

이소프로필 알코올 수용액의 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발

이혜련·안효성·박인준*·이수복*·이용택†

충남대학교 화학공학과, *한국화학연구원 신화학연구원
(2006년 2월 14일 접수, 2006년 3월 8일 채택)

Pervaporation of Aqueous *iso*-Propyl Alcohol Solution using NaA Zeolite Membrane

Hye Ryeon Lee, Hyo Seong Ahn, In Jun Park*, Soo-Bok Lee*, and Yongtaek Lee†

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chem. Tech.

(Received February 14, 2006, Accepted March 8, 2006)

요약: α -알루미나 튜브 지지체의 내부에 1Si : 1Na : 4Na : 6H₂O의 비율로 제조한 합성 용액을 사용하여 수열합성 법으로 NaA 제올라이트 분리막을 제조하였다. 합성된 제올라이트 분리막을 이용하여 *iso*-propyl alcohol (IPA)/물 혼합물의 조성비와 조업 온도 변화에 따른 선택도와 투과도의 변화를 알아보기 위한 투과증발 실험을 수행하였다. 총투과도는 공급 측 IPA의 농도가 증가함에 따라 감소하였고, 온도가 상승함에 따라 증가하는 경향을 보였다. 총투과도는 60°C에서 공급물의 IPA 농도가 0.6 몰분율일 때 $4.0 \times 10^3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 가장 높은 값을 보였다. 선택도는 IPA의 몰비가 0.8까지 증가하는 경향을 보였고 0.9 이상에서 감소하는 경향을 나타내었다. 선택도는 60°C, 0.8 몰분율에서 1.8×10^7 의 값으로 최고치를 나타내었다. NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발은 기존의 증류공정과 비교 시 훨씬 우수한 선택적 물 분리 성능을 나타내었다.

Abstract: The NaA zeolite membrane was synthesized on the surface of a porous α -alumina support from the reaction solution composed of 1Si : 1Na : 4Na : 6H₂O. The pervaporation performance of the synthesized NaA zeolite membrane was investigated for the *iso*-propyl alcohol (IPA) aqueous solution according to the different feed concentration and the different operating temperature. The total flux decreases by increasing the feed IPA concentration and increases by increasing the temperature. The total flux was about $4.0 \times 10^3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ at 60°C and 0.6 mole fraction of IPA and the separation factor was 1.8×10^7 at 60°C and 0.8 mole fraction of IPA. The separation performance of water through the NaA membrane was found to be superior to that obtainable with a distillation process just by comparison of the vapor-liquid equilibrium data.

Keywords: IPA/water mixture, zeolite membrane, LTA, pervaporation, hydrothermal synthesis

1. 서론

공비혼합물을 형성하는 물질, 유사한 비점을 나타내는 물질의 분리 및 열에 민감한 혼합물의 분리에 막분리 공정이 유용하게 사용된다. 이중 투과증발(pervaporation)은 투과(permeation)와 증발(evaporation)이란 단어가 합성된 말로 공급액 부분을 액체 상태의 상암으로 유지하면서 투과부분의 낮은 증기압에 의해서 투과물

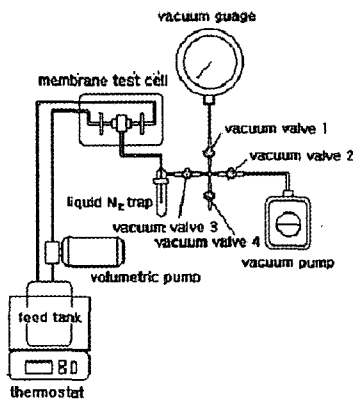
을 증기상으로 분리해 내는 공정이다. 막을 통한 화학적 위치에너지 차이가 물질전달의 구동력이며 이러한 구동력은 진공펌프나 퍼지 가스를 투과 측에 가함으로서 공급액의 부분압보다 투과물의 증기압을 낮게 함으로서 얻어진다[1,2].

