

PVA/PSSA-MA 이온교환막을 이용한 물/에탄올 계의 투과증발분리

조현일·서무영·김대훈·박인철·남상용*·임지원[†]

한남대학교 공과대학 화학공학과, *경상대학교 고분자공학과
(2006년 8월 11일 접수, 2006년 9월 14일 채택)

Pervaporation Separation of Water/Ethanol Mixture Using PVA/PSSA-MA Ion Exchange Membranes

Hyun Il Cho, Moo Young Seo, Dae Hoon Kim, In Cheul Park, Sang Yong Nam*, and Ji Won Rhim[†]

Department of Chemical Engineering, Hannam University, 133 Ojung Dong, Daeduk-Gu,
Daejeon 306-791, Korea

*Department of Polymer Science and Engineering, Engineering Research Institute,
Gyeongsang National University, Jinju 600-791, Korea

(Received August 11, 2006, Accepted September 14, 2006)

요약: 본 연구는 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 가교제 poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)을 이용하여 제조된 막을 물/에탄올 계에 대한 투과증발 실험을 25, 35 및 45°C에서 수행하였다. 가교제의 함량은 7, 9, 11 wt.%를 사용하였으며, 원액의 조성은 무게비로 물 50, 20, 10 및 공비점인 4.4%에 대하여 조사하였다. 일반적인 투과증발 결과와 마찬가지로 가교제 함량의 증가 및 조업온도 증가에 따라 투과도 및 선택도에 대한 대표적 경향을 보여 주었다. 물 : 에탄올 = 10 : 90 조성에서 그리고 45°C에서 선택도 12003와 투과도 58.92 g/m² · hr를 PSSA-MA 11 wt%의 막이 보여 주었다.

Abstract: This study illustrated the results of pervaporation separation using crosslinked poly(vinyl alcohol) (PVA) with poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA) for water-ethanol system at 25, 35, and 45°C. The contents of the crosslinking agents were 7, 9, and 11 wt% against PVA and the feed compositions of 50, 20, 10 and 4.4% in water were investigated. Typical trends of permeability and separation factor in pervaporation were observed for both the crosslinking agents and operating temperatures. For water : ethanol = 10 : 90, and at 45°C, PSSA-MA 11 wt% membrane showed the permeability 58.92 g/m² · hr and the separation factor 12003 respectively.

Keywords: poly(vinyl alcohol), poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid), pervaporation, ethanol, separation factor

1. 서론

투과증발공정은 공비혼합물의 분리, 이성질체의 분리, 비등점이 비슷한 액체혼합물의 분리에 유용하게 이용이 되는 공정으로, 1980년대에 들어서 알콜수용액의 탈수에 관한 연구가 급격하게 진행되면서 독일의 GFT 사(현재 Sultzer사)에 의하여 폴리비닐알콜(poly(vinyl alcohol), PVA)을 이용한 복합막을 개발하여 평판형모듈을 사용하여 상용화를 완성하였다. 이후에 다양한 막

재료들을 이용하여 알콜수용액을 분리하는 연구들이 수행되어 왔으며, 특히 알콜수용액의 탈수에 관한 연구가 주를 이루어 왔다. 에탄올수용액의 경우 에탄올수용액의 공비점 전후에서 일반적인 분리법인 증류법으로 분리가 어려운 점을 들어서 투과증발법을 이용하여 고순도의 에탄올을 생산하는 것이 주목적이 되어 왔다. 이렇게 생산된 에탄올은 주정, 석유화학물의 원료, 그리고 가솔린의 옥탄가 향상제로 사용이 되고 있다. 우리나라에서는 여러 가지 종류의 합산소연료들을 이용한 가솔린의 옥탄가 향상제가 판매되고 있지만, 중남미 지방의 경우에는 에탄올을 주원료로 하는 자동차들이 운

[†]주저자(e-mail : jwrhim@hannam.ac.kr)

행되고 있고, 미국 중서부 지방에서는 에탄올의 함량이 10% 정도 되는 가솔린이 판매되고 있다[1]. 또한 알콜계의 대표적인 응용사례로 반도체 생산 공정에서 세정액으로 사용하는 이소프로판올의 탈수에 관심을 가진 연구들이 진행되어 왔다. 반도체세정공정에서 물을 사용하는 경우에 증발시 나타나는 흔적들을 제거하기 위하여 이소프로판올을 세정제로 사용하는데, 이렇게 사용되는 이소프로판올은 고순도이기 때문에, 세정제 폐액으로부터 물을 선택적으로 제거해서 다시 공정에 재사용하는 공정을, PVA와 키토산 등의 막을 이용하는 투과증발공정을 이용하여 상업화한 바 있다[2,3].

