

마이크로웨이브로 제조된 TS-1 Membrane을 이용한 혼합 자일렌에서의 에틸벤젠 고순도화

전 유 권·이 기 천·주 영 환*·최 성 환**·서 영 중**·설 용 건[†]

연세대학교 화공생명공학과, *상지대학교 신에너지자원공학과, **호남석유화학(주)
(2012년 4월 17일 접수, 2012년 4월 26일 수정, 2012년 4월 26일 채택)

Microwave-assisted TS-1 Membrane for the Separation of Ethylbenzene from Xylene Mixture

Yukwon Jeon, Gi cheon Lee, Young Hwan Chu*, Seonghwan Choi**, Young Jong Seo**, and Yong Gun Shul[†]

Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 262 Seongsanno, Seodaemun-gu,
Seoul 120-749, Korea

*Department of New Energy · Resource Engineering, College of Science & Engineering, Sangji University, 124,
Sangjidae-gil, Wonju-si, Gangwon-Do 220-702, Korea

**The 4th Research Team, Daedeok Research Institute, Honam Petrochemical Corp., jang-Dong #24-1, Yuseong-Gu,
Daejeon 305-726, Korea

(Received April 17, 2012, Revised April 26, 2012, Accepted April 26, 2012)

요 약: 본 연구에서는 혼합 자일렌에서 에틸벤젠을 분리하기 위하여 제올라이트 분리막을 이용하였다. 마이크로웨이브 합성 온도에 변화를 주어 제조한 TS-1 제올라이트 결정을 알루미늄 튜브에 성장시키기 위해 3-chloropropyltrimethoxysilane를 코팅 후 TS-1 nano seed를 안착시키고 마이크로웨이브 합성법을 이용한 2차 성장을 통해 3~4 μm 의 두께를 가지는 얇은 TS-1 제올라이트 분리막을 제조하였다. 제조한 분리막을 이용하여 에틸벤젠/메타자일렌/파라자일렌이 혼합된 혼합 자일렌으로부터 에틸벤젠을 분리하였다. 마이크로웨이브 합성 온도가 증가할수록 제올라이트 결정의 크기가 비례하여 증가하였다. 또한 반응기의 온도가 200°C에서 가장 높은 투과 플럭스와 선택도를 가졌다. 가장 좋은 에틸벤젠 분리 성능을 보인 분리막은 마이크로웨이브 합성 온도가 170°C인 분리막이고 선택도 값은 2.64였다(에틸벤젠 투과 플럭스 : 1703.0 mol/m² · s · Pa).

Abstract: In this study, separation of ethylbenzene from mixed xylene was performed by using TS-1 zeolite membrane. TS-1 zeolite membranes were prepared by microwave synthesis and changing the reaction temperature. MFI-type TS-1 membranes are synthesized on alumina tubes by functional coating using 3-chloropropyltrimethoxysilane (3CP-TMS). On top surface of interlayer, nano TS-1 crystals were seeded. To form interlayer, microwave-assisted growth of TS-1 zeolite was carried out and thin zeolite layers were produced. All of the prepared membranes are tested to separate ethylbenzene from mixed xylene at different operating temperatures. TS-1 membrane with zeolite seed synthesized at 170°C compared to 120, 140°C shows the best ethylbenzene separation at the operation temperature of 200°C from ternary mixed xylene containing certain composition of ethylbenzene/p-xylene/m-xylene. (separation factor : 2.64, ethylbenzene flux : 1703.0 mol/m² · s · Pa).

Keywords: Ethylbenzene, zeolite membrane, TS-1, microwave

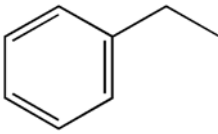
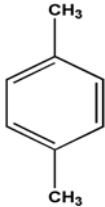
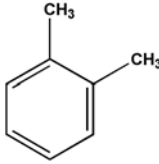
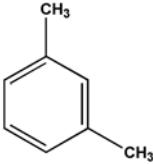
1. 서 론

자일렌 이성질체들은 나프타 분해장치나 개질장치로부터 생산되는 중요한 산업원료들이며 일반적으로 오

쏘자일렌(o-xylene), 파라자일렌(p-xylene), 메타자일렌(m-xylene) 등의 혼합 자일렌과 에틸벤젠(EB) 등의 혼합물이 EB : p-X : m-X : o-X = 60% : 10% : 20% : 10% ((주)호남석유화학)의 비율로 수득되어진다. 파라자일렌은 PET의 원료가 되는 테레프탈산의 제조, 오쏘자일렌과 메타자일렌은 각각 프탈릭 무수물과 폴리에

[†]교신저자(e-mail: shulyg@yonsei.ac.kr)

Table 1. Properties of the Mixed Xylene Components

	Ethylbenzene	p-xylene	o-xylene	m-xylene
Structure				
Boiling point [K]	409	411	417	412
Melting point [K]	178	221	248	286
Kinetic diameter [nm]	0.600	0.585	0.680	0.680

스테르 제조에 사용되는 이소프탈산 산화에 이용되며 특히 에틸벤젠은 스티렌(styrene)을 합성하기 위한 단량체(monomer)로서 산업적으로 널리 이용되고 있는 상태이다 [1]. 자일렌 이성질체와 에틸벤젠의 일반적인 분리 방법으로는 끓는점 차이를 이용한 증류기법이다. 하지만 이들 혼합물은 물리적 성질이 비슷하여 분리가 어려우므로 석유화학분야에서 중요한 과제로 다뤄지고 있으며 제올라이트, Metal-organic frameworks (MOFs) 등을 이용한 흡착 분리 공정 등의 에틸벤젠 분리 연구가 보고되고 있다[2-4].

