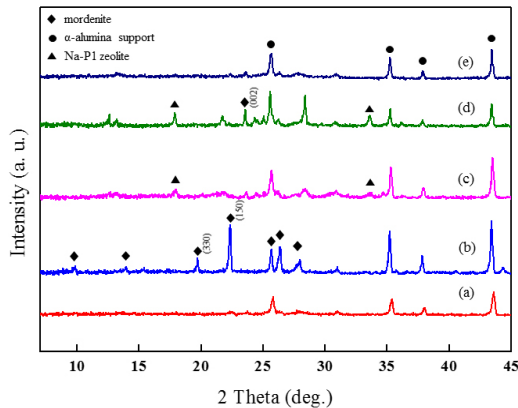


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of mordenite membranes prepared by using α -alumina tubular supports seeded in aqueous solutions having seed amounts of (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.25 and (e) 0.5 wt%. For comparison, XRD pattern reported for isotropic mordenite particles was included in Fig. 4.

4(f)), 전체적으로 종결정 지지체 표면을 덮고 있었으며, 종결정이 코팅되지 않은 영역은 관찰되지 않았다. 지지체 표면에 코팅된 종결정 양의 분포를 정확하게 비교하기 위하여, 종결정 용액의 종결정 농도를 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 증가하여 얻어진 종결정 코팅된 지지체의 주사전자현미경 사진을 이용한 이미지 분석을 수행하였으며, 이로부터 지지체 표면에 코팅된 종결정의 덮음 정도를 확인하였다. 그 결과, 종결정 용액의 종결정 농도가 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 증가함에 따라서 종결정의 덮음 정도는 각각 2, 10, 20, 40, 90%로 증가하였다. 결과적으로 종결정 용액의 종결정 농도가 증가할수록 지지체 표면에 코팅된 종결정의 양이 증가하는 것을 확인하였다.

3.3. 모데나이트 분리층 형성

Fig. 5는 종결정 수용액의 농도를 달리하여 코팅된 지지체를 $1\text{SiO}_2\text{-}40\text{H}_2\text{O}\text{-}0.76\text{NaOH}\text{-}0.05\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 수열용액을 이용하여 170°C 에서 24시간 동안 이차 성장시켜 제조된 분리막의 표면에 대한 X-선 회절 무늬를 나타내었다. 모든 시편의 X-선 회절 무늬에서 α -알루미나 피크(\bullet)와 모데나이트 결정성 피크(\blacklozenge)가 관찰되었다. 모데나이트 피크는 결정학적 배향성에 따라서 동일한 회절피크의 상대강도가 다르게 나타나는데, b-축으로 성장한 모데나이트 피크는 2θ 가 22.20° 에서 (150) 회절피크가, c-축으로 성장한 모데나이트 피크는 2θ 가

