Korean Chem. Eng. Res., 51(4), 476-481 (2013)
http://dx.doi.org/10.9713/kcer.2013.51.4.476

MFI형 제올라이트 분리막을 이용한 에틸벤젠/파라자일렌 분리에 대한 연구

이기천* · 전유권* · 주영환**,† · 최성환*** · 서영종*** · 설용건*,†

*연세대학교 화공생명공학과
120-749 서울시 서대문구 연세로 50
**상지대학교 신에너지자원공학과
220-702 강원도 원주시 상지대길 83
***롯데케미칼(주)
305-726 대전시 유성구 장동 24-1
(2013년 4월 30일 접수, 2013년 5월 23일 채택)

Ethylbenzene Separation from Ethylbenzene/p-xylene Mixture with MFI-type Zeolite Membranes

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

**Department of Chemical and Biomolecular Engineering, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Korea*
***Department of New Energy, Resource Engineering, College of Science & Engineering, Sangji University, 83 Sangjidae-gil, Wonju-si, Gangwon 220-702, Korea*
****The 4th Research Team, Daedeok Research Institute, Lotte Chemical Corp., Jang-dong #24-1, Yuseong-gu, Daejeon 305-726, Korea*
(Received 30 April 2013; accepted 23 May 2013)

요 약

본 연구에서는 물리적 특성이 유사한 에틸벤젠과 파라자일렌의 혼합물을 분리하고자 MFI형 제올라이트(TS-1, ZSM-5, Silicalite-1) 분리막을 제조하였으며 이를 이용하여 기상에서 분리 실험을 진행하였다. 제올라이트 입자가 코팅된 분리막을 제조함에 있어서 마이크로웨이브 합성 방법을 사용하여 합성 시간을 단축하였으며, 500 nm 내외의 균일한 입자를 튜브타입의 지지체 막에 안착시켜 제올라이트 입자가 3~4 μm 두께로 치밀하게 코팅된 분리막을 제조하였다. 제조한 분리막으로 에틸벤젠/파라자일렌 혼합물 원료의 혼합비를 변경하여 투과 분리한 결과 에틸벤젠:파라자일렌=5:5 비율에서 가장 높은 분리도를 가짐을 알 수 있었다. 세 종류의 서로 다른 제올라이트 물질(TS-1, ZSM-5, Silicalite-1)을 각각 코팅하여 제조된 분리막을 이용하여 160~220 °C의 실험온도에서 에틸벤젠/파라자일렌을 투과 실험을 실시한 결과, TS-1 분리막이 1,666 mol/m^2*s*Pa의 가장 높은 투과 플럭스를, Silicalite-1 분리막이 1.73의 가장 높은 분리도를 200 °C의 온도에서 각각 보임을 확인할 수 있었다.

Abstract – Ethylbenzene (EB) which has a similar physical properties with p-xylene (pX) was separated from EB/pX mixture by using MFI-type zeolite (TS-1, ZSM-5, and Silicalite-1) coated membranes. The zeolites were synthesized by microwave method to reduce the synthesis time and uniformly formed zeolite particles were coated on the α-almina tubular support with a thickness of 3-4 μm. Separation factor and permeation flux of the synthesized zeolite coated membranes were measured to survey the best performance of ethylbenzene separation from different composition of EB/pX mixtures. When the EB/pX mixture of 5:5 molar ratio applied for the separation experiment, it represented the highest separation factor. We also have studied about the effect of the atomic composition of zeolites on the separation performance within the temperature range from 160 to 220 °C. TS-1 showed the highest permeation flux of 1,666 mol/m^2*s*Pa and Silicate-1 showed the highest separation factor of 1.73 at 200 °C respectively.

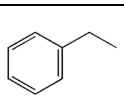
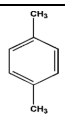
Key words: Ethylbenzene, p-xylene, Membrane, Zeolite, Microwave

1. Introduction

C8 방향족인 자일렌 이성질체들은 납사 크래킹 공정에 의해 생산되는 물질들로서 에틸벤젠, 오쏘자일렌, 파라자일렌, 메타자일렌 등이 있다. 이들 자일렌 이성질체 중에서, 에틸벤젠은 스티렌 생산에서 모노머 역할을 하는 공업적으로 중요한 물질 중 하나이며, 파라자일렌 역시 폴리에스터의 원료가 되는 테레프탈산(terephthalic acid)과 디메틸테레프탈레이트(dimethylterephthalate)의 전구체로서 중요한 물질로 알려져 있다[1]. 각각의 물질들이 원료로서 사용되기 위해서는 고순도화 작업이 필수적인데 자일렌 이성질체들을 분리하는 대표

†To whom correspondence should be addressed.
E-mail: shulyg@yonsei.ac.kr or yhchu@sangji.ac.kr
‡이 논문은 경희대학교 정석진 교수님의 정년을 기념하여 투고되었습니다.

