

## Silicalite-1 제올라이트 분리막을 이용한 수용액으로부터의 케톤의 분리

오윤진, 안효성, 이해련, 이용택\*

충남대학교 화학공학과

(ytlee@cnu.ac.kr\*)

### Separation of ketone from aqueous solution using silicalite-1 zeolite membrane

Yoonjin Oh, Hyoseong Ahn, Hyeryeon Lee, Yongtaek Lee\*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University

(ytlee@cnu.ac.kr\*)

#### 서론

수용액으로부터 유기화합물을 분리하는 것은 제품 생산이나 폐수 처리시 매우 중요하다. 일반적으로 사용되는 증류는 물로부터 유기화합물을 분리하는데 적용되어 왔으나, 열적으로 민감한 유기화합물이나 낮은 농도의 유기화합물을 함유하는 수용액 처리의 경우 경제적이지 못하다[1]. 이러한 증류에 비하여 투과 증발 분리 공정은 적은 에너지 요구량, 간단한 장치, 낮은 자본 비용 등의 장점을 지닌 에너지 절약형 분리 기술로서 공비혼합물이나 이성질체 혼합물의 분리에 선호되는 방법이다[2-3]. 투과 증발에 이용되는 고분자 분리막은 유기물/물 혼합물에서 높은 선택도를 나타내지만 열적, 기계적, 화학적으로 적용상 한계가 있다[1]. 반면, 제올라이트 분리막은 화학적, 열적 안정성이 매우 크며 특히 소수성의 MFI 결정 구조를 지닌 silicalite-1 제올라이트 분리막은 유기물/물 혼합물로부터 투과증발에 의한 유기물 분리에 적용된 바 있다[4].

본 연구에서는 수용액으로부터 케톤계 휘발성 유기화합물인 MEK(methyl ethyl ketone)와 아세톤을 분리하기 위하여 소수성의 silicalite-1 분리막을 수열 합성 제조하였으며, silicalite-1 분리막을 이용한 투과 증발 실험을 통하여 그 분리특성을 살펴보고자 하였다.

#### 실험

Silicalite-1 제올라이트 분리막 합성 용액은 1 TPABr : 3 NaOH : 21 SiO<sub>2</sub> : 788 H<sub>2</sub>O[5]의 몰비로 제조되었으며 지지체로는 스테인레스 스틸 소결 튜브(O.D. 0.95cm, I.D. 0.65cm, Mott Co., U.S.A)와 α-알루미나 튜브(O.D. 1cm, I.D. 0.7cm, USF/Schumacher, U.S.A.)를 사용하였다. Si 원료로는 Aerosil 300(Fumed silica, Degussa, Germany)과 Ludox AS 40(40wt% SiO<sub>2</sub>, DuPont, U.S.A)을 사용하였으며 다른 시약들은 별도의 정제 없이 사용하였다. 지지체는 증류수를 흘려주면서 술을 이용하여 10분간 세척한 후 HPLC 급의 물에 넣어 초음파 세척을 2회 하고 105°C 진공 오븐에 넣어 30분 동안 건조시킨다. 튜브형 지지체의 한쪽 끝을 테프론 테이프로 감은 후 고압반응기 하부 지지대에 고정시킨다. 한 쪽 방향으로 silicalite-1이 두껍게 형성되는 것을 방지하기 위해 지지체의 한 쪽 끝에 표시를 하고 두 번째 silicalite-1 층을 형성시킬 때는 튜브의 상하를 바꾸어 준다. 24시간 동안 숙성된 제올라이트 합성 용액을 튜브의 안쪽에 기포가 발생하지 않도록 조심스럽게 주입한다. 튜브 상부를 테프론 테이프로 감은 후 상부 지지대를 고정시키고 고압반응기에 장착하여 170°C에서 8시간 동안 silicalite-1 결정 박막이 형성되도록 반응시킨다. Silicalite-1 분리막이 합성된 튜브형 지지체의 안쪽을 증류수를 이용하여 세척하고 이때 증류수와 함께 흘러나온 silicalite-1 분말을 받아 건조하여 X-선 분말 회절 분석기(D/Max-II B, Rigaku Co., Japan, 30kV, 15mA) 분석에 사용한다. 또한, 튜브의 안쪽에 형성된 silicalite-1 제올라이트 분리막의 두께와 결정을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경

