

Faujasite 제올라이트 분리막을 통한 프로필렌/프로판 분리 메커니즘 규명에 대한 연구

민 혜 현 · 박 유 인* · 장 중 산* · 박 용 기* · 조 철 희†

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

Elucidation of the Mechanism of Propylene/Propane Separation through Faujasite Zeolite Membrane

Hae-Hyun Min, You-In Park*, Jong-San Chang*, Yong-Ki Park*, and Churl-Hee Cho†

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

*Center for Convergent Chemical Process, National Research Council of Science & Technology, 141 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34114, Republic of Korea

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

요 약: 본 연구에서는 NaY 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로판 분리 메커니즘을 규명하고자 하였다. 투과온도 증가 시에 프로필렌과 프로판 투과도는 증가하다 최고점을 보이고 감소하였고 약 50-60°C 부근에서 최대 선택도를 보였다. 혼합가스 프로판 투과도는 단일가스 투과도 보다 작았고, 프로필렌/프로판 혼합가스 선택도는 단일가스 투과선택도보다 우수하였다. 시간에 따른 혼합가스 투과거동 실험에서, 투과시간이 증가함에 따라서 프로필렌 투과도는 증가하는 반면, 프로판의 투과도는 감소하였고 선택도는 증가하였다. 위의 모든 실험결과는 NaY 제올라이트 분리막을 통한 프로필렌/프로판 분리는 선택적으로 흡착된 프로필렌의 프로판 투과 억제에 의해 일어나며 프로필렌 투과는 표면확산에 의해 지배된다는 것을 나타낸다. 프로필렌/프로판(89 : 11) 혼합가스에 대하여 분리막은 50°C, 4 bar에서 선택도 12, 프로필렌 투과도 497 GPU를 나타내었다. 따라서 본 연구에서 제조된 NaY 제올라이트 모세관 분리막은 가격이 저렴하고 우수한 분리성능을 보이기 때문에 프로필렌/프로판 분리를 위한 유망한 분리막 소재임을 확인할 수 있었다.

Abstract: In this study, propylene/propane separation mechanism through NaY zeolite membrane was investigated. As permeation temperature increased, both propylene and propane permeances increased, saturated and decreased again, and a maximum selectivity was shown at around 50 to 60°C. Propane permeance in mixed gas experiment was much smaller than that in single gas experiment, and propylene/propane mixed gas selectivity was much larger than single gas permselectivity. As permeation time increased in transient permeation experiment, propylene permeance initially increased and saturated, while propane permeance decreased and saturated. All the experimental results announced that propylene/propane separation through NaY zeolite membrane was from preferentially adsorbed propylene molecules. The adsorbed propylene molecules efficiently prevented propane molecules from permeating through the membrane, and surface diffused through the membrane. NaY zeolite capillary membrane prepared in the present study showed a high mixed gas selectivity of 12 and high propylene permeance of 497 GPU for a propylene/propane (89 : 11) mixture at 50°C and 4 bar. Therefore, it was concluded that NaY zeolite membrane is one of promising membrane materials for propylene/propane separation due to the low cost and high separation performance.

Keywords: NaY zeolite membrane, propylene/propane separation, preferential adsorption, surface diffusion

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

1. 서 론

프로필렌과 프로판 같은 올레핀 파라핀은 석유화학 산업에서 가장 많이 이용되는 기초 원료로서 나프타 분해 공정을 통해 생산된다. 특히 프로필렌과 프로판은 경질의 나프타(C5~C7)를 열분해 하고 저온 증류 공정으로 가스를 분리하는 과정을 거쳐 생산된다. 이 공정은 석유화학산업에서 가장 많은 에너지를 소비하는 단일공정 중 하나이며 유지 및 가동에 많은 비용을 필요로 한다. 따라서 올레핀과 파라핀 분리 공정에서의 에너지 및 비용 절감을 위한 기술개발이 요구되고, 이에 관한 연구가 폭넓게 진행되고 있다. 그중 저온 증류 공정을 대체할 기술로 분리막을 이용한 분리 기술이 주목받고 있으며, 막분리 공정은 상(phase) 변화를 위한 추가적인 에너지가 필요하지 않고, 운전조건의 변화에 유연한 조작이 가능하기 때문에 많은 관심을 받고 있다 [1,2]. 특히, 프로필렌/프로판 분리에서 혼합기체 중 프로필렌의 농도가 90%로 높고, 압력 또한 수십 기압에 이르러 막분리 공정에 적용되기 유리한 조건으로 그 관심이 더욱 높다.

현재까지 올레핀/파라핀 분리를 위한 분리막 소재로는 유리질 고분자(glassy polymer), 촉진수송(facilitated transport), 탄소 분자체(carbon molecular sieve), 제올라이트(zeolite) 분리막 등이 연구되어져 왔다. 고분자 분리막은 여러 가지 폴리이미드에 대해 연구되었다. 그중에서도 6FDA를 dianhydride로 갖는 폴리이미드 고분자 분리막의 선택도는 최대 50으로 분리막 소재 중에서 우수한 프로필렌 분리 성능을 갖는 것으로 알려져 있다. 하지만 투과도가 낮은 단점이 있으며, 고분자 분리막 소재의 가소화(plasticization)로 장기 안정성 측면에서 취약하다 [3,4]. 촉진수송막은 Ag, Cu 등 금속 이온을 포함하고 있어 올레핀과의 결합으로 π -착화물(complex)을 형성하여 올레핀을 분리하기 때문에 선택도가 우수한 장점이 있다. 그러나 증발(evaporation)에 의한 용매손실, 금속 이온의 환원 현상 등의 문제점이 있어 고분자 분리막과 마찬가지로 장기 안정성의 확보에 어려움이 있다. 탄소분자체 분리막은 프로필렌/프로판 선택도가 10 이상으로 분리 성능이 우수하다. 하지만 폴리이미드 등의 전구체를 열분해 하여 제조한 것으로 다른 분리막들에 비해 상대적으로 대량 생산이 어려우며, 공기 중에 장기간 노출될 경우 산화되는 단점이 있다. 반면, 무기

