

## TFEA/물 혼합물에서의 튜브형 제올라이트막에 의한 투과증발

이혜련, 안효성, 이용택\*, 이수복<sup>1</sup>  
 충남대학교 화학공학과,  
<sup>1</sup>한국화학연구원 화학기술연구부  
 (ytlee@cnu.ac.kr\*)

## Pervaporation of TFEA/Water Mixture by Tubular Type Zeolite Membrane

Hyeryeon Lee, Hyoseong Ahn, Yongtaek Lee\*, Soobok Lee<sup>1</sup>  
 Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University,  
<sup>1</sup>Advanced Chemical Technology Div., Korea Research Inst. of Chemical Technology  
 (ytlee@cnu.ac.kr\*)

## 서론

막분리는 분리막을 경계로 두 상을 물리적으로 격리하는 역할과 동시에 분리막을 통하여 특정 물질에 대한 투과성을 이용한 분리 시스템이다. 특정 물질에 대한 선택도와 분리막을 통한 투과도를 기준으로 막의 성능을 평가할 수 있다. 제올라이트 분리막은 고분자 분리막에 비하여 열적, 기계적, 화학적 안정성이 높기 때문에 많은 연구가 수행되고 있다[1]. 또한 제올라이트 분리막을 이용한 투과 증발 기술은 분리막 모듈 내의 진공 유지에 필요한 전력만을 필요로 하는 저에너지 소비기술이며, 환경오염 원인의 원천 제거를 통한 환경오염 방지 및 국내외적 규제에 대응할 수 있는 생산성이 우수한 유기화합물의 생산 공정에 응용될 수 있는 기술이다[2]. NaA 제올라이트 분리막을 이용한 물질 분리는 주로 알콜계 물질의 분리이며[3~5] 그 밖에 물/아세톤, 물/DMF, 물/디옥산에 대한 분리 연구등이 수행된 바 있다[6].

2,2,2-trifluoroethanol(TFEA)는 1933년 Swarts에 의해 처음 합성되었으며 그 특성에 관한 연구가 진행되어 특별한 특성들이 밝혀졌지만 산업적으로 많은 이용이 이루어지지 않았다. 최근의 연구에 따르면 TFEA의 이용은 산업적으로 잠재적 가치가 충분하고 친환경적인 응용이 가능하다는 면에서 다양한 원료 및 소재로의 사용이 연구되어지고 있다. TFEA의 물리적 특성을 에탄올과 비교하여 Table 1에 정리하였다[8].

Table 1. Physical properties of TFEA and Ethanol.

Chemical structure	CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH
Molecular weight	100.04	46.1
Boiling point(°C)	73.6	78.3
Melting point(°C)	-43.5	-130
Specific density	1.3842	0.7905
Refractive index( n <sub>D</sub> <sup>20</sup> )	1.2907	1.3614
Dipole moment(Debye)	2.04	1.68
Heat of vaporization(kJ/mol)	35.15	38.6
Viscosity(cP at 20°C)	0.9	1.19

본 연구에서는 물과 TFEA의 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하기 위하여 친수성의 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 투과 증발 실험을 수행하였다. NaA 제올라이트 분리

막을 수열합성법을 이용하여 제조하였으며 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 온도와 농도에 따른 투과 증발 실험을 통하여 그 분리 특성을 살펴보고자 하였다.

## 이론

선택도  $\alpha$ 와 총투과도  $J$ 는 다음과 같이 정의된 식을 이용하여 계산할 수 있다.

$$\alpha = \frac{(Y_{H_2O}/Y_{TFEA})}{(X_{H_2O}/X_{TFEA})} \quad (1)$$

$$J = \frac{P}{At} \quad (2)$$

여기서  $Y_{H_2O}/Y_{TFEA}$ 는 투과액에서의 물과 TFEA의 몰 분율 농도비이고,  $X_{H_2O}/X_{TFEA}$ 는 공급물에서의 물/TFEA의 몰 분율 농도비를 나타낸다.  $P$ 는 투과된 물의 질량(g),  $A$ 는 투과 면적( $m^2$ ),  $t$ 는 투과 시간(hr)을 의미한다.

## 실험

NaA 제올라이트 분리막 합성에 사용되는 지지체는 4.7cm 길이  $\alpha$ -알루미나 튜브(O.D. 1cm, I.D. 0.7cm, USF/Schumacher, U.S.A)를 양끝을 유약을 얇게 발라 2회 소성하여 세척을 한 후에 이용하였다. NaA 제올라이트 합성 시 사용된 원료의 조성 비율은 1Si : 1Al : 4Na : 60H<sub>2</sub>O이다. Si의 원료로서 Aerosil 300(Fumed silica, Degussa, Germany)과 Ludox AS 40(40wt% SiO<sub>2</sub>, DuPont, U.S.A)을 사용하였고, Al과 Na의 공급 원료로서 NaAlO<sub>2</sub>(Wako pure chemical industries, Japan)와 NaOH(EP grade, Daejung, Korea)을 사용하였다. 이들 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다. 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 구조 확인과 결정 성장 상태를 관찰하기 위하여 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, D/Max-2200, Ultima/PC, Rigaku Co., Japan, 30kV, 15mA) 및 주사전자현미경(scanning electron microscopy, JSM-6300, Jeol, Ltd., Japan)을 이용하여 분석하였다. 지지체 내부 표면에 형성된 제올라이트를 분석하기 위하여 박막측정법을 이용하여 분석하였다.