(S-2350, Hitach, Japan) 분석을 수행한다. 합성된 silicalite-1 분리막에 있을 수 있는 균열을 확인하기 위하여 질소 투과 시험을 거쳐 질소가 투과하지 않은 분리막은 주형물질인 TPABr(Tripropyl amonium bromide)을 제거하기 위하여 465°C에서 8시간 동안 소성 과정을 거친다. 소성 과정을 마친 silicalite-1 분리막은 비제올라이트 세공(non-zeolitic pore) 및 잔금 등의 내부 결함 존재 여부를 파악하기 위하여 TIPB(Triisopropyl benzene)를 이용한 투과 증발 실험을 실시한다[6]. TIPB는 MFI 세공크기인 0.51~0.56nm보다 큰 0.82nm의 동력학적 반지름[7]을 지니므로 TIPB 투과 증발 시험 시 투과량이 없거나 단위 면적, 단위 시간 당 투과된 양이 일정 크기 이하로 나타날 경우 내부 결함이 없는 제올라이트 분리막으로 간주할 수 있다.

TIPB 투과 증발 실험으로 내부에 결함이 없음을 확인한 분리막을 사용하여 케톤계 유기 화합물 분리를 위한 투과 증발 실험을 수행한다. 아세톤은 0.8~20wt%의 공급액 농도 범위에서 투과 증발 실험을 하였으며, MEK는 물에 대한 MEK의 용해도가 낮기 때문에 [3] 1~15wt%의 공급액 농도 범위에서 실험하였다. 공급액과 투과액의 농도 분석을 위해서 가스 크로마토그래피(M600D, 영린과학) 분석을 하였으며, 칼럼으로서 Porapak Q(Supelco)를 사용하였고 FID로 검출하였다.

### 결과 및 고찰

Fig. 1에 합성된 silicalite-1 제올라이트 분리막의 X-선 분말 회절 분석 패턴과 참고 문헌[8]에서 얻은 silicalite-1의 표준 X-선 분말 회절 분석 패턴을 나타내었다. 합성된 제올라이트의 결정 구조는 silicalite-1임을 확인할 수 있었다. Fig. 2와 Fig. 3은 silicalite-1 분리막의 주사 전자 현미경 사진을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 약 20 $\mu$ m 두께의 제올라이트 층이 지지체 위에 균일하게 형성되었으며 형성된 제올라이트 층은 약 10  $\mu$ m의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있음을 관찰할 수 있다.

Silicalite-1 제올라이트 분리막 제조시 사용된 지지체와 Si 원료에 따른 TIPB 투과 실험 결과를 Table 1에 나타내었으며, 21~270g/m<sup>2</sup>h 범위에 있는 적은 양의 TIPB 플럭스를 나타내어 분리막 내부에 결함이 없는 것으로 판단하였다.

케톤계 수용성 용매에 대한 투과 증발 선택도와 총투과 플럭스는 다음과 같이 정의하여 사용하였다.

$$\text{선택도} = \frac{x_{p,o}/x_{p,w}}{x_{f,o}/x_{f,w}}$$

$$\text{총투과 플럭스} = P/At$$

여기에서  $X_{p,o}$ 는 투과액의 유기물 농도(wt%),  $X_{p,w}$ 는 투과액의 물 농도(wt%),  $X_{f,o}$ 는 공급액의 유기물 농도(wt%),  $X_{f,w}$ 는 공급액의 물 농도(wt%), P는 투과액의 질량(g), A는 투과 면적(m<sup>2</sup>), t는 투과 시간(hr)을 의미한다.