Table 1. Properties of ethylbenzene and p-xylene

	Ethylbenzene	p-xylene
Structure		
Boiling point [K]	409	411
Melting point [K]	178	221
Kinetic diameter [nm]	0.600	0.585

적인 방법인 증류기법은 이성질체들 간의 물리적 성질이 비슷하여 분리가 어렵다고 알려져 있다. Table 1에 나타낸 바와 같이 에틸벤젠과 파라자일렌은 kinetic diameter, 끓는점 등의 물리적 특성이 거의 유사하기 때문에 추출제를 이용한 증류 연구가 발표된 이후로 뚜렷한 연구 진행이 보고되지 않고 있다[2,3].

한편 제올라이트는 일정한 세공 크기를 가지고 있고 화학적, 열적 안정성과 기계적 강도의 우수함이 알려져 있어 다양한 분리공정에서 연구되고 있다. 특히 MFI형 제올라이트는 3차원 기공구조를 가지고 있기 때문에 형상선택성이 뛰어나 이를 이용한 자일렌 이성질체 분리에 대한 연구가 활발하게 진행되고 있다[4]. 분리막의 제조법에 따라 자일렌 혼합물 분리도에 영향을 미치는 연구 결과도 상당수 발표되었는데, George Xomeritakis 등[5]은 이차성장법을 이용하여 제조한 MFI형 제올라이트를 코팅한 분리막을 이용하여 파라자일렌/오쏘자일렌 혼합물을 분리하는 연구를 수행하였다. 이들의 연구에 따르면 막의 분리능이 합성 조건과 분리막에 코팅된 제올라이트 층의 microstructure에 의해 결정된다고 보고되었으며 이차성장법으로 제조한 제올라이트 코팅층이 기존의 제올라이트 코팅층에 비하여 파라자일렌/오쏘자일렌 분리도가 더 높은 것으로 보고되었다. Zhiping Lai 등[6]은 제올라이트 입자를 surface functionalization 기법으로 지지체 표면에 담지시킨 분리막을 제조하여 파라자일렌/오쏘자일렌 혼합물을 분리하는 연구를 수행하였다. 이 기법을 이용하여 2 μm 이내의 얇으면서 균열이 없는 튼튼한 제올라이트 코팅층을 분리막 표면에 제조하였다. 따라서 자일렌 분리를 위해서는 이차성장법을 거친 얇고 튼튼한 제올라이트 코팅층의 제조가 필수적인데, 이러한 코팅층은 마이크로웨이브 합성법으로 제조가 가능하다. 이 방법은 수열합성법과 비교하여 제조 시간을 단축하고 균일한 입자 형성에 유리하다는 장점을 가지고 있다고 알려져 있다[7,8].

한편 Baertsch 등[9]은 Silicalite가 코팅된 분리막을 이용하여 파라자일렌/오쏘자일렌, 파라자일렌/에틸벤젠, 파라자일렌/톨루엔/벤젠 등의 이성분, 삼성분 혼합물의 분리 연구를 수행하였다. 연구 결과에 따르면 단일 성분의 투과 플럭스에 비하여 혼합물의 투과 플럭스가 급격하게 감소하였고 그 원인으로 가장 낮은 투과율의 분자가 다른 분자의 투과를 방해한 것이라 설명하였다. 따라서 제올라이트 분리막으로 혼합물의 분리가 어려워 더욱 연구가 진행되어야 한다는 결론을 내렸다. 이외에도 Keizer 등[10]은 3 μm의 얇은 평판형 MFI형 제올라이트가 코팅된 분리막을 제조하여 오쏘자일렌/파라자일렌 혼합물을 분리하는 연구에서 상온에서는 분리도가 1 내외였지만 200 ºC에서는 가장 높은 25의 값을 가졌다고 보고하였다. Xuehong Gu 등[2]이 MFI형 제올라이트가 코팅된 관형 분리막을 이용하여 다성분 혼합물로부터 파라자일렌의 분리를 진행한 것이 보고되었지만 에틸벤젠과 파라자일렌의 경우 kinetic diameter와 끓는점과 같은 물리적 성질들이 비슷하기 때문에 두 물질로 이뤄진 혼합물 분리에 대한 연구가 없었다.

이에 본 연구는 MFI형 제올라이트(Silicalite-1, ZSM-5, TS-1)가 코팅된 분리막을 제조하여 비슷한 물리적 특성을 가지는 에틸벤젠/파라자일렌 혼합물로부터 에틸벤젠을 선택적으로 분리하고자 하였다. 분리막은 mesoporous silica로 코팅한 지지체 표면에 surface functionalization 기법으로 제올라이트를 안착시켜 제조하였으며 이차성장법을 이용하여 치밀한 막을 제조하고자 하였다.