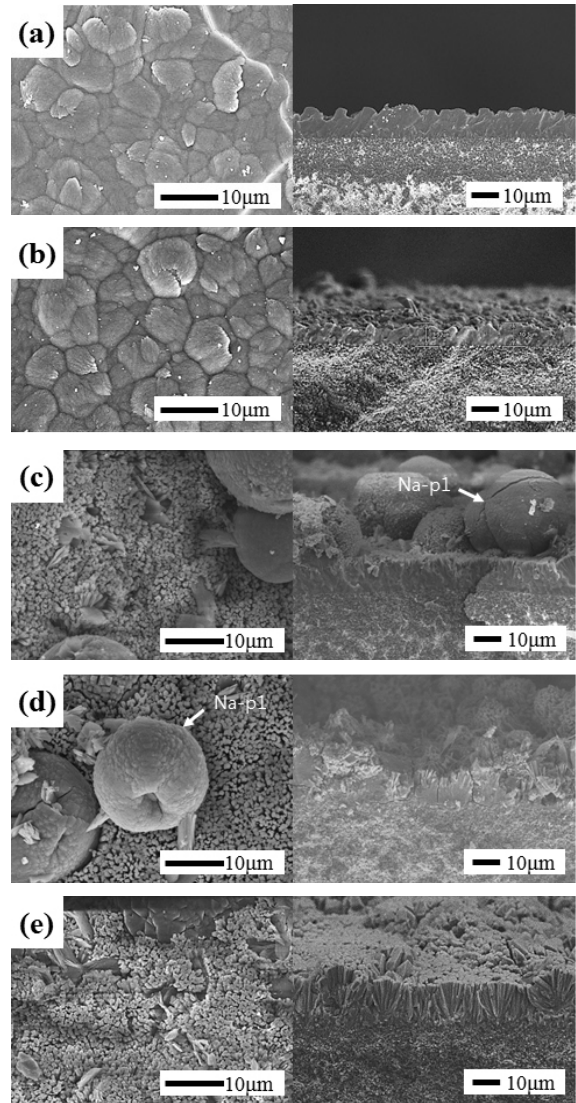


Fig. 6. SEM images for top-surface and cross-section of mordenite zeolite membranes prepared by using α -alumina tubular supports seeded in aqueous solutions having seed amounts of (a) 0.025, (b) 0.05, (c) 0.1, (d) 0.25 and (e) 0.5 wt%.

23.16° 에서 (002) 회절피크가 관찰된다. 종결정 용액의 종결정 농도가 0.025 wt%인 경우(Fig. 5(a)), 2θ 가 22.20° 에서 b-축으로 성장한 피크가 관찰되었지만 피크의 강도가 낮은 것을 보아 모데나이트 결정 형성이 낮은 것으로 확인되었다. 종결정 농도가 0.05 wt%인 경우(Fig. 5(b)), 2θ 가 22.20° 에서 b-축으로 성장한 모데나이트 피크의 강도가 매우 높은 것을 관찰되었으며, 이는 결정성이 매우 높은 것임을 알 수 있었다. 반면, 종결정 농도를 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 증가시킨 경우

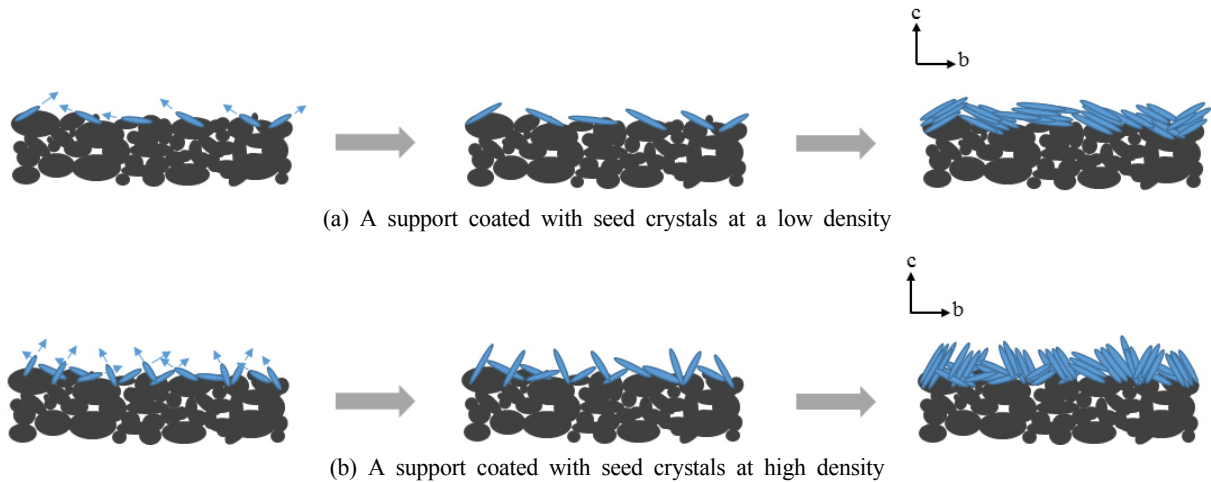


Fig. 7. Schematic representation for secondary growth of mordenite zeolite layer on the surface of α -alumina support having (a) high and (b) low seed coverage.