막의 일종인 제올라이트 분리막은 다공성의 물질로 다른 분리막들에 비해 투과도가 우수하며, 분리물질에 따라 다른 흡착 특성을 가지고 있어 선택도 또한 우수하다. 또한 열적 및 화학적으로 안정하여 장기 안정성 확보에 용이하고, 저온 증류와 같은 공정의 저온 및 저압 조건에서도 운전이 가능하여 운전 조건에 매우 유연하고 안정적인 소재이다. 특히, 제올라이트 중에서도 faujasite 제올라이트를 이용하여 Ag^+ 이온으로 금속이온교환하였을 경우 40°C에서 프로필렌/프로판(50 kPa/ 50 kPa)혼합기체에 대하여 55.4의 선택도로 성능이 매우 우수한 것으로 알려져 있다 [5-9]. 하지만 Ag^+ 이온은 고가이며 산화되는 문제점이 있다. 따라서 저가의 금속 이온이 도입되며 산화되지 않는 안정한 제올라이트 분리막의 개발이 필요하다.

Na형 faujasite 제올라이트는 Si/Al 몰비에 따라 1.5 이상인 경우 NaY 제올라이트와 1.5 이하인 경우 NaX 또는 13X 제올라이트로 분류된다. faujasite 제올라이트는 탄화수소(Hydrocarbon)에 대해 촉매 활성을 나타낸다고 알려져 왔다 [1,7,10,11]. 제올라이트에 대하여 프로필렌은 프로판보다 높은 흡착성질을 가져 프로필렌의 선택적 분리가 가능하다. 또한, 제올라이트 NaY의 기공은 7.4 Å으로 프로필렌과 프로판의 kinetic diameter (4.0 Å, 4.3 Å [12,13])와 비교하였을 때, 높은 투과속도를 기대할 수 있다 [7,14,15]. V. Nikolakis 등 [7]은 faujasite형 제올라이트 중 NaX 제올라이트 분리막을 이용하여 프로필렌/프로판, 벤젠/사이클로헥센, 벤젠/n-헥센, 톨루엔/n-헵텐, 에틸렌/메탄의 등 포화/불포화 탄화수소(saturated/unsaturated hydrocarbon)의 분리 성능에 대한 연구를 보고하였다. 프로필렌/프로판 혼합기체의 분리막에 대한 압력이 101 kPa이고, 40°C의 투과온도에서 6.2의 선택도와 1.4 mmolm⁻²s⁻¹의 투과도를 확인하였고, 스테판-맥스웰 식(Stefan-Maxwell formulation)에 기초한 수착(sorption) 확산 모델에 의하여 불포화 성분이 우선적으로 스며들어 포화/불포화 탄화수소의 혼합물을 분리한다고 설명하였다. I. G. Giannakopoulos 등 [16]은 헬륨(sweeping) 조건에서의 프로필렌, 프로판 단일기체 및 혼합기체에 대한 faujasite형 제올라이트 분리막 연구를 보고하였다. 단일기체의 최대 선택도(ideal selectivity)는 투과온도 35°C에서 28, 프로필렌/프로판(55 kPa/46 kPa) 혼합기체의 선택도(separation factor)는 투과온도 100°C에서 13.7이었다. 또한, 온도가 증가함에 따라 프로판의 투과속도가 높아진다고 보고

하였다. 지금까지 보고된 Na형 faujasite에 대한 프로필렌/프로판 분리 연구들은 분리성능에 대한 연구가 대부분이며, 분리 거동에 대한 연구는 심도 있게 진행되지 않았다.

따라서 본 연구에서 faujasite 제올라이트 분리막의 올레핀/파라핀 분리 기구를 고찰하기 위하여 프로필렌, 프로판의 단일 기체 투과 실험, 프로필렌 89%-프로판 11% 혼합기체에 대한 온도 및 압력별 혼합기체 투과 실험, 그리고 시간에 따른 시간 의존적(transient) 투과 거동을 고찰하였다. 위의 실험결과를 토대로 faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로판 분리 기구(mechanism)를 이해하고자 하였다.

2. 실험

2.1. NaY 제올라이트 분리막 제조

프로필렌/프로판 기체 투과 거동을 확인하기 위하여 NaY 제올라이트 분리막을 제조하였다. 분리막에 사용된 지지체는 중공사형 α -알루미나(Al_2O_3 , 0.5 μm , AES-11, Sumitomo Co, Japan) 지지체이었으며, 실험실에서 제조된 것이었다. 일반적으로 제올라이트 분리막은 종결정의 이차성장으로 제조되며, NaY 제올라이트와 분리막 제조에 대한 연구는 많이 보고된 바 있다. 나노크기의 고순도의 NaY 제올라이트 종결정을 도입하기 위하여 P. Sharma 등[18]이 보고한 방법을 이용하여 $1Al_2O_3-3.4SiO_2-2.5(TMA)_2O-0.05NaOH-370H_2O$ 몰비의 수열용액으로 종결정을 제조하였고, 제조된 종결정은 진공 여과방법으로 지지체에 도입되었다. 종결정이 도입된 지지체는 Cho 등[20]이 보고한 방법으로 $0.75Al_2O_3-7.5SiO_2-14NaOH-840H_2O$ 몰비의 수열용액에서 90°C에서 18시간 동안 합성되어 NaY 제올라이트 분리막으로 제조되었다.