제올라이트 분리막은 일정한 세공 크기에 의한 분자체 역할을 나타내고 열적 안정성, 화학적 불활성, 기계적 강도의 우수성 등의 장점이 알려져 다양한 분리공정에서 연구되고 있어 혼합 자일렌 분리에 응용이 가능하다[5-10]. 여러 종류의 제올라이트 분리막 중에서, 1983년 Taramasso 등[11]이 티타늄을 포함한 제올라이트 TS-1 제조법을 발견한 이래로 K. T. Jung 등[12]이 새로운 TS-1 수열합성법을 개발하여, TS-1 막은 다양한 산화반응의 촉매로 사용되고 있지만[13-15] 분리막으로의 응용은 활발하지 않았다. MFI 타입 제올라이트는 평균 0.55 nm의 기공 크기를 가지고 있기 때문에 Table 1에 나타난 kinetic diameter를 비추어 볼 때 형상선택성에 의한 혼합 자일렌으로부터의 에틸벤젠 분리가 기대된다[16,17].

Zhiping Lai 등[18]은 지지체 표면에 졸-겔법에 의한 mesoporous 실리카 막을 만들고[19,20] surface functionalization 방법으로 지지체 위에 수열합성을 통한 제올라이트 입자를 올린 분리막으로 파라자일렌과 오쏘자일렌을 분리하는 연구를 하였다. 하지만 일반적으로

수열합성법과 비교하였을 때 마이크로웨이브 합성방법은 제올라이트 입자의 빠른 제조로 시간과 비용을 절약하고, 입자의 물성과 형태를 쉽게 조절할 수 있으며, 균일하고 미세한 결정의 형성에 유리하다고 알려져 있다 [21]. 보통 마이크로웨이브 합성방법으로 제올라이트 분리막을 제조한 연구들이 있었지만 세가지 종류의 물질을 포함한 혼합 자일렌에서 에틸벤젠을 분리하는 연구는 이루어진 바가 적다.

그래서 본 연구에서는 마이크로웨이브의 합성 온도를 달리하여 제조된 TS-1 제올라이트 분리막을 이용하여 파라, 메타자일렌, 에틸벤젠이 포함된 혼합 자일렌으로부터 에틸벤젠을 분리하여 고순도화하고자 하였다. TS-1 분리막은 mesoporous silica로 코팅된 알루미늄 지지체 표면에 functional 기법으로 TS-1 제올라이트를 안착시키고 마이크로웨이브 반응기를 이용하여 2차 성장법으로 지지체 표면에 제올라이트를 성장시킴으로써 제조하였다. 혼합 자일렌 분리 실험은 에틸벤젠, 메타자일렌, 파라자일렌이 포함된 혼합 자일렌을 분리막에 투과시켜 나오는 기체를 포집하여 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1. TS-1 제올라이트 분리막 제조

2.1.1. 지지체의 준비 및 Mesoporous Silica Coating

지지체는 α-알루미나 튜브를 사용하였다. 튜브의 길이를 6 cm 길이로 준비하여 이물질을 제거하고자 1,000°C에서 3시간동안 소성하였다.

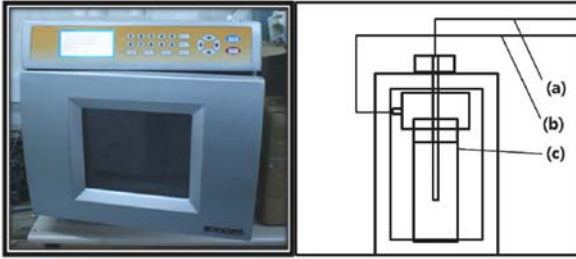


Fig. 1. Picture and schematic diagram of microwave reactor. (a) Temperature sensor, (b) Pressure sensor, (c) Teflon vessel.

지지체 위로 Zeolite seed의 안정적인 장착을 위하여 지지체 위에 mesoporous silica coating 방법을 사용하였다. 최종 조성 몰 비율이 TEOS (Tetraethyl orthosilicate) : C_2H_5OH : H_2O : HCl : CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide) = 1 : 22 : 5 : 0.004 : 0.18인 mesoporous silica 용액에 준비된 지지체를 15분 동안 담갔다 상온에서 6시간동안 건조시켰다. 이 과정을 3번 거쳐 질소 투과가 없는 지지체를 만들어 480°C까지 1°C/min의 승온 속도로 가열하고 480°C에서 5시간동안 소성하였다.