PVA, PVA/PAA와 같은 유기고분자 막이나 PDMS/세라믹 복합막을 사용하여 물과 알코올 수용액 혼합물로부터 투과증발법으로 물을 선택적으로 분리하는 연구가 많이 수행되었고 또한 다양한 투과선택도를 나타내었다[3-5]. 한편, 무기물의 한 종류인 제올라이트를

†주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

Table 1. Summary of Pervaporation Separation Characteristics for Various Membrane Materials in the Literature

Membrane Materials	Feed composition	Temp.(°C)	Flux (g/m ² · hr)	Selectivity	Ref.
PVA	0.7 mol% Ethanol	55~63	1600	2~20	3
PVA/PAA	88 wt% IPA	80	63	1520	4
	95 wt% IPA		56	1563	
PDMS/ceramic	0~10 wt% IPA	50	200~300	7~25	5
Zeolite A	40~90 vol% IPA	25	0.3×10 ³ ~2.5×10 ³	10 ³ ~10 ⁴	6
NaA zeolite	90~99 wt% IPA	70	100~700	2.0×10 ³ ~1.0×10 ⁵	7
KA zeolite			100~1200	3.0×10 ² ~2.0×10 ⁴	
NaA zeolite	90 wt% IPA	80	1500	1000	8
NaA zeolite	95 wt% Methanol	120	2640	4000	9
	95 wt% Ethanol		4300	5600	
	95 wt% IPA		5600	6000	

**Fig. 1.** A schematic of pervaporation apparatus.

사용한 투과증발법도 수행된 바 있다[6-9]. 여러 문헌 상에 나타낸 유기고분자막과 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발 결과를 Table 1에 요약하여 비교하였다.

반도체, 디스플레이, 전자, 유기용제, 제약 등 각종 산업에서 다양하게 사용되는 유기화합물인 이소프로필알콜(*iso-propyl alcohol*, IPA)이 사용되고 있다. 공정에서 배출된 폐 IPA 수용액을 탈수 농축하여 공정에 재사용하여도 큰 문제가 없다고 알려져 있다[8]. 물과 IPA를 분리할 수 있는 많은 기술들이 존재하지만 그 중 에너지 소비가 상대적으로 작은 분리막 공정을 활용하여 물을 분리하고자 한다. 제올라이트 분리막은 고분자 분리막과 비교하여 화학적, 열적, 기계적으로 우수한 성질을 나타내기 때문에 고분자 분리막을 직접 활용하기 어려운 환경에 적합한 분리막으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 반도체 공정에서 사용된 IPA 수용액으로부터 물을 제거하여 IPA를 재사용하기 위

한 방법으로 수열 합성하여 제조한 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 투과증발 실험을 수행하고자 하였다.

2. 실험

2.1. NaA 제올라이트의 합성

NaA 제올라이트 합성에 사용된 원료를 조성 비율 1Si : 1Al : 4Na : 60H₂O로 제조하였다. 온도가 25°C로 유지되는 비커에 나트륨 실리케이트 용액(sodium silicate solution)과 알루미나 졸(alumina sol)을 각각 준비하여 70°C로 유지되는 항온조에서 교반을 하면서 혼합한 후 1시간 동안 교반하였다[10]. α -알루미나 튜브(O.D. 10 mm, I.D. 7 mm, 공극률 33%, USF/Schmacher) 지지체의 내부에 합성된 용액을 주입하고 외부를 테플론 테이프로 감은 후, 고압 반응기 내에 넣고 고압 반응기를 결합하였다. 미리 90°C로 예열된 건조로에서 고압 반응기를 넣고 8시간 동안 수열합성하였다. 1차 합성된 튜브를 세척한 후 상하 방향을 바꾸어 2차 합성한 후 세척, 건조 후 사용하였다.

2.2. NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발

수열합성법으로 제조한 NaA 제올라이트 분리막을 사용하여 투과증발 실험을 실시하였다. 투과증발 실험은 IPA/물의 이성분계 혼합물에 대하여 Fig. 1에 나타낸 장치를 사용하여 공급물의 IPA의 농도 0.6 mol%~0.9 mol%와 조업 온도 25~60°C의 범위에서 실험을 수행하였다.

