

친수성 제올라이트 분리막 투과증발에 의한 IPA 탈수

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

**Dehydration from aqueous IPA solution using hydrophilic zeolite membrane
 pervaporation**

Youngjin Lee, Hyoseong Ahn, 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 친수성 분리막은 물/유기물 혼합물로부터 물을 분리하는데 사용된다. 친수성의 고분자 분리막은 물/유기물 혼합물의 투과증발 공정에서 높은 선택도를 나타내지만 농도나 온도와 같은 조업 조건의 변화에 의해서 큰 영향을 받으며, 열적, 화학적, 기계적으로 안정하지 못한 단점을 가지고 있다. 반면 무기 분리막의 한 종류인 제올라이트 분리막은 분자체 역할을 할 뿐 아니라 고분자 분리막보다 열적, 기계적, 화학적으로 안정한 성질을 나타낸다[6].

본 연구에서는 물과 이소프로필알콜(IPA) 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하고자 분리막 재료로서 제올라이트 중 강한 친수성을 나타내는 NaA 제올라이트를 튜브형 지지체 내부 표면에 수열합성하여 박막 형태의 분리막을 제조하였으며 이 분리막을 투과증발에 이용하고자 하였다. 공급액 농도의 변화 및 실험 온도 변화에 따른 NaA 분리막의 물/IPA 혼합물에 대한 투과증발 특성을 비교, 고찰하고자 하였다.

실험

NaA 제올라이트 분리막 합성용액은 1 Si : 1 Al : 4 Na : 60 H₂O의 몰비를 사용하여 제조하였다[7]. Si 원료물질로서 sodium silicate solution(Samchun, Korea), Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate(Wako, Japan)과 sodium hydroxide(Daejung, Korea)를 사용하였다. Si 용액과 Al 용액을 각각 준비한 후 Si 용액을 Al 용액에 첨가하고 1~4시간 동안 교반하여 합성용액을 제조하였다. 결정성장핵을 사용하는 2차성장법으로 각 제올라이트 분리막을 제조하였으며 결정성장핵으로 4A 제올라이트 분말(Aldrich, U.S.A)을 사용하였다. 결정성장핵이 코팅된 지지체의 내부에 제조된 합성용액을 주입한 후 80~100°C, 4~24시간의 결정 성장 과정을 2회 반복하여 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 증류수로 세척한 후 100°C에서 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다.

결과 및 고찰

합성된 제올라이트의 결정 구조 확인은 α -알루미나 튜브의 표면에서 제올라이트의 결정 구조 확인을 위하여 박막 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 1에 표준 NaA 제올라이트로 사용된 제올라이트 분말(Molecular sieve 4A, Aldrich, U.S.A.)의 XRD 패턴과 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 XRD 패턴을 비교하였다. Fig.1에서 보듯이 표준 제올라이트와 합성된 제올라이트 분리막의 XRD 패턴이 잘 일치하므로 합성된 제올라이트 분리막이 NaA 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

Fig. 2에 튜브형 지지체 내부 표면에 형성된 NaA 제올라이트 분리막의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 NaA 제올라이트 결정은 지지체 표면에 균일하게 분포되어 있으며 약 $5\mu\text{m}$ 의 두께 및 약 $1\sim 2\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며 결정들은 불규칙하게 형성되었음을 알 수 있다.

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

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

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

여기에서 P는 투과된 질량(g), A는 투과 면적(m^2), t는 투과 시간(hour), y_{H_2O} 는 투과측에서의 물 농도, y_{IPA} 는 투과측에서의 IPA 농도, x_{H_2O} 는 공급측에서의 물 농도, x_{IPA} 는 공급측에서의 IPA 농도를 의미한다.