투과증발 실험의 공급액으로 TFEA/물 혼합물을 사용하였으며 혼합물 중 TFEA의 몰분율을 0.6~0.95의 농도 범위와 25°C~60°C의 온도 범위에서 실험을 하였다. 공급액과 투과액의 농도 분석을 위해 기체 크로마토그래피(M600D, 영린과학, 칼럼 : Porapak Q, Supelco)로 분석하였다.

## 결과 및 토론

Fig. 1, 2에 NaA 제올라이트 분리막의 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타내었다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 약 1 $\mu$ m의 결정 크기를 갖는 제올라이트 결정이 형성되었음을 알 수 있으며, Fig. 2에서 볼 수 있듯이 제올라이트 층이  $\alpha$ -알루미나 튜브 위에 약 5~6 $\mu$ m의 두께로 고르게 형성되었음을 알 수 있다. 실험을 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 X선 회절 분석(XRD) 결과를 Fig. 3에 나타내었다. A형 제올라이트 기준 물질로 Aldrich사의 Molecular sieve 4A를 사용하였으며 참고문헌[7]을 참조하여 기준 물질이 NaA형 제올라이트임을 확인하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구를 통하여 합성된 제올라이트는 NaA형 제올라이트에 해당함을 확인할 수 있었다.

TFEA의 온도와 농도의 변화에 따른 총투과도를 계산하여 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. TFEA의 농도가 증가함에 따라 수용액 속에 들어 있는 물의 농도가 감소하므로 물의 투과량은 줄어들게 된다. 공급되는 TFEA의 몰분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 모든 실험 온도 범위에서 총투과플럭스가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 공급측 물의 농도가 감소하기 때문에 강한 친수성의 NaA 제올라이트 분리막을 통하여 투과 증발하는 물의 투과플럭스가 감소하여 총투과플럭스의 감소가 나타나는 것으로 판단된다. 온도

가 25°C에서 60°C로 증가함에 따라 모든 실험 농도 별로 총투과플럭스가 약 4.5배 증가함을 볼 수 있는데 이는 실험 온도의 상승에 따라 투과 증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승하게 되어 구동력이 커지며 또한 제올라이트 결정 내 기공을 통한 물 분자의 확산계수가 증가하여 나타난 결과로 해석된다. 또한 고온에서 총투과플럭스가 TFEA 물분율이 증가함에 따라 현격하게 감소하는 것은 물의 농도가 감소됨에 따라 물의 분압이 저온보다 고온에서 보다 큰 폭으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다. Fig. 5에 온도와 농도에 따른 TFEA의 선택도를 나타내었다. 각 실험 농도 별로 TFEA 물분율 0.8까지는 실험 온도의 증가에 따라 선택도가 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도 상승에 따라 물의 투과플럭스가 증가하는 반면 TFEA의 투과플럭스는 매우 적은 양으로 일정하게 유지되기 때문인 것으로 판단된다. TFEA 물분율이 0.9 이상이 되면 선택도는 실험 온도의 증가에 따라 감소하며 이는 TFEA 농도 증가에 따라 물의 농도가 상대적으로 상당히 낮아 물 투과플럭스의 증가율은 낮은 반면 TFEA 투과플럭스의 증가율은 급격히 상승하기 때문인 것으로 판단된다. 40°C 이상의 온도에서도 TFEA 물분율 0.9에서부터 TFEA 투과플럭스의 증가가 물 투과플럭스의 증가보다 상대적으로 크기 때문에 TFEA 물분율 0.9에서부터 선택도가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로 실험 농도와 온도 범위 내에서 선택도 값이 5,000 이상을 나타내기 때문에 분리에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다.

## 감사

이 논문은 2003년도 21C 프론티어 연구개발사업(M102KP010001-02K1601-00811)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. Liu Q., Noble R.D., Falconer J.L., and Funke, H.H., "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membrane Science*, 117, 163 (1996)
2. Sano T., Hasegawa M., Kawakami Y., Kiyozumi Y., Yanagishita H., Kitamoto D., and Mizukami F., "Potentials of silicate membranes for the separation Alcohol/water mixtures Studies in Surface", *Science and Catalysis*, 84, 1175 (1994)
3. Kondo M., Komori M., Kita H. and Okamoto K., *Journal of Membrane Science*, 133, 133(1997)
4. Kita H., Horii K., Ohtoshi Y., Tanaka K. and Okamoto K., *Journal of Materials Science Letters*, 14, 206(1995)
5. Shah D., Kissick K., Ghorpade A, Hannah R. and Bhattacharyya D, *Journal of Membrane Science*, 179, 185(2000)
6. Aoki K., Kusakabe K. and Morooka S., *Journal of Membrane Science*, 141, 197(1998)
7. Treacy M.M.J., Higgins J.B., Ballmoos R.V., *Zeolites*, 16(5~6), 323(1996)
8. F-TECH Incompany Catalog, F-TECH, Inc.(2001)

