

Silicalite-1 분리막을 이용한 수용액으로부터 케톤의 투과증발 분리

오 윤 진 · 안 효 성 · 이 혜 련 · 이 용 택[†]

충남대학교 화학공학과

(2003년 9월 15일 접수, 2003년 11월 19일 채택)

Pervaporation of Ketone from Water Using Silicalite-1 Membrane

Yoonjin Oh, Hyoseong Ahn, Hyeryeon Lee, and Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764 Korea

(Received September 15, 2003, Accepted November 19, 2003)

요 약: 투과 증발은 막을 근거로 한 에너지 절약형 분리공정으로서 전통적인 증류 분리공정과 비교하여 높은 선택도를 나타내기 때문에 액상 혼합물 분리에 대해 공정으로서 주목받고 있다. 투과 증발에 이용되는 분리막으로서 제올라이트 분리막은 고분자 분리막보다 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수하며 특히 silicalite-1 분리막은 큰 소수성을 나타내기 때문에 유기화합물을 수용액으로부터 효과적으로 분리할 수 있다. 본 연구에서는 silicalite-1 분리막을 이용한 투과 증발 실험을 통하여 케톤계 휘발성 유기화합물을 분리하였다. 아세톤과 MEK의 공급 농도가 증가함에 따라 아세톤과 MEK의 투과 플럭스는 증가하였으며 선택도는 감소함을 관찰할 수 있었다.

Abstract: Pervaporation is mainly used to separate liquid mixtures because it exhibits a high selectivity compared with traditional distillation processes and it is known to be an energy saving separation process. Zeolite membranes show better thermal, mechanical, chemical stability than polymer membranes and especially silicalite-1 membrane can effectively separate organic compounds from water because of its high hydrophobicity. In this study, volatile organic compounds of ketone are separated by pervaporation using silicalite-1 membrane. As a feed concentration of acetone and MEK increases, a permeation flux of acetone and MEK increases while a selectivity decreases.

Keywords: pervaporation, zeolite membrane, silicalite-1, ketone separation

1. 서 론

휘발성 유기화합물들을 분리하는 방법으로서 증류, 액체-액체 추출, 탄소흡착과 같은 방법들이 사용된다. 그러나 이러한 방법들은 공급 농도의 제한 혹은 많은 양의 부산물 생성, 높은 후처리 비용 등의 문제점이 발생될 수 있으며, 특히 증류는 함유되어 있는 유기화합물의 농도가 낮거나 열적으로 민감한 유기화합물에 대해서는 적절하지 않다[1-3]. 반면 투과증발 막분리 기술(pervaporation)은 분리막 사이의 진공 유지에 필요한 동력만을 필요로 하기 때문에 물과 공비점을 형성하는 다양한 휘발성 유기화합물의 분리에 이용될 경

우 기존의 공정인 공비증류나 추출증류에 비해 낮은 에너지 소비가 요구되는 에너지 절약형 분리기술이다 [4-5].

Hofmann[5] 등은 PDMS(polydimethylsiloxane) 고분자 분리막을 이용한 투과증발 실험을 통하여 10 wt% 에탄올 수용액을, PVA(polyvinylalcohol) 고분자 분리막을 이용하여 90 wt% 에탄올 수용액을, PMPHS(polymethylphenylsiloxane) 고분자 분리막을 이용하여 20 wt%/80 wt%의 벤젠/*n*-헵탄 혼합물을 분리하였으며, 분리막을 통하여 분리되어지는 분자들의 흡착 거동을 연구하였다.

그러나, 투과증발 공정에서 높은 선택도와 플럭스를 나타낸 고분자 분리막은 분리 공정에서 농도나 온도와 같은 조업 조건의 변화에 의해서 큰 영향을 받으며 열

[†]주저자(e-mail : ytleec@cnu.ac.kr)

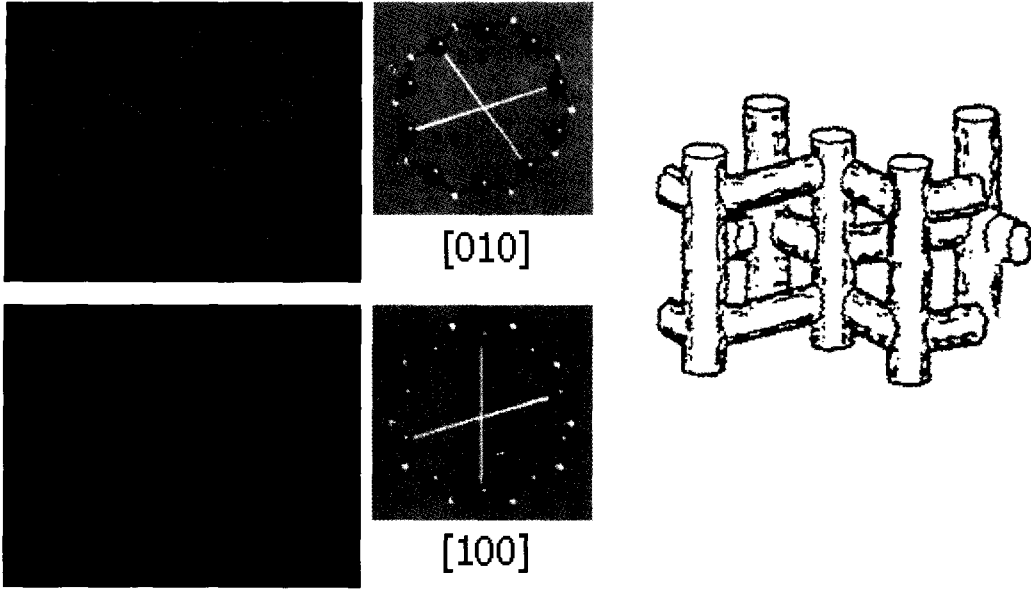


Fig. 1. MFI type pore structure.