NaA 제올라이트 분리막을 투과증발 장치에 장착하

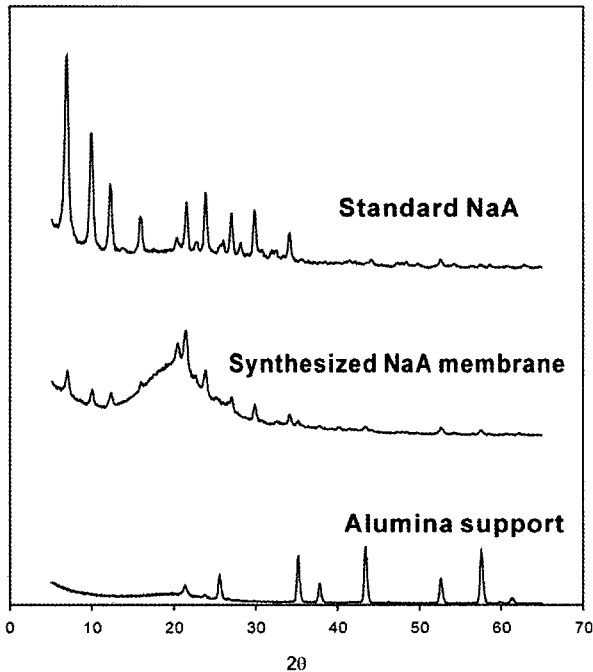


Fig. 2. XRD patterns for reference zeolite 4A and synthetic zeolite.

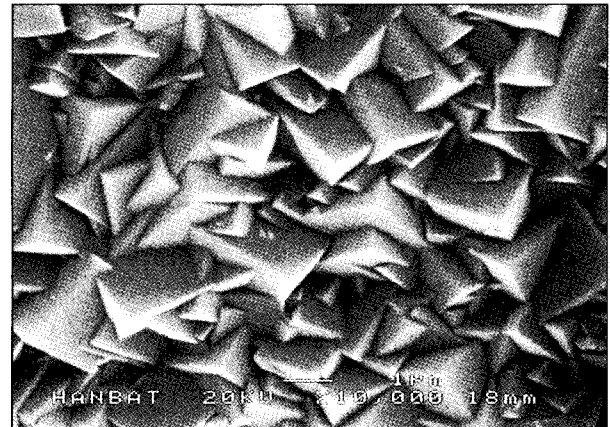
고 좌우 관을 연결한 다음 미리 질량을 측정된 액체 질소 트랩을 결합한 후, 공급액을 주입하였다. 이때 용액 내 물질의 증발을 방지하기 위하여 공급액 탱크 상부에 공간이 생기지 않도록 유의한다. 액체 질소 용기에 액체 질소를 담아 트랩에 장착하고 5 torr 이하로 진공이 유지될 수 있도록 진공 펌프를 가동하였다. 진공 상태가 5 torr 이하로 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 잠근 후 1~3시간 후 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정하였다. 무게 측정 후 트랩 내부의 투과물을 적정 비율로 희석하여 분석하였다. 공급 및 투과액은 가스크로마토그래피(M600D, YoungLin (Korea), 칼럼 Porapak Q)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

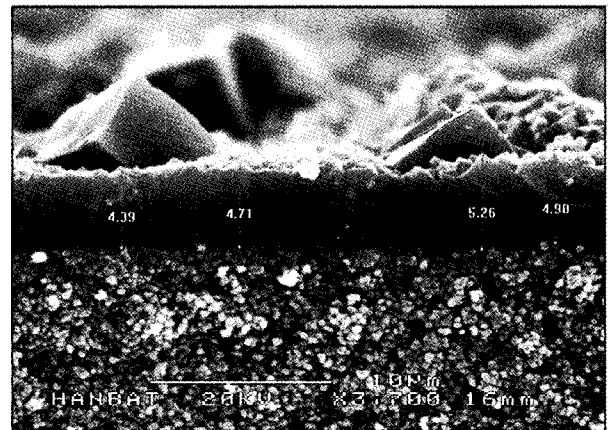
3.1. 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 구조 분석

실험을 통하여 합성된 제올라이트 분리막은 X선 굴절 분석기(XRD : X-ray diffraction, D/Max-IIB, Rigaku Co.(Japan), 30 kV, 15 mA)를 통한 분석을 하였으며 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다.