2. 실험 방법

2-1. MFI형 제올라이트 분리막 제조

2-1-1. 지지체의 준비 및 Mesoporous Slilca Coating

6 cm 길이의 지지체인 α-알루미나 튜브(외경:7.5 mm, 내경:6.5 mm, 평균 기공 크기: 50 nm) 위로 제올라이트 입자의 안착이 잘 이뤄지게 하기 위하여 지지체를 mesoporous silica coating 방법으로 코팅하였다[11]. 조성 몰 비가 TEOS (Tetraethyl orthosilicate): C_2H_5OH : H_2O : HCl : CTAB (Cetyltrimethylammonium Bromide)= 1:22:5:0.004:0.18인 mesoporous silica 용액을 제조하여 15분 동안 준비한 지지체에 담갔다가 6시간 동안 상온에서 건조시켜 1 ºC/min의 승온 속도로 480 ºC에서 5시간 동안 소성하였다.

2-1-2. MFI형 제올라이트 입자 합성

제올라이트 입자 합성은 마이크로웨이브 합성법을 이용하였다. MFI형 제올라이트 입자는 입자 종류(TS-1, ZSM-5, Silicalite-1)에 따라 원료를 달리하여 몰 비율이 Si:Ti(Al):H_2O:TPAOH:IPA=1:a:52:0.32:0.77인 용액을 사용하였다. TS-1(ZSM-5)는 Si/Ti(Al)=100이고 Silicalite-1은 Si/Ti (Al)=∞이다. 용액의 제조 과정은 이전의 연구 과정과 동일하다[12-14]. 만들어진 용액을 마이크로웨이브 반응기(EXCEL, EU Instrument)에서 80 ºC에서 90분, 170 ºC에서 90분 동안 가열하였다. 이어서 원심분리기를 이용하여 불순물을 제거하고, TPAOH 템플릿을 제거하고자 500 ºC에서 6시간 동안 소성하였다.

2-1-3. 분리막 제조

앞에서 제조한 지지체에 제올라이트 입자를 올리기 위하여 surface functionalization 기법을 이용하였다[6]. 톨루엔(Duksan, Korea)을 용매로 하여 준비한 지지체에 실란(Silane) 작용기를 붙이기 위하여 3CP-TMS (3-chloropropyltrimethoxysilane, Aldrich, U.S.A)를 함께 투입하여 reflux장치 하에서 110 ºC에서 3시간 동안 가열하였다. 이후 지지체를 꺼내어 톨루엔으로 세척하고 130 ºC에서 30분 동안 건조하였다. 이어서 제조한 제올라이트 입자를 톨루엔에 넣고 20분간 초음파 처리 과정을 거쳐 입자를 용액 내에 고르게 분산시키고 건조된 지지체를 톨루엔 용액에 투입하였다. 질소 분위기에서 5시간 동안 110 ºC에서 reflux 장치 하에 지지체 위로 제올라이트 입자를 안착시켰다. 냉각 후 지지체를 톨루엔으로 세척하고 건조하여 500 ºC까지 1 ºC/min의 승온 속도로 6시간 동안 소성하였다.

치밀한 막의 제조를 위하여 마이크로웨이브 반응기를 이용한 이차성장법을 사용하고자 제올라이트 입자 합성 용액과 같은 비율로 제조한 용액에 지지체를 투입하고 80 ºC에서 90분, 170 ºC에서 90분 동안 지지체 위로 제올라이트 입자를 성장시켰다. 지지체를 꺼내어 100 ºC에서 2시간 동안 건조하고 520 ºC에서 5시간 동안 소성하였다. 열처리 전 질소 투과 테스트를 거쳐 분리막의 치밀함을 확인하였다.

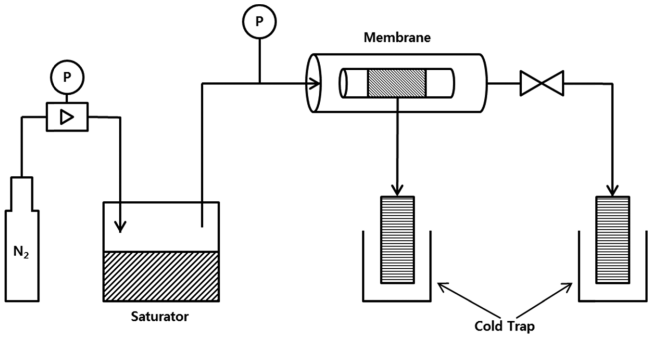


Fig. 1. Scheme of separation system set-up of Ethylbenzene/p-Xylene mixture.

