J. Korean Ind. Eng. Chem., Vol. 20, No. 1, February 2009, 80-86

파라자일렌 분리용 Binderless BaX 성형체의 합성 및 반응 특성에 관한 연구

진정현 · 서정권† · 홍지숙 · 김범식 · 이창하*

한국화학연구원 환경자원연구센터, *연세대학교 화학공학과
(2008년 11월 13일 접수, 2008년 12월 29일 채택)

Study on Characteristics and Preparation of Binderless BaX Granules for Separation of *p*-Xylene

Jung-Hyun Jin, Jeong-Kwon Suh†, Ji-Sook Hong, Beum-Sik Kim, and Chang-Ha Lee*

Environment & Resource Center, Korea Research Institute of Chemical Technology, Daejeon 305-600, Korea
**Department of Chemical Engineering, Yonsei University, Seoul 120-749, Korea*
(Received November 13, 2008; accepted December 29, 2008)

파라자일렌 분리용 흡착제로서 효과적인 결합제가 없는 제올라이트 BaX 성형체를 제조하는 방법에 대하여 검토하였다. 제올라이트 NaX 타입의 결정분말을 무기결합제인 colloidal silica sol (C.S.) 용액과 기공형성제인 microcrystalline cellulose 분말을 이용하여 구형화 한 후 소성, binderless 처리, 바륨 이온교환, 활성화 등의 단계를 거치면서 넓은 비표면적과 우수한 강도 및 파라자일렌에 대한 선택도를 갖는 파라자일렌 분리용 흡착제를 제조하였다. 각 시료의 무기결합제(SiO_2)함량을 14.0 wt%, 18.0 wt%, 22.3 wt%로 조절하여, 무기결합제의 함량 증가에 따른 시료 강도의 변화에 대해 검토하였다. 구형화 시료의 무기결합제 함량이 증가 될수록 binderless 처리 후의 강도가 증가함을 확인할 수 있었다. 이렇게 제조된 시료에 무게비 1 : 1 : 1로 혼합된 혼합자일렌 용액으로 90 ℃에서 회분식 흡착실험을 수행해본 결과, 본 연구에서 제조된 binderless zeolite BaX는 파라자일렌에 선택적인 흡착능을 보임을 확인하였다. 이렇게 제조된 흡착제는 충분한 강도(0.450 kgf)와 결정화도(98.53%), BET 비표면적(647.57 m^2/g)을 가지면서, 파라자일렌을 선택적으로 흡착함을 확인할 수 있었다.

In this study, binderless zeolite BaX granule, an effective adsorbent for the separation of *p*-xylene was made. This adsorbent which has a sufficient strength, high specific surface area and selectivity to *p*-xylene was prepared by various steps, such as granulation process, calcination, binderless treatment, ion-exchange, and activation. In the granulation, the concentration of colloidal silica solution was controlled in order to confirm the effect of SiO_2 contents after binderless treatment. As a result, we confirmed that the compressive strength of granule after binderless treatment was increasing with increasing proportion of SiO_2 in the granule. And then Na-ion in granule was exchanged with Ba-ion by successive batch ion-exchange process. And then prepared adsorbents were tested for *p*-xylene separation by batch adsorption at 90 ℃. As a results of batch adsortion test, we confirmed that prepared adsorbents have a high selectivity to *p*-xylene. Also, it could be conformed that the prepared binderless zeolite BaX has a sufficient compressive strength (0.450 kgf), high specific surface area (647.57 m^2/g), high crystallinity (98.5% compared with zeolite NaX powder), and selectivity to *p*-xylene.

***Keywords**: p-xylene, separation, adsorbent, binderless, zeolite BaX*

1. 서　　론

Polyester fiber, molded plastic, film 및 blown beverage bottle, polyethylene terephthalate (PET) 등의 생산에 사용되는 원료인 purified terephthalic acid (PTA)의 제조 공정이 중국과 타이완 등지에 증설되면서 PTA제조의 원료로 사용되는 파라자일렌(*p*-xylene)의 수요가 큰 폭으로 증가하고 있다[1-3].

파라자일렌을 생산하기 위한 공정은 크게 두 가지 범주로 구분된다. 첫 번째는 자일렌 이성질화 반응(xylene isomerization reaction) 및 불균등화 반응(disproportionation reaction) 등을 통하여 오르쏘자일렌(*o*-xylene)이나 메타자일렌(*m*-xylene) 혹은 기타 방향족을 좀 더 효용가치가 높은 파라자일렌으로 전환시켜주는 공정이고, 두 번째는 자일렌 이성질체의 혼합물로부터 파라자일렌을 선택적으로 분리하는 공정이다. 그러나 파라자일렌의 이성질화 공정만으로는 산업에서 요구되는 고순도 파라자일렌을 얻을 수 없으므로 고순도 파라자일렌을 얻기 위해서는 고효율의 분리공정이 필수적이다. 하지만 자일렌은 세 가지 이성질체간의 적은 비점차(오르쏘자일렌: 144 ℃, 메타자일렌: 139 ℃, 파라자일렌: 138 ℃)로 인하여 일반적인 증류공정으로는 분리하기 어렵다. 이러한 자일렌 이성질

† 교신저자 (e-mail: jksuh@krict.re.kr)

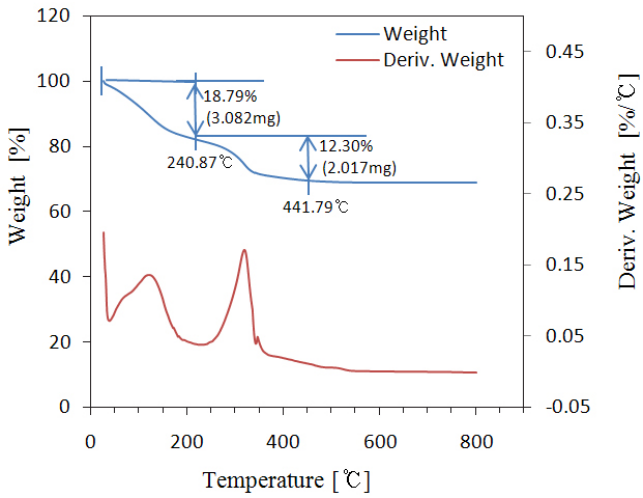


Figure 1. TGA curve of G2-sample.