Fig. 3에 실험 온도 및 실험 농도 별 NaA 제올라이트 분리막의 물 투과플럭스를 나타내었다. Fig. 3에서 보듯이 NaA 제올라이트 분리막의 물 투과플럭스는 공급되는 IPA의 물 분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 모든 실험 온도에서 감소하며 이는 공급측 물의 농도가 줄어들어 강한 친수성의 NaA 제올라이트 분리막을 투과증발하는 물 투과플럭스가 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도가 25°C 에서 60°C 로 증가함에 따라 모든 실험 농도 별로 물 투과플럭스가 약 4배 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도의 상승에 따라 투과 증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승되어 구동력이 커지며, 제올라이트 결정 내 세공을 통한 물 분자의 확산계수가 증가하여 투과되는 물의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 4에 실험 온도 및 실험 농도 별 NaA 제올라이트 분리막의 IPA 투과플럭스를 나타내었다. Fig. 4에서 보듯이 NaA 제올라이트 분리막의 IPA 투과플럭스는 실험 온도 25°C , 40°C 의 경우 IPA 물 분율 전 범위에서 약 $0.002\sim 0.49 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 의 매우 적은 양이 투과됨을 알 수 있다. 50°C 의 경우 IPA 물 분율 0.9까지 약 $0.3 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 로 매우 적은 양이 투과되지만 0.95에서 $4.7 \text{ g/m}^2/\text{hr}$ 로 급격하게 증가함을 알 수 있다. 60°C 의 실험 온도에서는 IPA 물 분율 0.9에서부터 IPA 투과플럭스가 현격하게 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도가 낮은 25°C , 40°C 의 경우 IPA 분압이 낮아 IPA 물 분율에 관계없이 매우 적은 양의 IPA가 투과되지만, 실험 온도가 상승하면 실험 온도 상승에 따라 IPA의 분압이 크게 증가하게 되고 따라서 IPA 물 분율 0.9에서부터 IPA의 투과플럭스가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 실험 온도가 60°C 로 증가함에 따라 각 실험 농도 별 IPA 투과플럭스를 살펴보면 IPA 농도가 비교적 낮은 0.6, 0.7, 0.8 물 분율에서는 실험 온도가 증가하더라도 공급물 중에 존재하는 물의 양이 많아 IPA 투과플럭스가 거의 유사하게 나타나지만 IPA 농도가 높은 0.9 및 0.95 물 분율에서는 물의 양이 적기 때문에 온도가 높을수록 IPA 분압이 커져 더 많은 IPA가 투과됨을 알 수 있다.

Fig. 5에 실험 온도 및 실험 농도 별 NaA 제올라이트 분리막의 물 선택도를 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 NaA 제올라이트 분리막의 경우 IPA 몰 분율 0.8까지는 실험 온도의 증가에 따라 선택도가 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도 상승에 따라 물의 투과플럭스가 증가하는 반면 IPA의 투과플럭스는 매우 적은 양으로 일정하게 유지되기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 IPA 몰 분율이 0.9 이상이 되면 선택도는 실험 온도의 증가에 따라 감소하며 이는 Fig. 3과 Fig. 4에서 알 수 있듯이, IPA 농도 증가에 따라 물의 농도가 상대적으로 매우 낮아져 물 투과플럭스의 증가율은 낮은 반면 IPA 투과플럭스의 증가율은 급격히 상승하기 때문인 것으로 판단된다. 각 실험 온도별 선택도의 변화를 살펴보면 IPA 몰 분율 0.9에서부터 IPA 투과플럭스의 증가가 물 투과플럭스의 증가보다 상대적으로 크기 때문에 IPA 몰 분율 0.9에서부터 선택도가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로 실험 농도와 온도 범위 내에서 선택도 값이 1000 이상을 나타내기 때문에 분리에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다.