투과증발공정에서 중요시 되는 것은 막재료의 선택으로 PVA가 에탄올 수용액의 투과증발에 유용한 물질임이 밝혀진 후에도 많은 연구자들이 지속적으로 보다 효과적이고 우수한 막재료의 발견을 위하여 연구를 진행시켜 왔다. 대부분의 연구자들은 독특한 특성을 가지는 고분자물질이나 무기막 등을 개발하고자 하였으며, 그중에는 우수한 물성과 투과증발특성을 지닌 PVA의 개질과 변성을 통한 막재료의 향상을 이루고자 하였다.

또한 PVA는 우수한 기계적 물성과 인체적 합성으로 인하여 생체고분자로서의 응용도 활발히 전개되고 있는 물질이며, 특히 폴리아크릴산(Poly(acrylic acid), PAAc) 또한 우수한 특성으로 인하여 PVA와 블렌드하여 사용하거나 PVA의 물리적가교체와 PAAc의 그물상형태간의 상호침투고분자(IPN; Interpenetrating Polymer Network) 형태의 수화겔을 제조하여 수화겔의 자극감응성 특성, 방출특성등을 주로 연구하고 있다[4-7].

이러한 PVA/PAAc 블렌드는 Mulder 등에 의해서 블렌드가 하나의 유리전이온도를 나타내는 것으로 상분리가 없는 균일한 형태의 블렌드임이 밝혀진 바 있다[8]. Mulder 등은 이 막을 이용하여 톨루엔과 에탄올 혼합용액으로부터 비극성의 톨루엔으로부터 비극성의 에탄올을 선택적으로 제거하는데 우수한 결과를 얻어서 발표한 바 있다[9]. 또한 같은 형태의 막으로 Rhim 등은 대표적인 극성/비극성계인 MTBE (methyl t-butyl ether)/메탄올 혼합용액으로부터 메탄올을 선택적으로 제거하였다. 이 연구에서 Rhim 등은 공급액온도 50°C의 MTBE/MeOH=80/20의 용액에 대하여 PVA/PAAc=85/15의 막을 사용하였을 때 투과유량 10 g/m²·hr 및 선택도 4000의 우수한 결과를 확인하여 보고하였다[10]. 또한 PVA를 poly(acrylic acid-co-maleic acid)을 이용하여 가교를 시켰으며 이를 물-에탄올계에 대한 투과증발

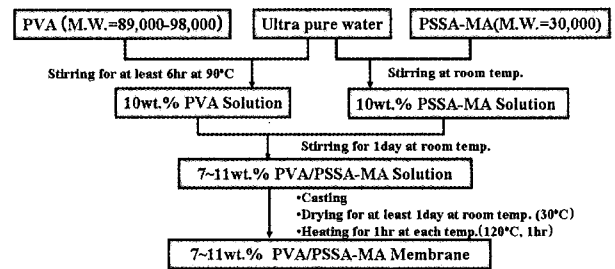


Fig. 1. Preparation scheme of PVA/PSSA-MA membranes.

실험을 수행하였다. 이 막은 공급액의 물 농도가 55.5%로 물 농도가 높은 공급액 조성에서도 우수한 선택도를 나타내었다고 보고하였으며, 가교제 PAM 3 wt%의 경우 공급액 중의 에탄올의 농도가 93.8 중량 %에서 투과유량 107 g/m²·hr, 선택도 162를 나타내어 에탄올 혼합물의 공비점을 효과적으로 넘어설 수 있는 막성능이라고 보고하였다.

본 연구에서는 기존의 투과증발막의 재료로 널리 알려진 PVA를 친수성기를 포함하고 있는 poly(vinyl alcohol) (PVA)와 poly(styrene sulfonic acid) (PSSA)을 이용하여 가교한 후 이를 물-에탄올 계에 대하여 투과증발 실험을 수행하여 분리 능력을 조사하였다.