(Fig. 5(c-e)), b-축으로 성장한 모데나이트 피크의 강도가 줄어들거나 관찰되지 않았으며, 2θ 가 23.16° 에서 c-축으로 성장한 모데나이트 피크의 강도가 증가한 것을 확인하였다. 즉, 종결정 용액의 조절정 농도가 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 증가함에 따라서 모데나이트 분리층은 초기 b-축 방향으로 배향하다가 c-축으로 배향성이 바뀔 수 있었다.

Fig. 6에 종결정 수용액의 농도를 달리하여 합성된 분리막의 표면과 단면의 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 종결정 용액의 종결정 농도가 0.025 wt%인 경우(Fig. 6(a)), 표면 사진에서 수 μm 크기의 구형 또는 타원형의 결정립계가 형성되었으며, 바늘형 일차입자가 지지체 표면에서 b-축으로 성장된 것을 확인할 수 있었다. 마찬가지로, 종결정 농도가 0.05 wt%인 경우(Fig. 6(b))도 바늘형 일차입자로 구성된 수 μm 크기의 결정립계가 관찰되었으며, 바늘형 일차입자가 좀 더 뚜렷하게 형성된 것을 확인하였다. 이는 바늘형 종결정이 지지체의 수평인 c-축으로 성장하면서 구형 또는 타원형의 니들형의 일차입자로 이루어진 결정을 형성하기 때문에, 지지체 표면에서는 b-축이 성장된 것으로 보여진다. 종결정 농도를 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 증가시킨 경우(Fig. 6(c)-(e)), 바늘형 입자가 지지체 표면에서 c-축으로 모데나이트 분리층이 성장하였으며, 표면에서 관찰된 바늘형 입자의 단면 크기는 약 200 nm 이하였다.

결론적으로, 지지체 표면에 코팅되는 바늘형 종결정의 양을 조절함으로써 모데나이트 분리층의 결정학적

배향성을 조절할 수 있었다. van der Drift 등에 의해 제시된 진화론적 선택 성장 모델에 따르면 모데나이트 분리막 배향성은 무작위 배향성을 가진 종결정의 성장에서, 두 개의 결정체가 만날 때 지지체와 수평으로 성장하는 결정체가 지지체와 수직으로 성장하는 결정체의 측면에서 만나게 되면 성장이 멈추기 때문에, 지지체와 수직인 c-축으로 성장하는 결정체만 생존한다고 설명하였다. 본 연구에서는 바늘형 종결정 코팅 양이 적은 경우, 지지체 표면에서 b-축으로 성장된 결정입이 관찰되었다. Fig. 4(b), (c)의 주사전자현미경 사진에서 보듯이, 종결정 사이의 간격이 넓고 종결정이 지지체와 수평인 방향으로 도포되어 있을 경우, 지지체의 표면에서 b-축으로 성장하여 바늘형의 일차입자가 지지체 표면에 평행한 형태에서 성장할 수 있었다. 즉, 바늘형 구조의 종결정 입자들간에 성장의 방해를 받지 않으면 지지체와 평행한 b-축 방향으로의 성장이 우선적으로 선호된다. 반면, Fig. 4(d)-(f)와 같이 종결정 코팅 양이 증가함에 따라 종결정이 무작위로 치밀하게 도포된 경우, 종결정이 서로 방해를 받으며 성장하기 때문에 종국적으로 c-축 방향이 지지체와 수직하게 성장한다. Fig. 7에 바늘형 종결정의 밀도가 어떻게 모데나이트 제올라이트 분리막의 배향성을 바꿀 수 있는지 도식적으로 나타내었다. Fig. 7(a)처럼 지지체 표면에 결정의 밀도가 적으면 결정들이 성장을 하는 과정에서 서로 만날 확률이 적어지면서 표면위에서 도입된 바늘형 입자들이 표면에너지에 의해 모서리 부분으로 성장을 할 때, 지지