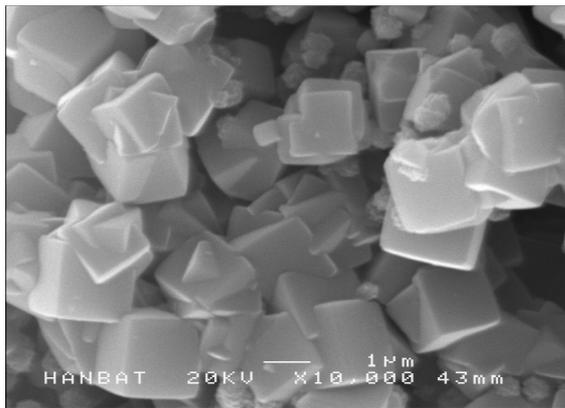


Fig. 1 Surface of NaA zeolite membrane on  $\alpha$ -alumina tube

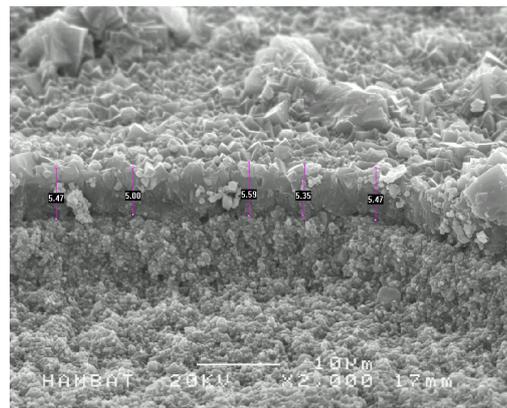


Fig. 2 Cross section of NaA zeolite membrane on  $\alpha$ -alumina tube

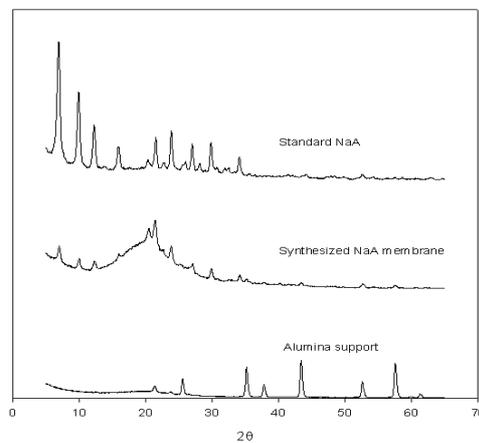


Fig. 3 XRD patterns for both reference zeolite 4A and synthetic zeolite

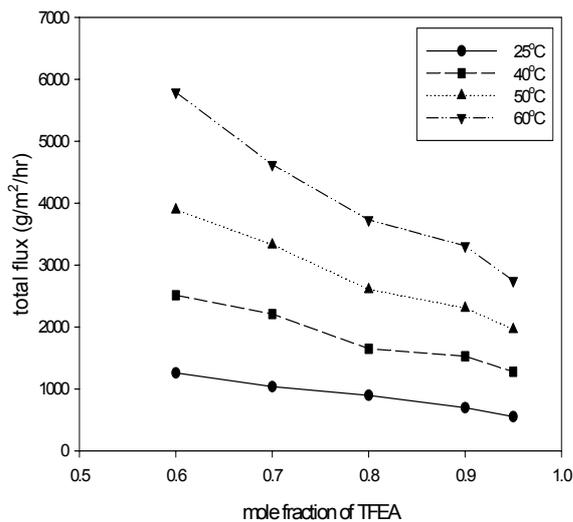


Fig. 4. Total flux through the NaA zeolite membrane for TFEA/water pervaporation at different temperatures

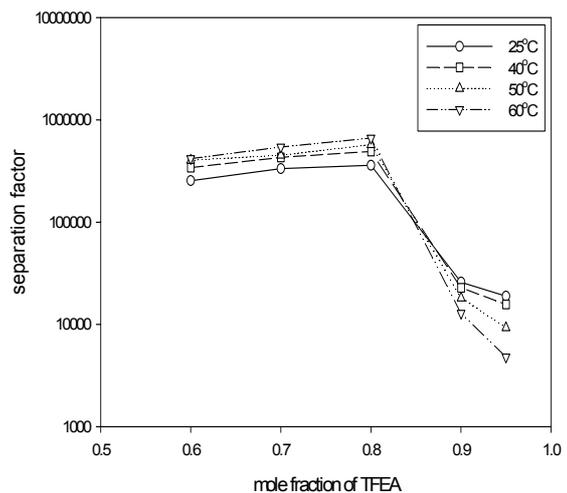


Fig. 5 Separation factor through NaA zeolite membrane for TFEA/water pervaporation at different temperatures