2.1.2. TS-1 제올라이트 입자 합성

분리막 제조에 사용하는 TS-1 제올라이트 결정 합성에 이용한 원료들은 Si/Ti = 100으로 고정시킨 Si : Ti : H_2O : TPAOH : IPA = 1 : 0.01 : 52 : 0.32 : 0.77의 몰 비율을 사용하였다. 합성 용액의 제조 과정은 다음과 같다. 비이커 1에 Tetraethyl orthosilicate (Aldrich, U.S.A.)와 Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) (Aldrich, U.S.A.)를 천천히 넣어 3시간동안 교반하였다. 한편 Titanium (IV) n-butoxide (Aldrich, U.S.A.)를 Iso-Propyl Alcohol (IPA) (Duksan, Korea)에 교반하여 녹였다. 두 용액이 준비되면 IPA 용액을 비이커 1의 용액에 천천히 첨가하여 15분동안 교반하고 이어서 TPAOH를 첨가하였다. 이 용액을 80°C에서 1시간동안 교반하여 IPA를 제거하고 H_2O 를 첨가하였다. 만들어진 전구체는 마이크로웨이브 반응기를 이용하여 80°C에서 90분, 이어서 각각 120, 140, 170°C에서 90분동안 가열하였다. 마이크로웨이브 반응기의 모습과 장치 개략도는 Fig. 1과 같다. 냉각시킨 용액은 원심분리기 장치를 거쳐 불순물을 제거하고, 500°C에서 6시간동안 소성하여 TPAOH 템플릿을 제거하였다.

2.1.3. 분리막 제조

MFI 제올라이트 분리막을 만드는 방법은 surface functionalization 기법이다[18]. 지지체에 실란 작용기를 붙이기 위하여 톨루엔(Duksan, Korea) 80 mL와 3CP-TMS (Aldrich, U.S.A) 8 mL 첨가한 용액에 mesoporous silica를 입힌 지지체를 넣고 reflux장치에 연결하여 110°C에서 3시간동안 가열하였다. 장치에서 꺼낸 지지체를 톨루엔으로 세척하고 130°C에서 30분동안 건조하였다. 준비한 제올라이트 결정 0.1 g을 톨루엔 80 mL에 넣고 입자를 용액 내에 고르게 분산시키기 위하여 20분간 초음파 처리 과정을 거쳤다. 건조된 지지체를 톨루엔 용액에 투입하고 질소 분위기에서 110°C에서 5시간동안 reflux 장치에서 가열하여 지지체 위로 제올라이트 결정을 안착시켰다. 톨루엔 용액이 냉각되면 지지체를 꺼내어 톨루엔으로 세척하고 100°C에서 건조하고 1°C/min의 승온 속도로 가열하여 500°C에서 6시간 동안 소성하였다.

마이크로웨이브 반응기를 이용한 2차 성장은 Si/Ti = 100으로 고정한 Si : Ti : H_2O : TPAOH : IPA = 1 : 0.01 : 100 : 0.32 : 0.77의 몰 비율을 가진 용액을 사용하였다. 준비한 용액에 지지체를 투입하고 80°C에서 90분, 각각 120, 140, 170°C에서 90분동안 두 단계를 거쳐 지지체 위로 제올라이트 결정을 성장시켰다. 용액이 냉각되면 지지체를 꺼내어 100°C에서 2시간동안 건조하고 질소 투과 검사를 거쳐 투과가 없을 때까지 2차 성장 과정을 반복하였다. 건조된 지지체는 1°C/min의 승온 속도로 520°C에서 5시간동안 소성하였다.

2.1.4. 제올라이트 입자 및 분리막 특성 분석

여러 합성 온도에서 제조된 TS-1 입자들의 결정성 및 구조를 확인하기 위하여 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, MiniFlex)를 이용하였다. 또한, 합성된 TS-1 입자들의 모양, 크기 그리고 입자들을 이용하여 제조한 TS-1 분리막의 표면 및 단면을 관찰하기 위해 주사기 현미경(SEM, Jeol, JSM-6701F)을 사용하였다. 모든 분리막들은 열처리 전, 질소 투과도 측정을 통해 분리막에 아무런 흠이나 문제가 없는 것을 확인하였다.

2.2. 혼합 자일렌의 투과 분리 실험

MFI 제올라이트 분리막을 이용한 혼합 자일렌으로부터 에틸벤젠을 투과분리하는 실험은 다음과 같은 과정으로 진행하였다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 분리막 양

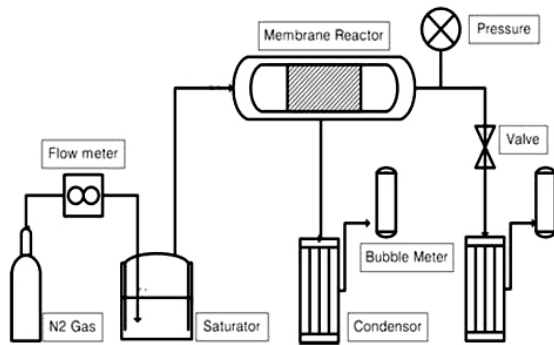


Fig. 2. The schematic diagram of mixed xylene permeation setup.