2-1-4. 제올라이트 입자 및 분리막 특성 분석

제조한 제올라이트 입자들의 구조와 결정성을 확인하고자 X-선 회절분석기(XRD, Rigaku, MiniFlex)를 이용하였다. 또한, 제올라이트 입자의 모양, 크기, 이를 이용하여 제조한 제올라이트 분리막의 표면 및 단면 구조를 알아보기 위하여 주사기 현미경(SEM, Jeol, JSM-6701F)을 사용하였다. Mesoporous Slilca와 제올라이트로 지지체를 코팅하는 각각의 제조 과정 단계에서 소결 처리 전에 질소 투과 테스트를 진행하였다. 분리막에 3 bar의 압력으로 질소를 흘려주어 제올라이트 이외의 세공이 없음을 확인하였다.

2-2. 혼합 자일렌의 투과 분리 실험

MFI형 제올라이트 분리막을 이용한 에틸벤젠/파라자일렌 투과분리 실험은 다음 과정에 의해 진행되었다. Fig. 1에 나타낸 Membrane 모듈에 O-ring을 분리막 양 끝에 끼워 반응기에 장착하였다. Saturator에 분리 실험에 사용한 원료를 투입하고 질소 기체를 운반기체로 하여 원료를 반응기에 투입시킨다. 반응기를 160~220 °C 사이의 온도에서 20 °C 간격으로 각각 2시간 동안 유지하여 분리막을 투과되어 나오는 기체 혼합물을 응축, 포집하여 성분을 분석하였다. 채취한 물질은 가스 크로마토그래피(Acme 6000, 영린기기, Korea)를 이용하여 분석하였고 검출기는 FID(Flame ionization detector)를 사용하였다.

3. Results

3-1. 제올라이트 입자 비교

마이크로웨이브 합성법으로 제조한 Silicalite-1, ZSM-5, TS-1 제올라이트 입자들의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(A)는 제올라이트 주요 피크가 나타나는 2θ=5~35°에서의 패턴이며 합성된 입자들은 문헌[15]에서 확인한 바와 같이 표준 MFI 구조의 XRD 패턴과 일치하였다. Fig. 2(B)는 low angle에서 관측되는 피크를 관찰하기 위하여 2θ=7~10°의 범위로 확대한 것이다. Silicalite-1의 첫 번째 피크가 2θ=8.1°에서 나타나는데 반해, ZSM-5와 TS-1의 그것은 약간 왼쪽으로 이동한 것으로 나타났다. 두 번째 피크 역시 ZSM-5와 TS-1 모두 왼쪽으로 이동한 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 단위 격자가 팽창하면 X-ray 피크가 왼쪽으로 이동하는데, 원자 반지름이 111 pm인 Si 자리에 반지름이 더 큰 Titanium (147 pm)과 Aluminium (143 pm)의 치환됨에 따라 단위 격자가 팽창되었기 때문에 나타난

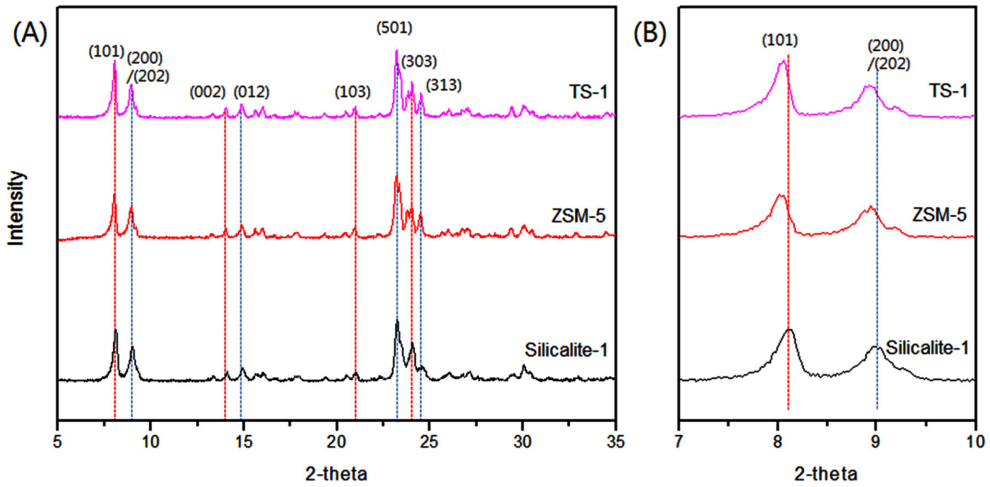


Fig. 2. (A) X-ray diffraction patterns of the synthesized MFI-type zeolite seeds. (B) the magnified X-ray diffraction patterns between 7 and 10°.