체를 분리하기 위한 공정으로는 이성질체 간의 어는점 차이(오르쏘자일렌 : -25.18 ℃, 메타자일렌 : -47.87 ℃, 파라자일렌 : 13.26 ℃)를 이용한 극저온 결정화 공정과 분자크기(오르쏘자일렌 : 7.4 Å, 메타자일렌 : 7.1 Å, 파라자일렌 : 6.4 Å)의 차이를 이용한 흡착분리 공정 등이 있다. 극저온결정화 공정은 고순도(99.9%)의 파라자일렌을 생산하지만 원료의 파라자일렌의 조성에 따라 그 회수율이 크게 좌우된다. 따라서 현재 파라자일렌 분리공정은 원료의 조성에 관계없이 사용할 수 있는 모사 이동층 흡착(simulated moving bed, SMB) 공정이 가장 널리 사용되고 있다[1,4,5]. SMB 공정은 기존의 회분식, 반연속식 공정인 일반 흡착공정이나 pressure swing adsorption (PSA), temperature swing adsorption (TSA) 기술에 비하여 연속공정이면서도 분리 효율이 더 뛰어나기 때문에 높은 생산성을 보여준다. 파라자일렌 분리용 SMB 흡착탑의 분리 성능은 흡착제의 물질 전달이 원활한 경우 흡착탑 내부를 흐르는 유체의 유속과 관련이 있다. 흡착제의 마모(attrition)나 분쇄(crush)에 의한 미세입자의 발생은 흡착탑 내부의 유속을 증가시키지 못하는 가장 주된 원인 중 하나이다. 미세입자가 발생하면 공극률이 감소하고 이로 인하여, 차압이 크게 증가하여 흡착탑의 기계적 운전에 제약 조건으로 작용한다. 또한 채널링(channeling) 현상에 의해서 흡착탑 내의 일부 흡착제가 실질적으로 활용되지 못하는 부분(dead zone)이 발생 되거나 유속을 증가시키지 못함으로 인한 생산성의 감소가 야기된다. 특히 일단 채널링 현상이 발생하면 흡착탑 내의 흐름이 왜곡되어 미세입자 발생이 더욱 가속화되는 악순환에 빠지게 된다[6]. 본 연구에서는 우수한 강도를 갖는 파라자일렌 분리용 결합제가 없는 제올라이트 BaX 성형체를 합성하기 위하여 faujasite 계열의 제올라이트인 제올라이트 NaX 분말을 출발물질로 구형화, 소성, 결합체의 합성 처리, 이온교환, 활성화 등의 단계를 거쳐 흡착제를 제조하였고 그 분리 특성에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실 험

2.1. 흡착제의 제조

제올라이트 NaX 분말(지심테크)과 기공형성제로 사용된 유기계 첨가제인 microcrystalline cellulose (M.C.: 밍타이케미칼)를 85 : 15의 비율로 혼합하여 성형기(Gebrüder Lödige Maschinenbau GmbH D-33102 Paderborn)에 넣는다. 그 후 무기계 결합제인 colloidal silica sol (C.S.: 에이스하이텍) 용액을 조금씩 첨가하며 구형입자를 성형한 후, 구형의 제올라이트를 체를 사용하여 원하는 크기로 분급한다. 원하는 크기로 분급된 시료는 수분이 약간 남아 있는 상태에서, 구형도를 상승시켜 주는 기기인 marumerizer (FUJI PAUDAL CO. LTD QJ-230)에 넣고 960 rpm으로 1 min가량 처리해준다. 구형화된 시료에 첨가된 기공형성제인 M.C.는, 적정 온도에서 소성시켜 제거해 준다. 이때 적절한 소성의 조건을 확인하기 위하여 열중량 분석(TGA: thermogravimetric analysis, TGA2950)을 실시하였다. 다음 Figure 1은 구형화 시료의 열중량 분석의 결과이다. 열중량 분석을 통해 450 ℃ 이상에서 M.C.가 모두 제거되는 것을 확인할 수 있었으므로, furnace (VULCANTM 3-550 NDI)에 공기를 2 L/min의 유속으로 주입시키며 10 ℃/min의 승온 속도로 500 ℃까지 승온 시킨 후 500 ℃에서 2 h 동안 유지해 주는 것으로 소성의 조건을 정하였다. 구형화 시 첨가된 무기 결합제의 양이 결합제의 합성 처리 후의 시료의 강도에 영향을 미친다는 가정하에 27.5 wt%, 30.0 wt%, 40.0 wt%의 C.S.용액을 사용하여 각각 소성 후에 14.0 wt%, 18.0 wt%, 22.3 wt%의 무기결합제 함량을 가지는 제올라이트 구형입자를 성형하였다. Table 1은 제올라이트 구형화에 사용된 성분의 함량 및 소성 후의 비결정성 무기결합제의 함량을 정리한 것이다.