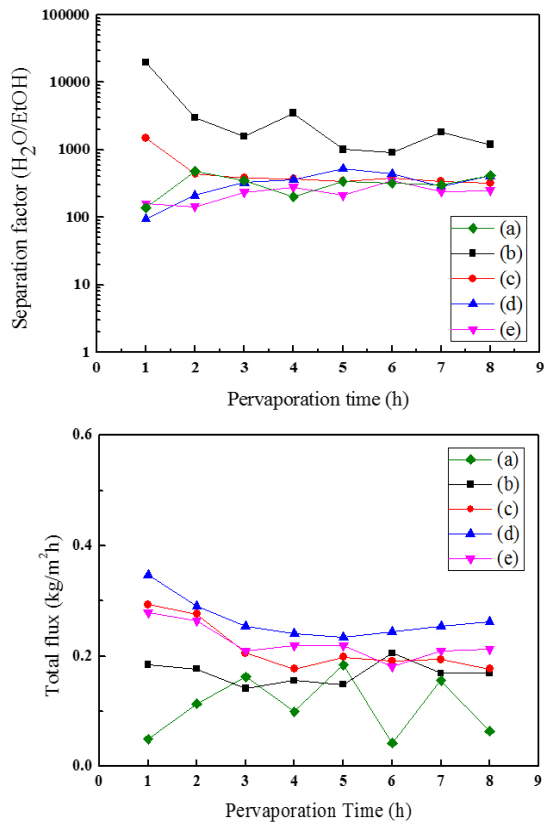


Fig. 8. (a) Separation factor and (b) total flux of mordenite zeolite membranes synthesized with different seed concentration.

체의 평행인 b-축 방향으로 성장한다. 반면 Fig. 7(b)의 경우, 종결정의 양이 늘어나 지지체 표면의 밀도가 높아지면 결정들이 이차성장하며 만나게 될 확률이 높아지고, 이때 완만한 각도로 성장하던 결정들은 상대적으로 가파른 각도로 성장하던 결정들에 가로 막히면서 결과적으로 c-축 방향으로 성장이 우선적으로 선호된다.

또한 종결정 용액의 종결정 농도가 0.025, 0.05, 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 증가함에 따라서, 합성된 모데나이트 분리층의 두께는 각각 10, 10, 12, 14, 20 μm 로 종결정의 농도가 증가하면서 두께가 증가하는 경향성을 보였다. 이는 도입된 종결정의 양이 증가하기 때문에 나타나는 현상으로 보인다. 또한, 종결정 용액의 종결정 농도가 0.1, 0.25 wt%인 경우(Fig. 6(c), (d)), 합성된 분리막의 표면에 약 15 μm 크기의 구형이 관찰되어지는데 문헌[23]에 의하면 Na-P1 제올라이트 상인 것이 예측되어진다. Fig. 5(c), (d)의 X-선 회절 무늬에서 알루미늄 피크와 모데나이트 피크 이외의 피크가 2θ 가 17.66

