



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2009-0016943
(43) 공개일자 2009년02월18일

(51) Int. Cl.

B01D 71/00 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2007-0081299

(22) 출원일자 2007년08월13일

심사청구일자 2007년08월13일

(71) 출원인

충남대학교산학협력단

대전광역시 유성구 궁동 220번지 충남대학교

(72) 발명자

이용택

대전광역시 유성구 어은동 한빛APT 123-1301

안효성

대전광역시 동구 홍도동 138-19

(74) 대리인

권오식, 박창희, 김종관

전체 청구항 수 : 총 8 항

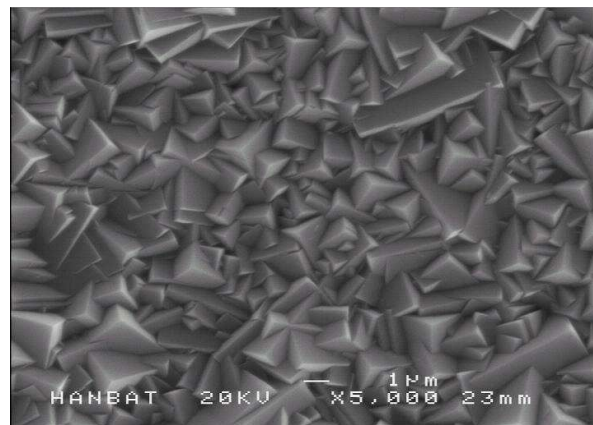
(54) 친수성 제올라이트 분리막의 제조방법

(57) 요약

본 발명은 결합이 적으며 액체 상태의 물/유기물 혼합물의 투과증발 분리에 적용되는 제올라이트 분리막의 제조 방법에 관한 것으로 상세하게는 제올라이트 분말을 지지체에 부착하는 단계, 및 실리카원 및 알루미늄원을 함유하는 현탁액을 숙성시킨 후 여과하여 제조된 투명 여과액을 상기 지지체와 접촉시키고 열처리 하여 결정성 제올라이트 막을 형성하는 단계를 포함하는 제올라이트 막의 제조방법에 관한 것이다.

본 발명에 의한 제올라이트 막의 제조방법은 별도의 종결정을 따로 제조하지 않고 상업적으로 시판되는 제올라이트 분말을 종결정으로 사용하여도 지지체의 내부에 제올라이트 결정층을 얇고 균일하게 성장시킬 수 있는 장점이 있으며, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 제올라이트 막은 물/유기물의 투과증발 분리에 적용하여 물에 대한 높은 투과선택도 및 높은 투과플럭스를 나타내는 효과가 있다.

대 표 도 - 도3a



이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호 2002-041-D00115

부처명 한국학술진흥재단

연구사업명 선도 연구자 지원 사업

구 연구과제명 에탄올/아세트산/물 혼합물로부터 선택적 물 분리를 위한투과증발용 제올라이트 분리막 연

주관기관 충남대학교

연구기간 2002년 12월 01일 ~ 2003년 01월 30일

특허청구의 범위

청구항 1

제올라이트 분말을 지지체에 부착하는 단계; 및

실리카원 및 알루미늄아원을 함유하는 현탁액을 숙성 후 여과하여 제조된 투명 여과액을 상기 지지체와 접촉시키고 열처리 하여 결정성 제올라이트 막을 형성하는 단계;

를 포함하는 제올라이트 막의 제조방법.

청구항 2

제 1항에 있어서,

상기 지지체는 알루미늄, 10~90 중량%의 알루미늄을 포함하는 알루미늄 및 실리카이트 혼합 세라믹, 물라이트(mulite) 또는 다공성 스테인리스로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 막의 제조방법.

청구항 3

제 1항에 있어서,

상기 현탁액은 실리카원으로서 소듐 실리카이트(sodium silicate), 콜로이드성 실리카(colloidal silica) 또는 고체 분말 실리카(fumed silica); 알루미늄아원으로서 소듐 알루미늄네이트(sodium aluminate), 알루미늄 이소프로폭사이드(sodium isopropoxide), 또는 알루미늄 옥사이드(aluminum oxide); 수산화나트륨 및 증류수를 함유하는 것을 특징으로 하는 제올라이트 막의 제조방법.

청구항 4

제 3항에 있어서,

상기 투명여과액은 Si : Na의 몰비가 1 : 10 ~ 100인 것을 특징으로 하는 제올라이트 막의 제조방법.

청구항 5

제 1 항에 있어서,

상기 투명여과액은 PP(Polypropylene), PVDF(polyvinylidene difluoride), PE(Polyethylene), PTFE(Polytetrafluoroethylene), PS(Polysulfone), 또는 종이 재질로부터 선택되는 다공성 필터로 숙성된 현탁액을 여과하여 제조된 것을 특징으로 하는 제올라이트 막의 제조 방법.

청구항 6

제 5 항에 있어서,

상기 다공성 필터의 평균 기공 크기는 2 내지 10 μ m인 것을 특징으로 하는 제올라이트 막의 제조 방법.

청구항 7

제 1항에 있어서,

상기 열처리는 80 ~ 120℃에서 3 ~ 10시간 동안 수행되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 막의 제조방법.

청구항 8

제 1항 내지 제 7항으로부터 선택되는 어느 한 항에 있어서,

양끝이 개구된 다공질 튜브형 지지체의 내부에 제올라이트 분말을 부착하는 단계;

상기 다공질 튜브형 지지체의 한쪽 개구부가 실링되도록 반응기에 세로로 배치하고 상기 다공질 튜브형 지지체 내부에 실리카원, 알루미늄아원, 수산화나트륨 및 증류수를 함유하는 현탁액을 숙성 후 다공성 필터로 여과하여 제조된 투명 여과액을 주입하여 80 ~ 120℃에서 3 ~ 10시간 동안 반응시키는 단계;

를 포함하여 다공질 튜브형 지지체 내부에 결정성 제올라이트 막이 형성되는 것을 특징으로 하는 제올라이트 막

의 제조방법.

명세서

발명의 상세한 설명

기술 분야

<1> 본 발명은 결합이 적으며 액체 상태의 물/유기물 혼합물의 투과증발 분리에 적용되는 제올라이트 분리막, 특히 물과의 친화력이 우수한 친수성 제올라이트를 다공성 지지체 상에 균일한 박막의 형태로 제조하여 물/유기물 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하는 제올라이트 막을 제조하는 방법에 관한 것이다.