2.2. 기체 투과 거동

제조된 NaY 제올라이트 분리막의 프로필렌/프로판의 기체 투과거동을 확인하기 위해 분리막에 대한 단일기체와 혼합기체 투과유량(flux)과 투과도(permeance), 선택도(selectivity)를 확인할 수 있는 올레핀/파라핀 용 기체투과 장치를 구축하였다. 장치의 주입부(Feed side)는 주입되는 각 기체의 주입량(Feed flow)을 조절하기 위한 유량조절기(Mass Flow Controller)와 주입압력(Feed pressure)을 조절할 수 있는 배압조절기(Back pressure

regulator)를 설치하여 주입유량과 주입압력을 각각 100-200 cc/min, 2-4 bar로 조절하였다. 합성된 분리막은 모듈화되었으며, 온도에 따른 기체 투과 거동을 확인하기 위해 오븐 내에서 장치와 연결되었다. 이때 투과 온도는 30-100°C이었다. 투과부(Permeate)는 모듈을 투과한 기체의 성분 및 농도를 확인하기 위해 FID-GC와 기체의 투과 속도를 측정할 수 있는 전자식 비눗방울 유량계(bubble flow meter)로 구성하였고, 분리막을 투과하지 못한 기체는 잔류부(Retentate side)로 배출되도록 구성되었다. 단일기체와 혼합기체에 대한 투과 거동을 비교하기 위하여 단일기체로는 프로필렌 단일기체(C_3H_6 , 99.99%)와 프로판 단일기체(C_3H_8 , 99.99%)가 사용되었으며, 혼합기체로는 89% 프로필렌-11% 프로판 혼합기체가 사용되었다. 일반적으로 분리막의 기체 투과도는 투과유속 또는 투과도와 선택도로 표현된다. 투과유속(flux, J)은 분리막을 투과하는 기체의 속도를 의미하며, 분리막의 단위 면적을 투과하는 기체의 단위 시간당 몰수 또는 체적 몰수로 아래의 식 (1)처럼 정의된다.

$$J = \frac{Q}{At} \quad (1)$$

여기서 Q 는 분리막을 투과한 기체의 양, A 는 분리막의 면적, t 는 투과 시간을 나타낸다.

투과도(permeance, P)는 분리막의 단위 면적 단위 시간 당 단위 분압차이 당 투과하는 기체의 체적 또는 몰수로 정의되며 식 (2)처럼 정의된다.

$$P = \frac{Q}{At\Delta\rho} = \frac{J}{\Delta\rho} \quad (2)$$

여기서 $\Delta\rho$ 는 주입부와 투과부의 해당기체에 대한 분압 차이를 나타낸다.

선택도는 분리막을 투과하는 기체 중 해당 기체의 상대적인 속도를 의미하며, 단일기체에 대한 투과 선택도(permeselectivity, Π)와 혼합기체에 대한 선택도(selectivity, α)로 구분된다. 투과도선택도는 식 (3)으로 정의할 수 있으며, 단일기체의 투과도를 각각 P_1 , P_2 라 하면, $\Pi_{1,2}$ 는 기체 2에 대한 기체 1의 투과선택도를 구할 수 있다.

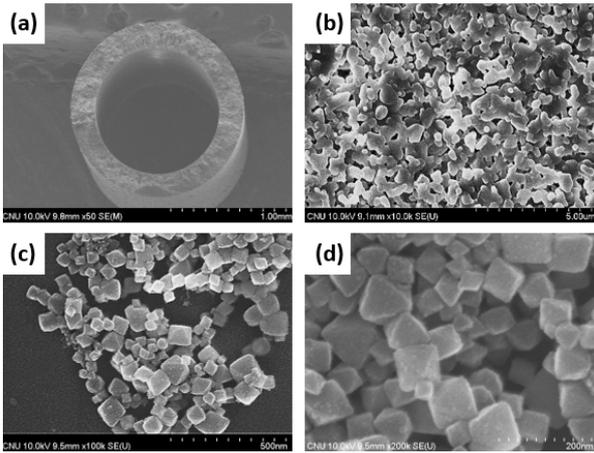


Fig. 1. SEM images of (a), (b) α -alumina capillary support and (c), (d) as-synthesized NaY zeolite seed.

$$\Pi_{1,2} = \left(\frac{P_1}{P_2} \right) \tag{3}$$

혼합기체에 대한 선택도는 식 (4)와 같이 주입구와 투과부에서의 각 기체의 몰분율로 정의 할 수있으며 있다. 주입부의 기체 1과 2의 몰분율을 y_1 과 y_2 로 나타낼 수 있으며 투과부에서의 기체 1과 2의 몰분율을 x_1 과 x_2 로 나타낼 수 있다[20,21].

$$\alpha_{1,2} = \frac{\frac{x_2}{x_1}}{\frac{y_2}{y_1}} \tag{4}$$

3. 결과 및 고찰

3.1. NaY 제올라이트 분리막

NaY 제올라이트 중공사 분리막을 제조하기 위하여 중공사 α -알루미나 지지체와 나노크기 NaY 제올라이트 종결정 입자를 실험실에서 제조하여 사용하였다. 이의 제조방법은 별도로 보고할 예정이다. Fig. 1(a)와 (b)에 이차성장법에 사용된 중공사 α -알루미나 지지체의 저배율 파면과 고배율 표면 주사전자현미경 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)에서 볼 수 있듯이 중공사 α -알루미나 지지체의 외경은 1 mm, 내경은 0.8 mm, 길이 140 mm이었으며, Fig. 1(b) 표면에 관찰된 기공은 0.2 μ m이었다. 기공구조를 명확하게 하기 위하여 수은 기공계 (Mercury porosimetry)를 이용하여 중공사 지지체를 분

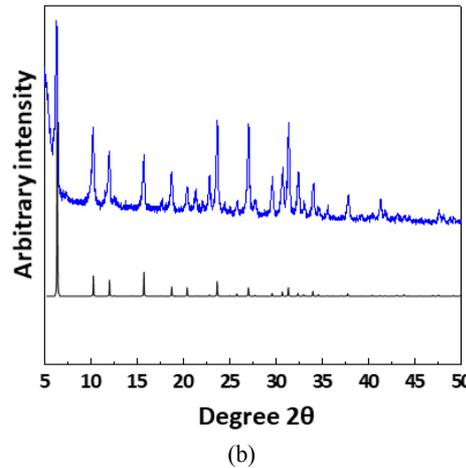
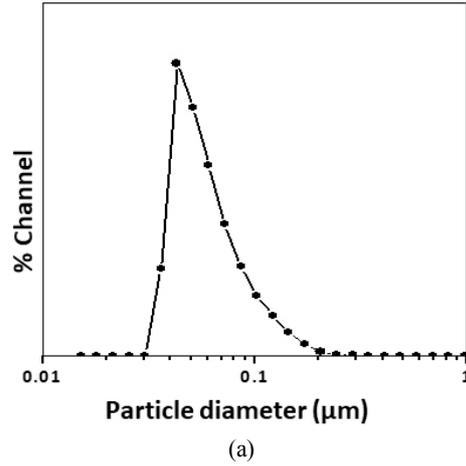


Fig. 2. (a) DLS particle size distribution and (b) XRD pattern of as-synthesized NaY zeolite seeds.