적, 기계적, 화학적 안정성에 한계성을 나타낸다[2-3, 6].

무기 분리막은 고분자 분리막과 같은 유기 분리막보다 우수한 물리적, 화학적 성질과 구조적 안정성을 나타낸다. 무기 분리막 물질의 한 종류인 제올라이트는 높은 화학적, 열적 안정성을 나타낼 뿐만 아니라 분자체 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 제올라이트의 골격은 실리콘과 알루미늄이 4개의 산소를 지닌 사면체 SiO₄, AlO₄의 기본구조로 구성되고 각각의 실리콘과 알루미늄이 지닌 산소 원자를 서로 공유하며 연결된 3차원적인 무기고분자의 형태를 지니고 있다. 실리콘이 4개의 산소 원자와 결합함에 따라 음전하를 갖게 되고 이를 상쇄하기 위하여 다양한 양이온이 존재하게 된다. 제올라이트는 Si/Al의 비율에 따라 친수성과 소수성이 구별되는데 알루미늄의 수가 증가할수록 친수성을 나타내며, 실리콘의 수가 증가할수록 소수성을 나타낸다. 특히 silicalite-1은 MFI(Mobile Five)형 세공 구조를 나타내는 제올라이트로서 실리콘의 함량이 많아 큰 소수성을 나타내며, 박막형상의 silicalite-1 분리막은 유기물/물 혼합물의 분리에 대한 높은 투과 증발 성능을 보여주었다[6-8].

MFI형 세공 구조를 나타내는 제올라이트의 골격에 대한 구조식은 다음과 같이 표현되며, Al 원자가 모두 Si 원자로 치환되면 silicalite-1에 대한 구조식이 된다. []로 표시된 부분은 주된 골격구조를 나타내는 화학식이며 | |로 표시된 부분은 주 골격 구조에 첨가되

는 화학식이다[9].

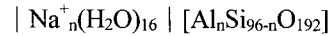


Figure 1에 silicalite-1이 나타내는 MFI형 제올라이트의 결정구조를 나타내었다. MFI형 제올라이트 결정 내에는 두 종류의 연속된 기공들이 존재하며 [010] 면에서 관찰되는 기공은 일직선 기공으로서 기공의 크기는 0.53×0.56 nm이며, [100] 면에서 관찰되는 기공은 지그재그 형상으로 나타나며 그 기공의 크기는 0.51×0.55 nm로 알려져 있다[9].

Sano[10] 등은 다공성 스테인레스 스틸 소결 튜브를 사용하여 제조된 silicalite-1 분리막을 이용하여 메탄올의 공급액 농도 범위가 5~50 vol%인 메탄올/MTBE (methyl-tert-butyl ether) 혼합물을 투과 증발 공정을 통하여 분리하였으며 종류에서 보다 훨씬 큰 메탄올 선택도를 얻었다.

Liu[2] 등은 silicalite-1 분리막을 이용한 투과증발 실험을 통하여 다양한 유기화합물 수용액을 분리하였다. 공급액 메탄올 농도 3.5 wt%에서 스테인레스 스틸 소결 튜브를 지지체로 사용하였을 경우 알루미늄 지지체를 사용하였을 때보다 더 높은 선택도와 플럭스를 나타내었으며 메탄올의 공급 농도 16.5 wt%에서 14.3의 가장 높은 분리도 값을 나타내었다.

Sano[11] 등은 silicalite-1 분리막을 사용하여 아세트

Table 1. Chemicals and Supports for Synthesis of Zeolite

Chemical	Specification	Manufacturer
Aerosil 300	300m ² /g SiO ₂	Degussa(Germany)
Ludox AS40	40wt% SiO ₂	DuPont(U.S.A)
NaOH	EP grade	Daejung(Korea)
water	HPLC grade	J. T. Baker(U.S.A.)
Tetrapropylammonium bromide(TPABr)	EP grade	Aldrich(U.S.A)
MEK	HPLC grade	J. T. Baker(U.S.A)
Acetone	HPLC grade	J. T. Baker(U.S.A)
1,3,5-tri-isopropyl benzene(TIPB)	EP grade	Aldrich(U.S.A)
α -alumina tube	O.D. 10 mm I.D. 7 mm pore size 0.2 μ m porosity 33%	USF/Schumacher(U.S.A.)
Sintered stainless steel tube	O.D. 9.5 mm I.D. 6.4 mm pore size 0.5 μ m porosity 25.7%	Mott Co.(U.S.A)
IN1001		Duncan(U.S.A.)

산/물 혼합물을 투과증발 실험하였다. 아세트산의 공급액 농도 범위는 5~40 vol%이며 지지체로는 스테인레스 스틸 소결 튜브를 사용하였다. 아세트산의 공급 농도가 증가함에 따라 총투과 플럭스는 감소하는 경향을 보였으며 투과액의 아세트산 농도는 증기-액체 평형 데이터로부터 계산된 농도보다 훨씬 더 높은 값을 나타내었다.