NaA 제올라이트 표준 물질로 Aldrich사의 분자체



(a)



(b)

Fig. 3. NaA zeolite membrane on α -alumina tube (a) surface (b) cross-section.

(molecular sieve) 4A를 사용하였으며 참고문헌[11]을 참조하여 표준 물질이 NaA 제올라이트임을 확인하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 표준 물질의 XRD 형태와 본 연구를 통하여 합성한 제올라이트 결정의 XRD 형태가 일치함을 알 수 있으며 따라서 α -알루미나 튜브의 내부에 합성된 제올라이트가 NaA 제올라이트에 해당함을 확인할 수 있었다.

α -알루미나 튜브의 내부에 형성된 NaA 제올라이트 분리막의 균일한 도포 및 결합의 존재와 결정을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM : Scanning electron microscope, S-2350, Hitach (Japan)) 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

NaA 제올라이트는 약 1~2 μm 의 결정 크기로 불규칙하게 형성되었고 약 5 μm 의 두께로 지지체 위에 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

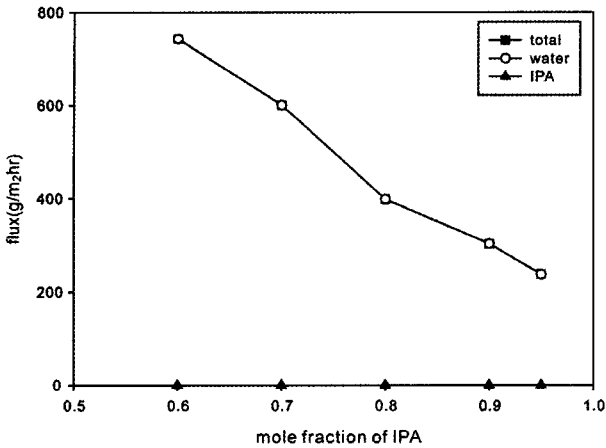


Fig. 4. Flux through NaA zeolite membrane for IPA/water pervaporation at 25°C.

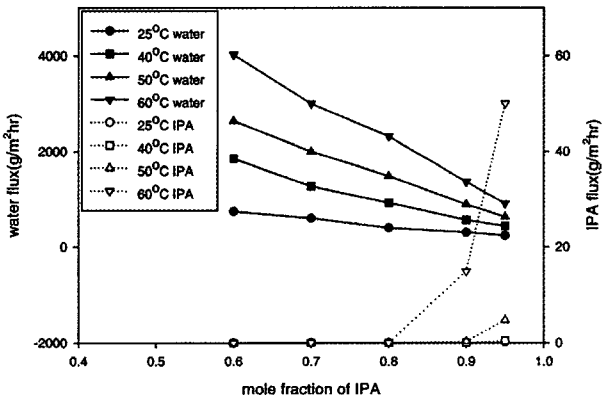


Fig. 5. Water and IPA fluxes through NaA zeolite membrane for IPA/water pervaporation.

3.2. 이성분계 혼합물의 투과증발

실험실에서 제조한 NaA 제올라이트 분리막의 분리 특성을 연구하기 위하여 IPA/물 이성분계 혼합물에 대한 투과증발 실험을 실시하였으며 실험결과를 분리막의 분리 성능을 나타내는 투과도(flux)와 선택도(selectivity)로 나타내었다. 다음과 같은 식을 이용하여 투과도와 선택도를 구하였다.

$$\text{투과도} = \frac{P}{A \cdot t} \tag{1}$$

$$\text{선택도} = \frac{y_{H_2O} / y_{IPA}}{x_{H_2O} / x_{IPA}} \tag{2}$$

여기에서 y_{H_2O} 는 투과측 물의 농도(wt%), y_{IPA} 는

투과측 IPA의 농도(wt%), x_{H_2O} 는 공급측 물의 농도(wt%), x_{IPA} 는 공급측 IPA의 농도(wt%), P는 투과된 질량(g), A는 투과면적(m²), t는 투과 시간(hr)이다.