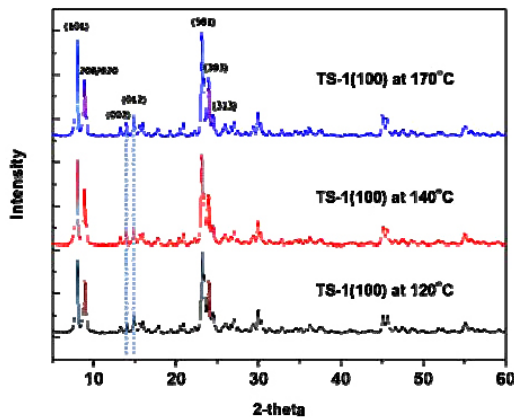


Fig. 3. XRD patterns of TS-1 zeolite seeds with different synthesized temperature.

끝에 O-ring을 끼워 반응기 및 모듈에 장착하였다. 분리실험에 사용할 혼합 자일렌의 조성 비율은 석유화학 공정과 증류과정을 거친 혼합 자일렌의 일반적인 조성 비율(에틸벤젠(Aldrich, U.S.A.) : 파라자일렌(YAKURI PURE CHEMICALS, Japan) : 메타자일렌(Aldrich, U.S.A.) = 80% : 5% : 15% ((주)호남석유화학)로 제조하여 saturator에 투입했다. Saturator의 온도를 90°C로 유지시키고 반응기 온도가 160°C에서 일정하게 유지되면 질소 기체를 운반기체로 하여 반응기로 흘려보냈다. 반응기의 압력을 1.5 bar로 유지하며 분리막을 통과하여 나오는 기체를 포집하여 응축시켰다. 반응기의 온도는 160, 180, 200, 220°C를 각각 2시간동안 유지하였고 Saturator 내 혼합 자일렌의 비율과 통과되어 나온 혼합 자일렌을 채취하여 성분을 비교 분석하였다. 채취한 액체는 가스 크로마토그래피(Acme 6000, 영린기기, Korea)를 이용하여 분석하였으며 검출기는 FID (Flame ion-

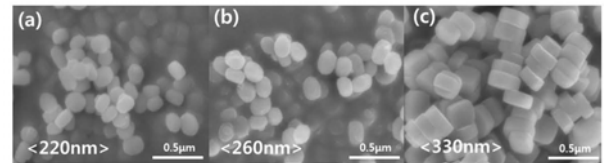


Fig. 4. SEM images of TS-1 zeolite seeds with different synthesized temperature. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 170°C.

ization detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. TS-1 입자 비교

마이크로웨이브를 이용하여 여러 반응 온도에서의 TS-1 입자 크기를 비교하였다. 각각 반응 온도 120, 140 그리고 170°C에서 합성된 TS-1 입자들의 XRD 패턴을 Fig. 3에 나타내었다. 합성된 TS-1 입자들 XRD 패턴들은 참고문헌[10,11]에서 확인한 바와 같이 표준 MFI 구조의 제올라이트 XRD 패턴과 일치하였고 전체적으로 높은 결정성을 보였다. 마이크로웨이브를 이용한 합성 온도가 높아짐에 따라 피크의 Intensity가 조금씩 높아지는 현상을 볼 수 있다. 이는 Yuanyuan Hu 등 [22]이 마이크로웨이브 작동 온도와 시간에 따른 제올라이트 입자 크기 조절에 대한 연구와 같이 합성된 TS-1 입자들의 결정성이 높아지는 것을 뜻하므로 온도가 증가할수록 결정 입자들의 크기가 커진다는 것을 알 수 있다.

이러한 결정성은 SEM을 통해 다시 확인할 수 있었다. Fig. 4는 합성된 TS-1 입자들의 SEM 사진을 비교하고 각각 합성 온도에 따른 평균 입자 크기를 나타내었다. 모든 TS-1 입자들은 round-type 형상을 보였다. 합성 온도에 따른 TS-1 입자들의 크기는 120°C와 140°C에서 220 nm와 260 nm를 각각 보인 반면, 170°C의 합성 온도에서는 330 nm으로 100 nm 이상 커진 것을 볼 수 있다. XRD 패턴의 Intensity 변화와 같이 SEM 상에서의 TS-1 입자들의 크기 또한 합성 온도가 높아질수록 커졌다.