석한 결과 기공률은 41 vol%, 평균 기공경은 0.4 μ m이었다. 또한, Fig. 1(c), (d)에 NaY 제올라이트 분리막 제조를 위하여 제조된 나노크기의 NaY 종결정의 저배율 및 고배율 주사전자현미경 사진을 나타내었다. 합성된 종결정은 대략 80 nm이었고, 종결정의 모양은 정팔면체(bipyramidal) 구조를 갖고 있었다. 정팔면체 구조는 일반적으로 문헌에 보고되는 NaY 제올라이트 입자의 평형모양(equilibrium shape)이다. 합성된 종결정의 크기와 결정상을 명확히 확인하기 위하여 동적 광산란 분석(DLS)으로 종결정의 크기 분포도를 확인하고, X-선 회절 장치(X-ray diffraction)를 이용하여 종결정의 결정 구조와 상(phase) 순도를 확인하였다. 그 결과를 Fig. 2(a)와 (b)에 나타내었다. 종결정의 입자 크기 분포는 50-100 nm이었고, NaY 제올라이트의 X-선 회절 주 피크인 6.18, 10.1, 11.86, 15.6, 18.62, 20.28의 2θ 값에

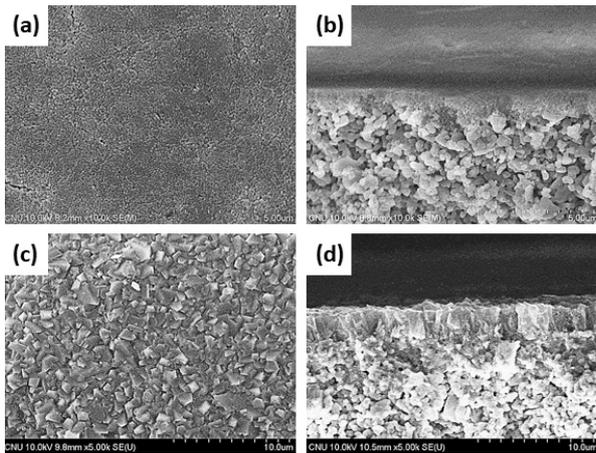


Fig. 3. SEM images for (a), (b) seed-coated support and (c), (d) as-synthesized NaY zeolite membrane.

서 회절이 일어났다. X-선 회절무늬에서 다른 상의 회절 피크가 나타나지 않은 것을 볼 때에 순수한 NaY 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

NaY 제올라이트 분리막은 이차성장 방법으로 제조된 지지체와 종결정을 이용하여 제조되었다. 상세한 제조 결과는 별도로 보고할 예정이다. Fig. 3(a)와 (b)에 진공여과코팅방법을 이용하여 종결정이 표면에 코팅된 중공사 α -알루미나 지지체 표면과 파면에 대한 주사전자현미경의 사진을 나타내었다. 지지체에 도입된 종결정들은 균일한 층을 이루고 있었으며, 종결정 층은 약 0.3-0.5 μm 의 두께이었다. 또한 표면의 균일성을 볼 때에 지지체에 종결정들이 균일하게 코팅된 것을 확인하였다. 종결정이 도입된 지지체는 90°C에서 18시간 동안 수열처리 함으로써 NaY 제올라이트 분리막을 제조할 수 있었으며 그 표면 및 파면에 대한 주사전자현미경 사진을 Fig. 3(c)와 (d)에 나타내었다. 제조된 분리막의 제올라이트 층의 두께는 2 μm 이었으며, 지지체와 3 μm 두께의 중간층을 형성하고 있었다. 제올라이트 층의 표면에는 큰 결함이 발견되지 않았으며, NaY 제올라이트 이외의 다른 형상은 발견되지 않았다.

3.2. 단일기체 투과 거동

제조된 NaY 제올라이트 분리막을 이용하여 온도에 따른 프로필렌과 프로판 단일기체의 투과 거동을 확인하였다. 순도 99.99%의 프로필렌과 프로판 단일 기체를 사용하였으며, 주입 압력은 2bar, 투과부의 압력은 1 bar, 주입유량은 100 cc/min이었다. 온도에 따른 단일기

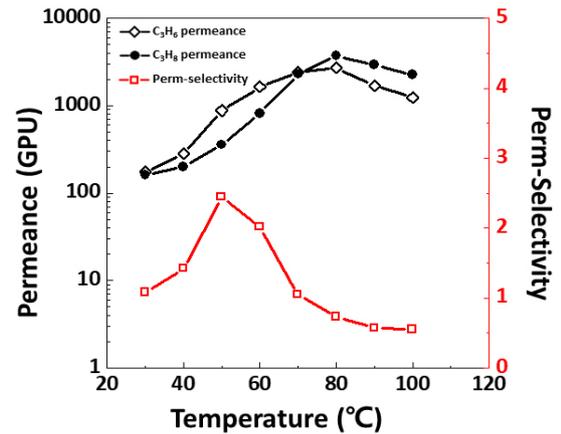


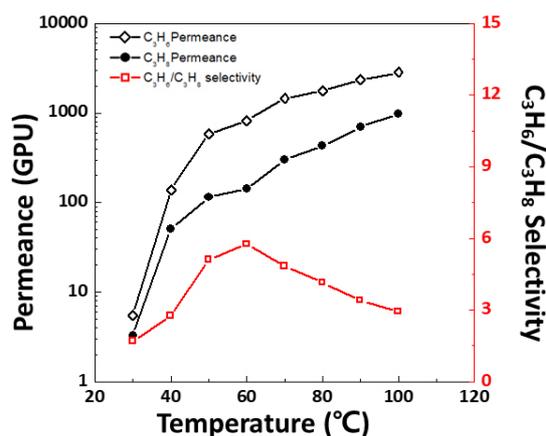
Fig. 4. Single-gas permeance and perm-selectivity of NaY zeolite membrane as a function of permeation temperature. The high purity of 4N C₃H₆ and C₃H₈ gases were applied, respectively.