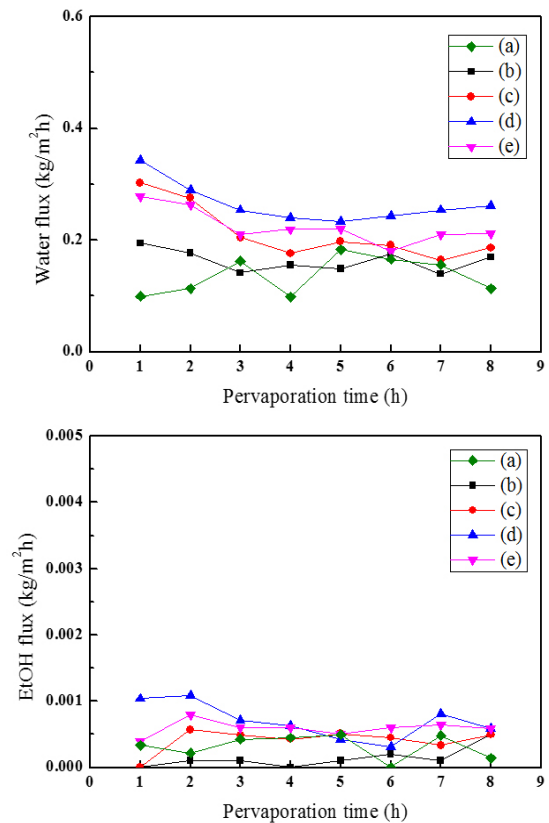


Fig. 9. (a) Water and (b) ethanol fluxes of mordenite zeolite membranes synthesized with different seed concentration.

에서 관찰되었으며 이는 GIS Na-P1 제올라이트의 회절 피크이다. GIS Na-P1 제올라이트 입자 합성과 모데나이트 분리막 합성에 사용되는 수열용액의 조성비가 유사하기 때문에 모데나이트 분리막 합성에서 일부 GIS Na-P1 제올라이트 입자가 합성되는 것으로 보여진다 [24]. 하지만 GIS Na-P1 입자는 모데나이트 분리층 사이에 형성된 것이 아닌, 분리층 표면에 일부 덮여 있는 것으로 보여진다. 따라서 GIS Na-P1 제올라이트 상은 모데나이트 분리막의 분리성능에는 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다.

3.4. 투과증발 성능

종결정 용액의 종결정 농도를 조절하여 결정학적으로 b/c-축으로 배향된 분리막의 투과증발 성능을 Fig. 8에 나타내었다. 투과증발 성능은 50 wt%의 물/에탄올 혼합물을 이용하여 70°C에서 수행하였으며, 물/에탄올 선택도와 총 투과도를 비교하였다. 합성된 모데나이트 분리막의 물/에탄올 선택도는 종결정 용액의 종결정 농

Table 1. Pervaporative Ethanol Dehydration Performance of Mordenite Membrane Reported in Literatures and this Study

Seed	Synthesis condition		PV test condition				PV results		Ref.
	Hydrothermal solution	Time (h)	Temp. (°C)	Feed (wt% EtOH)	Temp. (°C)	Growth orientation	Total flux (kg/m ² h)	SF (α W/E)	
Needle (500 nm)	SiO ₂ : H ₂ O : NaOH : Al ₂ O ₃ (1 : 40 : 0.76 : 0.05)	24	170	50	70	b-axis	> 0.2	> 1,000	This study
Needle (500 nm)	SiO ₂ : H ₂ O : NaOH : Al ₂ O ₃ (1 : 40 : 0.76 : 0.05)	24	170	50	70	c-axis	0.25	200	This study
0.1 μ m	SiO ₂ : H ₂ O : Na ₂ O : Al ₂ O ₃ (36 : 440 : 10 : 0.15)	48	180	10	75	c-axis	0.06	44	[13]
-	SiO ₂ : H ₂ O : Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : NH ₄ F (1 : 35 : 0.2 : 0.1 : 0.1)	16	170	10	75	b-axis	1.60	1,300	[14]
0.5 mm	SiO ₂ : H ₂ O : Na ₂ O : Al ₂ O ₃ (1 : 80 : 0.38 : 0.025)	24	180	10	150	-	0.16	170	[25]
-	SiO ₂ : H ₂ O : NaOH : Al ₂ O ₃ (1 : 40 : 0.76 : 0.05)	24	170	75	95	random	0.08	75	[26]
1 μ m	SiO ₂ : H ₂ O : Na ₂ O : Al ₂ O ₃ (1 : 80 : 0.38 : 0.025)	8	180	10	75	random	0.17	104	[27]
-	SiO ₂ : H ₂ O : Na ₂ O : Al ₂ O ₃ : TEABr (40 : 2500 : 11.4 : 1.5 : 1.5)	2-4day	170	15	75	random	0.60	3,800	[28]