Table 1. Recipes of Zeolite NaX Granulation and Proportion of SiO_2 after Calcination

Sample name	Recipes of granulation [wt%]			Proportion of SiO_2 after calcination [wt%]
	X-powder	M.C.	SiO_2	
G1	74.6	13.2	12.2	14.0
G2	71.7	12.6	15.7	18.0
G3	68.3	12.1	19.6	22.3

*M.C.: Microcrystalline cellulose.

제올라이트의 구형화 시 사용된 무기계 결합제인 C.S. 용액에 포함되어 있는 SiO_2의 성분을 다시 X타입의 제올라이트로 수열 합성함으로서 결정화도 및 강도를 향상시킬 수 있다. 이렇게 무기 결합제 성분을 다시 제올라이트 성분으로 합성해주는 과정을 binderless 처리라고 한다. Binderless 처리의 합성비는 일반적인 제올라이트 합성과 마찬가지로 $aSiO_2$: bAl_2O_3 : cNa_2O : dH_2O로 나타낼 수 있다. Al_2O_3은 sodium aluminate에서의 Al_2O_3의 함량으로 SiO_2의 함량은 제올라이트 구형화 시 첨가된 C.S 용액에서의 계산된 무게비로, Na_2O는 sodium aluminate와 sodium hydroxide에 포함된 Na_2O의 양으로, H_2O는 증류수와 각 성분 및 제올라이트에 포함되어 있는 수분의 함량으로 각각 계산해 주었다. 가장 최적의 binderless 처리 합성비를 결정하기 위하여, 비결정성의 무기계 결합제인 SiO_2의 함량이 각각 14.0 wt%, 18.0 wt%, 22.3 wt%인 구형화 시료의 Al_2O_3 : Na_2O : H_2O비를 1 : 3.96 : 196.13으로 고정하고 Si/Al비를 2.34～4.0까지 조절하며 수열합성반응을 통해 binderless 처리를 수행하였다. 이 binderless 처리 실험에 사용된 합성비는 Table 2에 정리하였다.

Binderless 처리한 시료 중 강도가 양호하면서 가장 높은 결정화도를 보인 G3-B4를 최적의 시료로 선정하였다. 이 선택된 시료에 파라자일렌에 대한 선택성을 부여하기 위해 X타입의 제올라이트에 포함된 나트륨 이온을 바륨 이온으로 연속 회분식 이온교환 시켰다[7,8]. 연속 회분식 이온교환의 구체적인 실험절차는 다음과

Table 2. Recipes of Binderless Treatment

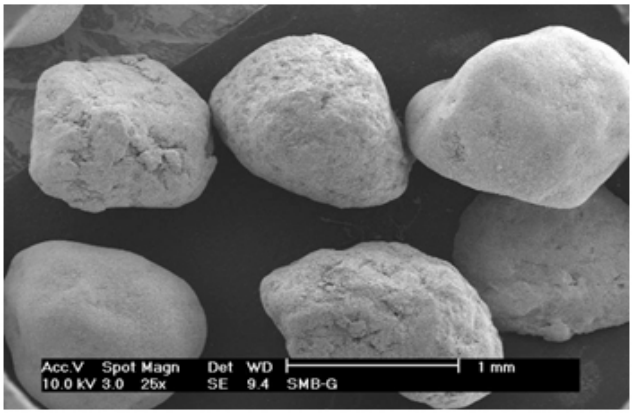
Binderless treatment No.	Molar ratio			
	a (SiO_2)	b (Al_2O_3)	c (Na_2O)	d (H_2O)
B1	2.34	1.00	3.96	196.13
B2	2.68	1.00	3.96	196.13
B3	3.00	1.00	3.96	196.13
B4	3.35	1.00	3.96	196.13
B5	3.50	1.00	3.96	196.13
B6	4.00	1.00	3.96	196.13

같다. 80 ℃의 항온조에서 1.0 N의 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$용액을 이용하여 2 h 동안 회분식 공정으로 이온 교환한 후 증류수로 세척한 다음 110 ℃에서 충분히 건조하는 과정을 6회 반복하였다. 이 실험의 제올라이트 : 용액 비율은 1 : 10로 수행되었다. 이온 교환을 마친 시료는 증류수로 충분히 여과 세척하고 110 ℃에서 12 h 이상 건조한 후 400 ℃에서 3 h 동안 활성화를 해주어 흡착제 내부의 수분을 완전하게 제거하였다.