체의 투과 거동을 확인하기 위하여 온도외의 다른 조건은 고정하였다. 실험은 30°C에서 100°C까지 수행되었으며, 투과 온도는 10°C씩 증가되는 순서로 진행되었다. 안정화된 투과도를 얻기 위하여 기체를 주입해준 뒤 3시간 후에 측정하였으며, 전자식 비눗방울 유량계로 측정되었다. 얻어진 프로필렌과 프로판의 투과도를 이용하여 투과-선택도를 구하였으며, Fig. 4에 각 온도에 따른 프로필렌과 프로판의 투과도와 투과-선택도를 나타내었다.

온도가 증가함에 따라 프로필렌과 프로판 단일기체는 두 가지의 투과 거동을 나타내었다. 30-80°C의 낮은 온도 범위에서 프로필렌과 프로판의 투과도는 온도 증가 시에 증가하여 80°C에서 최대값을 나타냈으며, 90°C 이상의 높은 온도범위에서 프로필렌과 프로판의 투과도는 감소하였다. 이때, 80°C에서의 프로필렌의 투과도는 2,718 GPU이었으며, 프로판의 투과도는 3,715 GPU이었다. 초기의 온도가 증가함에 따라 투과도가 증가하는 현상은 제올라이트 분리층의 마이크로 기공을 통한 확산 속도가 온도가 증가함에 따라서 증가하는 현상으로 설명할 수 있다. 반면, 후기 온도가 증가함에 따라 투과도가 감소하는 현상은 제올라이트 분리층으로의 기체 흡착량이 온도가 증가할수록 감소하는 현상으로 설명할 수 있다. 이러한 현상은 faujasite 제올라이트 분리막의 CO₂ 투과현상에서 보고된 바 있다[20,21,25]. 주목할 점은 낮은 온도 영역인 30-70°C에서는 프로필렌의 투과도가 큰 반면, 높은 온도 영역인 80-100°C에

Table 1. Separation Performance of NaY Zeolite Membrane at Various Permeation Conditions for a Propylene/Propane Mixed Gas (89 : 11)

Permeation Test Condition				Separation Performance			
Temperature (°C)	Feed rate (ccm)	Feed Pressure (bar)	Stage-cut	Permeance (GPU)			Selectivity C_3H_6/C_3H_8
				Total	C_3H_6	C_3H_8	
30	100	2	0.001	9	6	3	1.70
40	100	2	0.030	189	139	51	2.74
50	100	2	0.120	698	584	114	5.10
50	100	3	0.086	549	503	46	10.86
50	100	4	0.086	539	497	43	11.60
60	100	2	0.090	958	816	142	5.75
70	100	2	0.300	1754	1453	301	4.83
80	100	2	0.370	2199	1772	428	4.14
90	100	2	0.500	3050	2356	694	3.40
100	100	2	0.570	3782	2819	963	2.92

**Fig. 5.** Mixed-gas permeance and selectivity of NaY zeolite membrane as a function of permeation temperature. The feed pressure was 2 bar and 89% C_3H_6 -11% C_3H_8 mixed gas was applied.

서는 프로판의 투과도가 큰 점이다. 이러한 현상은 낮은 온도 영역에서는 프로필렌의 강한 선택적 흡착에 의하여 프로필렌의 투과도가 큰 반면, 높은 온도에서는 프로필렌의 흡착량이 적어져 프로판의 확산이 지배적이기 때문에 설명된다. 즉, 낮은 온도에서 분리막의 프로판, 프로필렌 투과는 흡착에 의해 지배되고, 높은 온도에서는 확산에 의한 투과가 지배적인 것을 확인할 수 있다[22-24]. 또한, 최대 투과선택도는 대략 2.44이었고 50°C에서 관찰되었다.

3.3. 프로필렌/프로판 혼합기체 투과

합성된 NaY 제올라이트 분리막으로의 혼합기체의 투과 거동을 온도, 압력, 시간을 달리하여 고찰하였으며 각 투과실험의 조건과 얻어진 분리성능을 Table 1에 요약하여 나타내었다. 혼합기체는 89% 프로필렌-11% 프로판의 조성이었으며, 각 조건에 대한 실험 종료 후 헬륨 기체를 투과하여 분리막에 잔존물이 남아 있지 않도록 해주었다.

3.3.1. 온도를 달리한 혼합기체의 투과 거동

온도변화에 따른 프로필렌/프로판 혼합기체의 투과 거동 실험으로 얻어진 투과도와 선택도를 Fig. 5에 나타내었다. 주입부 압력은 2 bar, 투과부 압력은 1 bar로 고정하였다. 프로필렌과 프로판의 투과도는 온도가 증가함에 따라서 증가하였으며 100°C 이상의 온도에서 측정할 경우 온도가 증가함에 따라 투과도가 낮아질 것이 예상된다. 프로필렌의 투과도는 실험이 수행된 전 온도범위에서 프로판의 투과도보다 높게 나타났으며 100°C 이상의 온도에서 측정할 경우 곡선의 변화 추이를 고려할 때에 프로판의 투과도가 프로필렌의 투과도보다 큰 역전 현상이 일어날 것으로 보여진다. 온도 증가 시에 프로필렌과 프로판의 투과도가 증가하는 현상은 확산 속도가 증가하기 때문에 일어나는 현상으로 설명할 수 있으며, 단일기체 실험과 달리 혼합기체 실험에서 프로필렌과 프로판의 투과도가 100°C까지 지속적으로 증가한 것은 도입된 혼합기체가 프로필렌 89%