배경 기술

- <2> 막분리 기술은 분리막을 경계로 두 상을 물리적으로 격리하는 역할과 동시에 분리막을 통하여 혼합물 중 특정 물질에 대한 투과성을 지니는 시스템으로 특정 물질에 대한 선택도와 분리막을 통한 플럭스를 기준으로 성능 및 효율을 평가할 수 있다. 분리막은 혼합물의 분리와 화학반응의 조절 등에 사용될 수 있으며, 특히 분리막 기술의 초기 단계에서부터 연구되어지고 있는 액체 혼합물의 분리는 산업 공정에서 매우 중요한 역할을 하고 있다.
- <3> 유기고분자 분리막은 분리막 기술의 초기단계에서부터 연구되어져 왔으나 열적, 기계적, 화학적, 생물학적인 제한이 따라 상업화에 어려움을 겪고 있다. 다양한 무기 물질들이 고분자 분리막의 단점을 해결하고자 연구되어져 왔으며 특히 제올라이트는 분자 크기의 세공을 지니고 있어 제올라이트를 분리막 재료로 이용하고자 많은 연구가 수행되었으며 제올라이트만으로 이루어진 분리막은 제올라이트의 결정성에 의해 충분한 기계적 강도를 가지 못하기 때문에 다공성 지지체에 지지된 상태로 사용되고 있다.
- <4> 제올라이트 분리막의 일반적인 제조 방법은 실리카 원료와 알루미나 원료를 혼합한 현탁액(slurry)에 다공성 지지체를 침지하여 수열합성법에 의해 제조하는 방식이다. 이와 같은 방식을 사용하면 먼저 생성된 제올라이트 종결정(seed crystal)이 과도하게 성장하여 지지체의 표면에 제올라이트가 균일하게 분포되지 못하여 제올라이트 막의 두께가 일정하게 형성되기 어렵다는 단점이 있다.
- <5> 이러한 문제점을 해결하고자 제올라이트 분말을 종결정으로 사용하여 지지체의 표면에 부착한 후 제올라이트 현탁액을 이용하여 종결정을 성장시켜 결정간의 틈을 없애는 방법인 2차 성장법(secondary growth method)가 연구되었다.
- <6> H. Kita는 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 다양한 유기물과 물의 혼합물을 투과증발로 분리하는 연구를 수행하였다(H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka and K.-I. Okamoto, "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures", J. of Materials Science Letters, 14, 206(1995)). $1 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Na}_2\text{O} : 0.5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 60 \text{ H}_2\text{O}$ 의 비율로 100℃에서 알루미네이트 용액, 50℃에서 실리케이 트 용액을 제조하여 15분간 혼합한 후 100℃에서 3.5시간 동안 수열합성하였으며, 지지체로는 α -알루미나 튜브를 사용하였다. 제올라이트의 빠른 성장을 위하여 제올라이트 4A 분말을 결정 성장 핵으로 사용하였다. 50~75℃의 실험 온도에서 물/에탄올의 경우 투과플럭스 $2,150 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 10,000이상, 물/메탄올의 경우 투과플럭스 $570 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 2,300 내외, 물/아세톤의 경우 투과플럭스 $910 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 6,000 내외, 물/DMF의 경우 투과플럭스 $950 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 8700, 물/디옥산의 경우 투과플럭스 $1,870 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, 선택도 9,300을 얻었다.
- <7> M. Kondo는 Kita 등의 NaA 제올라이트의 합성법을 이용하여 에탄올/물의 혼합물을 투과증발법을 이용하여 분리하였다(M. Kondo, M. Komori, H. Kita and K.-I. Okamoto, "Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane", Journal of Membrane Science, 133, 133(1997)). 이들은 경제적인 제올라이트 분리막의 구성을 위하여 알루미나의 함량이 다른 여러 가지 지지체를 사용하여 실험하였다. 알루미나가 65% 이상 함유된 지지체들은 물 선택도 10,000 내외, 총투과플럭스 $600 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 내외에서 비슷한 값을 나타내었지만 알루미나 65% 지지체와 100% 지지체의 가격차이는 65% 함유 지지체가 1/10 수준으로서 매우 저렴하다고 보고하였다.
- <8> S. Morooka는 NaA 분말을 결정성장 핵으로 사용하여 α -알루미나 튜브에 기체분리용 NaA 제올라이트 분리막을 수열합성 하였다(K. Aoki, K. Kusakabe and S. Morooka, "Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis", Journal of Membrane Science, 141, 197(1998)). $2 \text{ Na} : 1 \text{ Al} : 1 \text{ Si} : 60 \text{ H}_2\text{O}$ 의 원료 조성을 사용하였으며, 실리콘(Si) 원료로 물유리, 알루미늄

(Al) 원료로 알루미늄산 나트륨(sodium aluminate)을 이용하여 2~4시간 동안 반응시켰다. 제조된 분리막은 반응 시간에 따라 0.4~3.8 μ m의 두께로 형성되었으며, 35~300℃의 반복된 실험에서도 안정된 성능을 나타내었다고 보고하였다. He, H₂O, H₂, CO₂, O₂, N₂, CH₄, C₃H₈ 기체의 투과 실험 결과 분자량이 커질수록 투과량이 감소하며 이는 NaA 제올라이트 분리막의 분자체 효과에 기인한다고 보고하였다. 또한 제올라이트 결정 구조 내의 세공 외의 다른 세공이 약간 존재하지만 H₂/N₂ 선택도 4.8을 얻었다고 보고하였다.

<9> 2차 성장법에서는 종결정으로 사용되는 제올라이트 분말의 크기가 균일하지 못하거나 최종 분리막 상태에서의 제올라이트 결정보다 크면 일정한 두께의 분리막을 얻기 어렵다는 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여 균일한 제올라이트 분말을 제조하여 종결정으로 사용하는 문헌(대한민국 공개특허 10-2005-0112150, 대한민국 공개특허 10-2006-0071686)이 공지되었지만, 이 방법들은 균일하고 미세한 제올라이트 종결정을 따로 제조하여야 한다는 단점이 있다.

<10> 한편, 전술한 연구들은 튜브형 지지체의 경우 종결정을 내부에 부착하기보다 외부에 부착하는 것이 쉽기 때문에 튜브형 지지체의 바깥쪽에 제올라이트 막을 형성하였다. 하지만, 튜브형 지지체의 외부에 제올라이트 막을 형성한 후 여러 개의 분리막을 모듈형태로 제작하게 되면 분리 대상 유체가 튜브와 모듈의 사이로 흐르게 되어 유체 거동에 따른 물질 이동에 관한 해석이 어려운 단점이 있다. 튜브형 지지체 내부에 제올라이트 막을 형성하고 분리막 내부로 분리대상 유체가 흐르게 하면 이미 체계적인 해석이 이루어진 유체 거동에 따른 물질 이동에 관한 식들을 편리하게 이용할 수 있는 장점이 있다. 또한, 제올라이트 막을 튜브형 지지체의 내부에 형성하게 되면 기하학적인 균형에 의해 제올라이트 막이 지지체로부터 박리되기 어렵기 때문에 제올라이트 분리막의 내구성 측면에서 유리하다. 따라서, 튜브형 지지체의 내부에 박막형태의 제올라이트 층을 형성하는 것이 바람직하다.

<11> 튜브형 지지체 내부에 제올라이트 막을 형성하는 방법으로 일본공개특허 제1997-202615호에서는 제올라이트 합성용 졸에, 원통상이며 외측면을 실링하여 외측면이 상기 졸과 접촉하지 않도록 한 다공질 지지체를 침지하고 상기 졸을 넣은 용기 내을 진공펌프로 10mmHg로 감압하여 시간 유지한 후에, 상기 다공질 지지체를 상기 졸과 동시에 오토클레이브에 넣어 170℃에서 72시간 수열처리하는 방법이 개시되어 있다. 이 방법에 따르면 튜브형 다공질 지지체의 내부에 제올라이트 막을 형성할 수 있으나 강제로 제올라이트 졸을 다공질 지지체의 내부로 침투시키므로 형성되는 제올라이트 막의 실질적인 막 두께가 너무 커지고 분리막의 압력 손실이 너무 크다는 문제점이 있다.

발명의 내용

해결 하고자하는 과제

<12> 본 발명은 상술한 바와 같은 문제점들을 해결하고자 종결정으로 사용될 제올라이트 분말을 따로 제조하지 않고 상업적으로 판매되는 제올라이트 분말을 종결정으로 사용하면서도 튜브형 지지체의 내부에 균일한 박막형태의 제올라이트 층을 형성시켜 우수한 선택 분리성능을 갖는 제올라이트 분리막의 제조방법을 제공하는 데 목적이 있다.

과제 해결수단

<13> 상기에서 언급한 목적을 달성하기 위해 본 발명의 제올라이트 막 제조방법은 상업용으로 시판되는 제올라이트 분말을 튜브형 지지체의 내부에 부착하고 제올라이트 합성 용액을 제조하되 실리카원 및 알루미늄원을 함유하는 현탁액을 숙성 후 여과한 투명여과액을 사용하여 이를 상기 제올라이트 분말이 부착된 지지체에 접촉시킨 후 열처리하여 결정성 제올라이트막을 형성하는 것을 특징으로 한다.

<14> 제올라이트 결정이 생성 및 성장에는 제올라이트 분자 내에서 산화알루미늄의 음전하를 상쇄시키기 위하여 양이온이 반드시 필요하다. 따라서, 제올라이트 합성에 사용되는 용액의 양이온의 적절한 양은 제올라이트의 생성과 성장에 중요한 역할을 하게 되므로 제올라이트 합성 시 적정 수준의 양이온 양을 유지시켜 줄 필요가 있다.