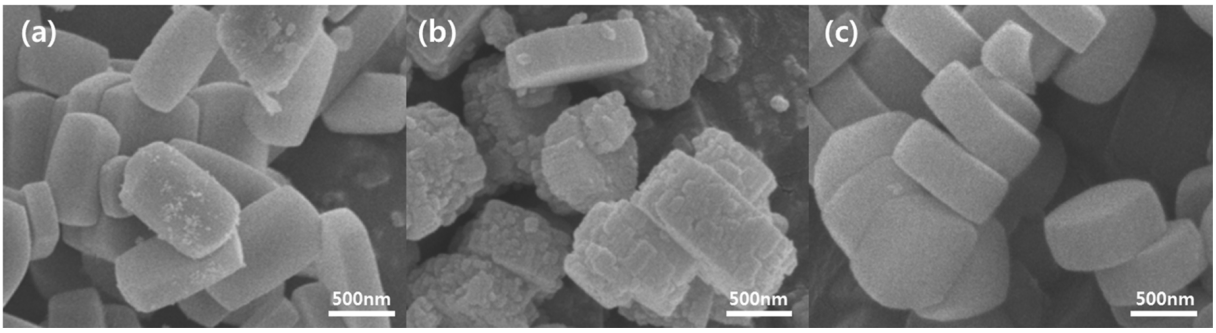


Fig. 3. The synthesized zeolite seeds by scanning electron microscopy. (a) Silicalite-1, (b) ZSM-5, (c) TS-1.

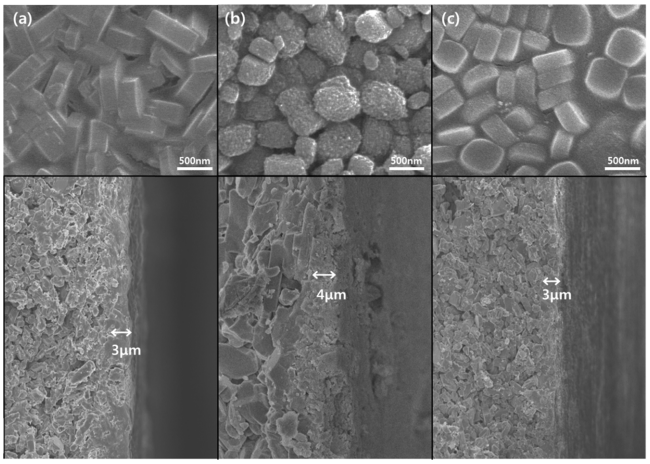


Fig. 4. The surface and cross-section of the zeolite membranes by scanning electron microscopy. (a) Silicalite-1, (b) ZSM-5, (c) TS-1.

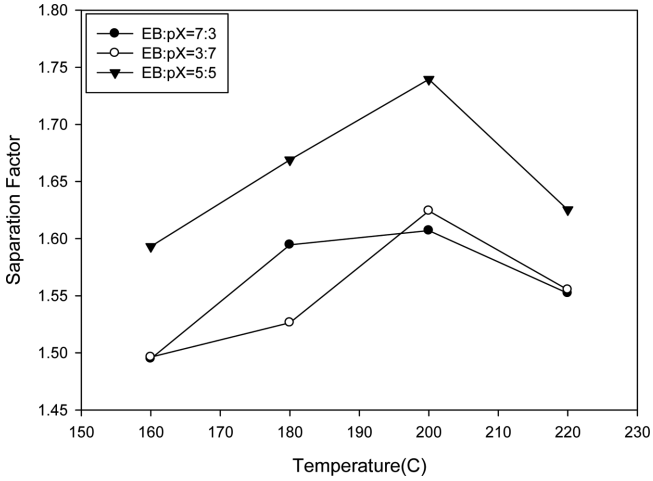


Fig. 5. The separation factors of ethylbenzene through the synthesized MFI-type zeolite membranes with different ratio of Ethylbenzene/p-Xylene.

현상으로 사료된다[16].

Fig. 3은 합성한 제올라이트 입자들의 SEM 이미지를 비교한 것이다. 판형 구조의 Silicalite-1과 ZSM-5, 그리고 round-type 형상의 TS-1이 500 nm 내외의 균일한 크기로 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 2(A)에서 세 종류 제올라이트의 XRD 피크 강도가 비슷한 크기를 가짐을 통해서도 확인할 수 있었다. 이를 통해 제올라이트 종류에 관계없이 마이크로웨이브 합성법에 의해 제조된 제올라이트는 일정한 입자 크기를 가지게 됨을 확인하였다.

