

## Silicalite-1 제올라이트 분리막을 이용한 함염소유기화합물의 투과증발

안효성, 이영진, 이용택\*  
 충남대학교 공과대학 화학공학과  
 (ytlee@cnu.ac.kr\*)

### Pervaporation of dichlorinated organic compounds by Silicalite-1 zeolite membrane

Hyoseong Ahn, Youngjin Lee, Yongtaek Lee\*  
 Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University  
 (ytlee@cnu.ac.kr\*)

#### 서론

투과증발(pervaporation)은 액체 혼합물을 선택적 투과 능력을 지닌 분리막에 공급하여 분리하고자 하는 성분들이 부분적으로 분리막에 선택 흡착된 후 확산되어 진공상태로 유지되는 분리막의 다른 쪽에서 기체 상태로 회수하는 기술이다. 투과증발에서는 분리막을 중심으로 한 공급측과 투과측의 증기압 차이가 물질전달의 구동력이며 구동력은 공급측의 부분압보다 투과측의 증기압을 낮게 함으로써 얻어진다[1-3]. 투과증발 공정은 일반적인 증류 공정에 의해 분리가 어려운 공비점을 형성하는 유기화합물의 분리에 적합하고 투과측의 진공 유지에 필요한 동력만을 필요로 하기 때문에 에너지 소비가 상대적으로 적게 요구되는 에너지 절약형 분리기술이며 증류에서 공비물 형성을 위한 보조 물질을 사용하지 않기 때문에 환경 오염 원인의 원천 제어를 통한 친환경 기술로 알려져 있다[4,5].

투과증발에 이용되는 소수성 분리막은 물/유기물 혼합물로부터 유기물을 분리하는데 사용된다. 무기 분리막의 한 종류인 제올라이트 분리막은 분자체 역할을 할 뿐 아니라 고분자 분리막보다 열적, 기계적, 화학적으로 안정한 성질을 나타낸다[6].

본 연구에서는 함염소유기화합물과 물의 혼합물로부터 함염소유기화합물을 선택적으로 분리하고자 분리막 재료로서 제올라이트 중 강한 소수성을 나타내는 Silicalite-1 제올라이트를 튜브형 지지체 내부 표면에 수열합성하여 박막 형태의 분리막을 제조하였으며 이 분리막을 투과증발에 이용하였다. 공급액 농도의 변화 및 실험 온도 변화에 따른 Silicalite-1 분리막의 함염소유기화합물/물 혼합물에 대한 투과증발 특성을 비교, 고찰하고자 하였다.

#### 실험

Silicalite-1 제올라이트 분리막 합성용액은 1 TPABr : 21 SiO<sub>2</sub> : 1.5 Na<sub>2</sub>O : 788 H<sub>2</sub>O 의 몰비를 사용하여 제조하였다. Si 원료물질로서 Ludox AS 40(Dupont, U.S.A.), Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate(Wako, Japan)과 sodium hydroxide(Daejung, Korea)를 사용하였다. Si 용액과 Al 용액을 각각 준비한 후 Al 용액을 Si 용액에 첨가하고 24시간 동안 교반하여 합성용액을 제조하였다. 결정성장핵을 사용하는 2차성장법으로 제올라이트 분리막을 제조하였으며 결정성장핵으로 MFI 결정구조를 확인한 합성 Silicalite-1 분말을 사용하였다. 결정성장핵이 코팅된 지지체의 내부에 제조된 합성용액을 주입한 후 170°C, 8~16시간의 결정 성장 과정을 반복하여 Silicalite-1 제올라이트 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 증류수로 세척한 후 100°C에서 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다.

#### 결과 및 고찰

합성된 제올라이트의 결정 구조는 분리막 제조 시 발생하는 분말을 이용한 XRD 분석을 통하여 확인하였다. Fig.1에 표준 Silicalite-1 제올라이트로 사용된 분말의 XRD 패턴과 합성된 Silicalite-1 제올라이트 분리막의 XRD 패턴을 비교하였다. Fig.1에서 보듯이 표준 제올라이트와 합성된 제올라이트 분리막의 XRD 패턴이 잘 일치하므로 합성된 제올라이트 분리막이 Silicalite-1 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 튜브형 지지체 내부 표면에 형성된 Silicalite-1 제올라이트 분리막의 SEM 사진을 나타내었다. Fig.2에서 볼 수 있듯이 Silicalite-1 제올라이트 결정은 지지체 표면에 균일하게 분포되어 있으며 약 15 $\mu$ m의 두께 및 약 10 $\mu$ m의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며 불규칙하게 형성되었음을 알 수 있다.