국내의 경우 아세톤과 MEK(methyl ethyl ketone)는 유기 용제로 많이 쓰이는 케톤계 휘발성 유기 화합물이며 특히 MEK는 인조피혁, 가황촉진제, 인쇄잉크용 용제, 세정제, 윤활유 정제 등에 사용되고 있는 휘발성이 강한 독성 물질로서 배출 업체들이 대부분 중소기업으로 배출억제 및 회수기술이 미비한 상태여서 그대로 대기 중에 희석시켜 배출하거나 물에 용해시켜 폐수처리하고 있다[12-13].

본 연구에서는 케톤계 휘발성 유기 화합물인 아세톤과 MEK를 선택적으로 분리하고자 하였으며 분리막 재료로서 무기막 물질인 silicalite-1 분리막을 알루미늄 튜브 혹은 스테인레스 튜브 표면에 수열 합성 제조하였다. 또한, silicalite-1 분리막을 투과 증발 막분리 기술에 이용하여 silicalite-1 분리막의 기공 크기보다 동력학적 분자 크기가 작은 케톤계 휘발성 유기 화합물

인 아세톤(0.46 nm)과 MEK(0.52 nm)의 분리 특성을 살펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시료

Silicalite-1 분리막의 제조에 사용된 시약과 지지체를 Table 1에 정리하였다. 시약은 별도의 정제없이 사용하였다.

2.2. 지지체 준비

지지체로서 USF/Schumacher사의 α -알루미나 튜브와 Mott사의 SUS 소결 튜브를 사용하였다. α -알루미나 튜브 양쪽 끝 부분은 유약(IN 1001, Duncan)을 발라 소성하였고 SUS 소결 튜브는 양쪽 끝에 일반 SUS 튜브를 용접하여 사용하였다. 지지체를 증류수로 초음파 세척하고 진공 건조기를 이용하여 건조하여 사용하였다.

2.3. Silicalite-1 분리막 합성

Silicalite-1 분리막 합성 용액은 1 TPABr : 21 SiO₂ : 3 NaOH : 788 H₂O[14]의 몰비를 이용하여 제조한다. 지지체 표면에서 silicalite-1 결정핵의 형성과 결정 성

장에 필요한 Si, Na, TPABr과 물로 구성된 하이드로 젤이 형성될 수 있는 충분한 시간을 부여하기 위한 숙 성과정을 실온에서 24시간 동안 수행하였다.

Silicalite-1 분리막은 다음과 같이 합성하였다.

한쪽 끝에 표시를 한 튜브형 지지체를 테프론 테이 프로 감은 후 고압반응기 하부 지지대에 고정한다. 튜 브의 한쪽 끝을 표시하는 것은 튜브의 한쪽에만 silicalite-1 층이 두껍게 형성되는 것을 방지하기 위하 여 두번째 silicalite-1 층을 형성시킬 때는 튜브의 상하 를 바꾸어 주기 위함이다. 숙성시킨 합성 용액을 튜브 의 안쪽에 기포가 발생하지 않도록 조심스럽게 주입한 후 튜브의 상부를 테프론 테이프로 감아 상부 지지대 를 고정시키고 고압반응기에 장착한다. 튜브의 안쪽에 silicalite-1 분리막이 형성되도록 하기 위해서 고압반응 기를 150~180°C에서 10~20시간 동안 반응시킨다. Silicalite-1 분리막이 합성된 튜브형 지지체의 안쪽은 부드러운 솔을 이용하여 세척하고 이때 증류수와 함께 흘러나온 silicalite-1 분말을 받아 건조하여 X-선 분말 회절 분석기(XRD : X-ray diffractometer) 분석에 사용 한다. 세척한 분리막을 100°C에서 건조한 후 질소 투 과 실험을 수행한다. 질소가 투과되면 튜브형 지지체 내부에 형성된 silicalite-1 층에 균열이 발생하였거나 silicalite-1이 형성되지 못한 부분이 존재하는 것으로 판단하여 질소가 투과되지 않을 때까지 튜브의 상하를 바꾸어 silicalite-1 분리막 합성 과정을 반복한다. 질소 투과 실험을 마친 silicalite-1 분리막은 주형물질을 제 거하기 위하여 소성 과정을 거친다. 소성된 silicalite-1 분리막은 비제올라이트 세공(non-zeolitic pore) 및 잔 금 등의 내부 결함 존재 여부를 파악하기 위하여 TIPB(tri-isopropyl benzene)를 이용한 투과 증발 실험 을 실시한다. TIPB는 MFI 세공크기인 0.51~0.56 nm [9]보다 큰 0.82 nm의 동력학적 반지름[15]을 지니므 로 TIPB 투과 증발 실험 시 투과량이 없거나 투과된 양이 500 g/m²·h의 일정 크기 이하로 나타날 경우 내 부 결함이 매우 적은 제올라이트 분리막으로 간주하여 합성을 완료하였다.