Fig. 4에 25°C에서 수행된 IPA/물 혼합물의 투과증발 실험 결과의 총투과플럭스, 물의 투과플럭스, IPA의 투과플럭스를 각각 나타내었다. 총투과플럭스는 공급된 IPA의 몰비가 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 NaA 제올라이트 분리막이 강한 친수성을 나타냄에도 불구하고 약 740 g/m²·hr에서 240 g/m²·hr으로 감소하였다. 이는 IPA 몰비 증가에 따라 상대적으로 물의 몰농도가 감소하며 이에 따라 구동력으로 작용하는 물의 공급 측 부분증기압이 감소하고, IPA의 부분증기압이 증가하여 결과적으로 구동력이 작아졌기 때문으로 사료된다. 그러나 IPA는 물에 비하여 상대적으로 NaA 제올라이트와의 친화력이 작기 때문에 극히 제한된 범위에서 IPA가 투과됨을 관찰할 수 있었다. 결과적으로 IPA의 투과플럭스는 공급된 IPA의 몰비가 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 0.002 g/m²·hr에서 0.18 g/m²·hr으로 증가하였다. IPA 농도가 상당히 증가함에 따라 구동력으로 작용하는 분압이 증가하고, 동시에 흡착 가능성도 높아 매우 큰 폭으로의 투과플럭스 증가를 예상할 수 있다. 그러나 물의 투과플럭스에 비하여 차수가 다를 정도로 작아 투과증발이 효과적임을 알 수 있었다.

Fig. 5에 조업 온도의 변화에 따른 물과 IPA의 투과플럭스를 나타내었다. IPA의 농도가 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 모든 실험 온도 범위에서 물의 투과플럭스가 감소하는 것을 볼 수 있으며 이는 25°C에서의 해석과 마찬가지로 공급 측 물의 농도가 줄어들어 강한 친수성을 나타내는 NaA 제올라이트 분리막을 통하여 투과증발하는 물의 양이 감소하기 때문인 것으로 예측할 수 있다. 온도가 25°C에서 60°C로 증가함에 따라 모든 실험 농도 별로 물의 투과도는 약 4~5배 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도의 상승에 따라 투과증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승하여 구동력이 커지고, 동시에 제올라이트 결정 내 기공을 통한 물 분자의 확산 계수가 커지므로 이에 따라 투과되는 물의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그러나 상대적으로 IPA의 투과플럭스는 25°C, 40°C의 경우 IPA 물 분율 전 범위에서 약 0.002~0.49 g/m²·hr의 매우 적은 양이 투과되고 IPA의 끓는점에 매우

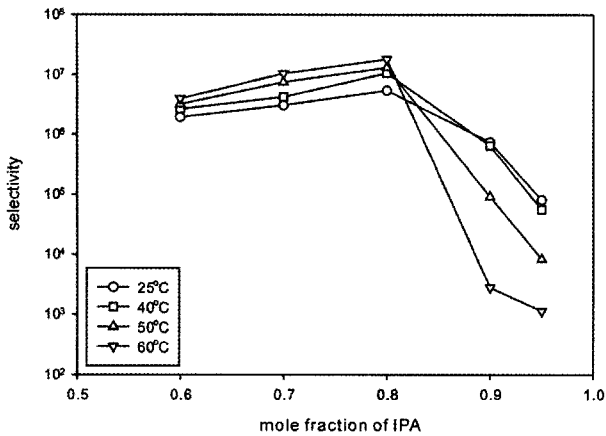
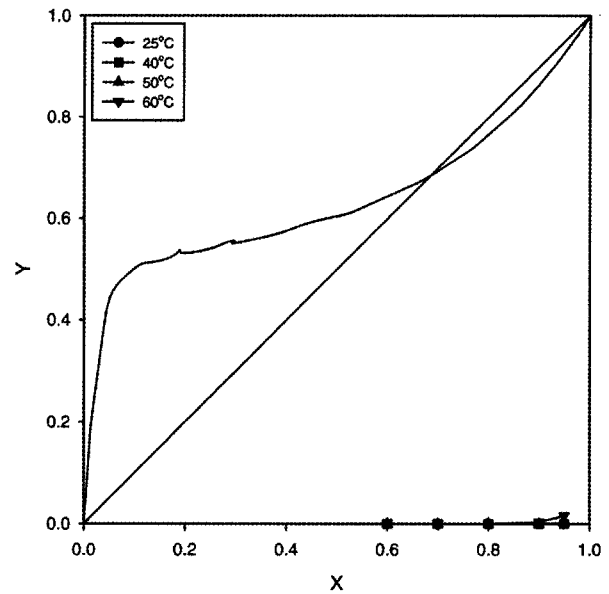