3-2. 분리막 구조 및 표면 특성

Fig. 4에서는 합성한 세 가지 다른 제올라이트 입자들을 이용하여 제조한 제올라이트 분리막의 표면 및 단면의 SEM 이미지를 나타내었다. 표면 사진에서 보여지는 바와 같이, 합성된 제올라이트 입자들이 세 개의 분리막 모두 지지체 표면에 잘 안착된 것을 확인할 수 있었으며, 또한 단면 사진을 보았을 때 Zhiping Lai 등[6]이 제시한 functionalization 기법을 사용하여 지지체 위로 3~4 μm의 얇은 제올라이트 층이 치밀하게 불규칙적으로 형성이 된 것을 확인하였다.

3-3. 에틸벤젠/파라자일렌 혼합물로부터 에틸벤젠 투과분리 실험

합성된 제올라이트 분리막들의 성능을 나타내는 척도 중의 하나인 분리도와 투과 플럭스는 다음의 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{투과플럭스} = \frac{N}{A \cdot t \cdot P} \quad (1)$$

투과 플럭스(Permeation flux)는 투입 원료가 단위 면적, 시간, 압력당 투과된 양을 말한다. N은 투과한 물질의 몰 수(mol), A는 투과된 면적(m^2), t는 투과되는데 걸린 시간(s), 그리고 P는 분리막에 걸린 압력(Pa)을 나타낸다.

분리도(Separation Factor)는 에틸벤젠(i)의 변화량에 대한 파라자일렌(j)의 변화량의 값을 이용하여 구하게 된다[4].

$$\text{Separation Factor} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2)$$

세 개의 분리막의 분리 성능을 비교하기 앞서 원료의 조성이 분리도에 영향을 미치는지 알아보기 위해, Silicalite-1 분리막을 이용하여 에틸벤젠과 파라자일렌의 원료 혼합 비율을 달리하였을 때의 에틸벤젠 분리도를 Fig. 5에 나타내었다. 에틸벤젠/파라자일렌의 비율을 각각 3:7, 5:5, 7:3으로 변경시켜 원료를 투입하였으며 160~220 ºC 사이 온도에서 분리막을 투과하는 혼합물을 채취하였다. 각 혼합 비율에서의 분리 실험 결과 모두 200 ºC에서 가장 높은 분리도 값을 보였다. 전반적으로 5:5의 원료 혼합비에서 높은 분리도 수치를 나타냈으며 200 ºC에서 가장 높은 1.73의 분리도를 나타내었고, 7:3과 3:7 비율에서 1.62와 1.60의 비슷한 수치를 나타냈다.

분리막 온도에 따른 에틸벤젠의 투과 특성들을 알아보기 위하여 분리도와 투과 플럭스를 각각 Fig. 6과 Fig. 7에 도시하였다. 원료의 에틸벤젠/파라자일렌 혼합비는 앞의 분석에서 분리도가 가장 높았던 5:5이며 앞의 실험과 같은 온도에서 분리막을 투과한 혼합물을 분석하였다. 분리막을 투과하는 에틸벤젠의 플럭스는 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 Silicalite-1, ZSM-5, TS-1 분리막이 200 ºC에서 각각 1,438, 1,222, 1,666 mol/m^2*s*Pa으로 모든 분리막이 대체로 높은 플럭스를 가졌으며 특히 TS-1 막을 사용하였을 때 투과되어 나오는 에틸벤젠

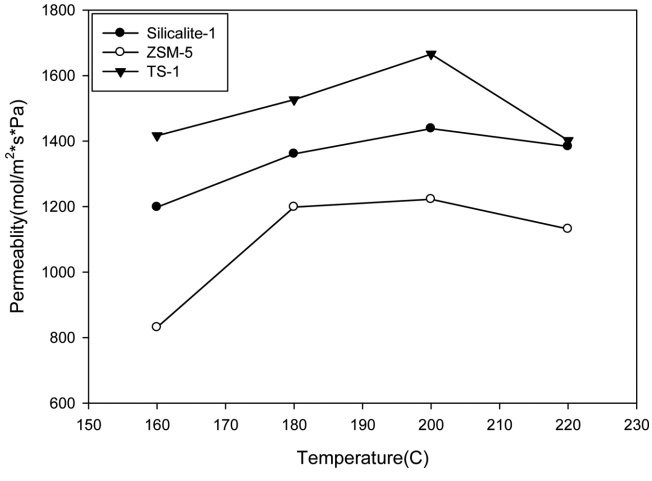


Fig. 6. The permeance of Ehtylbenzene through the synthesized MFI-type zeolite membranes in Ethylbenzene/p-xylene mixture.