<15> 실리카원 및 알루미늄원을 사용해 제조된 현탁액을 숙성시킨 후 여과하여 제조된 투명여과액은 여과전의 현탁액과 비교하여 볼 때 물 조성이 달라진다. 제올라이트의 성장에 중요한 역할을 하는 양이온인 Na⁺의 실리카에 대한 몰비가 현탁액에서의 몰비 보다 2~15배, 보다 좋게는 3~10배 증가하여 제올라이트 결정의 성장에 필요한 충분한 양의 양이온은 제공할 수 있다. 또한, 숙성된 현탁액을 제올라이트 분리막 제조에 그대로 사용할 경우 비교적 크기가 큰 현탁액의 입자가 직접적으로 제올라이트 성장에 관여하므로 제올라이트의 급격하고 과도한 성장을 유발하거나 비슷한 합성조건에서 발생하는 소달라이트(Sodalite)와 같은 다른 형태의 제올라이트가 함께 제조될

가능성이 높다. 하지만, 현탁액을 여과하여 사용하는 투명여과액은 숙성과정은 거쳐 얻어지는 제올라이트 기본 입자 중 크기가 작은 것으로 이루어지므로 현탁액을 직접 사용할 때 발생할 수 있는 단점들의 제거가 가능하다.

- <16> 따라서, 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 제올라이트 막의 제조방법을 제공한다.
- <17> 제올라이트 분말을 지지체에 부착하는 단계; 및
- <18> 실리카원 및 알루미늄아원을 함유하는 현탁액을 숙성 후 여과하여 제조된 투명 여과액을 상기 지지체와 접촉시키고 열처리 하여 결정성 제올라이트 막을 형성하는 단계.
- <19> 또한, 보다 바람직한 측면에서 본 발명은 하기의 단계를 포함하는 제올라이트 막의 제조방법을 제공한다.
- <20> 양끝이 개구된 다공질 튜브형 지지체의 내부에 제올라이트 분말을 부착하는 단계;
- <21> 상기 다공질 튜브형 지지체의 한쪽 개구부가 실링되도록 반응기에 세로로 배치하고 상기 다공질 튜브형 지지체 내부에 실리카원, 알루미늄아원, 수산화나트륨 및 증류수를 함유하는 현탁액을 다공성 필터로 여과하여 제조된 투명 여과액을 주입하여 80 ~ 120℃에서 3 ~ 10시간 동안 반응시켜 결정성 제올라이트 막을 형성하는 단계.
- <22> 본 발명에 따른 제올라이트 막의 제조방법에 있어서, 지지체에 부착되는 제올라이트 분말은 일반적인 상품으로 시중에서 유통되는 제올라이트 A, 제올라이트 3A, 제올라이트 5A, 제올라이트 NaA, 제올라이트 13X, 제올라이트 NaX, 제올라이트 NaY 중에서 선택된 어느 하나 이상을 사용할 수 있다.
- <23> 본 발명에 따른 제조방법에서 상기 지지체는 다공질 튜브형 지지체인 것이 바람직하며 그 지지체를 이루는 물질에는 제한을 둘 필요는 없으며 종래 제올라이트 막 제조 시 사용하는 어떠한 것도 사용할 수 있다. 본 발명에서 사용 가능한 지지체로서 알루미늄아, 알루미늄아 10~90 중량%를 포함하는 알루미늄아 및 실리케이트 혼합물, 물라이트(mulite), 스테인리스 스틸 소결 튜브(sintered stainless steel tube)를 예로 들 수 있으며 바람직하게는 감마-알루미늄아(γ -alumina) 층을 표면층으로 하는 알파-알루미늄아(α -alumina)를 사용할 수 있다.
- <24> 본 발명에 따른 제조방법에서 상기 지지체에 제올라이트 분말을 부착하는 방법에 제한을 둘 필요는 없으며, 딥코팅법, 스프레이 코팅법, 도포법, 여과법 등의 방법 중에서 선택하여 사용할 수 있다. 다공질 튜브형 지지체의 내부에만 선택적으로 제올라이트 분말을 부착하기 위해서는 외측면을 실링하거나 마스킹하여 진행할 수 있으며 다공질 지지체 내부로 들어갈 수 있는 관형태의 도구를 사용하여 제올라이트 분말을 부착할 수도 있다.
- <25> 본 발명에서 지지체에 부착된 제올라이트 분말과 반응하여 제올라이트 결정을 성장시키는 투명여과액은 실리카원 및 알루미늄아원을 함유하는 현탁액을 숙성시킨 후 다공성 필터로 여과하여 얻어지는 것이다. 상기 현탁액은 실리카원, 알루미늄아원, 수산화나트륨 및 증류수로 이루어진다. 상기 실리카원으로는 소듐 실리케이트(sodium silicate), 콜로이드성 실리카(colloidal silica) 또는 고체 분말 실리카(fumed silica)를 사용할 수 있으나, 소듐 실리케이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다. 또한 상기 알루미늄아원으로는 소듐 알루미늄아이트(sodium aluminate), 알루미늄 이소프로폭사이드(sodium isopropoxide), 또는 알루미늄 옥사이드(aluminum oxide)를 사용할 수 있으나, 소듐 알루미늄아이트를 사용하는 것이 보다 바람직하다.
- <26> 본 발명에 따른 투명 여과액은 실리카원, 알루미늄아원, 수산화나트륨 및 증류수를 혼합하여 제조된 현탁액을 숙성시킨 후 다공성 필터로 여과하여 제조하는 것으로 현탁액 사용 시 특정 부분에 제올라이트 결정이 과도하게 성장하여 균일한 분리막을 얻지 못하는 문제점을 해결할 수 있으며, 또한 과량의 물을 함유하는 제올라이트 합성 용액을 사용하는 것에 비해 제올라이트 결정 성장 속도를 높여 효과적으로 제올라이트 막을 제조할 수 있는 장점이 있다. 본 발명에서 사용되는 다공성 필터는 그 종류에 제한을 둘 필요는 없으며 PP(Polypropylene), PVDF(polyvinylidene difluoride), PE(Polyethylene), PTFE(Polytetrafluoroethylene), PS(Polysulfone), 또는 종이 재질의 필터를 사용할 수 있다. 보다 바람직하게는 종이재질의 필터를 사용하는 것이 여과시간의 단축된다는 점에서 유리하다. 또한 다공성 필터의 기공크기(pore size)는 평균 2 μ m에서 10 μ m인 것이 바람직한데, 이는 상기 기공크기가 2 μ m 미만인 경우에는 숙성된 현탁액이 잘 여과되지 않는 점에서 바람직하지 못하고, 상기 기공크기가 10 μ m를 초과하여 너무 큰 경우에는 현탁입자가 여과막을 통과할 수 있으므로 실질적으로 여과에 따른 효과가 나타나지 않기 때문이다.
- <27> 본 발명에 따른 투명 여과액은 상기 투명여과액은 Si : Na의 몰비가 1 : 10 ~ 100, 보다 바람직하게는 1 : 30 ~ 80으로 조절되는 것이 바람직하다. 상기 몰비 범위에서 Na 이온의 함량 10몰비 미만인 경우 제올라이트 생성이 용이하지 않고 Na 이온 함량이 100몰비를 초과하는 경우에는 결정성이 저하될 수 있어서 상기 범위로 Na 이온의 함량을 조절하는 경우 보다 균일한 결정성의 제올라이트 막을 형성할 수 있다. 한편, 실리카와 알루미늄아의 몰비는 목적하는 제올라이트의 조성에 따라 적절히 결정한다. 본 발명에 따른 투명 여과액에서 Si : Al의 몰비는 1

: 1 ~ 5의 범위로 조절하였으나, 이에 한정하는 것은 아니다.