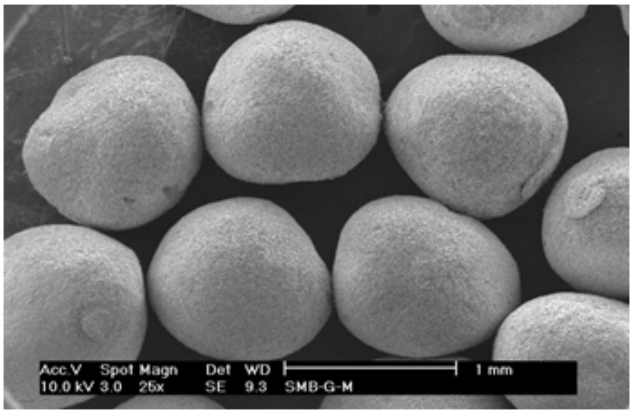
2.2. 흡착제의 특성 및 성능평가

Binderless 처리된 시료의 결정구조 및 결정화도를 측정하기 위하여, X-선 회절 분석기(XRD: X-ray diffraction analyzer, Rigaku, model D/MAX-ⅢB)를 통해, 40 kV 출력으로 Ni-Filter를 통과시킨 CuK_α radiation의 회절 곡선을 분석을 실시하였다. 이때 본 시료들의 회절 곡선은 2θ = 5～50° 범위에서 0.02 간격으로 얻어졌으며, 주사속도는 5°/min으로 수행되었다. Binderless 처리 전, 후의 세공특성의 변화와 이온교환 후의 세공의 특성을 파악하기 위해 자동 흡착장치(Micrometrics, model ASAP 2010)를 사용하여 액체질소 온도(77 K)에서 질소가스 흡·탈착 곡선으로부터 BET (Brnauer, Emmett, Teller)와 BJH (Barret, Joyner, Halenda)식을 이용하여 미세기공(micro pore) 및 거대 기공(macro pore)의 비표면적을 구하였다. 시료의 압축강도는 압축강도 측정기(FINE MECHATRONICS FS1010)를 이용하여 20개 시료의 압축강도를 측정하였고, 그 중 강도의 편차가 가장 심한 4개의 시료를 제외한 16개의 시료의 강도를 평균하여 시료의 압축강도를 정하였다. 시료의 소성 및 활성화 조건을 검토하기 위한 열중량분석(TGA : TGA2950)을 100 mL/min의 유속으로 공기를 주입시켜주며, 10 ℃/min의 승온 속도로 상온에서 700 ℃까지 승온시키며 실시하였다. Binderless 전·후의 표면과 단면의 형상의 변화 및 구형 흡착제의 외형과 시료의 성분은 주사식 전자 현미경과 에너지 분산형 X-선 분광기(SEM/EDS : Philips XL30S FEG Scanning Electron Microscope/EDAX Phoenix Energy Dispersive X-Ray Spectrometer Schottkey based field emission gun)를 통해 분석하였다.

최종적으로 선택된 시료의 흡착특성 평가는 90 ℃에서 회분식 평형흡착실험을 통해 이루어졌다. 오르쏘자일렌 : 메타자일렌 : 파라자일렌의 무게비가 1 : 1 : 1로 혼합된 자일렌을 준비한 후, 활성화된 시료에 무게비 1.3배의 혼합 자일렌을 주입한 후 각각 1 h, 3 h, 6 h 동안 회분식 공정으로 흡착시킨 후 액상의 시료를 채취하여, 시료의 흡착능 및 평형 흡착 시간을 가스 크로마토그래피(Gas Chromatography (GC), DS6200 Gas Chromatography, detector-FID, column; Zebron ZB-WAX Plus capillary column, carrier gas; helium)를 통해 분석하였다.



(a) Before



(b) After

Figure 2. Effect of marumerizer.

3. 결과 및 고찰

3.1. NaX 분말의 성형

분말형태의 제올라이트는 컬럼 입구에서의 압력강하로 인한 기계적 운전의 어려움으로 인해 실제 공정에 적용시키기 어렵다. 따라서 실제 공정에서 일반적으로 사용되는 제올라이트의 형태는 구형 혹은 펠렛(pellet)형과 같은 입자화된 형태이다. 특히 구형 시료는 구형도가 떨어지게 되면 입자의 모난 부분이 쉽게 마모되어 컬럼 내부의 통로를 막게 되므로 컬럼의 수명 및 효율을 감소시키게 된다[6]. 본 연구에서는 제올라이트 NaX 분말에 기공형성제이면서 구형도 증가에 효과를 보이는 유기계 첨가제인 M.C.와 무기계 결합제인 C.S. 용액을 사용하여 구형화 시킨 후, 구형도를 상승시키기 위한 기기인 marumerizer의 960 rpm가량으로 회전하는 원판에서 1 min가량 처리하여 입자의 구형도를 상승시켰다. marumerizer의 구형도 상승의 효과를 주사 전자 현미경을 통해 확인하였고 Figure 2로 나타내었다. 구형화된 시료에 첨가된 기공형성제인 M.C.는 소성과정을 거치면서 모두 제거되어 거대기공(macro pore)을 형성하게 된다. Table 3은 소성 전, 후의 시료의 압축강도와 결정화도이다. 각 시료의 결정화도는 X-선 회절 분석 시 NaX 제올라이트의 주특성 피크인 2θ = 5.5～6.5°범위의 피크 면적을 구형화 전의 X-type 분말의 피크 면적으로 나눠준 값으로 결정하였다[8,9]. Table 3에 나타내었듯이 구형화된 시료의 내부를 지지하고 있던 M.C.가 모두 제거되면서 시료의 결정화도가 약간 상승하는 것과

Table 3. Comparison between Before and After the Calcination

Samples		G1	G2	G3
Compressive strength [kgf]	Before calcination	0.288	0.577	0.608
	After calcination	0.126	0.128	0.127
Crystallinity [%]	Before calcination	81.23	78.84	73.40
	After calcination	87.64	83.56	78.09

Table 4. Results of Binderless Treatment

Bininderless treatment No.	G1		G2		G3	
	Cryst. [%]	Streng. [kgf]	Cryst. [%]	Streng. [kgf]	Cryst. [%]	Streng. [kgf]
B1	87.40	0.184	80.96	0.275	87.63	0.497
B2	95.94	0.174	84.24	0.231	88.09	0.581
B3	95.54	0.154	86.98	0.227	93.35	0.493
B4	98.38	0.132	92.13	0.214	98.53	0.479
B5	·	·	·	·	98.32	0.452
B6	·	·	·	·	94.82	0.402

* Bin. No. : Binderless Treatment Number, Cryst. : Crystallinity, Streng. : Compressive Strength.

강도가 매우 낮아지는 것을 확인할 수 있다.