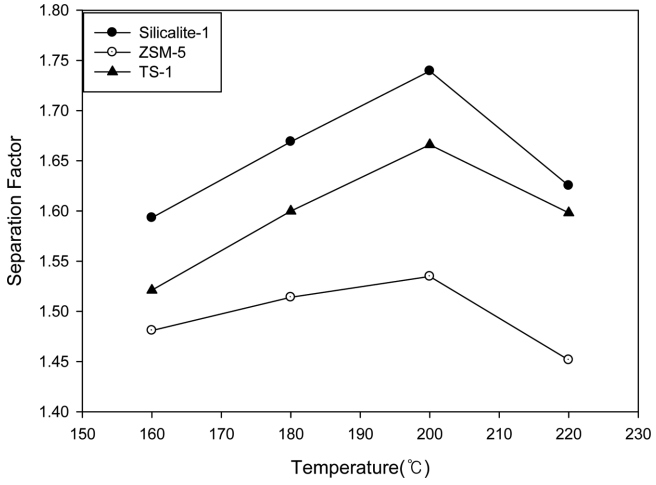


Fig. 7. The separation factors of ethylbenzene through the synthesized MFI-type zeolite membranes in Ethylbenzene/p-xylene mixture.

의 양이 가장 많은 것을 확인할 수 있었다. 세 개의 막 모두 200 ºC까지는 온도가 증가함에 따라 투과 플럭스 역시 증가하는 경향을 보이고 있다. C. Algieri 등[17]의 연구에 따르면 실험 온도가 상승함에 따라 흡착된 분자들의 mobility가 증가한다고 한다. 하지만 일정 온도 이상에서는 분자들의 mobility의 증가율이 흡착 표면의 덮임률 감소 속도보다 느려져서 투과 플럭스가 감소한다고 알려져 있다. 220 ºC에서 투과 플럭스가 일괄적으로 감소하는 실험 결과는 이러한 경향에 기인한 것으로 사료된다.

Fig. 7은 실험 온도에 따른 제올라이트 분리막들의 에틸벤젠 분리도를 나타낸 것이다. 세 개의 막 모두 200 ºC에서 가장 높은 에틸벤젠 분리도를 나타내었다. 가장 높은 에틸벤젠 분리도를 가지는 분리막은 Silicalite-1으로 실험 온도 200 ºC에서 1.74의 값을 나타내었고 TS-1 분리막과 ZSM-5 분리막이 각각 1.67과 1.53으로 나타났다. George Xomeritakis 등[18]의 결과에 따르면 온도가 올라갈수록 제올라이트의 세공이 커진다고 보고하고 있으며, 본 결과에서 나타난 200 ºC 이상에서의 에틸벤젠 분리도 감소는 제올라이트 세공의 크기가 커졌기 때문인 것으로 사료된다. 세 개의 분리막의 분리 성능을 비교해 보면, 에틸벤젠 플럭스는 TS-1, Silicalite-1, ZSM-5 순으로 높았고, 분리도의 경우 Silicalite-1, TS-1, ZSM-5 순으로 높은 것을 확인하였다. TS-1이 가장 높은 에틸벤젠 플럭스를 가졌는데 반하여 Silicalite-1보다 낮은 분리도를 보인 것은 파라자일렌의 투과 플럭스 역시 높은 값을 가졌기 때문인 것으로 사료된다. 비슷한 두께의 세 개의 분리막이 각기 다른 투과 플럭스와 분리도를 가진 것은 제올라이트 각각의 구조적인 특성에 기인한 것이라 볼 수 있다. 제올라이트는 Silica 함량 비율에 따라 결정성과 입자 구조가 달라지게 되는데 Gabriele Valerio 등[19]의 연구에 따르면, 제올라이트 입자의 Al 함량이 높아질수록 Al-Si 결합과 Al-O 결합 길이가 길어져서 격자 크기가 증가한다고 보고하고 있다. 즉 Si가 Al로 치환된 ZSM-5나 Ti로 치환된 TS-1 분리막은 제올라이트 pore의 크기가 증가하여 Silicalite-1과 비교하여 에틸벤젠 분리 성능이 떨어진 것으로 사료된다. 따라서 에틸벤젠 플럭스와 분리도를 종합적으로 살펴보았을 때 충분한 분리 투과 플럭스를 가지면서 분리도가 가장 높았던 Silicalite-1 분리막이 에틸벤젠/파라자일렌 혼합물로부터의 에틸벤젠 분리가 가장 효과적임을 확인할 수 있었다.

4. Conclusion

물리적 성질이 유사한 에틸벤젠과 파라자일렌 혼합물은 분리가 어려워 연구 사례가 보고된 바가 없었다. 본 연구에서는 마이크로웨이브 방법으로 제조한 MFI형 제올라이트 분리막(TS-1, ZSM-5, Silicalite-1)을 이용한 에틸벤젠과 파라자일렌 혼합물의 투과 분리 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Surface functionalization 기법을 이용하여 분리막 지지체 위에 제올라이트 입자를 안착시키고 3~4 μm의 두께의 얇고 치밀한 분리막이 제조할 수 있었다.