<28> 본 발명에 따른 투명 여과액의 제조방법을 일례를 들어 설명하면, 소듐 알루미늄네이트, 소듐 실리케이트, 수산화나트륨, 및 증류수를 물비로 $2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ Na}_2\text{O} : 120 \text{ H}_2\text{O}$ 가 되도록 혼합하되, 소듐 실리케이트 및 소듐 알루미늄네이트를 각각의 용기에 따로 준비하고 증류수와 수산화나트륨을 첨가한 뒤 혼합하여 현탁액을 제조하고 이를 숙성한 뒤 평균기공 $6\mu\text{m}$ 의 종이필터로 여과한 여과액의 경우 $\text{Si}:\text{Al}:\text{Na}$ 의 몰비가 1:2:50으로 변화된다. 즉, 현탁액을 숙성한 후 여과하여 제조된 투명여과액은 제올라이트 결정의 성장에 중요한 양이온의 함량이 증가하는 것을 알 수 있다.

<29> 다음으로 제조된 투명여과액을 제올라이트 분말이 부착된 지지체와 접촉시키고 열처리하여 결정성 제올라이트 막을 형성한다. 상기 제올라이트 지지체와 상기 투명여과액을 접촉하는 방법은 상기 투명 여과액에 제올라이트 분말이 부착된 지지체를 침지하는 방법이 일반적으로 사용될 수 있으나, 본 발명의 바람직한 예에서 양쪽이 개구된 다공질 튜브형 지지체의 내부에 제올라이트 막을 형성하는 경우에 다공질 튜브형 지지체 내부에 제올라이트 분말을 부착한 후 다공질 튜브형 지지체의 한쪽 개구부가 실링되도록 반응기에 세로로 배치하고 상기 다공질 튜브형 지지체 내부에 상기 투명 여과액을 주입한 후 다른 쪽을 실링하여 열처리하는 방법을 사용하는 것이 바람직하다. 또한, 상기 과정이 끝난 후 다른 쪽 개구부를 먼저 실링하여 반응기에 세로로 배치 시 전단계와 상하가 바뀌도록 한 후, 상술한 방법과 동일하게 투명여과액을 주입하여 열처리함으로써 다공질 튜브 지지체 내부에 형성되는 제올라이트 막의 균일도를 더 향상시킬 수 있다.

<30> 즉 본 발명에 따른 제조방법에서 다공질 튜브형 지지체에 내부에 투명 여과액을 주입하는 방법을 사용함으로써 다공질 튜브형 지지체 내부에만 얇고 균일한 두께의 제올라이트 막을 제조할 수 있으므로 제올라이트 분리막의 압력 손실이 적고 우수한 선택성 및 높은 투과플럭스를 나타내게 된다. 만일 현탁액을 사용하는 경우에는 제조되는 제올라이트 막의 두께가 균일하지 않게 되고, 물을 과량으로 사용한 용액, 예를 들어 $90 \text{ Na}_2\text{O} : 9 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 5760 \text{ H}_2\text{O}$ (공개특허 제 2005-0112150)을 사용하는 경우에는 다공질 튜브형 지지체 내부에 주입하는 방법으로는 적절한 두께를 지니며 제올라이트 결정이 조밀하게 배열되는 제올라이트 막을 얻기 어렵다.

<31> 본 발명의 바람직한 실시예에 따르면 다공질 튜브형 지지체 내부에 형성되는 제올라이트 막의 두께는 $4\sim 10\mu\text{m}$ 이고, 제올라이트 결정의 크기도 $1\sim 3\mu\text{m}$ 의 범위에서 균일하다. 제올라이트 막의 두께 및 결정의 크기는 지지체와 반응용액과의 반응조건에 의해 조절할 수 있다.

<32> 본 발명에 따른 제조방법에 있어서 제올라이트 분말이 부착된 지지체와 투명 여과액을 접촉시킨 후 진행하는 열처리 과정을 통해 제올라이트 결정이 성장되며, 본 발명에서는 다양한 온도, 시간 및 몰비율에 의해 지지체에 제올라이트 결정을 성장시킨 바 열처리 과정을 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 에서 3~10시간 동안 진행되는 것이 바람직하다. 상기 온도 범위 및 시간의 범위에서 진행되는 경우 $4\sim 10\mu\text{m}$ 의 막 두께 및 $1\sim 3\mu\text{m}$ 의 결정 크기를 갖는 제올라이트 막을 제조할 수 있다.

<33> 또한 본 발명에 따른 제올라이트 막의 제조방법은 상기 열처리 과정 이후에 세척 과정 및 건조 과정을 더 포함할 수 있다. 예를 들어 다공질 튜브형 지지체의 내부에 제올라이트 막을 형성하는 경우 증류수를 다공질 튜브의 내부로 흘려보냄으로써 미반응 물질 및 지지체와 강하게 결합되지 못한 제올라이트 결정을 제거할 수 있다.

효 과

<34> 본 발명에 의한 제올라이트 막의 제조방법은 별도의 종결정을 따로 제조하지 않고 상업적으로 시판되는 제올라이트 분말을 종결정으로 사용하여도 지지체의 내부에 제올라이트 결정층을 얇고 균일하게 성장시킬 수 있는 장점이 있다. 또한, 본 발명에 의한 제올라이트 막 제조방법은 제올라이트 합성 시 반응기 내부의 조건이 일정하게 유지되도록 하여 입자의 분포를 균일하게 할 수 있다.

<35> 또한, 본 발명은 제올라이트 합성 용액으로서 현탁액을 여과한 투명 여과액을 사용하여 제조하기 때문에 지지체 내부 특정부분의 제올라이트 결정이 과도하게 성장하는 것을 방지하여 균일한 제올라이트 막을 제조할 수 있으며, 여과하고 남은 여과물을 동 질량의 물과 혼합하여 수열 합성할 경우 제올라이트 막과 같은 종류의 제올라이트 분말을 함께 제조할 수 있는 장점이 있다.

<36> 또한, 본 발명에 따른 제조방법으로 제조된 제올라이트 막은 물/유기물의 투과증발 분리에 적용하여 물에 대한 높은 투과선택도 및 높은 투과플럭스를 나타내는 효과가 있다.