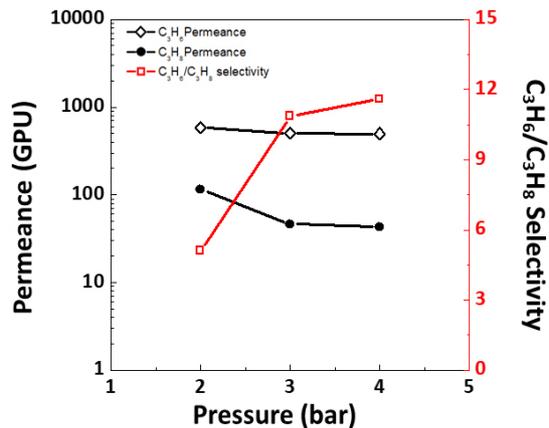


Fig. 6. Mixed-gas permeance and selectivity of NaY zeolite membrane as a function of feed pressure. The permeation temperature was 50°C.

프로판 11% 혼합기체로 프로필렌 분압이 커서 프로필렌의 흡착 효과가 더 높은 온도까지 유지되었기 때문에 판단된다. 하지만, Fig. 4의 단일기체 투과 실험과 비교할 때에 혼합기체 실험에서 프로필렌과 프로판의 투과도는 단일기체 실험에서 얻어진 값보다 작은 값을 보였다. 이는 혼합기체의 경우 프로필렌의 선택적 흡착이 프로판의 확산을 방해할 뿐만 아니라 프로필렌의 이동 또한 프로판에 의하여 일부 방해받기 때문이다. 또한 혼합기체 실험에서 프로필렌/프로판 혼합기체 선택도는 60°C에서 5.75로 단일기체 투과실험의 투과선택도 약 2.5보다 높은 값을 보이는데 이는 선택적으로 흡착된 프로필렌이 프로판의 마이크로기공으로의 확산을 억제하기 때문으로 판단된다. 따라서 혼합기체에서의 프로필렌은 NaY 제올라이트 분리층의 마이크로기공 표면에 흡착하여 농도 차이로 표면확산(surface diffusion)하고, 흡착한 프로필렌은 겉보기(apparent) 마이크로기공 크기를 감소시켜 프로판의 투과를 방지하여 분자체 거름효과로 NaY 제올라이트 분리막은 프로필렌/프로판을 분리하게 된다. 이러한 현상은 faujasite 제올라이트 분리막을 이용한 CO₂/N₂ 분리에서도 나타난 현상이다[20,21,25].

3.3.2. 압력을 달리한 혼합기체의 투과 거동

Fig. 6는 프로필렌/프로판의 혼합기체 주입부의 압력을 달리하여 프로필렌과 프로판의 투과도와 프로필렌/프로판 선택도를 나타낸 것이다. 이때 주입유량은 100 cc/min이었으며, 투과부 온도는 50°C이었다. 주입압력

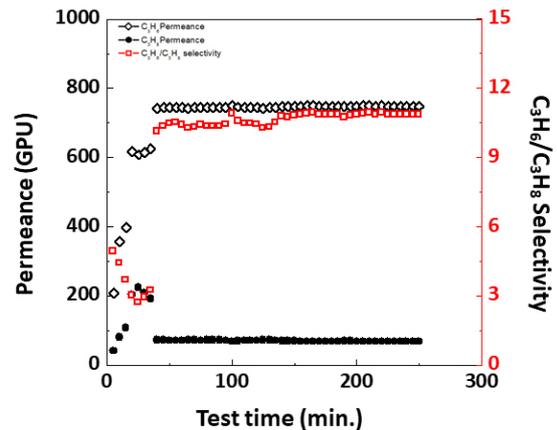


Fig. 7. Transient mixed gas permeance and selectivity of NaY zeolite membrane as a function of permeation time. The permeation pressure and temperature was 50°C and 3 bar, respectively. Before permeation test, the membrane was He cleaned at 70°C.

이 증가하면서 프로필렌의 투과도는 미세하게 감소하는 반면, 프로판의 투과도는 상대적으로 크게 감소하였다. 따라서 프로필렌/프로판의 혼합기체 선택도는 2 bar에서 5.1이었으며, 3 bar에서 10.9, 4 bar에서 11.6으로 증가하였다. 주입부와 투과부의 분압 차이로 표준정상화 된(normalized) 투과도는 주입부의 제올라이트 분리층에 흡착된 대상 기체의 흡착량과 분리층으로의 확산 속도의 곱으로 나타내어진다. 압력이 증가함에 따라서 faujasite 제올라이트에서 프로필렌, 프로판의 흡착량은 증가하며 일정한 값으로 포화되는 랭뮤어 흡착등온선(Langmuir adsorption isotherm)을 따른다. 여기서 자세히 흡착특성에 대하여 언급하지 않겠지만 0.2 bar의 분압에서 프로필렌과 프로판의 흡착량은 포화된다. 따라서 주입 압력을 증가시키더라도 프로필렌과 프로판의 흡착량은 거의 변화가 없기 때문에 주입압력이 증가할 경우 투과도는 감소하게 된다. 하지만 프로판이 프로필렌에 비하여 압력 증가 시 빠르게 투과도가 감소하는 현상은 설명할 수 없었다. 주입부의 압력을 높여 프로필렌의 부분압이 증가되어도 제올라이트 분리막에 흡착하는 프로필렌의 흡착량은 일정한 값으로 포화된다. 하지만 프로필렌이 프로판보다 빠른 속도로 제올라이트 분리막에 흡착점을 점유하며 포화된 분리막으로 인해 프로판의 투과가 억제되어 프로판의 투과도는 감소한다.