3.2. 분리막 구조 및 표면 특성

Fig. 5는 합성한 세 가지 다른 TS-1 입자들을 이용하여 제조한 제올라이트 분리막들의 표면 및 단면의 SEM 사진들을 보여준다. 표면 사진에서 볼 수 있듯이, 합성

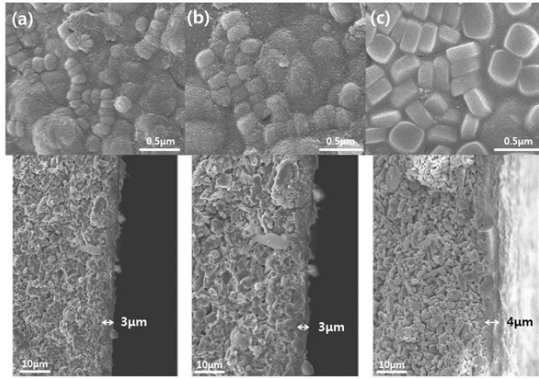


Fig. 5. SEM surface and cross-section images of TS-1 zeolite membranes with different synthesized temperature. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 170°C.

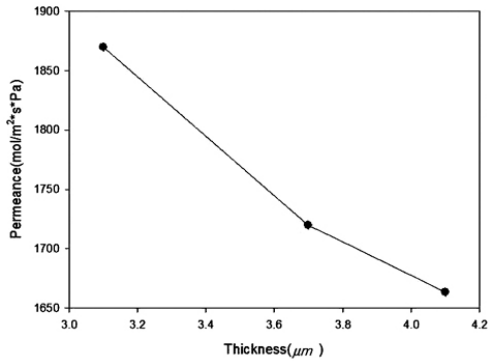


Fig. 6. Comparison of the total fluxes and membrane thicknesses for TS-1 zeolite membranes synthesized by different microwave temperature.

된 TS-1 제올라이트 결정들이 모두 잘 발달되었으며 각각의 온도에 따른 크기로 불규칙하게 성장했다는 것을 알 수 있었다.

Zhiping Lai 등[18]이 제시한 실란 작용기를 이용한 제올라이트 입자들의 deposition 방법을 통해 평균 3~4 µm의 얇은 분리막을 얻을 수 있었다. 제올라이트 층의 두께는 마이크로웨이브의 합성 온도가 증가함에 따라 증가하였다. 제올라이트의 평균 두께는 합성 온도 120, 140°C에서는 각각 평균 3.1, 3.7 µm이었고, 합성 온도가 170°C일 때는 평균 4.1 µm으로 두꺼워졌다. Yuanyuan Hu 등[22]의 연구에 따르면 마이크로웨이브 합성 온도가 증가할수록 MFI 구조 제올라이트의 결정 크기가 커졌으며 이로 인해 분리막 결정의 성장이 촉진된 결과로 해석된다.

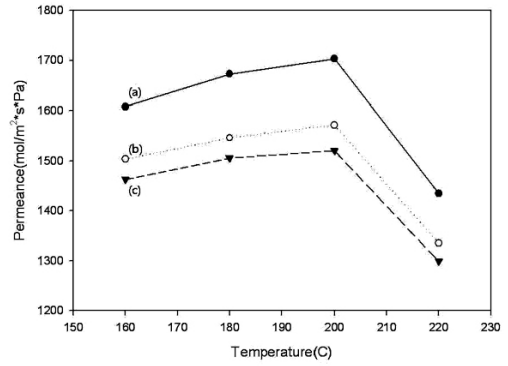


Fig. 7. Ethylbenzene fluxes of TS-1 zeolite membranes with different synthesized temperature. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 170°C.

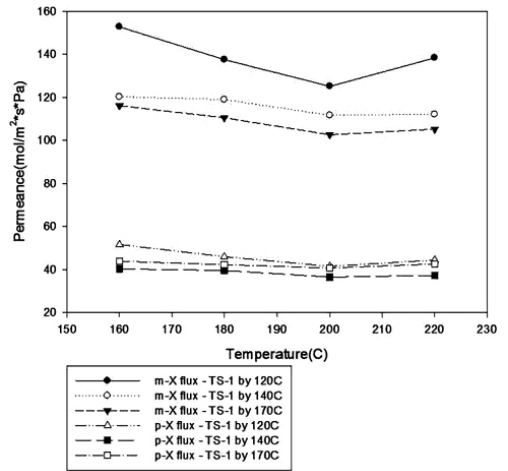


Fig. 8. m-xylene and o-xylene fluxes of TS-1 zeolite membranes with different synthesized temperature.

3.3. 혼합 자일렌에서의 에틸벤젠 투과 분리 실험

마이크로웨이브 합성 온도에 따른 TS-1 제올라이트 분리막들의 분리 성능을 나타내는 인자인 선택도와 투과 플럭스는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

투과 플럭스는 각 원료들의 단위 시간, 면적 압력당 투과한 몰 수로 계산한다.

$$\text{투과플럭스} = \frac{N}{A \cdot t \cdot P} \tag{1}$$

여기에서 N는 투과한 물질의 몰 수(mol), A는 투과 면적(m²), t는 투과 시간(s) 그리고 P는 가해진 압력(Pa)을 나타낸다.