발명의 실시를 위한 구체적인 내용

- <37> 이하 본 발명의 내용을 실시예 및 시험예를 통하여 구체적으로 설명한다. 그러나, 이들은 본 발명을 보다 상세하게 설명하기 위한 것으로 본 발명의 권리범위가 이들에 의해 한정되는 것은 아니다.
- <38> [제조예 1] NaA 제올라이트 용액의 제조
- <39> NaA 제올라이트 분리막용 현탁액 제조를 위해 사용된 원료의 조성 비율은 $2 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{ Na}_2\text{O} : 120 \text{ H}_2\text{O}$ 이며 구체적인 제조 방법은 다음과 같다.
- <40> 비이커 1에 46.35g, 비이커 2에 53.65g의 물을 넣고 마그네틱 교반기로 교반시키며 물의 온도를 각각 25℃와 60℃로 유지되도록 한다. 비이커 1에 소듐 실리케이트 용액 16.01g과 수산화나트륨 4.48g을 넣고 충분한 혼합이 이루어지도록 30분간 교반시키며, 비이커 2에 수산화나트륨 2.84g과 소듐 알루미늄에이트 9.97g을 넣고 30분간 교반한다. 비이커 1의 용액을 비이커 2에 서서히 넣어 주면서 교반시킨 후 70℃를 유지하면서 1시간 동안 숙성 과정을 진행한다. 숙성과정의 끝나면 젤 상태의 용액을 종이필터(ADVANTEC, U.S.A., 평균 기공 크기 $6\mu\text{m}$)를 이용하여 진공여과한 투명 여과액을 NaA 분리막 제조에 사용한다.
- <41> [제조예 2] NaY 제올라이트 용액의 제조
- <42> NaA 제올라이트 분리막용 현탁액 제조를 위해 사용된 원료의 조성 비율은 $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 14 \text{ Na}_2\text{O} : 840 \text{ H}_2\text{O}$ 이며 구체적인 제조 방법은 다음과 같다.
- <43> 비이커 1에 82.48g, 비이커 2에 17.52g의 물을 넣고 마그네틱 교반기로 교반시키며 물의 온도를 25℃로 유지되도록 한다. 비이커 1에 소듐 실리케이트 용액 11.2g과 수산화나트륨 4.048g을 넣고 충분한 혼합이 이루어지도록 30분간 교반시키며, 비이커 2에 수산화나트륨 0.58g과 소듐 알루미늄에이트 1.34g을 넣고 30분간 교반한다. 비이커 1의 용액을 비이커 2에 서서히 넣어 주면서 교반시킨 후 실온에서 4시간 동안 숙성 과정을 진행한다. 숙성 과정이 끝나면 젤 상태의 용액을 종이필터(ADVANTEC, U.S.A., 평균 기공 크기 $6\mu\text{m}$)를 이용하여 진공여과한 투명 여과액을 NaY 분리막 제조에 사용한다.
- <44> [실시예 1] NaA 제올라이트 분리막의 제조
- <45> 지지체의 전처리 및 상업적 제올라이트 분말의 부착
- <46> 지지체로서 투과증발 모듈에 장착 시 오링(O-ring)을 끼울 수 있는 부분이 양쪽 끝 부분에 있는 α -알루미나 튜브(외경 10mm, 내경 7mm, 평균 기공 크기 $0.2\mu\text{m}$, 공극율 33%, 길이 : 4.7cm, US Filter, U.S.A.)를 준비하여 유약(IN1001, Duncan, U.S.A.)을 양 끝으로부터 1cm까지 튜브의 내부와 외부 및 끝 부분에 붓을 이용하여 고르고 얇게 바른다. 1시간 동안 건조한 후 고온로에 넣고 소성한다. 이 과정을 반복하여 튜브의 양 끝을 2번 유리질로 코팅한다. 유리질로 코팅된 튜브는 증류수를 흘려주면서 솔을 이용하여 내부를 10분간 세척한다. 세척한 튜브는 20분간 2회에 걸쳐 증류수에 넣고 초음파 세척을 실시한 후 증류수에 30분간 담근다. 진공 건조기를 사용하여 110℃에서 6시간 동안 건조하며 건조된 튜브는 건조자기(desiccator)에 넣어 보관하고 사용 전 다시 진공 건조기를 이용하여 재건조한다.
- <47> NaA 제올라이트(Molecular sieve, 4A powder, 평균입자크기 $5\mu\text{m}$ 이하, Aldrich, U.S.A.)분말을 부드러운 스펀지 솔에 묻혀서 상기 전처리를 진행한 튜브형 지지체 안쪽에 스펀지 브러쉬를 이용하여 문질러서 제올라이트 분말이 지지체 튜브 내부에 부착되도록 한다.
- <48> NaA 제올라이트 분리막의 제조
- <49> 도 1에 제올라이트 막 합성장치의 개략도를 나타내었다.
- <50> 튜브형 지지체의 한쪽 개구부를 테프론 테이프로 감고 테프론 재질의 하부 지지대에 테프론 테이프가 감긴 부분을 아래로 하여 고정된 후 제조예 1에서 제조한 투명 NaA 제올라이트 용액을 마이크로 피펫을 이용하여 서서히 주입한다. 이때 내부에 기포가 생기지 않도록 주의해야 하며, 튜브 벽으로 흘러내리지 않도록 주의한다. 용액이 지지체에 스며들도록 5분간 둔 후 튜브 내의 줄어든 양을 보충한 후 용액이 고압 반응기 내로 흘러나오지 않도록 튜브의 윗부분과 몸체를 테프론 테이프로 감는다. 하부 지지대와 튜브를 40℃로 예열된 고압 반응기 내에 넣고 상부 지지대를 튜브의 윗부분에 덮고 고압 반응기를 결합한 후 미리 90℃로 예열된 건조로에 넣고 8시간 동안 제올라이트 막을 제조한다. 세척 과정을 거친 후 위 과정을 튜브의 상하 방향을 바꾸어 다시 한 번

반복한다.

<51> 제조된 제올라이트 분리막의 세척

<52> 제조된 NaA 제올라이트 분리막은 다음의 과정을 통하여 세척한다. 고압 반응기를 분리하고 튜브의 테프론 테이프를 조심스럽게 벗긴 후 튜브의 안쪽으로 5분간 증류수를 흘려보내며 세척한다. 튜브를 증류수에 1시간 동안 담가 미반응 물질을 제거하고 지지체와 강하게 결합되지 못한 제올라이트 결정이 떨어져 나오도록 한다. 튜브의 안쪽으로 5분간 증류수를 흘려보내며 다시 한 번 세척한 후 세척된 튜브를 100℃의 건조기에서 8시간 동안 건조한다.

<53> 본 실시예에서 제조한 NaA 제올라이트 결정의 X선회절(XRD) 분석결과를 도 2a에 나타내었으며, NaA 제올라이트 결정의 주사전자현미경(SEM) 사진을 도 3a와 도 3b에 나타내었다. 도 2a, 도 3a 및 도 3b의 결과를 참조하면, 표준물질로 사용된 종결정 제올라이트 NaA와 같은 2 θ 위치에서 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이는 다공성 지지체의 내부 표면에 형성된 제올라이트가 NaA 제올라이트 임을 입증하는 것이다. SEM 사진을 통하여 보면 제올라이트 결정이 성된 NaA 제올라이트는 약 1 μ m의 결정 크기로 불규칙하지만 조밀하게 형성되었음을 알 수 있으며, 약 5 μ m의 두께로 지지체 위에 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

<54> [실시예 2] NaY 제올라이트 분리막 제조

<55> 실시예 1과 동일하게 처리된 튜브형 지지체 내부에 NaY 제올라이트(Molecular sieve, Sodium Y zeolite powder, Aldrich, U.S.A.) 분말을 실시예 1과 동일한 방법으로 부착한 후 지지체 튜브의 한쪽을 테프론 테이프로 감고 테프론 재질의 하부지지대에 테프론 테이프가 감긴 부분을 아래로 하여 고정하였다. 제조예 2에서 준비한 투명 NaY 제올라이트 용액을 마이크로 피펫을 이용하여 서서히 주입한다. 용액이 지지체에 스며들도록 5분간 둔 후 튜브 내의 줄어든 양을 보충한 후 용액이 고압 반응기 내로 흘러나오지 않도록 튜브의 윗부분과 몸체를 테프론 테이프로 감는다. 하부지지대와 튜브를 40℃로 예열된 고압 반응기 내에 넣고 상부지지대를 튜브의 윗부분에 덮는 후 고압 반응기를 결합한 후 미리 90℃로 예열된 건조로에 고압 반응기를 넣고 12시간 동안 제올라이트 막을 제조한다. 세척 과정을 거친 후 위 과정을 튜브의 상하 방향을 바꾸어 다시 한 번 반복한다. 제조된 NaY 제올라이트 분리막은 실시예 1에 기재된 것과 동일한 방법으로 세척 및 건조하였다.

<56> 본 실시예에서 제조한 NaY 제올라이트 결정의 X선회절(XRD) 분석결과를 도 2b에 나타내었으며, NaY 제올라이트 결정의 주사전자현미경(SEM) 사진을 도 4a와 도 4b에 나타내었다. 도 2b, 도 4a 및 도 4b의 결과를 참조하면, 표준물질로 사용된 종결정 제올라이트 NaY와 같은 2 θ 위치에서 피크가 나타남을 볼 수 있다. 이는 다공성 지지체의 내부 표면에 형성된 제올라이트가 NaY 제올라이트 임을 입증하는 것이다. SEM 사진을 통하여 보면 제올라이트 결정이 성된 NaY 제올라이트는 약 2 μ m의 결정 크기로 불규칙하지만 조밀하게 형성되었음을 알 수 있으며, 약 5 μ m의 두께로 지지체 위에 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

<57> [실시예 3] 스테인리스 소결 튜브를 이용한 NaA 제올라이트 분리막의 제조

<58> α -알루미나 튜브 대신에 스테인리스 소결튜브를 사용하는 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 진행하여 NaA 제올라이트 분리막을 제조하였다. 본 실시예에서 사용한 스테인리스 소결 튜브는 다음의 방법으로 준비하였다.