(2) Silicalite-1 분리막을 이용하여 에틸벤젠/파라자일렌의 원료 혼합 비율을 달리하였을 때 5:5에서 가장 높은 분리도를 나타내었다.

(3) MFI형 제올라이트 분리막을 이용하여 에틸벤젠/파라자일렌 혼합물의 투과 분리 실험 결과, 실험 온도 200 ºC에서 가장 높은 투과 플럭스와 분리도를 보였으며, Silicalite-1 분리막이 가장 좋은 분리도인 1.73을 나타내었다.

감 사

이 논문은 지식경제부의 재원으로 산업원천기술개발사업(10033277) 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. 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**, 311-316(2010).
2. X. Gu, J. Dong, T. M. Nenoff and D. E. Ozokwelu, "Separation of p-xylene From Multicomponent Vapor Mixtures Using Tubular MFI Zeolite Membranes," *J. Membrane Sci.*, **280**, 624-633(2006).
3. B. Lloyd, Separation of Ethyl Benzene from p-xylene by Extractive Distillation, *US Patent* 5,425,855(1994).
4. Ana M. Tarditi, Silvia Irusta and E. A. Lombardo, "Xylene Isomerization in a Membrane Reactor Part I: The Synthesis of MFI Membranes for the p-xylene Separation," *Chem. Eng. J.*, **122**, 167-174(2006).
5. G. Xomeritakis and M. Tsapatsis, "Permeation of Aromatic Isomer Vapors through Oriented MFI-Type Membranes Made by Secondary Growth," *Chem. Mater.*, **11**, 875-878(1999).
6. Z. Lai, M. Tsapatsis and J. P. Nicolich, "Siliceous ZSM-5 Membranes by Secondary Growth of b-Oriented Seed Layers," *Adv. Funct. Mater.*, **14** 716-729(2004).
7. Y. Hu, C. Liu, Y. Zhang, N. Ren and Y. Tang, "Microwave-assisted Hydrothermal Synthesis of Nanozeolites with Controllable size," *Microporous Mesoporous Mater.*, **119**, 306-314(2009).
8. S.-E. Park, J.-S. Chang, Y. K. Hwang, D. S. Kim, S. H. Jhung and J. S. Hwang, "Supramolecular Interactions and Morphology Control in Microwave Synthesis of Nanoporous Materials," *Catal. Surv. Asia*, **8**, 91-110(2004).
9. Chelsey, D. Baertsch, Hans H. Funke, John L. Falconer and Richard D. Noble, "Permeation of Aromatic Hydrocarbon Vapors through Silicalite-Zeolite Membranes," *J. Phys. Chem.*, **100**, 7676-7679(1996).

10. K. Keizer, A. J. Burggraaf, Z. A. E. P. Vroon and H. Verweij, "Two Component Permeation Through Thin Zeolite MFI Membranes," *J. Membrane Sci.*, **147**, 159-172(1998).
11. 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 Hexagonalmesoporous Films by Sol-gel Dip-coating," *Nature*, **389**, 364-368(1997).
12. Y. K. Jeon, G.-C. Lee, Y. H. Chu, S. H. Choi, Y. J. Seo and Y. G. Shul, "Microwave-assisted TS-1 Membrane for the Separation of Ethylbenzene from Xylene Mixture," *Membrane Journal*, **22**, 120-127(2012).
13. K. T. Jung and Y. G. Shul, "Preparation of Transparent TS-1 Zeolite Film by Using Nanosized TS-1 Particles," *Chem. Mater.*, **9**, 420-422(1997).
14. K. T. Jung and Y. G. Shul, "Preparation of ZSM-5 Zeolite Film and Its Formation Mechanism," *J. Membr. Sci.*, **191**, 189-197(2001).
15. 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).
16. B. Sulikowski, J. Rakoczy, H. Hamdan and J. Klinowski, "Structural and Catalytic Consequences of lsomorphous Substitution of Silicon by Aluminium and vice versa in the Framework of Pentasil Zeolites," *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1542-1543(1987).
17. C. Algieri, P. Bernardo, G. Golemme, G. Barbieri and E. Drioli, "Permeation Properties of a Thin Silicalite-1 (MFI) Membrane," *J. Membr. Sci.*, **222**, 181-190(2003).
18. 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**, 544-552(2001).
19. G. Valerio, J. Plevert, A. Goursot and F. di Renzo, "Modeling of Boron Substitution in Zeolites and Implications on Lattice Parameters," *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1091-1094(2000).