3.3.3. 시간에 따른 혼합기체의 투과 거동

시간에 따른 프로필렌/프로판 혼합기체의 분리 거동을 Fig. 7에 나타내었다. 이때의 주입 유량은 100 cc/min이었고, 주입 압력은 3 bar, 투과부 압력은 1 bar이었으며 투과 온도는 50°C이었다. 분리막은 투과실험 전에 투과부에 헬륨 기체를 3시간 이상 상압으로 70°C에서 흘려주어 세척되었다. 투과 실험이 총 245분 동안 수행되었으며, 투과도와 선택도는 5분 간격으로 측정되었다. 초기 측정은 혼합기체가 주입된 5분 후부터 이루어졌다.

프로필렌의 투과도는 기체주입 후 5분에 208 GPU이었고, 점차 증가하였으며 150분에 초기 투과도 보다 540 GPU 높은 748 GPU로 안정화되었다. 프로판의 투과도는 기체주입 후 점차 증가하였으며, 25분에 224 GPU로 최대값을 나타내었다. 이후 시간에 따라 프로판의 투과도는 감소하였으며, 150분에 초기 값보다 26 GPU 높은 68 GPU로 안정화되었다. 그에 따른 선택도는 프로판과 프로필렌의 투과도가 증가 하는 25분까지 점차 감소하였으며, 2.72의 값을 나타내었다. 이후 증가하여 150분에 10.9의 값으로 안정화되었다. 초기 선택도가 감소하다 다시 증가하는 현상은 프로필렌과 프로판의 투과 거동으로 설명된다. 기체가 주입될 때의 제올라이트 분리막은 깨끗한 상태였으며, 프로판에 비해 흡착력이 우수한 프로필렌이 분리막에 흡착하여 분리막을 투과한다. 시간이 지남에 따라 분리막에 흡착하는 프로필렌의 양은 증가하며, 투과부의 프로필렌의 농도는 증가한다. 이후 프로필렌의 흡착량은 일정한 값으로 포화되어 투과도가 안정화된다. 반면 초기의 프로판의 투과도 증가현상은 분리층에 존재하는 비제올라이트 기공으로의 투과에 의한 것으로 판단된다. 이후 프로판의 투과도가 감소하는 현상은 시간에 따라 분리층에 흡착하는 프로필렌의 농도증가로 프로판의 투과는 억제되어 투과도가 감소되는 것으로 설명된다. 즉 초기에 프로필렌의 투과도와 프로판의 투과도는 증가하게 된다. 일단 프로필렌이 제올라이트 분리막을 포화하게 되면 프로필렌의 투과량은 증가하다가 일정한 값으로 포화되며, 프로판은 포화된 프로필렌의 의하여 투과부 쪽으로 빠져 나오는 농도가 감소하다 일정한 값으로 포화되게 된다. 즉, Fig. 7에 나타나는 시간 의존적(transient) 투과거동은 프로필렌이 표면 확산하고, 프로판이 흡착된 프로필렌에 의해 투과가 방해된다는 메카니즘이 유효함을 말해주는 좋은 자료라 할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 faujasite 제올라이트 분리막의 프로필렌, 프로판에 대하여 단일기체, 혼합기체 투과실험을 수행하여 프로필렌, 프로판의 투과 및 분리 메카니즘을 규명하고자 하였다. 단일기체 투과실험에서 프로필렌과 프로판의 투과도는 온도가 증가함에 따라서 증가하다가 최대치를 보이고 감소하였으며, 초기 온도 증가 시 투과도가 증가하는 현상은 온도 증가에 따른 확산 속도의 증가에 의한 것이며, 후기 온도 증가 시 투과도가 감소하는 현상은 온도 증가에 따른 흡착량의 감소로 설명할 수 있었다. 단일 및 혼합기체 투과 실험에서 프로필렌, 프로판 혼합기체의 투과도는 단일기체의 투과도에 비하여 낮았으며, 특히 혼합기체 투과 실험에서 프로판 투과도가 많이 감소하는 현상이 발생하였다. 또한, 프로필렌/프로판 선택도는 혼합기체의 경우가 단일기체의 경우에 비하여 높은 값을 보였다. 압력에 따른 혼합기체 투과실험에서도 압력이 증가함에 따라서 프로필렌, 프로판의 투과도가 감소하였으며 깨끗한 분리막에 혼합기체를 통과시킬 경우, 초기 프로필렌과 프로판의 투과도는 증가하였고, 이는 프로필렌의 선택적 흡착에 기인한 것이었다. 시간이 증가함에 따라서 프로필렌의 투과도는 증가하여 안정화되었으며, 프로판의 투과도는 감소하여 안정화된 값을 보였는데 이는 분리막에서 프로필렌의 흡착이 포화되어 나타나는 현상으로 설명되었다. 위의 여러 현상들로부터 faujasite 제올라이트 분리막을 통한 프로필렌의 투과는 표면 확산에 의해서 일어나고, 프로필렌/프로판 분리는 분리막에 흡착된 프로필렌이 프로판의 투과를 억제하기 때문에 일어나는 현상으로 설명되었다. 본 연구에서 제조된 NaY 제올라이트 분리막은 Ag, Cu 등의 이온교환 없이 89% 프로필렌-11% 프로판 혼합기체에 대하여 주입부 압력 4 bar에 대하여 프로필렌/프로판 선택도 12, 프로필렌 투과도 539 GPU를 나타내어 상대적으로 매우 우수한 프로필렌/프로판 분리성능을 보임을 확인할 수 있었다. 만약 분리막에 존재할 것으로 예측되는 비제올라이트 기공이 억제될 경우, 보다 우수한 프로필렌/프로판 분리성능을 보일 것이 예상되므로, NaY 제올라이트 분리막은 가격이 저렴하면서 매우 우수한 프로필렌/프로판 분리성능을 보이는 유망한 소재임을 확인할 수 있었다.