2.4. XRD와 SEM 분석

Silicalite-1 분리막의 합성 후 세척과정에서 얻어진 silicalite-1 분말을 진공 여과 및 증류수를 사용하여 세 척, 건조한 다음 silicalite-1 분리막 소성 시 함께 소성 하여 XRD 분석용으로 사용한다. XRD(D/Max-IIB,

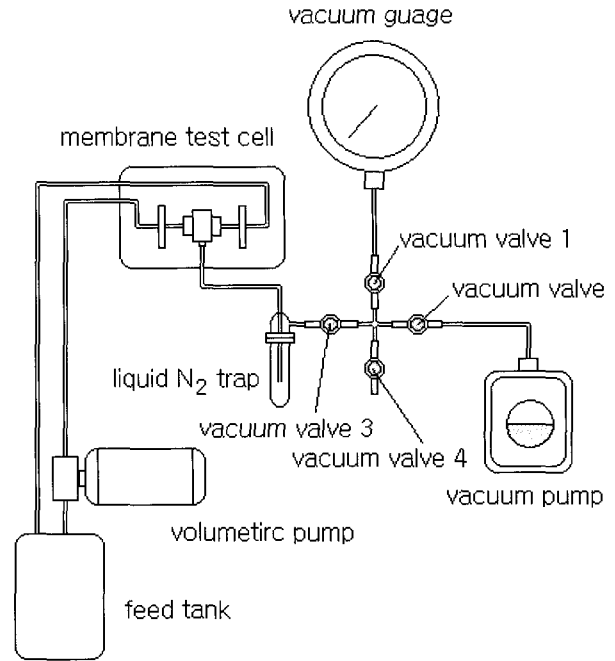


Fig. 2. A schematic of pervaporation equipment

Rigaku Co., Japan, 30kV, 15 mA) 분석의 2 θ 값은 3°~ 80°까지 0.05° 간격으로 분석하였다.

또한, 지지체로 사용된 다공성 튜브의 안쪽에 형성 된 silicalite-1 분리막의 균일한 도포 및 결함의 존재와 결정을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM : Scanning electron microscope, S-2350, Hitach, Japan) 분석을 수행하였다.

2.5. 투과 증발 실험

TIPB 투과 증발 실험을 통하여 결함이 없음을 확인 한 분리막을 사용하였으며 MEK/물 혼합물과 아세톤/ 물의 혼합물을 원료로 투과 증발 실험을 수행하였다. 투과 증발 실험에 사용된 실험 장치의 개략도를 Figure 2에 나타내었다.

모든 투과 증발 실험은 Re수(Reynolds number)가 4,000이 되도록 공급액의 제올라이트 튜브 내 평균 유 속을 설정하여 실험하였으며 상온에서 수행되었다. 실 리카 공급 원료의 변화에 따른 silicalite-1 분리막의 투 과 증발 영향을 고찰하기 위하여 실리카 원료로서 Aerosil 300과 Ludox AS 40을 사용하여 제조된 분리 막으로 실험을 수행하였다. 또한, silicalite-1 분리막 지 지체의 영향을 고찰하기 위하여 지지체로서 SUS 소결 튜브와 α -알루미나 튜브를 사용하였다. 공급액과 투

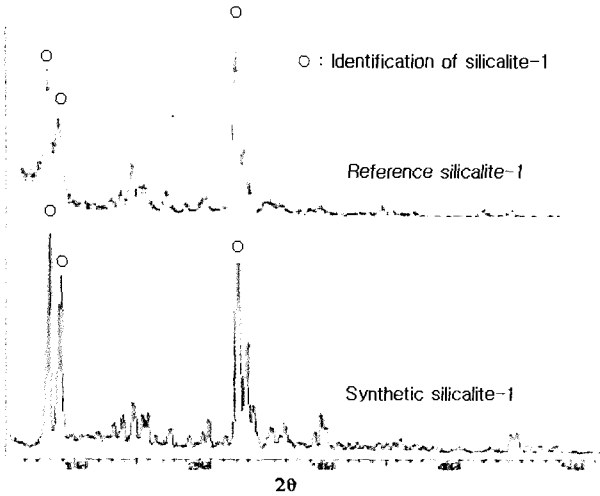


Fig. 3. XRD patterns of reference and synthetic silicalite-1.

과액의 농도는 가스 크로마토그래피(GC, M600D, YoungLin, Korea)로 분석하였으며 칼럼으로 Porapak Q(Supelco)를 사용하였고 검출기는 불꽃 이온화 검출기(FID)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD 분석

합성된 제올라이트의 XRD 분석을 통하여 구조 확인을 하였다. 표준 silicalite-1의 XRD 패턴과 본 연구에서 합성된 제올라이트의 XRD 패턴이 일치한다면 합성된 제올라이트는 silicalite-1임을 알 수 있다. 따라서 합성된 silicalite-1의 결정 구조 확인을 위하여 참고 문헌[16]에서 얻은 silicalite-1의 표준 XRD 패턴과 비교하였다. Figure 3에서 볼 수 있듯이 표준 XRD 패턴과 잘 일치함을 알 수 있으며, XRD 분석 결과 합성된 제올라이트는 silicalite-1임을 확인할 수 있었다.

3.2. SEM 분석

Figure 4에 지지체 위에 형성된 silicalite-1 박막의 SEM 사진을 나타내었다. Figure 4에서 볼 수 있듯이 형성된 silicalite-1 분리막은 알루미나 지지체 위에 균일하게 분포되어 있으며 약 20 μm의 두께로 형성되어 있음을 알 수 있다. Figure 5에 silicalite-1 결정의 SEM 사진을 나타내었다. 형성된 silicalite-1 분리막 층은 약 10 μm의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며, 결정들은 불규칙적으로 성장하였음을 알 수 있다.

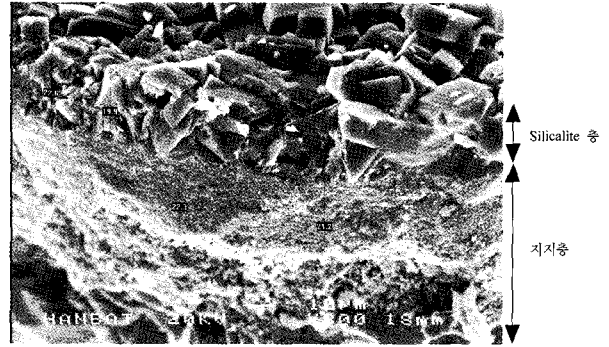


Fig. 4. SEM images of silicalite-1 layer synthesized on α-alumina tube.