도에 비례한 경향성을 보이지 않았으며, 분리층의 결정 배향성과 결정성에 의존한 것으로 나타났다. 특히, 종결정 농도를 0.05 wt%로 하여 b-축으로 배향된 높은 결정성을 갖는 분리막의 경우, 1,000 이상으로 가장 높은 선택도와 0.2 kg/m²h 이하의 낮은 투과도를 나타내었다. 반면, 종결정 농도를 0.025 wt%로 하여 낮은 결정성의 b-축으로 배향된 분리막의 경우, 1,000 이상의 선택도와 평균 0.1 kg/m²h 이하의 낮은 투과도를 보였다. 반면, 종결정 농도를 0.1, 0.25, 0.5 wt%로 하여 c-축으로 배향된 분리막의 경우, 200 이하의 낮은 선택도와 평균 0.2 kg/m²h의 높은 투과도를 나타내었다. Fig. 9는 물 투과도와 에탄올 투과도를 시간에 따른 그래프로 나타내었다. Fig. 9에서의 물 투과도는 앞선, Fig. 8에서의 총 투과도 그래프와 거의 유사한 값을 갖는 것을 확인하였다. 에탄올 투과도는 대부분 0.001 kg/m²h 이하의 낮은 값을 나타냈으며, b-축으로 성장한 0.025, 0.05 wt%의 농도로 합성한 분리막이 c-축으로 성장한 0.1, 0.25, 0.5 wt%의 농도로 합성한 분리막 보다 훨씬 낮은 에탄올 투과도를 나타내었다. 이것은 c-축으로 성장한 분리막은 기공이 12원자 고리(6.5 × 7.0 Å)와 8원자 고리(2.6 × 5.7 Å)의 다중 채널로 존재하기 때문에 크기가 4.5 Å인 에탄올 분자가 12원자 고리를 통하여 쉽게 투과 할 수 있지만, b-축으로 성장한 분리막의 기공은 8

원자 고리의 단일 채널로만 구성되어 있기 때문에 에탄올이 투과하지 못해 낮은 에탄올 투과도와 높은 물 선택도를 갖는다고 판단된다. 따라서 에탄올의 탈수 거동에서 우수한 물 선택도를 갖는 분리막을 합성하기 위해서는 8원자 고리의 단일 채널로 형성되어, 지지체와 평행한 b-축 방향으로 이차성장된 결정성 높은 분리막이 유리하다는 것을 알 수 있다.