분리막의 투과증발 분리 성능은 선택도와 투과플럭스로 나타낼 수 있으며, 함염소유기화합물/물 혼합물에서 함염소유기화합물에 대한 투과증발 선택도와 투과 플럭스는 다음과 같은 식에 의하여 구하였다.

$$\text{투과 플럭스} = \frac{P}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{선택도} = \frac{y_{Or}/y_{H_2O}}{x_{Or}/x_{H_2O}} \quad (2)$$

여기에서 P는 투과된 질량(g), A는 투과 면적(m<sup>2</sup>), t는 투과 시간(hour),  $y_{Or}$ 는 투과측에서의 함염소유기화합물 농도,  $y_{H_2O}$ 는 투과측에서의 물 농도,  $x_{Or}$ 는 공급측에서의 함염소유기화합물 농도,  $x_{H_2O}$ 는 공급측에서의 물 농도를 의미한다.

Fig.3에 디클로로메탄의 온도 변화 및 디클로로메탄 물분율 변화에 따른 디클로로메탄 투과플럭스를 나타내었으며, Fig.4에 같은 조건에서 디클로로메탄 선택도를 나타내었다. 공급측의 물분율 증가에 따라 디클로로메탄의 투과플럭스는 크게 증가하며 이는 공급측 물분율 증가에 따라 분리막과 접촉할 수 있는 디클로로메탄의 분자수가 증가하게 되어 silicalite-1 제올라이트의 세공을 통과할 수 있는 가능성이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도가 상승하면 디클로로메탄 투과플럭스가 물분율 별로 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도가 끓는점에 가까운 값으로 상승함에 따라 끓는점이 낮은 디클로로메탄의 부분증기압이 크게 증가되어 투과되는 디클로로메탄의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. Fig.4에서 보듯이 25 $^{\circ}$ C에서 수행된 실험 결과, 선택도는 107에서 246.35로 증가함을 알 수 있다. 이는 공급측 디클로로메탄의 물분율 증가에 따라 디클로로메탄의 투과플럭스는 증가하고 물 투과플럭스는 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도의 상승에 따라 디클로로메탄 선택도는 디클로로메탄 물분율 별로 약 1.3배 상승함을 알 수 있다. 이는 디클로로메탄의 물분율 및 실험 온도의 증가에 따라 디클로로메탄의 투과플럭스의 상승률이 물 투과플럭스의 상승률 보다 더 크기 때문인 것으로 판단된다.

Fig.5에 디클로로에탄의 온도 변화 및 디클로로에탄 물분율 변화에 따른 디클로로에탄 투과플럭스를 나타내었으며, Fig.6에 같은 조건에서 디클로로에탄 선택도를 나타내었다. Fig.5에서 보듯이 공급측의 디클로로에탄 물분율 증가 및 실험 온도 상승에 따라 디클로로에탄의 투과플럭스가 증가함을 알 수 있다. 이는 Fig.3의 디클로로메탄과 동일한 방식으로 해석될 수 있다. Fig.6에서 볼 수 있듯이 디클로로에탄의 농도 변화에 따른 선택도는 물분율이 증가함에 따라 증가하며 실험온도의 상승에 따라 디클로로에탄 물분율 별로 약 2.8~8배 상승함을 알 수 있다. 이는 디클로로메탄의 경우와 동일한 방식으로 해석될 수 있다.

Fig.7에 디클로로에틸렌의 온도 변화 및 디클로로에틸렌 물분율 변화에 따른 디클로로에틸렌 투과플럭스를 나타내었으며, Fig.8에 같은 조건에서 디클로로에틸렌 선택도를 나타내었다. 투과플럭스와 선택도의 변화는 디클로로메탄의 경우와 같은 방식으로 해석될 수 있다.