3.2. 무기결합제 성분의 제올라이트화

구형화 시 첨가된 무기결합제는 흡착제의 성능을 저하시킨다[10,11]. 따라서 이 무기 결합제를 제올라이트화(binderless 처리)하여 흡착제의 결정화도 및 강도를 회복시켜 주었다. 또 제올라이트를 구형화 할 때 톱밥, 밀가루, 탄소가루 등의 가연성 유기물을 첨가한 후 소성과정을 거쳐 기공을 형성해줌으로써 binderless 처리의 효율을 증가시키는 방법을 사용하여 최종 시료의 결정화도 강도를 보완 할수 있었다[12,13]. Binderless 처리된 시료의 결정구조를 확인하기 위해 binderless 처리된 시료를 다시 분말 형태로 분쇄한 후, X-선 회절 분석기를 통해 분석하여 구형화 전의 제올라이트 NaX 분말의 X-선 회절 분석의 특성 피크와 비교해 본 결과 제올라이트 NaX의 회절 특성을 보임을 확인할 수 있었다. Si/Al 비를 조절하며 합성한 시료들의 결정화도 및 압축강도는 Table 4에 정리하였다. Table 4의 결과를 보면 구형 제올라이트의 무기결합제(SiO_2)의 함량이 증가할수록 binderless 처리 후 시료의 강도가 증가함을 확인할 수 있다. 상용 시료의 강도가 0.200 kgf 정도의 수준인 것을 감안할 때 본 연구를 통해 합성된 시료는 매우 우수한 강도를 가지는 것을 확인할 수 있었다. 또한 우수한 강도(0.479 kgf)를 보이는 G3-B4 시료의 경우 결정화도가 98% 이상의 높은 수준으로 회복되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 결정화도와 강도를 고려하여 최적의 시료로 G3-B4를 선정하여 이후의 모든 실험을 G3-B4의 시료로 수행하였다. Figure 3은 G3-B4 시료의 결정 구조를 알아보기 위하여 구형화 전의 제올라이트 NaX의 X-선 회절분석 결과와 비교한 결과이다. Figure 3의 X-선 회절 분석 결과를 통해 binderless 후에 합성된 무기계 결합제들 역시 NaX 형의 특성피크를 나타냄으로써

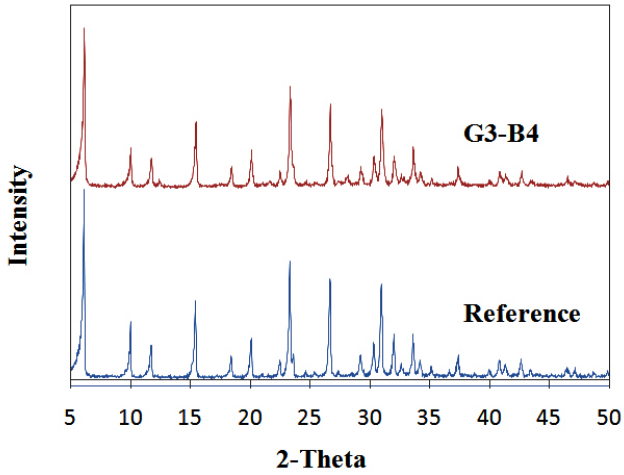
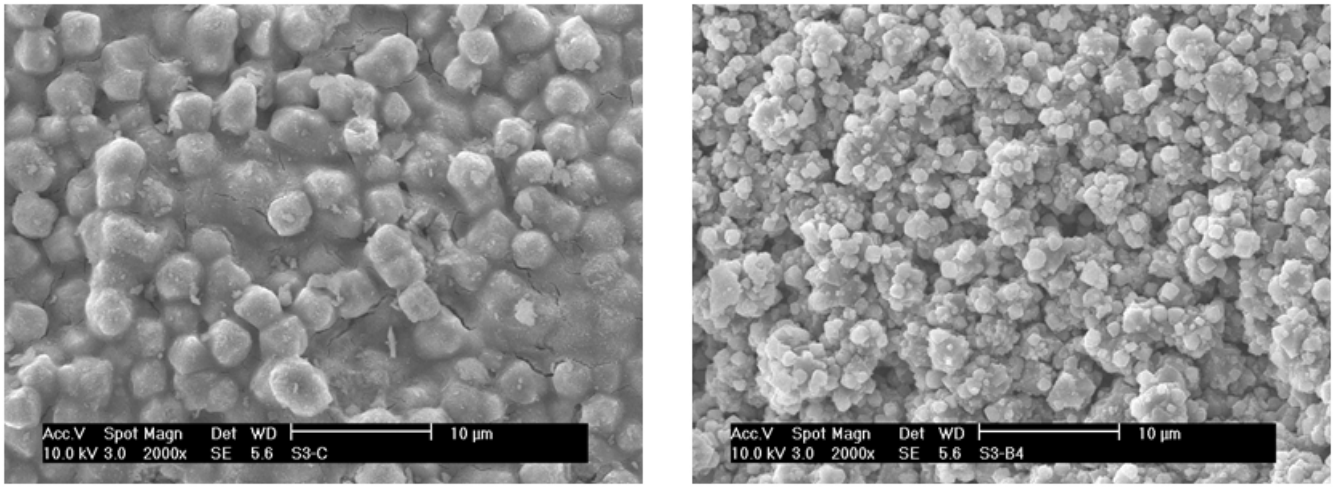


Figure 3. XRD patterns of G3-B4 and zeolite NaX.