<59> 스테인리스 소결 튜브(외경 9.5mm, 내경 6.4mm, 평균기공크기 0.5 μ m, Mott Co. U.S.A.)를 2.7cm로 잘라 양쪽 끝에 1cm 길이의 일반 스테인리스 튜브를 용접하였다. 4.7cm길이의 만들어진 스테인리스 소결 튜브는 증류수를 흘려주면서 술을 이용하여 10분간 세척한 후 아세톤 용액에 담가 2회의 초음파 세척을 실시하고 증류수에 30분간 침지하였으며, 이 후 과정은 실시예 1의 α -알루미나 튜브의 처리법과 동일하게 진행하였다.

<60> [시험예 1] 제올라이트 분리막의 투과증발 결과

<61> 상기 실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 제올라이트 막을 도 5와 같은 투과증발 분리장치에 장착하고 에탄올 혼합물에 대한 제올라이트 막의 투과도 및 선택도를 측정하였다.

<62> 도 5의 투과증발 분리장치를 이용한 에탄올 혼합물에 대한 막의 투과도와 선택도는 다음과 같은 방법으로 측정하였다.

<63> 제올라이트 분리막을 투과증발 장치(membrane test cell)에 장착하고 좌우 관을 연결하며 액체 질소 트랩(Liquid N2 trap)을 분리하여 무게를 측정하고 기록한다. 액체 질소 트랩을 다시 결합한 후 도 5의 진공 밸브(vacuum valve) 4를 제외한 모든 진공 밸브를 개방한다. 준비된 공급액을 탱크(feed tank)에 주입하였고, 이때

용액 내 물질의 증발을 방지하기 위하여 탱크 상부에 공간이 생기지 않도록 유의하며, 펌프를 잠시 가동하여 투과증발 장치 내의 액체 관에 공급액이 채워지도록 한 후 탱크를 다시 공급액으로 채운다. 액체 질소 용기에 액체 질소를 담아 트랩에 장착한 후 5 torr 이하로 진공이 유지될 수 있도록 진공 펌프를 가동한다. 진공 상태가 5 torr 이하로 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 잠근 후 2시간 후 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정한다. 무게 측정 후 트랩 내부의 투과물을 적정 비율의 물로 희석하여 GC(Gas Chromatography)를 이용하여 농도를 분석하였다.

<64> 제올라이트 분리막의 분리 성능을 나타내는 인자인 투과플럭스와 선택도는 다음의 식으로 구하였다.

$$\text{투과플럭스} = \frac{P}{A \cdot t}$$

$$\text{선택도} = \frac{y_p/x_p}{y_f/x_f}$$

<65>

<66> 상기 식에서 y_p 는 투과측 물 몰분율, x_p 는 투과측 유기물 몰분율, y_f 는 공급측 물 몰분율, x_f 는 공급측 유기물 몰분율, P 는 투과된 질량(g), A 는 투과 면적(m^2), t 는 투과 시간(hr)이다.

<67> 상기 실시예 1에서 제조된 NaA 제올라이트 분리막의 물 투과도를 도 6a에, 물 선택도를 도 6b에 각각 나타내었다.

<68> 도 6a와 6b에서 보듯이 60℃에서 수행된 물/에탄올 투과증발 결과 1 wt.%의 소량의 물이 포함되어 있는 용액에서도 물 투과도가 1,000g/ m^2 /hr 이상 나타남을 볼 수 있으며 물 선택도 또한 10^4 이상 나타내어 매우 분리성능이 우수함을 알 수 있다.

<69> 상기 실시예 2에 의해 제조된 NaY 제올라이트 분리막의 물 투과도를 도 7a에, 물 선택도를 도 7b에 각각 나타내었다.

<70> 도 7a와 7b에서 보듯이 60℃에서 수행된 물/에탄올 투과증발 결과 1 wt.%의 소량의 물이 포함되어 있는 용액에서 물 선택도가 약 30이상으로 비교적 낮지만 물 투과도가 평균 4,000g/ m^2 /hr 이상으로 매우 크게 나타남을 볼 수 있다.

<71> 상술한 바와 같이, 본 발명의 바람직한 실시예를 참조하여 설명하였지만 해당 기술 분야의 숙련된 당업자라면 하기의 특허청구범위에 기재된 본 발명의 사상 및 영역으로부터 벗어나지 않는 범위 내에서 본 발명을 다양하게 수정 및 변경시킬 수 있음을 이해할 수 있을 것이다.

도면의 간단한 설명

<72> 도 1은 제올라이트 막 합성장치의 개략도를 나타낸 도면이다.

<73> 도 2는 본 발명의 제올라이트 막 제조 시 지지체에 형성된 제올라이트 막의 X선회절(XRD) 분석결과이다.

<74> 도 3은 본 발명의 제올라이트 막 제조 시 지지체에 형성된 NaA 제올라이트 결정의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

<75> 도 4는 본 발명의 제올라이트 막 제조 시 지지체에 형성된 NaY 제올라이트 결정의 주사전자현미경(SEM) 사진이다.

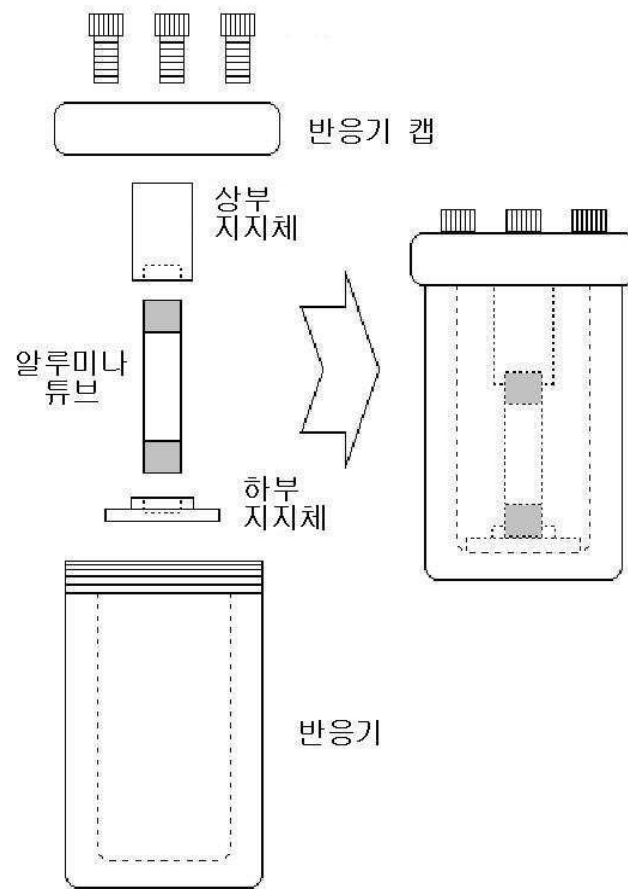
<76> 도 5는 본 발명의 제올라이트 막 투과 장치도의 개략도이다.

<77> 도 6은 본 발명의 NaA 제올라이트 막을 이용한 에탄올/물 혼합물의 60℃에서의 투과증발 분리를 나타낸 그래프이다.

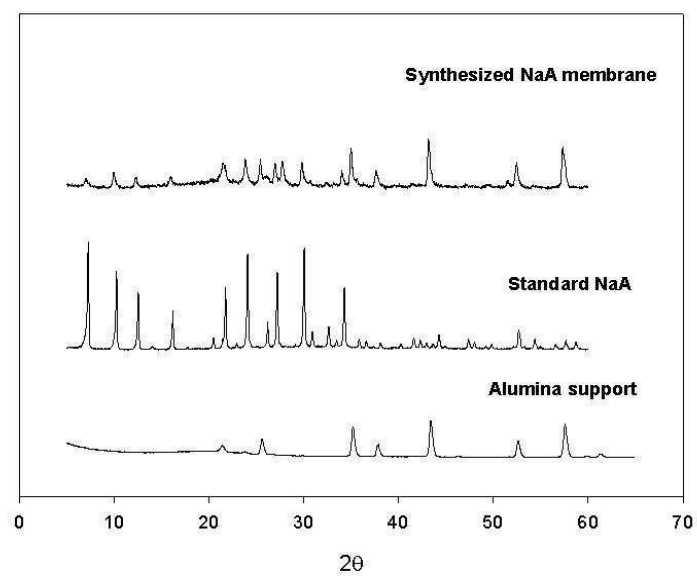
<78> 도 7은 본 발명의 NaY 제올라이트 막을 이용한 에탄올/물 혼합물의 60℃에서의 투과증발 분리를 나타낸 그래프이다.