Fig. 5. SEM images of silicalite-1 crystals.

3.3. 분리막 결함 시험

TIPB를 이용한 결함 시험 결과를 Table 2에 나타내었다. TIPB를 이용한 투과 증발 실험 시 투과량을 측정함으로써 간접적으로 분리막의 상태를 판단할 수 있다[17].

Table 2에서 볼 수 있듯이 모든 분리막에서 TIPB가 미량 투과되는 것으로 보아 합성된 silicalite-1 분리막에 큰 결함이 없음을 확인하였으며 제올라이트에 의한 나노 기공과는 다른 결정 경계면 등에 의해 이루어질 수 있는 기공 등이 일부 존재함을 알 수 있었다.

3.4. 투과증발 실험

아세톤과 MEK 수용액에 대한 투과 증발 선택도와 투과 플럭스를 다음과 같은 식에 의하여 구하였다.

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

Table 2. Silicalite-1 membranes characteristic by TIBP flux

membrane	support	silica source	No. of layer	TIBP flux (g/m ² · hr)
M1	sintered SUS	Aerosil 300	3	41.5
M2	sintered SUS	Ludox As 40	3	35
M3	α-alumina	Ludox As 40	3	270

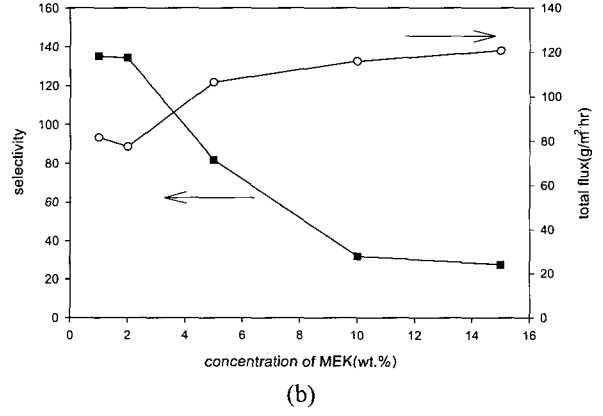
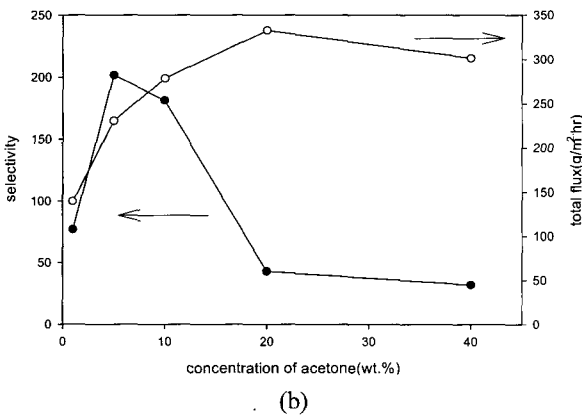
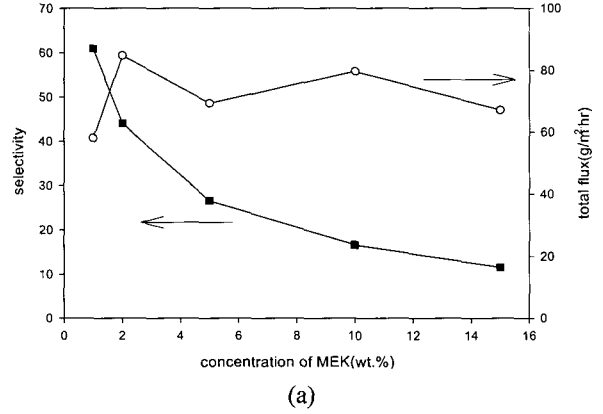
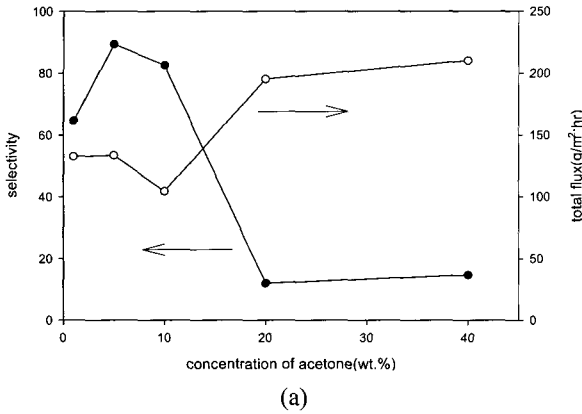


Fig. 6. Selectivity and total flux of silicalite membrane for acetone/water mixture. (a) M1. (b) M2. (○ : total flux, ● : selectivity)

Fig. 7. Selectivity and total flux of silicalite membrane for MEK/water mixture. (a) M1. (b) M2. (○ : total flux, ■ : selectivity)

$$\text{총플럭스} = \frac{P}{At}$$

여기에서 y_p 는 투과측 유기물 농도(wt%), x_p 는 투과측 물 농도(wt%), y_f 는 공급측 유기물 농도(wt%), x_f 는 공급측 물 농도(wt%), P 는 투과된 질량(g), A 는 투과 면적(m²), t 는 투과 시간(hr)이다.