binderless 처리시 NaX 형의 제올라이트가 잘 합성되었음을 알 수 있었다. Figures 4와 5는 binderless 처리 전·후의 표면 및 단면의 주사식 전자 현미경 사진이다. Figures 4와 5에 나타났듯이 표면과 단면 모두에서 소성 후 시료에 남아 있던 무기 결합제가 binderless 처리 후에는 작은 제올라이트 입자들로 합성된 것을 확인할 수 있었다. Figure 5(a)에 나타난 소성 시 형성된 거대 기공들은 Figure 5(b)에서처럼 새롭게 합성된 작은 제올라이트 입자들에 의해 채워지게 되면서 시료의 강도가 향상된다. 또 소성후의 입자표면 및 단면을 덮고 있는 작은 입자들은 전형적인 X타입의 결정형태들이 합성된 것을 확인함으로써 위의 X선 회절 분석의 측정결과에서 나타난 결정화도의 증가와 같은 맥락으로 설명될 수 있다. Binderless 처리 후의 세공 특성의 변화를 자동흡착장치를 사용하여 분석하였다. 질소를 통한 흡착실험을 실시한 결과 17~3000 Å 사이의 비교적 큰 기공(meso~macro pore)의 단위 질량당 부피를 측정하는 BJH 흡착 비표면적이 binderless 처리 전에는 66.10 m^2/g에서 처리 후에는 13.77 m^2/g으로 감소한 것이 나타남으로써 거대 기공들이 감소하였다는 것을 증명할 수 있다. 또한 미세 기공(micro pore)을 측정하는 BET 흡착 비표면적은 839.25 m^2/g에서 887.88 m^2/g으로 오히려 증가하였다. 이는 소성과정 중 M.C.가 제거되면서 생겨난 거대 기공은 감소하였지만 binderless 처리로 인해 작은 입자들이 거대 기공에서 합성되어 결정화도가 상승하면서 실질적으로 분자체의 역할을 수행하는 미세 기공은 증가하였다고 볼 수 있다.

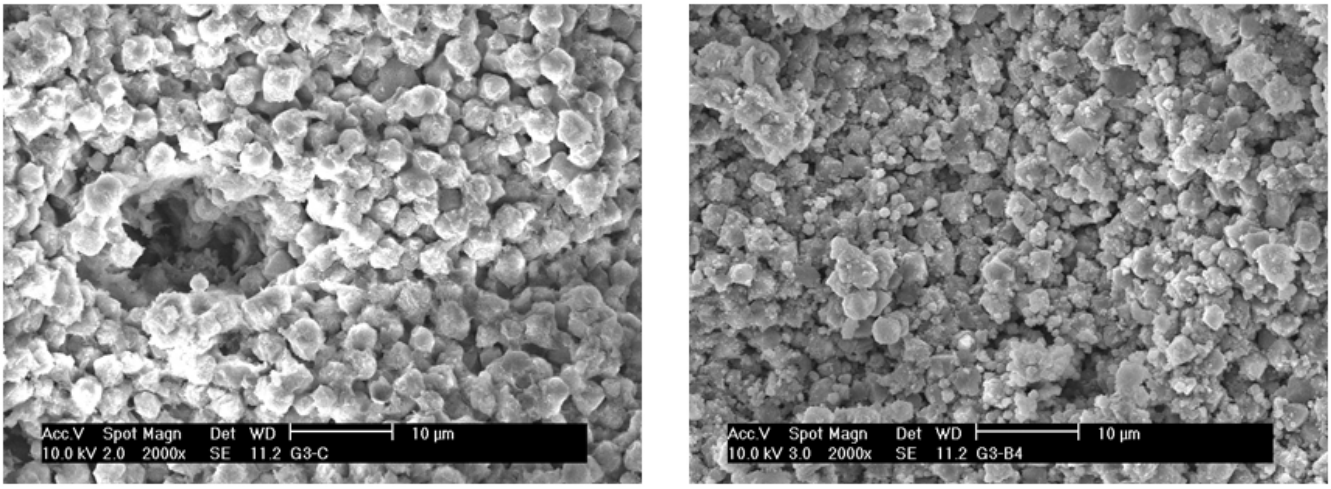
3.3. 바륨 이온교환

바륨 이온으로 이온교환되어 있는 X나 Y타입의 제올라이트는 자일렌 이성질체 중 파라자일렌만을 선택적으로 흡착하게 된다. 이는 7.4 Å의 super-cage 내부의 나트륨 이온이 비교적 크기가 큰 바륨 이온으로 교환되며 세공입구가 좁아지게 되어 자일렌 이성질체 중 선형인 파라자일렌에 좀 더 선택적으로 흡착하게 되는 것이다[2,14]. 따라서 binderless 처리를 한 NaX타입의 제올라이트의 나트륨 이온을 바륨 이온으로 교환해 주었다. 하지만 바륨 이온의 비교적 큰 크기(1.43 Å)때문에 상온에서는 80% 이상 이온교환이 되지 않는다[7]. 따라서 본 연구에서는 80 ℃에서 1.0 N의 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 용액으로 연속 회분식 이온교환을 수행하여 나트륨 이온을 95.22%까지 바륨 이온으로 교환해 주었다. 연속 회분식 이온교환의 방법은



(a) Before (b) After

Figure 4. SEM image on surface of before and after binderless treatment.



(a) Before (b) After

Figure 5. SEM image on cross-section of before and after binderless treatment.

Pichon (1999)의 실험 방법을 참고하였다[2]. 이렇게 바륨으로 이온교환된 시료의 압축강도를 측정하여 본 결과 0.450 kgf로 binderless 처리 후에 비해 약간의 강도 저하는 있었으나 여전히 우수한 강도를 보임을 확인할 수 있었다. 이온교환이 끝난 시료의 세공의 변화를 알아보기 위하여 자동 흡착장치를 사용하여 BET 비표면적의 변화를 알아보았다. Binderless 처리가 끝난 시료의 BET 비표면적은 887.88 m^2/g이였던데 반해 이온교환 후의 시료의 BET 비표면적은 647.57 m^2/g으로 줄어 있었다. 이는 비교적 큰 이온 크기를 가지는 바륨 이온이 나트륨 이온과 교환되어 제올라이트 세공에 자리하였기 때문이라고 생각된다.