선택도(S/F)는 에틸벤젠(i)에 대한 (파라자일렌 + 메타자일렌, j)의 값으로 나타낸다.

$$S / F = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \quad (2)$$

여러 가지 마이크로웨이브 합성 온도로 제조된 TS-1 분리막들의 두께에 따른 투과 측 혼합 자일렌 투과 플럭스를 Fig. 6에 도시하였고 에틸벤젠, 메타자일렌 그리고 파라자일렌의 실험 온도에 따른 투과 측 투과 플럭스의 특성들을 알아보기 위하여 각각 Figs. 7과 8에 도시하였다. 모든 투과 플럭스 데이터들은 식 (1)을 이용하여 계산하였다. Fig. 6에 나타난 바와 같이 막의 두께가 두껍게 제조될수록 투과되는 기체의 양이 반비례한 것을 볼 수 있다. TS-1의 합성 조건에 따른 전체 투과 플럭스는 200°C에서 합성 온도 170, 140 그리고 120°C의 분리막이 각각 1,663, 1,720 그리고 1,870 mol/m²*s*Pa으로 합성 온도 120°C에서 가장 높았다. 막의 두께가 120°C에서 제조한 분리막이 앞서 언급한 것과 같이 가장 얇기 때문에 투과 거리가 짧아 더욱 높은 투과량을 보인 것으로 판단된다. 이와 비슷한 경향을 Fig. 7과 같이 원료의 80%가 되는 에틸벤젠 투과 플럭스에서도 볼 수 있었다. 특히, 120°C에서 합성된 제올라이트 분리막의 에틸벤젠 투과 플럭스는 1,703 mol/m²*s*Pa으로 140°C과 170°C에서 합성한 분리막보다 큰 값을 보였다. 120°C에서 제조된 분리막이 가장 높은 투과 플럭스를 보이는 경향은 메타자일렌의 투과 플럭스인 Fig. 8에서도 나타났다. 파라자일렌의 변화 또한 있었으나 그 양이 작아 온도 및 세공의 크기 영향을 덜 받는 것으로 사료된다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 실험 온도에 따른 에틸벤젠 투과 플럭스의 경향은 200°C까지는 온도가 증가함에 따라 투과 플럭스도 역시 증가한다. [23]의 결과에 의하면, 보통 투과 플럭스는 확산에 대한 활성화 에너지(E_D)와 흡착 온도(Q_{st})에 따라 변화한다고 한다. Q_{st} > E_D 일 때, micropore에 강한 흡착이 일어나기 때문에 온도가 올라갈수록 투과 플럭스는 일반적으로 올라간다. 또한, 실험 온도의 상승에 따라 공급측의 원료의 부분 증기압들이 증가하여 상대적으로 투과 플럭스는 온도가 상승함에 따라 증가하는 것으로 사료된다. 하지만 220°C에서는 투과 플럭스가 떨어지는 것을 볼 수 있었다. 즉, 흡착에 대한 온도가 커지는 것이므로 Micropore에 대한

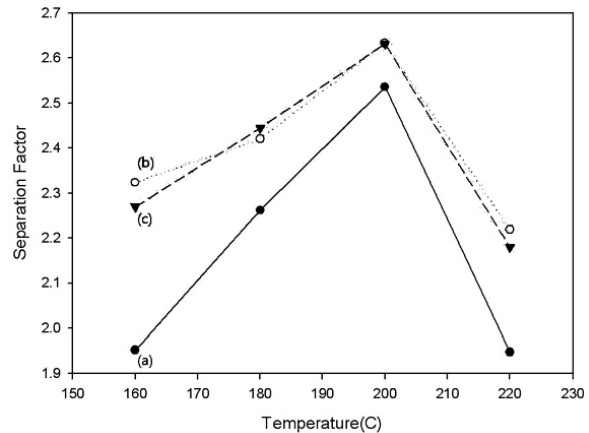


Fig. 9. Ethylbenzene separation factors of TS-1 zeolite membranes with different synthesized temperature. (a) 120°C, (b) 140°C, (c) 170°C.

강한 흡착이 약해지면서 에틸벤젠의 투과 플럭스가 낮아지는 요인으로 분석된다. 또한 [24]에서는 온도에 따라 제올라이트 세공이 넓어지는 현상을 언급하고 있어 220°C에서는 TS-1의 세공이 늘어난 것으로 판단된다. 이는 또한 Fig. 7의 에틸벤젠에 대한 선택도에서 또한 220°C에서 에틸벤젠의 선택도가 떨어지는 현상으로 보여준다.

반대로 Fig. 8은 메타자일렌의 투과 플럭스가 200°C까지 실험 온도가 증가할 때 그 양이 줄어드는 것을 보여준다. 이는 입자 구조에 따라 MFI 제올라이트의 세공에 메타자일렌이 투과를 못하고 에틸벤젠은 흡착, 투과를 할 수 있기 때문이라고 판단된다. 이를 통해서 온도에 따라 에틸벤젠에 대한 선택도가 높아지고 200°C에서 가장 높은 값을 보여줄 것을 간접적으로 알 수가 있다.