Table 1에 기존에 보고되어진 모데나이트 분리막과 본 연구에서 제조된 분리막의 투과증발 분리 성능을 나타내었다. 보고되어진 문헌[13,14,25-28]에서 수열용액의 조성이나 합성조건은 조금씩 다르지만, 결과적으로 c-축이나 무작위로 배향되어 합성된 모데나이트 분리막의 성능은 대부분 b-축으로 배향된 분리막의 분리성능보다 낮은 값을 나타낸 것을 확인할 수 있다. 이처럼 본 연구에서는 같은 조성과 합성조건으로 제조된 분리막에서도 결정학적 배향성에 따라 투과성능이 차이가 난다는 것을 확인하였고, 0.05 wt%의 종결정 용액의 농도로 합성되어 b-축으로 제조된 분리막은 기존에 보고되어진 분리막중에서도 상당히 높은 성능을 갖는다는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 바늘형 모데나이트 종결정 코팅 양을 조절함으로써 결정학적으로 b-축 또는 c-축으로 배향된 모데나이트 제올라이트 분리막을 제조하고 결정학적 배향이 투과증발 에탄올 탈수 거동에 미치는 영향을 고찰하여 다음과 같은 사실을 밝혀내었다. 첫째, 지지체에 도입된 종결정의 양이 적을 시 이차성장을 하는 종결정끼리 만나게 될 확률이 낮아 “진화론적 선택” 성장이 발생하지 못하여 b-축으로 배향된 모데나이트 분리막이 제조되었다. 반면, 지지체의 도입된 종결정의 양이 증가할 시에는 “진화론적 선택” 성장이 발생하여 최종적으로 c-축으로 배향된 모데나이트 분리막이 합성되었다. 둘째, 투과증발 실험을 통해 b/c-축으로 우선적으로 배향된 분리막의 물/에탄올 분리성능을 비교했을 때, b-축으로 배향된 분리막이 1,000 이상의 선택도와 0.2 kg/m²h 이상의 총 투과도로 c-축 배향된 분리막보다 높은 성능을 가진 것을 확인하였다. 이는 b-축 방향으로 배향된 분리막은 8원자 고리(2.6 × 5.7 Å)의 기공채널로 구성되기 때문에 2.9 Å의 물 분자는 투과가능 하지만 4.5 Å의 에탄올 분자는 투과하기 어렵기 때문에 선택도가 높아진 것으로 판단된다. 결론적으로, 바늘형 종결정의 “진화론적 선택” 성장 조절을 통해 결정학적 배향성을 조절하고, 에탄올 탈수 거동을 확인하였으며, 모데나이트 결정의 배향성 조절이 분리막의 분리성능 향상에 중요한 영향을 미치는 것을 확인하였다.

감 사

이 연구는 미래창조과학부 KCRC (Korean CCS R&D Center) Korea CCS 2020 사업의 일환(과제번호 : 2014M1A8A1049310)으로 지원되었음에 감사드립니다.

Reference

1. Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, and H. H. Funke, “Organic/water separation by pervaporation with a zeolite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **117**, 163 (1996).
2. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto, and F. Mizukami, “Potentials of silicate membranes for the separation Alcohol/water mixtures studies in surface”, *Science and Catalysis.*, **84**, 1175 (1994).
3. Shuang Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “X-type zeolite membranes: Preparation, characterization and pervaporation performance”, *Micro. Meso. Mater.*, **53**, 59 (2002).
4. H. S. Choi, J. H. Kim, S. K. Lee, and H. H. Park, “Dehydration characteristics of I-propyl alcohol aqueous solution through NaA zeolite membrane”, *Membr. J.*, **12**, 158 (2002).
5. G. J. Kim and S. J. Nam, “Synthesis of microporous zeolitic membranes and application in alcohol/water separation”, *Membr. J.*, **9**, 97 (1999).
6. P. K. Bajpai, “Synthesis of mordenite type zeolite”, *Zeolites.*, **6**, 2 (1986).
7. A. A. Shaikh, P. N. Joshi, N. E. Jacob, and V. P. Shiralkar, “Direct hydrothermal crystallization of high-silica large-pore mordenite”, *Zeolites.*, **13**, 511 (1993).
8. C. Shao, H. Y. Kim, X. Li, S. J. Park, and D. R. Lee, “Synthesis of high-silica-content mordenite with different SiO₂/Al₂O₃ ratios by using benzene-1,2-diol as additives”, *Mater. Lett.*, **56**, 24 (2002).
9. J. E. Gilbert and A. Mosset, “Large crystals of mordenite and MFI zeolites”, *Mater. Res. Bull.*, **33**, 997 (1998).
10. T. Sano, S. Wakabayashi, Y. Oumi, and T. Uozumi, “Synthesis of large mordenite crystals in the presence of aliphatic alcohol”, *Micro. Meso. Mater.*, **46**, 67 (2001).
11. K. Shiokawa, M. Ito, and K. Itabashi, “Crystal structure of synthetic mordenite”, *Zeolite*, **9**, 170 (1989).
12. M. Fatima, V. Marques, D. B. Lopes, J. B. Brandao, and C. A. Henriques, “Polyethylene synthesis catalyzed by Cp₂ZrCl₂ supported on mordenites with different physico-chemical properties”, *Z. Naturforsch.*, **61b**, 312 (2005).
13. G. Li, X. Su, and R. Lin, “Preparation of highly water-selective mordenite membranes via post-syn-