Figure 6에 M1 분리막과 M2 분리막의 아세톤 투과 증발 실험 결과를 나타내었다. M1 분리막과 M2 분리막 모두 선택도는 실험 범위 내에서 아세톤 공급 농도가 5 wt% 일 때 최대값을 나타낸 후 아세톤 농도가

증가함에 따라 감소하였으며, 총플럭스는 M1 분리막의 경우 점차적으로 증가하나 M2 분리막은 M1 분리막에 비해 급격하게 투과도가 증가하다 다소 감소함을 알 수 있다. M2 분리막의 최대 선택도는 5% 아세톤 수용액에서 201로 M1 분리막의 최대 선택도 89의 약 2.3배 크게 나타났으며 M2 분리막의 총플럭스 또한 M1 분리막의 210 g/m² · hr의 약 1.6배인 330 g/m² · hr로 나타났다.

Figure 7에 M1 분리막과 M2 분리막의 MEK/물 혼합물에 대한 투과 증발 실험 결과를 나타내었다. MEK에 대한 선택도는 두 분리막 모두 실험 범위 내에서

MEK 농도가 증가함에 따라 감소하였으며, 총플럭스는 M1 분리막의 경우 $50 \sim 90 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 비교적 일정하게 나타났지만 M2 분리막의 경우 $80 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 에서 MEK 농도가 증가함에 따라 점차적으로 증가하여 $150 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 까지 증가하였다. M1 분리막과 M2 분리막 모두 아세톤의 투과 증발 총 투과 플럭스에 비하여 MEK의 총 투과 플럭스가 1/3~1/2 수준으로 감소함을 알 수 있다.

M2 분리막이 M1 분리막에 비해 아세톤 및 MEK에 대한 높은 선택도와 총플럭스를 나타내는 것은 실리카 원료로 사용된 물질의 차이에 의한 것으로 생각된다. M1 분리막의 경우 분말 실리카를 물에 분산시켜 분리막을 제조한 반면 M2 분리막은 실리카 졸 상태의 실리카 원료를 사용하였다. Silicalite-1 분리막은 결정의 균일한 성장 정도가 분리 성능을 향상시키는 주요한 인자로 작용하게 되는데 M1 분리막의 경우 silicalite-1 결정 형성 과정에서 M2 분리막 보다 실리카의 분산 정도가 낮기 때문에 실리카가 보다 잘 분산되어 있는 졸 상태의 원료 물질을 사용하는 것이 효과적인 분리막을 형성하는데 유리할 것으로 생각된다.

M1 분리막과 M2 분리막 모두에서 아세톤/물의 혼합물에 대한 분리 성능이 MEK/물 혼합물에 대한 분리 성능 보다 우수한 것은 아세톤의 동력학적 지름이 0.46 nm [18]으로 MEK의 0.52 nm [18]보다 작기 때문에 silicalite-1 분리막에 흡착된 후 MFI 구조를 가진 silicalite-1 분리막의 세공 내에서 더 큰 유효 확산 계수 값을 가지므로 보다 빠르게 이동하여 통과할 수 있기 때문인 것으로 생각된다. 또한, 투과 증발에서의 구동력은 공급측에서의 증기압과 공급액의 농도에 비례하므로 상온에서 271 mmHg 의 증기압을 갖는 아세톤이 100 mmHg 의 증기압을 갖는 MEK보다 구동력이 더 크기 때문에 빠르게 투과 증발되는 것으로 판단된다.

아세톤 및 MEK 농도가 증가함에 따라 총플럭스가 증가하는 것은 silicalite-1 분리막이 나타내는 소수성에 기인하는 것으로 생각된다. Figure 8에서 볼 수 있듯이 농도 증가에 따라 물의 플럭스는 비교적 일정하게 유지되거나 소량 감소하는 반면 상대적으로 소수성이 큰 케톤계 유기화합물의 플럭스가 아세톤의 경우 약 4배, MEK의 경우 약 3배 증가하기 때문에 총플럭스는 케톤계 유기화합물의 농도 증가에 따라 증가함을 알 수 있다.

지지체의 변화에 따른 투과 증발 영향을 살펴보기

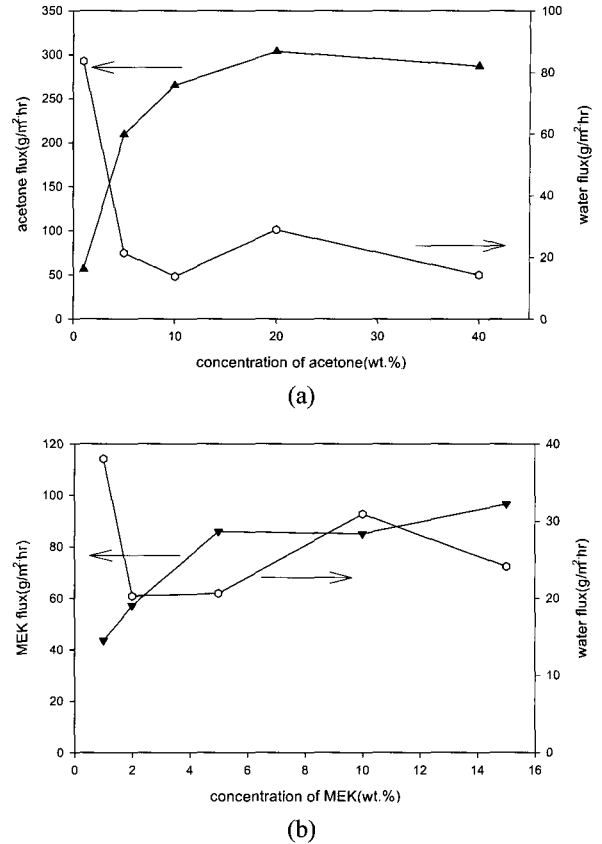


Fig. 8. Ketone flux and water flux by M2 membrane. (a) acetone/water.(○ : water flux, ▲ : acetone flux) (b) MEK/water.(○ : water flux, ▲ : MEK flux)