Silicalite-1 제올라이트 분리막에 대한 디클로로메탄, 디클로로에탄, 디클로로에틸렌의 투과증발 특성을 비교하기 위하여 동일한 물분율인 0.0001 물분율에서 투과플럭스와 선택도를 비교하였다. Fig.9에 0.0001 물분율에서 각 물질의 투과플럭스를 나타내었다. 투과플럭스는 디클로로메탄이 가장 크며 디클로로에틸렌, 디클로로에탄 순으로 투과플럭스가 감소함을 알 수 있다. 이는 디클로로메탄의 분자량이 세 물질 중 가장 작고, 끓는점도 39.8 $^{\circ}$ C로 매우 낮으며 분자의 동력학적 지름이 4.898 $\text{\AA}$ 으로 세 물질 중 가장 작아 최대 5.6 $\text{\AA}$ 의 silicalite-1 제올라이트의 세공을 통과하기가 가장 유리하기 때문인 것으로 판단된다. 디클로로에탄과 디클로로에틸렌은 분자량이 각각 98.95와 96.94로 매우 유사하며, 5.583 $\text{\AA}$ 으로 추정되는 디클로로에탄의 동력학적 지름과 디클로로에틸렌의 동력학적 지름이 유사하여 분자 크기에 따른 silicalite-1의 분자체 효과가 적기 때문에 silicalite-1 제올라이트의 세공을 통과할 가능성은 유사하지만, 디클로로에틸렌의 끓는점이 48 $^{\circ}$ C로 디클로로에탄의 83.7 $^{\circ}$ C보다 낮아 디클로로에틸렌의 부분증기압이 온도 증가에 따라 각 온도에서 디클로로에탄보다 3.6~9배 크기 때문에 투과플럭스가 좀 더 큰 것으로 판단된다.

Fig.10에 물분율 0.0001에서 세 물질의 선택도를 비교하였다. 모든 온도에서 디클로로메탄의 선택도가 가장 높음을 알 수 있다. 이는 Fig.9에서 알 수 있듯이 디클로로메탄의 투과플럭스가 다른 물질보다 크기 때문인 것으로 판단된다. 35°C의 경우 디클로로메탄의 선택도는 디클로로에탄의 약 2배, 디클로로에틸렌의 선택도는 디클로로에탄의 약 1.5배 큼을 알 수 있다. 온도가 상승함에 따라 디클로로에탄의 선택도 상승폭이 가장 큼을 알 수 있으며, 이는 온도 상승에 따라 디클로로메탄과 디클로로에틸렌의 부분증기압은 약 2배 상승하는 반면 디클로로에탄의 부분증기압은 약 5배 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

## 감사

본 연구는 한국과학재단 지역대학 우수과학자 육성지원 연구(R05-2002-000-00082-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separation Technology Principles and Application*, Elsevier Science B. V., The Netherlands(1995)
2. Lee, Y. M., "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes", *Polymer*, **13**(1), 3-13(1989)
3. Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution Using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane", *HWAHAK KONGHAK*, **36**(4), 524-529(1998)
4. Pereira, C. C., Habert, A. C., Nobrega, R. and Borges, C. P., "New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process", *J. Membrane Sci.*, **138**(2), 227-235(1998)
5. Hofmann, D., Fritz, L. and Paul, D., "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes", *J. Membrane Sci.*, **144**(1-2), 145-149(1998)
6. Liu, Q., Noble, R. D., Falconer, J. L. and Funke, H. H., "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membrane Sci.*, **117**(1-2), 163-174 (1996)
7. Oh, Y., Ahn, H., Lee H. and Lee Y., "Pervaporation of ketone from water using silicalite-1 membrane", *Membrane Journal(Korea)*, **13**(4), 229-238 (2003)
8. Ahn, H., Oh, Y., Lee H. and Lee, Y., "Pervaporation of ketone organic compounds from their aqueous solution: Silicalite-1 zeolite membrane", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(4), 433-438(2004)

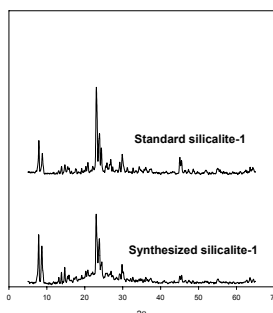
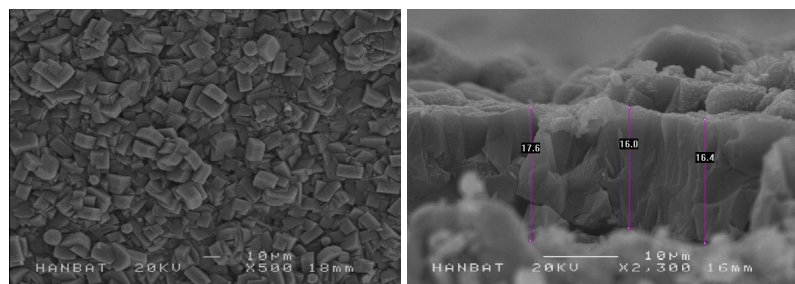


Fig.1. XRD patterns of the references and the synthesized Silicalite-1 zeolites.



(a) a top view (b) a cross-sectional view  
Fig. 2. SEM images of Silicalite-1 zeolite membrane.