2. 실험

2.1. 실험 재료 및 시약

99.9% 가수화된 PVA (Aldrich Co. Milwaukee, USA)는 평균분자량이 89,000~98,000이고, poly(styrene sulfonic acid-co-maleic acid) (PSSA-MA)는 평균분자량 20,000 (Aldrich Co. Milwaukee, USA)인 것을 구입하여 정제 없이 사용하였다. 에탄올은 순도 99.9% (Hayman, Japan)의 특급시약을 사용하였고, 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로부터 생산된 것을 사용하였다.

2.2. 막 제조

PVA 10 wt% 수용액은 진공오븐에서 건조시킨 PVA를 90°C의 초순수에 6시간 동안 녹여 제조하였다. Fig. 1에서 PVA 10 wt% 용액에 PVA에 대하여 PSSA-MA 7~11 wt%을 혼합하여 상온에서 하루 이상 충분히 교반하였으며, Gardner knife를 이용하여 Plexiglass에 casting한 다음 상온에서 건조시켰다. 건조된 막은 강제순환식 오븐에서 120°C, 1시간 동안 열을 가하여 가교하였다

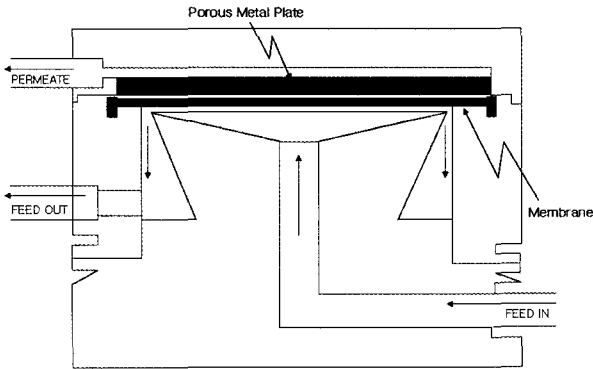


Fig. 2. The sectional view of pervaporation cell used in this study.

[11]. 결과막의 두께는 평균 25~30 μm이었다.

2.3. 투과증발 실험

투과증발 분리 실험은 two stainless steel pervaporation cell (Fig. 2)을 사용하여 수행하였다. 공급되는 혼합액은 마이크로 펌프에 의해 셀의 중앙으로부터 좁은 통로를 빠른 속도로 흘러 셀의 한쪽에 있는 출구로 나가게 되며, 이때 막의 표면에서 상대적으로 높은 유속을 갖게 된다. 막유효 단면적은 14.7 cm²이고 원액조는 1,000 mL의 용량을 갖는다. 정상상태 조건에 도달한 후 일정한 시간 간격으로 생성된 시료의 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 Porapak Q column이 장착된 기체 크로마토그래프를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로부터 투과도(flux) (J)와 선택도(separation factor) (α)를 계산하였다.

$$J = \frac{Q}{A \times t} \tag{1}$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{(y_i/y_j)}{(x_i/x_j)} \tag{2}$$

식 (1)에서 Q는 투과된 양, A는 막의 유효 단면적 그리고 t는 분리시간을 나타내고 있으며 식 (2)에서 x는 공급혼합액의 조성(feed composition), y는 투과성분의 조성(permeate composition)을 나타내며 i와 j는 각각의 성분 조성을 나타내는데 성분 i는 우선적으로 투과된 성분을 나타낸다. Fig. 3에서 본 실험에 사용된 투과증발 분리 실험 장치를 보여주고 있다[12,13].

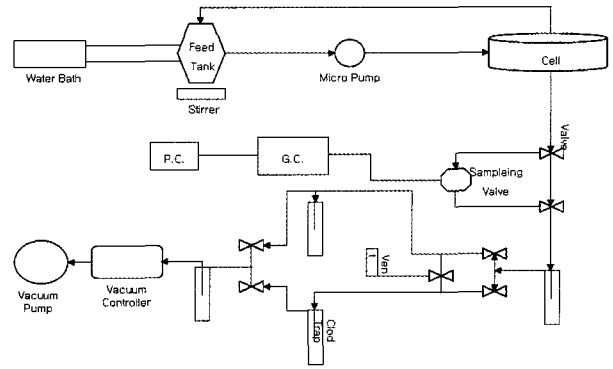


Fig. 3. Schematic diagram of pervaporation apparatus.