위하여 M3 분리막을 이용하여 MEK/물 혼합물에 대한 투과 증발 실험을 수행하였다. Figure 9에 M3 분리막의 선택도와 총플럭스 및 MEK 플럭스와 물 플럭스를 나타내었다.

M3 분리막에서도 MEK의 농도 증가에 따라 선택도는 감소하였으며 총플럭스는 증가하는 것을 알 수 있다. 투과도의 증가는 Figure 9(b)에서 보듯이 M1, M2 분리막에서처럼 MEK의 플럭스 증가에 의한 것으로 판단된다. M3 분리막의 MEK에 대한 선택도는 최대 약 85를 나타내었으며 이는 M2 분리막의 최대값 135의 60%에 해당된다. 제올라이트 분리막의 소수성은 실리카의 함량이 높을수록 즉 Si/Al 비율이 클수록 증가하게 되는데 M3 분리막의 경우 silicalite-1 분리막의 형성과정에서 높은 pH를 갖는 silicalite-1 분리막 합성 용액이 M3 분리막의 지지체인 α -알루미나 튜브의 표면을 용해시켜 Al 함량을 증가시키고 이에 따라 Si/Al 비율이 작아지게 되어 순수한 실리카로 형성되는

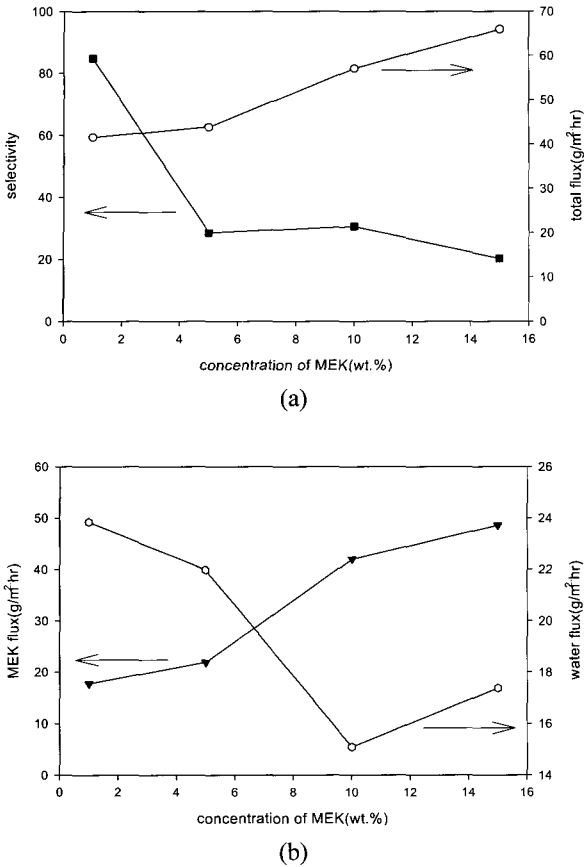


Fig. 9. Separation of MEK by M3 membrane. (a) Selectivity and total flux(○ : total flux, ■ : selectivity) (b) MEK flux and water flux. (○ : water flux, ▲ : MEK flux)

silicalite-1 보다는 친수성을 나타내는 ZSM-5 분리막에 가까운 제올라이트 층을 형성하기 때문[19]에 물의 투과량이 상대적으로 증가함에 기인하는 것으로 판단된다.

Figure 10에 각 분리막들에 대하여 MEK와 아세톤의 공급농도에 대한 회수 농도를 나타내었다. 분리막 M1과 M2에 대하여 10 wt% 이상의 아세톤 공급 농도에 대해서는 90 wt% 이상의 회수 농도를 나타내었고 MEK/물 혼합물 역시 5 wt% 이상의 공급 농도에 대하여 60~80 wt% 정도의 높은 회수 농도를 보였다. 분리막 M3에 대해서도 아세톤 공급 농도에 대비하여 2~4배의 회수율을 보였으며 MEK에 대하여는 조금 더 높은 회수율을 나타내었다. 그러나 Table 2에서 나타난 바와 같이 TIPB 투과도가 상대적으로 큰 M3의 경우 분리 농축이 M1과 M2에 비하여 비효율적임을 확인할 수 있었다.