Fig. 4와 Fig. 5에 분리막 M1과 M2에서의 투과 증발 실험 결과를 나타내었다. M1과 M2 분리막은 아세톤의 경우 실험 범위내에서 아세톤의 공급 농도가 0.8wt%일 때 가장 큰 선택도를 나타냈으며 MEK의 경우 역시 실험 범위 내에서 MEK 공급 농도가 낮을 때 큰 선택도를 나타내었다. 또한, 아세톤과 MEK 플럭스는 실험 범위내에서 공급 농도가 증가함에 따라 두 분리막 모두에서 증가하는 경향을 나타내었다. 공급 농도가 증가함에 따라 투과되는 유기물의 플럭스가 증가하는 것은 silicalite-1 분리막의 소수성에 기인한 것으로 생각되며 투과되어 나오는 유기물의 농도는 점차 증가하나 공급되는 유기물 농도의 변화폭보다 투과되어 나오는 유기물 농도의 변화폭이 상대적으로 작기 때문에 선택도가 감소하는 것으로 생각된다.

M1 분리막은 M2 분리막보다 아세톤 및 MEK에 대한 더 높은 선택도를 나타내었는데 이는 Si 원료로서 사용된 물질의 차이에 의한 것으로 판단된다. 제올라이트 분리막은 결

정의 균일한 성장 정도가 분리 성능을 향상시키는 주요한 인자로 작용하기 때문에 Si가 보다 잘 분산되어 있는 졸 상태의 원료 물질을 사용하는 것이 분리막을 형성하는데 유리할 것으로 생각된다. 또한, 두 분리막 모두에서 아세톤/물의 혼합물에 대한 분리 성능이 MEK/물 혼합물에 대한 분리 성능 보다 우수한 것은 아세톤의 동력학적 지름이 0.46nm [9]으로 MEK의 0.52nm[9]보다 작기 때문에 silicalite-1 제올라이트 분리막에 흡착된 후 MFI 구조를 가진 silicalite-1 분리막 세공 내에서 더 큰 유효 확산 계수 값을 가지므로 보다 빠르게 이동하여 통과할 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 투과 증발 실험에 대한 지지체의 영향을 살펴보기 위하여 분리막 M3를 사용하여 아세톤/물 혼합물의 투과 증발 실험을 하였다. 실험 범위 내에서 아세톤에 대한 선택도는 M1과 M2 분리막보다 훨씬 낮은 값을 나타내었다. 이는 silicalite-1의 형성과정에서 높은 pH를 갖는 silicalite-1 분리막 합성용액이 M3 분리막의 지지체인  $\alpha$ -알루미나 표면을 용해시켜 순수한 실리카로 형성되는 silicalite-1 보다는 Al 함량 증가에 따라 친수성 ZSM-5 분리막에 가까운 제올라이트 층을 형성하기 때문[10]에 물의 투과량이 상대적으로 증가함에 기인하는 것으로 판단된다.

## 결론

다공성 튜브형 지지체의 내부에 silicalite-1 제올라이트 분리막을 수열 합성하여 케톤계 휘발성 유기화합물인 아세톤과 MEK의 수용액에 대한 투과 증발 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 제올라이트 분리막의 지지체로서  $\alpha$ -알루미나 튜브와 SUS 소결 튜브를 사용하여 지지체의 안쪽에 silicalite-1 제올라이트를 수열 합성 하였으며, silicalite-1 분리막을 이용한 투과 증발 실험을 통하여 아세톤과 MEK를 효과적으로 분리할 수 있었다.
2. 실험 범위 내에서 아세톤과 MEK의 공급 농도가 낮은 경우 더 큰 선택도를 나타내었으며, 아세톤과 MEK의 농도가 증가함에 따라 선택도가 감소됨을 알 수 있었다.
3. Si 원료로서 졸 상태인 Ludox AS 40을 사용하였을 경우 Aerosil을 사용하였을 경우보다 더 좋은 분리 성능을 보였으며, 합성 용액의 높은 pH로 인하여 표면이 부분적으로 용해되는 알루미나 지지체보다 스테인레스 스틸 소결 튜브를 지지체로 사용하였을 경우에 더 우수한 분리 성능을 관찰할 수 있었다.