Fig. 6. Selectivity through NaA zeolite membrane for IPA/water pervaporation.

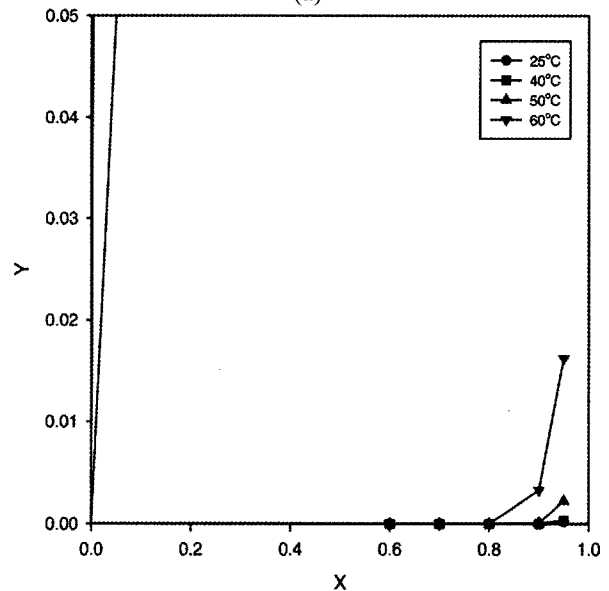
근접한 60°C의 경우, 0.95 mol% IPA에서 약 $50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 IPA가 투과되어 나오는 것을 확인할 수 있었다. IPA의 농도가 비교적 낮은 0.6, 0.7 그리고 0.8 몰비에서는 실험 온도가 증가하더라도 공급물 중에 존재하는 물의 양이 많아 IPA 투과도가 거의 유사하게 나타나지만 IPA 농도가 높은 몰 분율 0.9와 0.95에서는 물의 몰 분율이 상대적으로 작기 때문에 온도가 높을수록 IPA의 분압이 커져 더 많은 IPA가 투과됨을 알 수 있다.

Fig. 6에 온도 변화 및 IPA 농도 변화에 따른 NaA 제올라이트 분리막의 선택도를 나타내었다. Fig. 6에서 볼 수 있듯이 NaA 제올라이트 분리막의 경우 IPA 몰 분율 0.8까지는 실험 온도 증가에 따라 선택도가 증가함을 알 수 있다. Fig. 5에서 보면 온도 상승에 따라 물의 투과도는 증가하였지만 0.8 몰 분율까지 IPA의 투과도는 거의 일정한 값을 나타내므로 선택도가 증가하는 현상이 일어나는 것이다. 그러나 공급 측의 IPA의 몰 분율이 0.9 이상이 되면 투과되어 나오는 IPA가 증가하기 때문에 식 (2)의 분자량이 작아지고 그 결과로 인하여 선택도는 다시 감소하는 경향을 나타내었다. 그러나 전체적으로 실험 농도와 온도 범위에서 선택도의 값이 1000 이상을 나타내기 때문에 분리에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다.