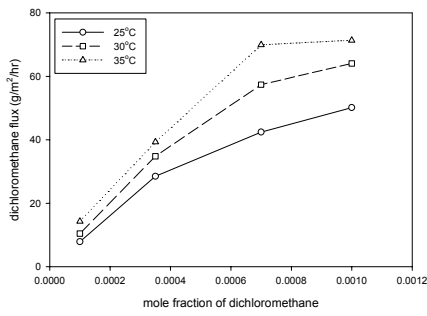


Fig. 3. Dichloromethane fluxes through Silicalite-1 zeolite membrane

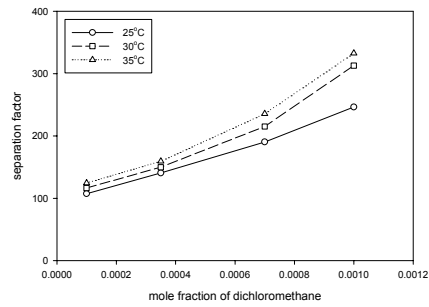


Fig. 4. Separation factor of dichloromethane through Silicalite-1 zeolite membrane

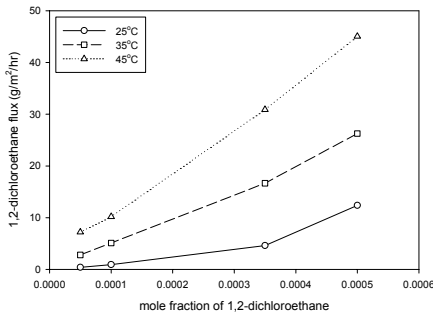


Fig. 5. 1,2-dichloroethane fluxes through Silicalite-1 zeolite membrane

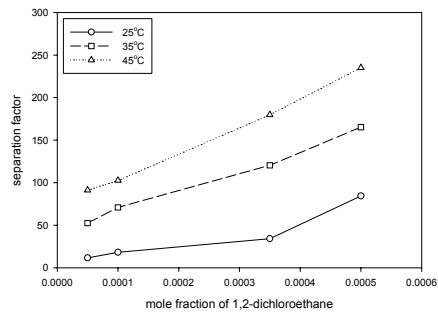


Fig. 6. Separation factor of 1,2-dichloroethane through Silicalite-1 zeolite membrane

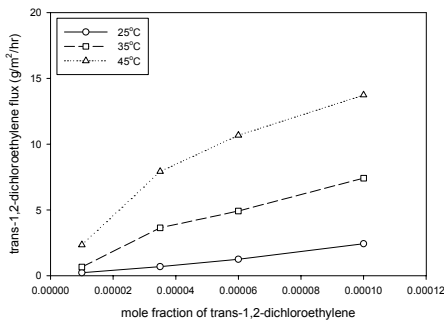


Fig. 7. trans-1,2-dichloroethylene fluxes through Silicalite-1 zeolite membrane

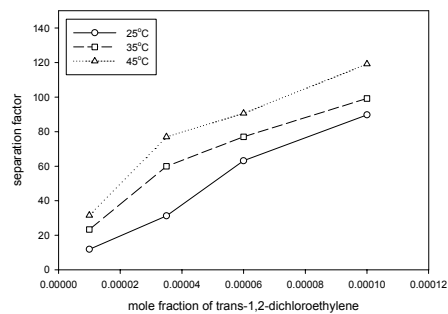


Fig. 8. Separation factor of trans-1,2-dichloroethylene through Silicalite-1 zeolite membrane

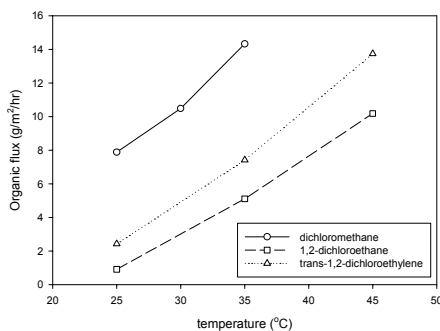


Fig. 9. Comparison of organic fluxes through Silicalite-1 zeolite membrane at 0.0001 mole fraction of organic solutions

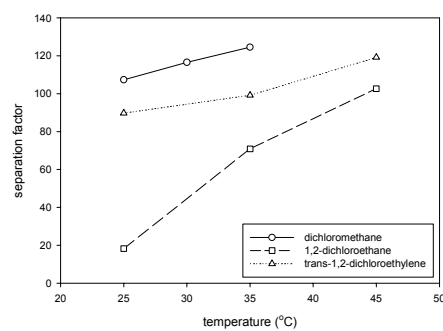


Fig. 10. Comparison of separation factor through Silicalite-1 zeolite membrane at 0.0001 mole fraction of organic solutions