## 참고문헌

1. Q. Liu, R.D. Noble, John.L. Falconer, H.H. Funke, *Journal of Membrane Science*, **117**, 163 (1996)
2. A.W. Verkerk, P. van Male, M.A.G. Vorstman, J.T.F. Keurentjes, *Separation and Purification Technology*, **22**, 689 (2001)
3. Jiri F. Smetana, John L. Falconer, Richard D. Noble, *Journal of Membrane Science*, **114**, 127 (1996)
4. H. Negishi, R. Mizuno, H. Yanagishita, D. Kitamoto, T. Ikegami, H. Matsuda, K. Haraya, T. Sano, *Desalination*, **144**, 47 (2002)
5. M. Arruebo, J. Coronas, M. Menendez, J. Santamaria, *Separation and Purification Technology*, **25**, 275 (2001)
6. Shiguang Li, Vu A. Tuan, John L. Falconer, Richard D. Noble, *Microporous and Mesoporous Materials*, **53**, 59 (2002)
7. S. Li, V. A. Tuan, R. D. Noble and J. L. Falconer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(21), 4577 (2001)
8. H. J. C. ten Hennepe, D. Bargeman, M. H. V. Mulder and C. A. Smolder, *Journal of Membrane Science*, **35**, 39(1987)

9. R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling, 4th ed., McGraw-Hill, New York, 396, 734(1987)
10. Tsuneji Sano, Hiroshi Yamagishita, Yoshimichi Kiyozumi, Fujio Mizukami, Kenji Haraya, *Journal of Membrane Science*, **95**, 221 (1994)

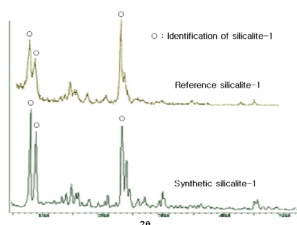


Fig. 1 XRD patterns of reference and synthetic silicalite-1.

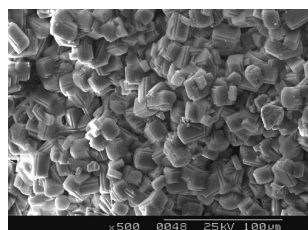


Fig. 2 SEM images of silicalite-1 crystals.

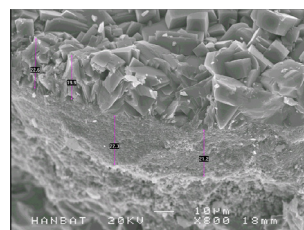


Fig. 3 SEM images of silicalite-1 layer on α-alumina tube.

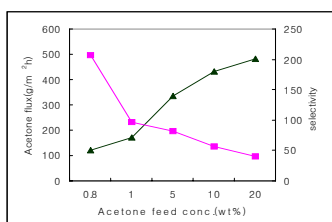


Fig. 4 Selectivity and acetone flux of M1 for acetone/water mixture (■: selectivity, ▲: flux)

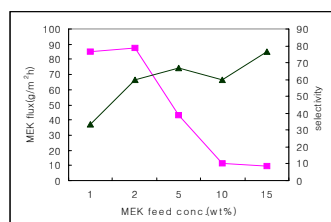


Fig. 5 Selectivity and MEK flux of M1 for MEK/water mixture

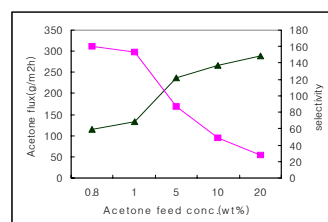


Fig. 6 Selectivity and acetone flux of M2 for acetone/water mixture

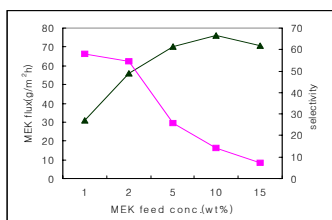


Fig. 7 Selectivity and MEK flux of M2 for MEK/water mixture

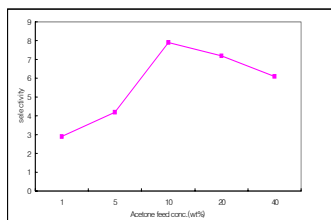


Fig. 8 Selectivity of M3 for acetone/water mixture

Table 1. Silicalite-1 membranes characteristic by TIPB flux.

membrane	support	silica source	No. of layer	TIPB flux(g/m <sup>2</sup> · hr)
M1	sintered SUS	Ludox AS 40	3	21.9
M2	sintered SUS	Aerosil 300	3	41.5
M3	α-alumina	Ludox As 40	3	270