Fig. 9는 서로 다른 마이크로웨이브 합성 온도를 가지는 TS-1 제올라이트 분리막들의 에틸벤젠 선택도를 실험 온도에 따라 나타내었다. 투과 플럭스의 결과들로부터 예상했듯이, 각각의 분리막에 대해 실험 온도가 증가함에 따라 에틸벤젠 선택도가 증가한다. 그리고 에틸벤젠에 대한 선택도가 세가지 제올라이트 분리막 모두 200°C에서 가장 높은 값을 가졌다. 이는 앞 부분에서 분석한 바와 같이 투과측 에틸벤젠의 투과 플럭스가 실험 온도에 따라 증가하고 메타자일렌과 파라자일렌의 투과 플럭스가 상대적으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 데이터들을 바탕으로 식 (2)를 이용하여 선택도를 구해보면 합성 온도가 170°C의 TS-1 제올라

이트 분리막이 실험 온도 200°C에서 2.64로 가장 높은 값을 가졌다. 140°C에서 제조된 막은 170°C에서 제조된 막과 거의 같은 2.62를 나타냈지만 120°C에서 제조된 분리막의 에틸벤젠 선택도는 2.53으로 가장 낮았다. 170°C에서 제조된 TS-1 제올라이트 분리막은 에틸벤젠 투과 플럭스는 상대적으로 낮지만 높은 선택도를 보인 것은 결정 크기가 큰 제올라이트 입자들이 더욱 두껍고 치밀한 제올라이트 분리막을 형성하여 제올라이트 결정의 분자체 역할 및 흡착 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 하지만 MFI 구조의 제올라이트 분리막에도 0.68 nm의 분자 크기를 가지고 있는 메타자일렌이 투과가 발생하는 것으로 보아 보통 MFI 제올라이트 구조 크기보다 큰 비 MFI 제올라이트 세공을 통해 메타자일렌이나 파라자일렌이 에틸벤젠과 같이 투과되는 것을 알 수 있다. 따라서 제올라이트 결정에서 비 MFI 제올라이트 기공 영역을 최소화함이 필요하다고 할 수 있다.

4. 결 론

마이크로웨이브 합성 온도를 달리하여 제조된 제올라이트 입자들을 가지는 TS-1 제올라이트 분리막을 이용하여 세가지 종류의 물질을 포함한 혼합 자일렌에서 에틸벤젠의 투과 분리 연구를 통해서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) TS-1 입자들은 합성 용액 준비, 합성 반응, 세척, 소성 등의 과정들을 수행하여 제조할 수 있었다. XRD 분석 결과 합성된 입자들이 TS-1 제올라이트의 MFI 구조임을 확인하였고 SEM을 통해 합성 온도가 높아질수록 입자 크기가 커지는 것을 알 수 있었다.

2) TS-1 제올라이트 분리막은 제올라이트 입자들을 실란 작용기를 이용하여 지지체 위에 불규칙하게 올리고 TS-1의 2차 합성을 거쳐 제조하였다. 그 결과 지지체 표면 위에 TS-1 제올라이트 결정이 3~4 μm 의 얇은 분리막으로 성장함을 확인할 수 있었다.

3) 온도별로 제조된 제올라이트 분리막들을 통해 세가지 물질을 포함하는 혼합 자일렌에서 에틸벤젠을 선택적으로 분리하였다. 혼합 자일렌의 비율이 에틸벤젠 : 메타자일렌 : 파라자일렌 = 80 : 15 : 5인 실험 조건에서 운전 온도가 160~200°C까지 증가할 때 에틸벤젠 투과 플럭스가 증가하였고 마이크로웨이브 온도 120°C

에서 제조한 분리막이 반응기 온도 200°C에서 가장 높은 에틸벤젠 투과 플럭스 1,703 $\text{mol/m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$ 을 나타내었다. 반대로 170°C에서 제조된 제올라이트 분리막이 200°C에서 가장 높은 에틸벤젠 선택도인 2.64을 보여주었다. 에틸벤젠의 투과 플럭스와 선택도를 분석한 결과 제올라이트의 합성 온도와 분리막의 운전 온도에 강하게 영향을 받음을 확인할 수 있었다.

감 사

본 연구는 지식경제부의 재원으로 산업원천기술개발사업(10033277)과 에너지 평가 기술원의 지원을 받는 인력양성 프로그램 (No.20104010100500)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

사 용 기 호

N : 투과한 물질의 몰 수(mol)

A : 투과 면적(m^2)

T : 투과 시간(s)