도면

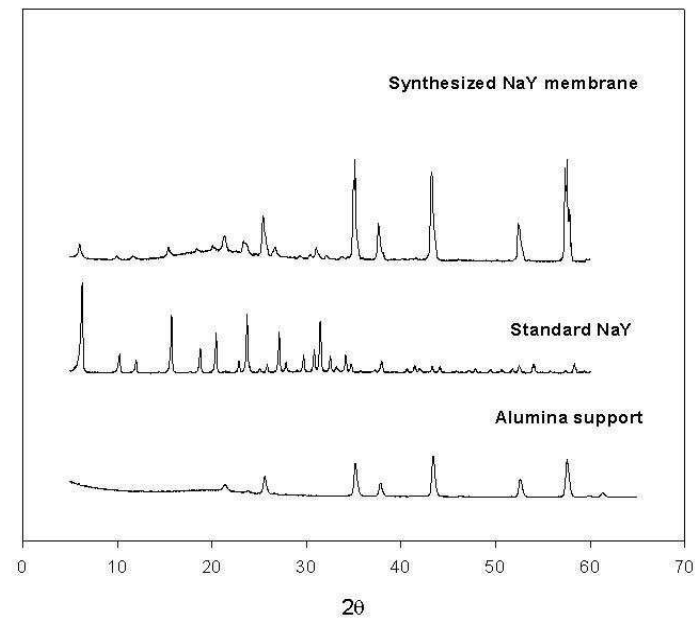
도면1



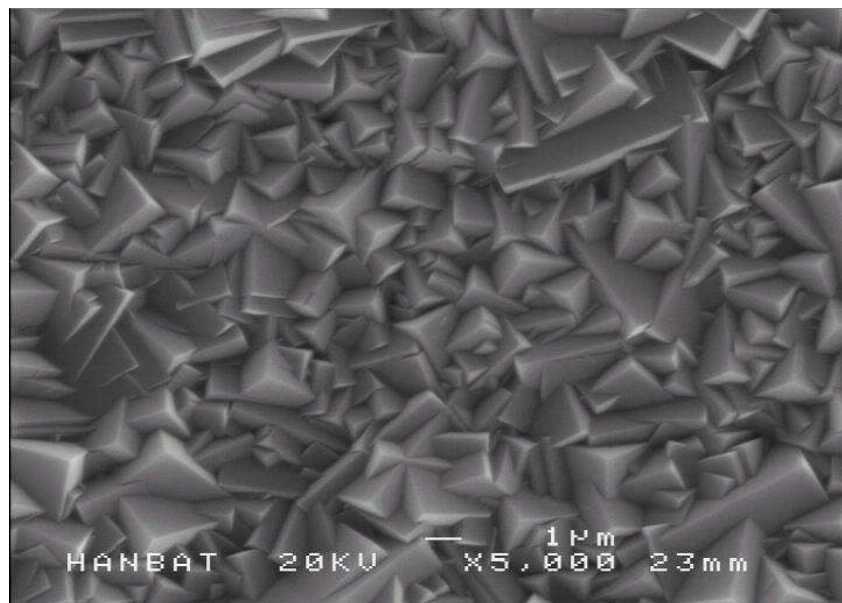
도면2a



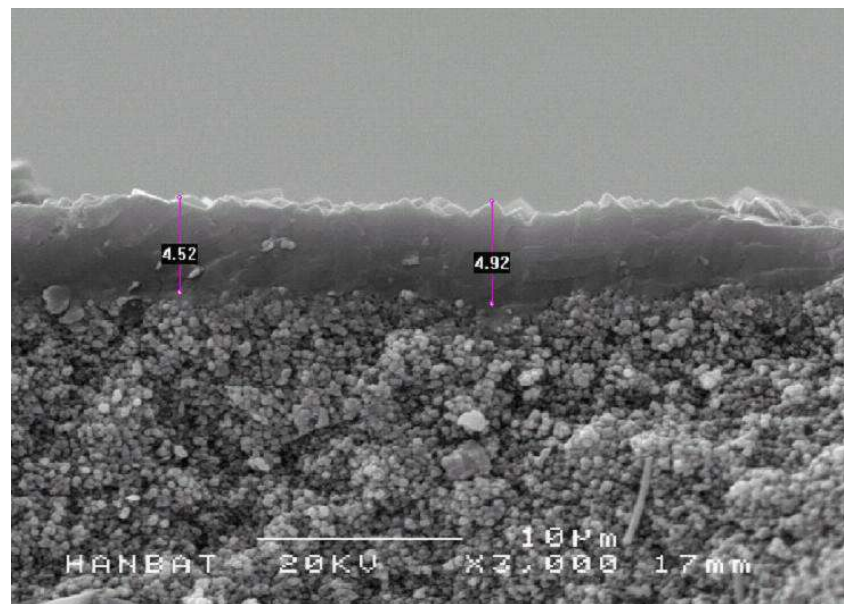
도면2b



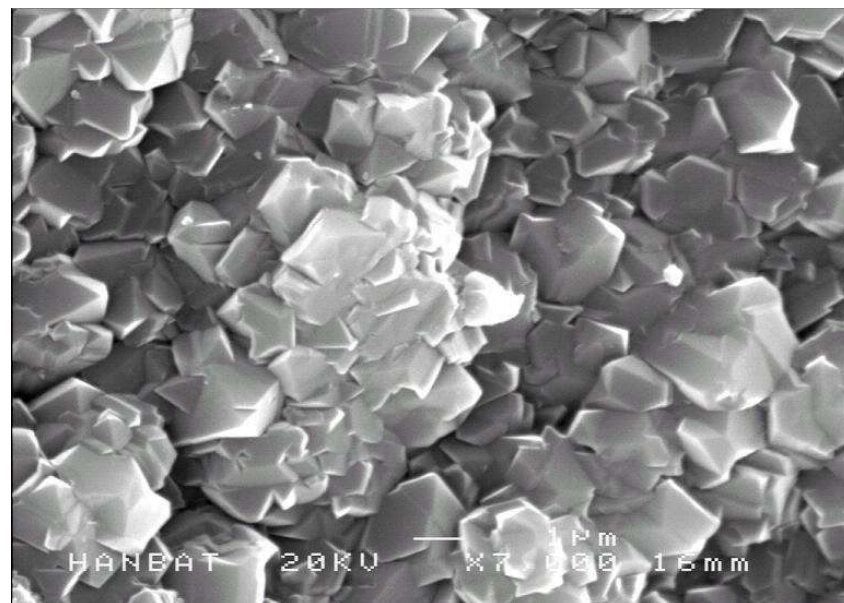
도면3a



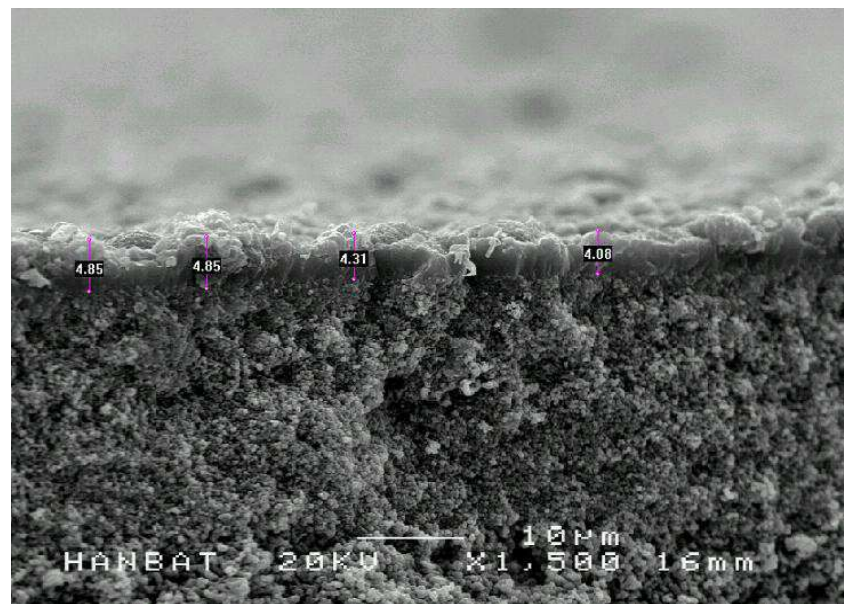