3.4. 활성화

제올라이트의 흡착 특성을 결정하는 요인 중에 하나가 제올라이트의 함수율이다. X타입의 제올라이트는 12고리로 이루어진 super-cage뿐만 아니라 소달라이트공(sodalite-cage)에까지 수분을 흡착시켜 탈수제로 사용될 만큼 함수율이 높은 제올라이트이다. 이렇게 제올라이트에 수분이 다량 함유되어 있는 경우 파라자일렌 흡착공정의 운전시 흡착 효율이 떨어지게 된다[14]. 따라서 탈수과정(dehydration)인 제올라이트의 활성화 과정이 필요하다. 본 연구에서는 적합한 활성화 조건을 알아보기 위해 TGA분석을 수행하였다. Figure 6을 보면 350 ℃ 부근에서 온도 증가에 따른 무게의 감소가 현저히 둔화되는 것을 확인할 수 있다. 따라서 본 실험에서는 2 mL/min의 유속으로 고순도 공기를 흘려주며 400 ℃에서 2 h 동안 활성화를 해준 후 완전 밀봉하고 데시게이터(desiccator)에서 상온까지 식혀준 후 흡착실험을 실시하였다.

3.5. 흡착특성 평가

최종적으로 선택된 시료(이온교환을 마친 G3-B4)를 Krict-zeolite라고 명명하였다. 또한 이 제올라이트가 파라자일렌에 선택적인 흡착능을 갖는지 확인해보기 위하여 세 이성질체의 질량비를 1 : 1 : 1로 혼합한 자일렌 이성질체들을 90 ℃에서 각각 1 h, 3 h, 6 h동안 회분식 흡착실험을 실시한 후 가스 크로마토그래피를 통해

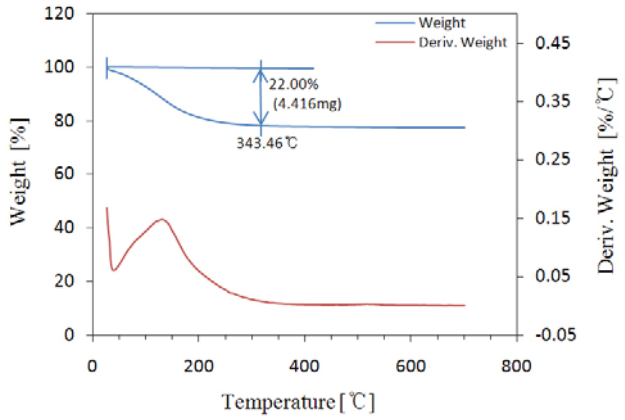


Figure 6. TGA curve of Krict-zeolite sample.

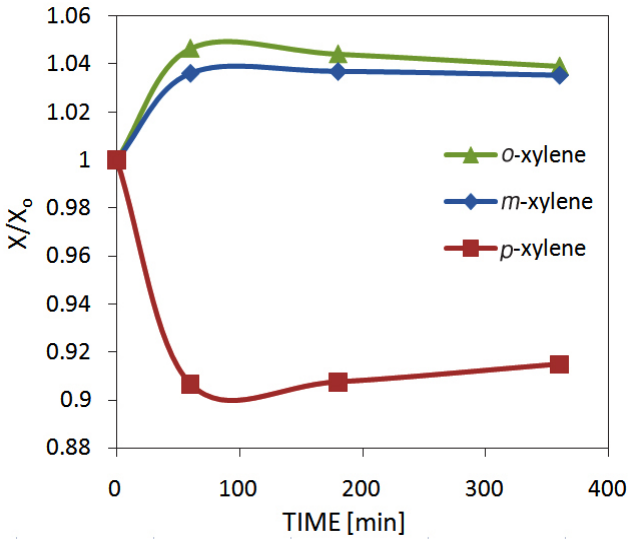


Figure 7. Result of batch adsorption test.

분석하였다. Figure 7은 흡착 특성 평가의 결과이다. X/X_0는 흡착테스트 후의 각 자일렌 이성질체의 GC 응답 면적(response area[%])을 주입용액(1 : 1 : 1혼합용액)에서 각 이성질체의 GC 응답 면적으로 나눠준 값이다.

Figure 7에 나타난 바와 같이 90 ℃에서는 파라자일렌의 분율은 줄어들지만 다른 이성질체들의 비율이 증가함을 확인함으로써 제조된 흡착제가 파라자일렌만을 선택적으로 흡착한다는 사실을 검증할 수 있었다. Figure 8은 바륨 이온교환이 파라자일렌에 대한 선택적 흡착에 미치는 영향을 알아보기 위해 binderless 처리까지만 해준 제올라이트 NaX와 Krict-zeolite를 상기 실험과 동일한 조건으로 6 h 동안 회분식 흡착 실험을 수행한 후 GC로 분석한 결과이다. 결과적으로 90 ℃에서 회분식 흡착실험을 수행한 결과 이온교환해주기 전의 NaX는 오르쏘자일렌을, 이온교환해준 Krict-zeolite는 파라자일렌을 각각 선택적으로 흡착하는 것을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서 혼합자일렌으로부터 파라자일렌을 흡착분리하는

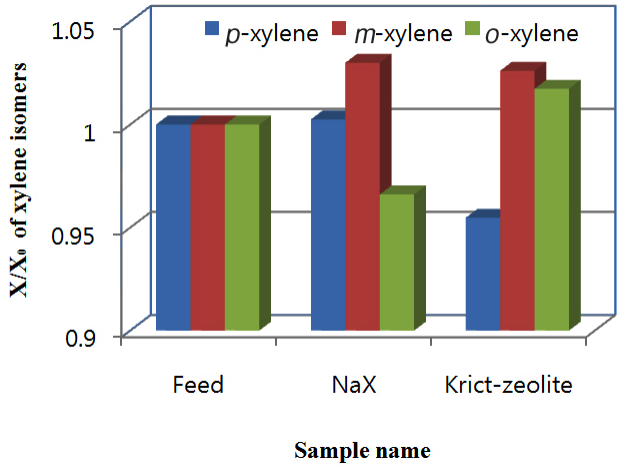


Figure 8. Comparison of adsorption amount of Krict-zeolite with NaX-zeolite after the batch adsorption for 6 h.