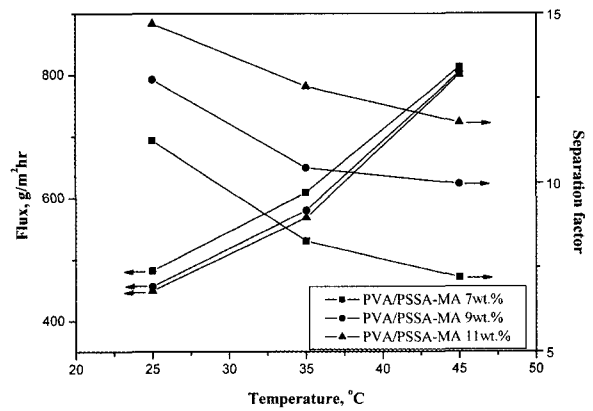


Fig. 4. Flux and separation factor of various PVA/PSSA-MA membranes for water : EtOH = 50 : 50 solution.

3. 결과 및 고찰

120°C에서 제조된 PVA/PSSA-MA 막을 이용하여 25, 35 및 45°C에서 물-에탄올 용액 50/50, 20/80, 10/90 및 4.4/95.6에 대하여 투과증발 실험을 수행하였고 이를 투과량 및 선택도로 나타내었다.

Fig. 4는 물-에탄올 50/50의 용액에 대해 25, 35, 45°C에서 PSSA-MA 함량에 따른 투과도 및 선택도를 나타내었다. 그림에서 보듯이 온도가 증가함에 따라 투과도의 증가 및 선택도의 감소 그리고 가교제의 양이 증가할수록 투과도의 감소 및 선택도의 증가라는 투과증발 분야에서의 대표적 경향을 잘 나타내고 있다. 가교제의 양이 증가할 경우 이는 가교도가 증가하게 되어 고분자 사슬간의 자유부피가 감소하게 되어 투과도가 감소하는 것으로 사료되며, 반면에 조업온도의 증가시 투과도의 증가는 자유부피가 증가함에 따라 기인하는 것으로 사료된다. 투과량은 45°C PSSA-MA 7 wt.%에

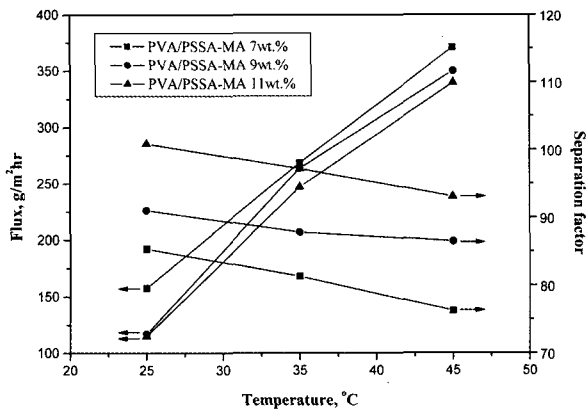


Fig. 5. Flux and separation factor of various PVA/PSSA-MA membranes for water : EtOH = 20 : 80 solution.

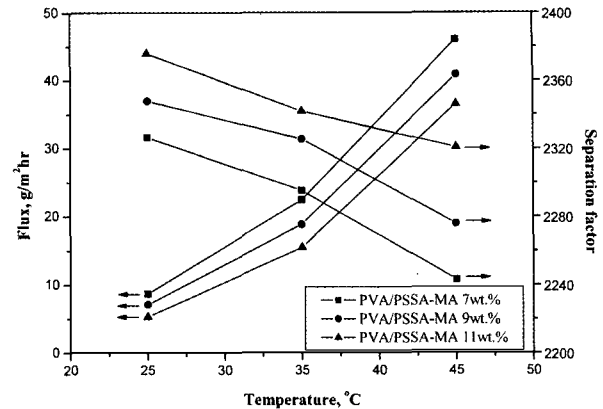


Fig. 7. Flux and separation factor of various PVA/PSSA-MA membranes for water : EtOH = 4.4 : 95.6 solution.