- thetic treatment with oxalic acid”, *Mater.*, **61**, 23 (2007).
14. R. Zhou, Z. Hu, N. Hu, L. Duan, X. Chen, and H. Kita, “Preparation and microstructural analysis of high-performance mordenite membranes in fluoride media”, *Micro. Meso. Mater.*, **156**, 166 (2012).
 15. M. Matsukata, K. Sawamura, T. Shirai, M. Takada, Y. Sekine, and E. Kikuchi, “Controlled growth for synthesizing a compact mordenite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **316**, 18 (2008).
 16. K. Sato, K. Sugimoto, T. Kyotani, N. Shimotsuma, and T. Kurata, “Synthesis, reproducibility, characterization, pervaporation and technical feasibility of preferentially b-oriented mordenite membranes for dehydration of acetic acid solution”, *J. Membr. Sci.*, **385**, 20 (2011).
 17. G. Li, R. Lin, E. Kikuchi, and M. Matsukata, “Growth mechanism of a preferentially oriented mordenite membrane”, *J. Zhejiang. Univ. Sci. B*, **6**, 369 (2005).
 18. A. van der Drift, “Evolutionary selection, A principle governing growth orientation in vapour-deposited layers”, *Philips Res. Repts.*, **22**, 267 (1967).
 19. E. M. Yang, H. R. Lee, and C. H. Cho, “Effect of precursor alumina size on pore structure and gas permeation properties of tubular α -alumina support prepared by slip casting process”, *Membr. J.*, **26**, 372 (2016).
 20. D. H. Lee, S. F. Alam, H. R. Lee, P. Sharma, C. H. Cho, and M. H. Han, “Template-free hydrothermal synthesis of high phase purity mordenite zeolite particles using natural zeolite seed for zeolite membrane preparation”, *Membr. J.*, **26**, 381 (2016).
 21. M. M. J. Treacy and J. B. Higgins, “Collection of simulated XRD powder patterns for zeolite”, pp. 244-245, 4th Edition, Elsevier, Netherlands (2001).
 22. <http://www.iza-online.org/natural/Datasheets/Mordenite/mordenite.htm>, October 18 (2018).
 23. P. Kunecki, R. Panek, A. Koteja, and W. Franus, “Influence of the reaction time on the crystal structure of Na-P1 zeolite obtained from coal fly ash microspheres”, *Micro. Meso. Mater.*, **266**, 102 (2018).
 24. Musyoka and N. Mulei, “Hydrothermal synthesis and optimisation of zeolite Na-P1 from South African coal fly ash”, *Univ of West. Cape*. (2009).
 25. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronas, M. Menedez, and J. Santamaria, “Preparation of mordenite membranes for pervaporation of water-ethanol mixture”, *Desalination.*, **148**, 25 (2002).
 26. L. Casado, R. Mallada, C. Téllez, J. Coronas, M. Menéndez, and J. Santamaria, “Preparation, characterization and pervaporation performance of mordenite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **216**, 135 (2003).
 27. A. Navajas, R. Mallada, C. Tellez, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, “Study on the reproducibility of mordenite tubular membranes used in the dehydration of ethanol”, *J. Membr. Sci.*, **299**, 166 (2007).
 28. Y. Zhang, Z. Xu, and Q. Chen, “Synthesis of small crystal polycrystalline mordenite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **210**, 361 (2002).