공정에 사용되는 고강도의 binderless zeolite BaX 성형체 제조와 특성에 관하여 연구하면서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 제올라이트 분말을 구형화할 때 기공형성제로 사용되는 M.C.의 첨가와 marumerizer의 효과는 입자의 구형도를 향상시키는 효과가 있었다.

2) 구형화시 첨가된 M.C.는 500 ℃에서 2 h 동안 소성해주면서 제거하였고, 이때 비교적 큰 크기의 세공들이 형성됨을 확인할 수 있었다.

3) Al_2O_3 : Na_2O : H_2O비를 1 : 3.96 : 196.13으로 고정하고 무기계 결합제로 사용된 C.S. 용액에 포함된 SiO_2에 대하여 2.34∼4.0범위의 Si/Al비로 binderless 처리를 해준 결과, Si/Al비 3.35에서 가장 높은 결정화도(98.53%) 및 양호한 강도(0.479 kgf)를 얻을 수 있었다. 이러한 현상은 M.C.의 소성으로 생겨난 거대 기공들에 binderless 처리를 위한 용액들이 침투하여 binderless 처리 효율을 높이고 무정형 SiO_2와 결정형 제올라이트간의 밀도차이로 인해 합성된 작은 입자의 제올라이트들이 생성된 거대 기공들을 채워나가면서 나타난 결과이다.[15]

4) 상온에서는 80% 이상 이온 교환되지 않는 제올라이트 NaX를 80 ℃에서 1.0 N의 barium chloride dihydrate용액을 이용하여 연속 회분식 이온교환을 실시한 결과 95.22%의 높은 당량이온교환율을 달성할 수 있었다. 본 시료는 이온교환된 후에도 0.450 kgf의 높은 압축강도를 유지함으로써 일반적인 방법인 점토를 사용하여 만들어진 제올라이트에 비해 높은 강도를 유지하는 것을 확인할 수 있었다.

5) 세 자일렌 이성질체의 혼합비가 1 : 1 : 1인 용액을 사용하여 회분식 흡착특성 평가한 결과, 제조된 시료(Krict-zeolite)는 90 ℃에서 파라자일렌을 선택적으로 흡착한다는 것을 확인할 수 있었다. 나트륨 이온을 바륨 이온으로 교환하게 되면 메타자일렌의 선택성은 10∼25% 가량 증가하는데 반해 파라자일렌의 선택성은 약 3배 가량 증가한다고 한다[13]. 따라서 추가적으로 실시한 바륨 이온교환 전, 후의 회분식 흡착특성 평가해본 결과, 나트륨 이온에서 바륨이온으로 이온교환을 실행함으로써 파라자일렌의 선택도가 향상되는 것을 확인할 수 있었다.

6) 본 연구에서 제조된 시료는 충분한 구형도, 강도(0.450 kgf)와

결정화도(98.53%), BET 비표면적(647.57 m^2/g)을 가지면서, 파라자일렌을 선택적으로 흡착함을 확인할 수 있었다. 본 시료는 일반적으로 제조된 제올라이트에 비하여 우수한 결정화도(98.53%)와 BET 비표면적(647.57 m^2/g)과 높은 바륨이온 교환율로 인하여 파라자일렌에 대한 큰 선택성을 보이며, 높은 강도(0.450 kgf)로 인해 흡착탑의 수명 및 효율을 증대시킬 수 있을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. S. Al-Khattaf, *Chem. Eng. Process.*, **46**, 964 (2007).
2. C. Pichon, A. Methivier, M.-H. Simonot-Grange, and C. Baerlocher, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 10197 (1999).
3. The 1st ChemCross MX-PX Conference-Polyester Chain Outlook 2008 (2007).
4. J. O'Brien-Abraham, M. Kanezashi, and Y. S. Lin, *J. Membr. Sci.*, **320**, 505 (2008).
5. M. Minceva, P. S. Gomes, V. Meshko, and A. E. Rodrigues, *Chem. Eng. J.*, **140**, 305 (2008).
6. J.-K. Suh, B.-S. Kim, J. Lee, Y. S. Lee, and C.-H. Lee, *KIC news*, **10**, (2007).
7. D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, Structure, Chemistry, and Use, John Wiley & Sons, New York (1974).
8. 서곤, 제올라이트 첫걸음, 전남대학교 출판부, (2005).
9. S. S. Pollack, J. W. Adkins, E. L. Wetzel, and D. Newbury, *Zeolites*, **4**, 181 (1984).
10. J. Sebastian, R. S. Pillai, S. A. Peter, and R. V. Jasra, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **46**, 6293 (2007).
11. H. Sun, B. Shen, and J. Liu, *Sep. Purification Tech.*, **64**, 135 (2008).
12. J.-B. Kim, *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **14**, 979 (2003).
13. H. Jobic, M. Bée, A. Méthivier, and J. Combet, *J. Combet, Micropor. Mesopor. Mater.*, **42** (2001).
14. C. Pichon, H. Palancher, J. L. Hodean, and J. F. Bérar, Oil & Gas Science and Technology-Rev, *IFP*, **60**, 831 (2005).
15. U. S. Patent 4,818,508 (1985).