감 사

이 논문은 2017년 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 국가과학기술연구회 융합연구단 사업(No. CRC-14-1-KRICT)의 지원을 받아 수행된 연구입니다.

Reference

1. C. Castel and E. Favre, "Membrane separations and energy efficiency", *J. Membr. Sci.*, **548**, 345 (2018).
2. C. Y. Park, S. H. Han, J. H. Kim, and Y. Lee, "Simulation of separation properties of propylene/propane in silver nanoparticle containing facilitated transport membrane", *Membr. J.*, **24**, 409 (2014).
3. R. Zarca, A. Ortiz, D. Gorri, L. T. Biegler, and I. Ortiz, "Optimized distillation coupled with state-of-the-art membranes for propylene purification", *J. Membr. Sci.*, **556**, 321 (2018).
4. H. J. Shin, S. H. Choi, J. H. Kim, I. J. Park, and S. B. Lee, "Permeation behavior of olefin/Nitrogen through siloxane based polymeric membranes", *Membr. J.*, **13**, 246 (2003).
5. Y. Hasegawa, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Effect of temperature on the gas permeation properties of NaY-type zeolite formed on the inner surface of a porous support tube", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4273 (2001).
6. J. I. Hayashi, H. Mizuta, M. Yamamoto, K. Kusakabe, S. Morooka, and S. H. Suh, "Separation of ethane/ethylene and propane/propylene systems with a carbonized BPDA-pp'ODA polyimide membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 4176 (1996).
7. V. Nikolakis, G. Xomeritakis, A. Abibi, M. Dickson, M. Tsapatsis, and D. G. Vlachos, "Growth of a faujasite-type zeolite membrane and its application in the separation of saturated / unsaturated hydrocarbon mixtures", *J. Membr. Sci.*, **184**, 209 (2001).
8. I. Tiscornia, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas, and J. Santamaría, "Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis", *J. Membr. Sci.*, **311**, 326 (2008).
9. M. Masahiko, S. Masahiro, S. Motomu, K. Nobohiru, and A. Michiaki, "Olefin separation method and zeolite membrane complex", world patent 2015141686 A 1, September 24 (2015).
10. P. F. Zito, A. Caravella, A. Brunetti, E. Drioli, and G. Barbieri, "CO₂/H₂ selectivity prediction of NaY, DD3R, and silicalite zeolite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **57**, 11431 (2018).
11. F. A. Da Silva and A. E. Rodrigues, "Adsorption equilibria and kinetics for propylene and propane over 13X and 4A zeolite pellets", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 2051 (1999).
12. M. Kanezashi, M. Kawano, T. Yoshioka, and T. Tsuru, "Organic-inorganic hybrid silica membranes with controlled silica network size for propylene/propane separation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 944 (2012).
13. S. Divekar, A. Nanoti, S. Dasgupta, Aarti, R. Chauhan, P. Gupta, M. O. Garg, S. P. Singh, and I. M. Mishra, "Adsorption equilibria of propylene and propane on zeolites and prediction of their binary adsorption with the ideal adsorbed solution theory", *J. Chem. Eng. Data.*, **61**, 2629-2637 (2016).
14. U. Lee, J. Kim, I. Chae, and C. Han, "Techno-economic feasibility study of membrane based propane/propylene separation process", *Chem. Eng. Process. Process Intensif.*, **119**, 62-72 (2017).
15. Y. Hasegawa, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Effect of temperature on the gas permeation properties of NaY-type zeolite formed on the inner surface of a porous support tube", *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 4273 (2001).
16. I. G. Giannakopoulos and V. Nikolakis, "Separation of propylene/propane mixtures using faujasite-type zeolite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **44**, 226 (2005).
17. H. Jarvelin and J. R. Fair, "Adsorptive separation of propylene-propane mixtures", *Ind. Eng. Chem.*

- Res.*, **32**, 2201 (1993).
18. P. Sharma, S. J. Jeong, M. H. Han, and C. H. Cho, "Influence of silica precursors on octahedron shaped nano NaY zeolite crystal synthesis", *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, **50**, 259 (2015).
 19. A. Huang, Y. S. Lin, and W. Yang, "Synthesis and properties of A-type zeolite membranes by secondary growth method with vacuum seeding", *J. Membr. Sci.*, **245**, 41 (2004).
 20. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, Y. H. Kim, S. H. Hyun, and N. Materials, "Secondary Growth of Sodium Type Faujasite Zeolite Layers on a Porous α -Al₂O₃ Tube and the CO₂/N₂ Separation", *Membr. J.*, **17**, 254-268 (2007).
 21. S. J. Jeong, J. Yeo, M. H. Han, and C. H. Cho, "A study on permeation of CO₂-N₂-O₂ mixed gases through a NaY zeolite membrane under permeate evacuation mode", *Membr. J.*, **23**, 352 (2013).
 22. Y. H. Huang, J. W. Johnson, A. I. Liapis, and O. K. Crosser, "Experimental determination of the binary equilibrium adsorption and desorption of propane-propylene mixtures on 13X molecular sieves by a differential sorption bed system and investigation of their equilibrium expressions", *Sep. Technol.*, **4**, 156-166 (1994).
 23. M. P. Bernal, J. Coronas, M. Menéndez, and J. Santamaría, "Characterization of zeolite membranes by temperature programmed permeation and step desorption", *J. Membr. Sci.*, **195**, 125 (2001).
 24. I. Tiscornia, S. Irusta, C. Téllez, J. Coronas, and J. Santamaría, "Separation of propylene/propane mixtures by titanosilicate ETS-10 membranes prepared in one-step seeded hydrothermal synthesis", *J. Membr. Sci.*, **311**, 326 (2008).
 25. C. H. Cho, J. G. Yeo, J. S. Kim, Y. S. Ahn, M. H. Han, J. Ho, and C. H. Lee, "A simultaneous improvement in CO₂ flux and CO₂/N₂ separation factor of sodium-type FAU zeolite membranes through 13X zeolite beads embedding", *Mater. Res.*, **17**, 2068 (2007).