P : 가해준 압력(Pa)

y_i : 투과 측의 에틸벤젠(i)에 대한 몰분율

y_j : 투과 측의 파라자일렌 + 메타자일렌(j)에 대한 몰분율

x_i : 공급측의 에틸벤젠(i)에 대한 몰분율

x_j : 공급측의 파라자일렌 + 메타자일렌(j)에 대한 몰분율

E_D : 확산에 대한 활성화 에너지

Q_{st} : 흡착 온도

참 고 문 헌

1. J. B. Month and F. J. Llopis, "Isobaric vaporliquid equilibria of ethylbenzene + m-xylene and ethylbenzene + o-xylene systems at 6.66 and 26.66 kPa", *J. Chem. Eng. Data*, **39**, 50 (1994).
2. M. Seko, H. Takeuchi, and T. Inada, "Scale-up for chromatographic separation of p-xylene and ethylbenzene", *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **21**, 656 (1982).
3. M. Seko, T. Mlyake, and K. Inada, "Economical p-xylene and ethylbenzene separated from mixed

- xylene”, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, **18**, 4 (1979).
4. Z.-Y. Gu, D.-Q. Jiang, H.-F. Wang, X.-Y. Cui, and X.-P. Yan, “Adsorption and separation of xylene isomers and ethylbenzene on two Zn-terephthalate metal-organic frameworks”, *J. Phys. Chem. C.*, **114**, 311 (2010).
 5. Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, and H. H. Funke, “Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **117**, 163 (1996).
 6. 김건중, 나세중, “다공성 제올라이트 멤브레인의 합성 및 알코올/물 분리에의 응용”, *멤브레인*, **9(2)**, 97 (1999).
 7. H. Ahn, H. Lee, and Y. Lee, “Pervaporation characteristics of NaA zeolite membrane for water/ ethanol mixture”, *Korean Chem. Eng. Res.*, **43(2)**, 243 (2005).
 8. 조문희, 공창인, 이용택, “소수성 ZSM-5 제올라이트 분리막을 이용한 n-부탄올/물 혼합물의 투과증발”, *멤브레인*, **21(4)**, 336 (2011).
 9. K. T. Jung and Y. G. Shul, “Preparation of ZSM-5 zeolite film and its formation mechanism”, *J. Membr. Sci.*, **191**, 189 (2001).
 10. 조철희, 여정구, 안영수, 한문희, 김용하, 현상훈, “Na형 Faujasite 제올라이트 분리막 형성 및 CO₂/N₂ 분리”, *멤브레인*, **17(3)**, 254 (2007).
 11. M. Taramasso, G. Perego, and B. Notari, “Preparation of porous crystalline synthetic material comprised of silicon and titanium oxides”, US Patent 4,410,501 (1983).
 12. K. T. Jung and Y. G. Shul, “A new method for the synthesis of TS-1 monolithic zeolite”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **21**, 281 (1998).
 13. A. Esposito, C. Neri, and F. Buonomo, “Process for oxidizing alcohols to aldehydes and/or ketones”, US Patent 4,480,135 (1984).
 14. A. J. H. P. van der Pol, A. J. Verduyn, and J. H. C. van Hooff, “Why are some titanium silicalite-1 samples active and others not?”, *Appl. Catal. A*, **92**, 113 (1992).
 15. D. P. Serrano, R. Sanz, P. Pizarro, I. Moreno, P. de Frutos, and S. Blázquez, “Preparation of extruded catalysts based on TS-1 zeolite for their application in propylene epoxidation”, *Catalysis Today*, **143**, 151 (2009).
 16. C. D. Baertsch, H. H. Funke, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “Permeation of aromatic hydrocarbon vapors through silicalite-zeolite membranes”, *J. Phys. Chem.*, **100**, 7676 (1996).
 17. X. Gua, J. Dong, T. M. Nenoff, and D. E. Ozokwelu, “Separation of p-xylene from multicomponent vapour mixtures using tubular MFI zeolite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **280**, 624 (2006).
 18. Z. Lai, M. Tsapatsis, and J. P. Nicolich, “Siliceous Zsm-5 membranes by secondary growth of b-oriented seed layers”, *Adv. Funct. Mater.*, **14**, 7 (2004).
 19. Y. Lu, R. Ganguli, C. A. Drewien, M. T. Anderson, C. J. Brinker, W. Gong, Y. Guo, H. Soyez, B. Dunn, M. H. Huang, and J. I. Zink, “Continuous formation of supported cubic and hexagonal mesoporous films by sol-gel dip-coating”, *Nature*, **389**, 364 (1997).
 20. 박상언, 장종산, 노현석, 정광순, “제올라이트 막의 제조 및 응용”, *멤브레인*, **8(4)**, 177 (1998)
 21. S. E. Park, J. S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jung, and J. S. Hwang, “Supramolecular interactions and morphology control in microwave synthesis of nanoporous materials”, *Catalysis Surveys from Asia*, **8**, 91 (2004).
 22. Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren, and Y. Tang, “Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanozeolites with controllable size”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **119**, 306 (2009).
 23. A. J. Burggraaf, “Single gas permeation of thin zeolite (MFI) membranes: theory and analysis of experimental observations”, *J. Membr. Sci.*, **155**, 45 (1999).
 24. G. Xomeritakis, Z. Lai, and M. Tsapatsis, “Separation of Xylene Isomer Vapors with Oriented MFI Membranes Made by Seeded Growth”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 544 (2001).