Fig. 7(a)에 IPA/물 혼합물의 증류와 본 논문을 통하여 제조된 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발의 결과를 IPA/물 기액 평형 값을 사용하여 나타내었다. Fig. 7(b)에 Fig. 7(a)의 y축의 일부분을 확대하여 표시하였다. Fig. 7(b)에서 볼 수 있듯이 공급측의 IPA



(a)



(b)

Fig. 7. Comparison of pervaporation with distillation for IPA/water separation.

몰비가 증가하여도 투과측의 IPA는 약 1.2×10^{-2} 이하의 매우 적은 양의 몰비로 투과되며 대부분의 투과물이 물임을 알 수 있다. 따라서 본 논문을 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막은 IPA/물 이성분계의 분리에 있어 기존의 증류공정과 비교하여 매우 우수한 투과증발 공정을 설계할 수 있는 분리막으로 이용될 수 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

1Si : 1Al : 4Na : 60H₂O의 원료 조성비를 사용하여 α -알루미나 튜브의 내부에 고압 반응기를 이용한 수열합성법으로 NaA 제올라이트를 얻을 수 있었다. 합성된 제올라이트는 XRD를 통하여 NaA 제올라이트임을 확인할 수 있었고 SEM 분석에 의하여 지지체 내부에 약 1~2 μm 의 결정 크기를 갖는 약 5 μm 두께를 가지고 있음을 확인하였다. 제조된 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 IPA/물 혼합물의 공급 농도와 조업 온도의 변화에 따른 투과 증발 실험 결과 약 240~4,000 $\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 총투과플럭스와 $1.1 \times 10^2 \sim 1.8 \times 10^7$ 의 선택도를 얻을 수 있었다. 본 논문을 통하여 합성된 제올라이트 분리막이 증류 및 PVA 분리막 투과증발보다 더 우수한 성능을 나타냄을 확인하였고 반도체 산업에서 세정제로 사용한 IPA/물 혼합물에서 물을 선택적으로 제거할 수 있는 분리공정을 설계하여 용매를 재활용할 수 있을 것으로 사료된다.

감 사

본 논문은 21C 프론티어 연구개발 사업(M102KP 01000805K160100812) '이산화탄소 저감 및 처리기술 개발' 사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Lee, "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes", *Polymer(Korea)*, **13**, 3-13 (1989).
2. X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid Separation by Membrane Pervaporation: A Review", *Ind. Eng. Chem. Res.* **36**, 1048-1066 (1997).
3. B. Kim, So. Lee, and C. Lee, "Pervaporation of Ethanol-Water Mixtures through PVA Membranes", *HWAHAK KONGHAK*, **26**, 467-472 (1988).
4. J. Rhim, S. Kim, and K. Lee, "Pervaporation Separation of Water-*iso*-Propyl Alcohol Mixture Using PVA/PAA Membranes", *Membrane J.*, **6**, 284-288 (1996).
5. Y. Hong and W. Hong, "Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution Using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane", *HWAHAK KONGHAK*, **36**, 524-529 (1998).
6. G. Kim and S. Nam, "Synthesis of Microporous Zeolite Membranes and Application in Alcohol/water Separation", *Membrane J.*, **9**, 97-106 (1999).
7. J. Jafar and P. Budd, "Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes", *Microporous Materials*, **12**, 305-311 (1997).
8. H. Choi, J. Kim, S. Lee, and H. Park, "Dehydration Characteristics of *i*-Propyl Alcohol Aqueous Solution through NaA Zeolite Membrane", *Membrane J.*, **12**, 158-164 (2002).
9. M. Kondo, T. Yamamura, T. Yukitake, Y. Matsuo, H. Kita, and K. Okamoto, "IPA purification for lens cleaning by vapor permeation using zeolite membrane", *Separation and Purification Technology*, **32**, pp. 191-198 (2003).
10. H. Lee, H. Ahn, S. Lee, and Y. Lee, "Pervaporation of TFEA/Water Mixtures Through NaA Zeolite Membrane Hydrothermally Synthesized", *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**, 564-569 (2004).
11. <http://www.iza-synthesis.org>