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. Lee, H., Ahn, H., Lee, S. B. and Lee, Y., "Pervaporation TFEA/water mixtures through NaA zeolite membrane hydrothermally synthesized", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 564-569 (2004)

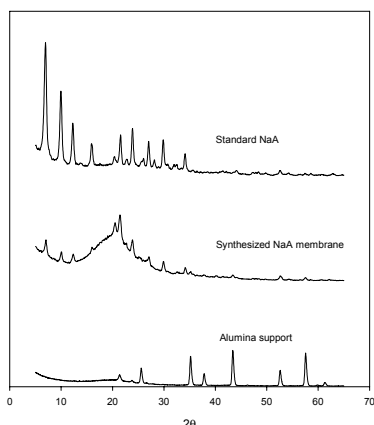
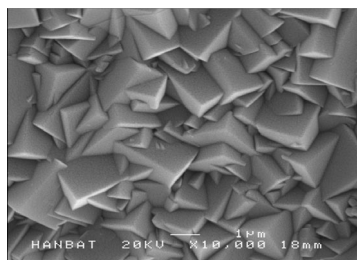
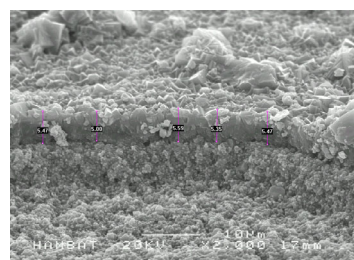


Fig.1. XRD patterns of the references, the synthesized NaA zeolites.



(a) a top view



(b) a cross-sectional view

Fig. 2. SEM images of NaA zeolite membrane.

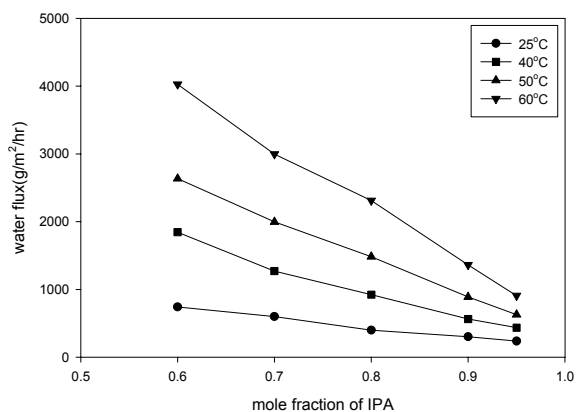


Fig. 3. Water fluxes through NaA zeolite membranes for IPA/water pervaporation at different temperatures.

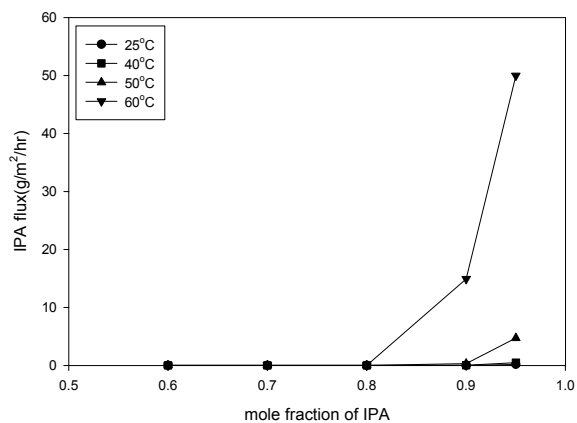


Fig. 4. IPA fluxes through NaA zeolite membranes for IPA/water pervaporation at different temperatures.

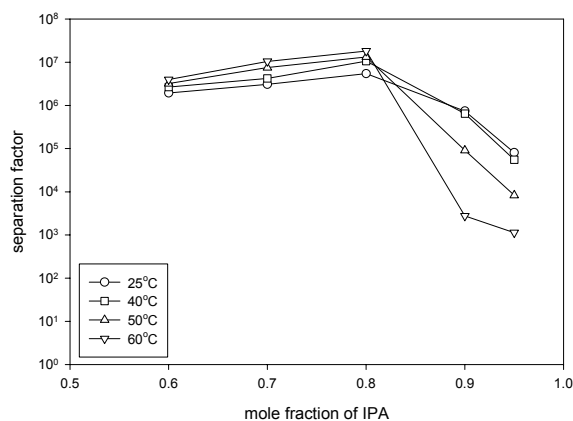


Fig. 5. Separation factors through NaA zeolite membranes for IPA/water pervaporation at different temperatures.