도면3b



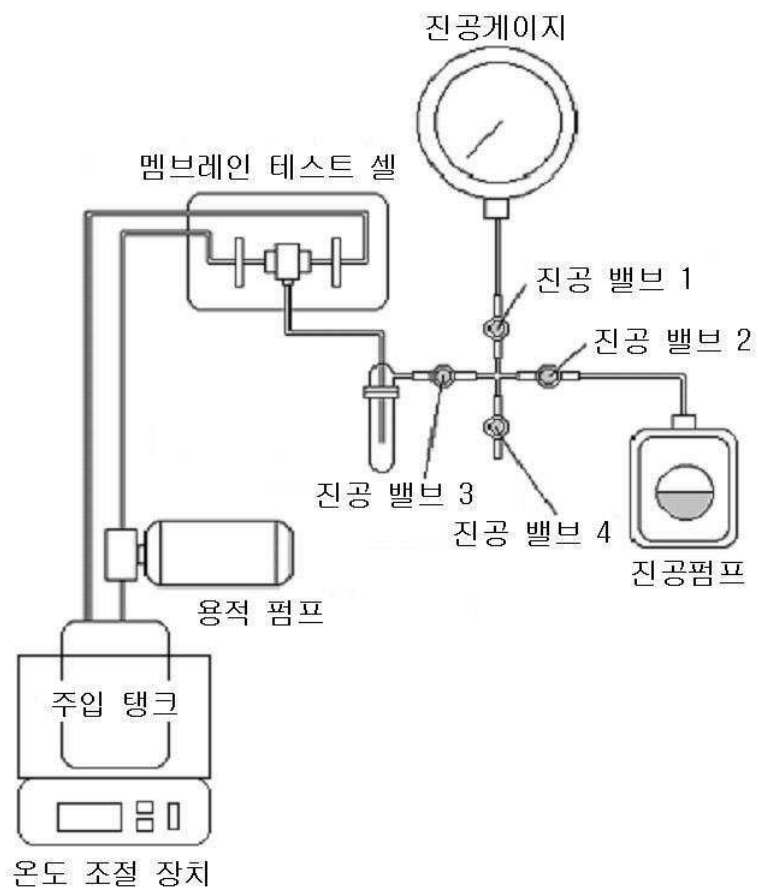
도면4a



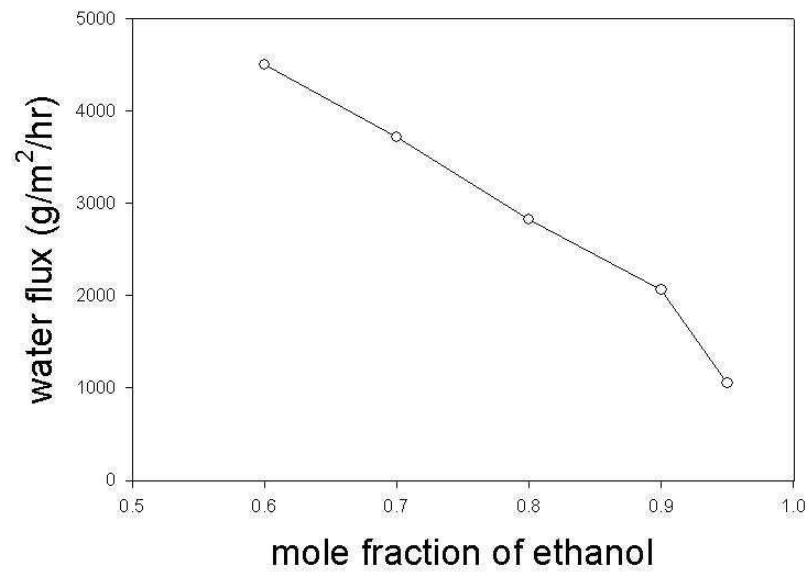
도면4b



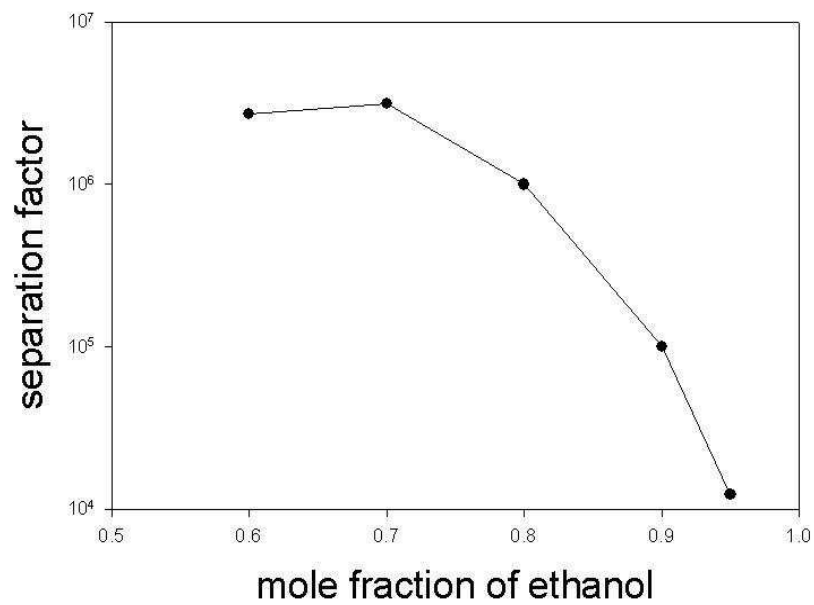
도면5



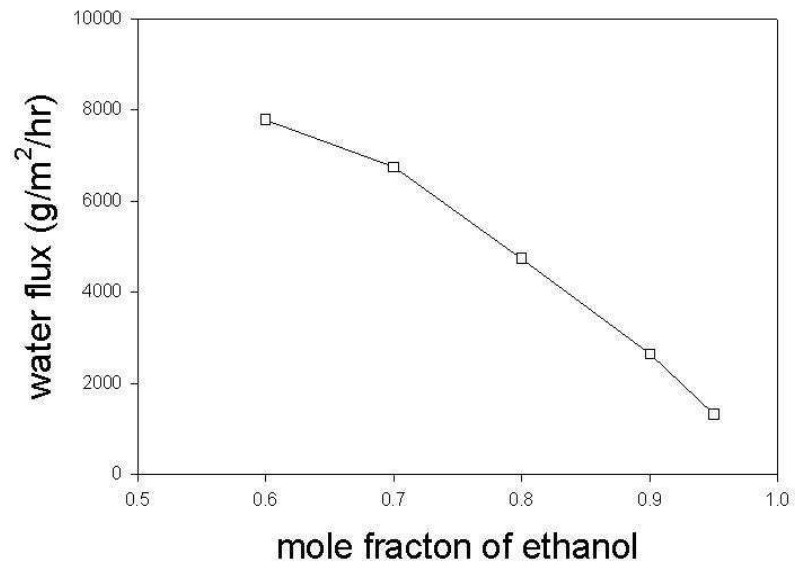
도면6a



도면6b



도면7a



도면7b