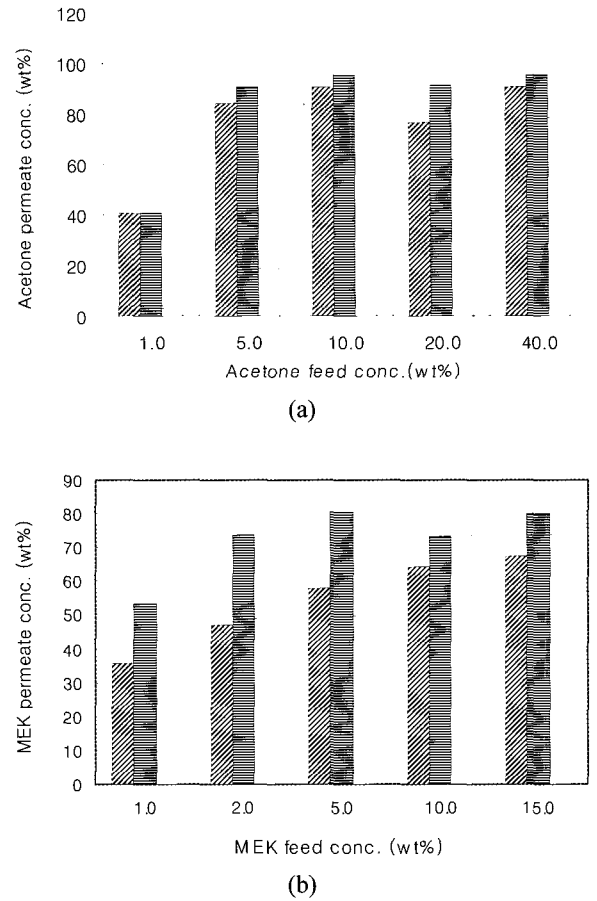


Fig. 10. Comparison of feed concentration vs permeate concentration for each membrane. (▨ : M1, ▤ : M2, □ : M3)

4. 결 론

Silicalite-1 분리막을 다공성 튜브형 지지체의 내부에 수열 합성하여 케톤계 휘발성 유기화합물인 아세톤과 MEK의 수용액에 대한 투과 증발 연구를 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 제올라이트 분리막의 지지체로서 α -알루미나 튜브와 SUS 소결 튜브를 사용하여 지지체의 안쪽에 silicalite-1 분리막을 수열 합성하였으며, XRD와 SEM 분석을 통하여 합성된 제올라이트가 silicalite-1임을 확인하였고 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 감소함을 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 알루미늄 지지체보다 스테인레스 스틸 소결 튜브를 지지체로 사용하였을 경우에 더 우수한 분리 성능을 관찰할 수 있었다.

감 사

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구(R05-2002-000-00082-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- H. J. Kim, S. S. Nah, and B. R. Min, "A new technique for preparation of PDMS pervaporation membrane for VOC removal", *Advances in Environmental Research*, **6**, 255 (2002).
- Q. Liu, R. D. Noble, John. L. Falconer, and H. H. Funke, "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **117**, 163 (1996).
- J. F. Smetana, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "Separation of methyl ethyl ketone from water by pervaporation using a silicalite membrane", *J. Membr. Sci.*, **114**, 127 (1996).
- C. C. Pereira, A. C. Habert, R. Nobrega, and C. P. Borges, "New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process", *J. Membr. Sci.*, **138**, 227 (1998).
- D. Hofmann, L. Fritz, and D. Paul, "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **144**, 145 (1998)
- A. W. Verkerk, P. van Male, M. A. G. Vorstman, and J. T. F. Keurentjes, "Properties of high flux ceramic pervaporation membranes for dehydration of alcohol/water mixtures", *Separ. Puri. Tech.*, **22**, 689 (2001).
- H. Negishi, R. Mizuno, H. Yanagishita, D. Kitamoto, T. Ikegami, H. Matsuda, K. Haraya, and T. Sano, "Preparation of the silicalite membranes using a seeding technique under various hydrothermal conditions", *Desalination*, **144**, 47 (2002).
- D. W. Breck, "Zeolite molecular sieves", John Wiley and Sons, NY, NY (1974).
- Ch. Baerlocher, W. M. Meier, and D. H. Olson, "Atlas of zeolite framework types", 5th ed., Elsevier, NY, NY (2001).
- T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, and H. Yanagishita, "Separation of methanol/methyl-*tert*-butyl ether mixture by pervaporation using silicalite membrane", *J. Membr. Sci.*, **107**, 193 (1995).
- T. Sano, S. Ejiri, K. Yamada, Y. Kawakami, and H. Yanagishita, "Separation of acetic acid-water mixtures by pervaporation through silicalite membrane", *J. Membr. Sci.*, **123**, 225 (1997).
- 김형규, 김성훈, 한춘, 나병기, 정연수, 송형근, "공비증류에 의한 MEK-물-톨루엔 혼합물로부터 MEK 분리에 관한 이론적 연구", *화학공학*, **34**, 201 (1996).
- 김형규, 이정석, 한춘, 나병기, 정연수, 송형근, "MEK-물 공비 혼합물의 공비증류에 관한 이론적 연구", *화학공학*, **33**, 213 (1995)
- M. Arruebo, J. Coronas, M. Menendez, and J. Santamaria, "Separation of hydrocarbons from natural gas using silicalite membranes", *Separ. Puri. Tech.*, **25**, 275 (2001)
- S. Li, V. A. Tuan, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Pervaporation of water/THF mixtures using zeolite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**(21), 4577(2001).
- Z. A. E. P. Vroon, K. Keizer, A. J. Burggraaf, and H. Verweij, "Preparation and characterization of thin zeolite MFI membranes on porous supports", *J. Membr. Sci.*, **144**(1-2), 65(1998).
- S. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, "X-type zeolite membranes : preparation, characterization, and pervaporation performance",

- Microporous and Mesoporous Materials, **53**, 59 (2002).
18. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The properties of gases and liquids", 4th ed., McGraw-Hill, New York, 396, 734(1987)
19. T. Sano, H. Yamagishita, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, and K. Haraya, "Separation of ethanol/water mixture by silicalite membrane on pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **95**, 221 (1994).