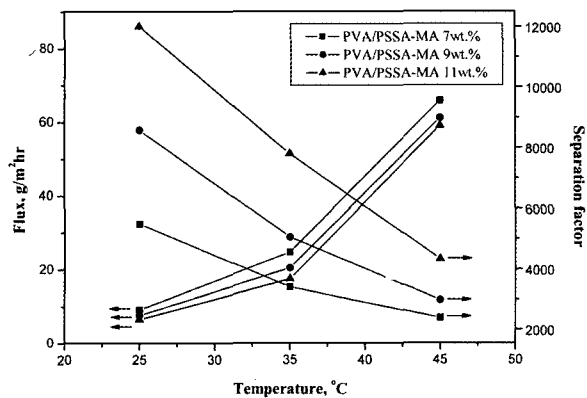


Fig. 6. Flux and separation factor of various PVA/PSSA-MA membranes for water : EtOH = 10 : 90 solution.

서 최대으로써 812.6 g/m² · hr를 나타내었고, 선택도는 25°C, 11 wt%에서 14.70으로 최대값을 얻었다.

물-에탄올 20/80에서 투과량은 45°C PSSA-MA 7 wt% 에서 370.7 g/m² · hr, 선택도는 25°C 11 wt%에서 100.87로 각각 최대값을 얻었는데 이를 Fig. 5에 나타내었다. 일반적으로 친수성이 매우 우수한 투과증발막의 경우 물의 농도가 증가하는 낮은 에탄올 농도의 공급액 범위에서는 물에 대한 친화도가 증가하면서 물에 의해서 팽윤이 되고 막 내부의 공간이 증가하면서 결과적으로 나타나는 가소화효과에 의해서 에탄올의 투과도가 같이 증가하면서 선택도의 감소가 나타나는 경향이 보고되고 있다[14]. 따라서 투과도는 물-에탄올 50/50 용액보다 감소하였으며 반면에 선택도는 증가하였다.

Fig. 6은 물-에탄올 10/90의 결과 값으로 투과량은 PSSA-MA 7 wt% 45°C에서 65.76 g/m² · hr, 선택도는

11 wt% 25°C에서 12003으로 각각 최대값을 얻었다. 물-에탄올 4.4/95.6에서 투과도는 45.99, 선택도는 11 wt% 25°C에서 2375.87의 값으로 각각 최대로 Fig. 7에 나타내었다. 그리고 조업온도가 증가함에 따라 투과도는 비례하고 선택도는 반비례하는 것을 알 수 있었다. 가교제인 PSSA-MA 함량이 증가할수록 온도별 투과량의 차이가 줄어들었고, 투과량은 7 wt%, 선택도는 11 wt%에서 각각 최대값을 나타내었다.

4. 결 론

이 실험은 PVA와 가교제 PSSA-MA를 적용하여 제조된 막을 이용한 물-에탄올 혼합액의 분리 특성을 투과증발을 이용하여 알아보았다.

1) 120°C, 1 hr의 가교조건에서 가교제의 함량변화에 따른 투과도는 45°C 물-에탄올 50/50 PSSA-MA 7 wt%에서 812.6 g/m² · hr, 선택도는 25°C 10/90 11 wt%에서 12003의 값으로 각각 최대를 나타낸다.

2) 물-에탄올 혼합물에서 에탄올의 함량이 증가할수록 투과도는 감소하고, 선택도는 증가하였고, PSSA-MA 함량변화에 따라 투과도는 온도가 증가함에 따라 증가하고, 선택도는 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 본 연구에서 제조한 막들은 기존의 투과증발막에 비해서 전반적인 공급액 조성에서 우수한 선택도를 나타내었다.

감 사

본 논문은 2005년도 한남대학교 학술연구조성비 지

원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. M. Lee, S. Y. Nam, J. K. Yoo, and K. O. Yoo, "Dehydration of Alcohol Solutions Through Cross-linked Chitosan Composite Membranes III. Effect of Substrate, Neutralization and Active Layer Thickness on Pervaporation of Water/Ethanol Mixture", *Membrane Journal*, **6(4)**, 250 (1996).
2. S. Y. Nam, H. J. Chun, and Y. M. Lee, "Pervaporation separation of water/isopropanol mixtures through carboxymethylated poly(vinyl alcohol) composite membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **72(2)**, 241 (1999).
3. S. Y. Nam and Y. M. Lee, "Pervaporation and properties of chitosan-poly(acrylic acid) complex membranes", *J. Membr. Sci.*, **135**, 161 (1997).
4. S. Y. Kim, H. S. Shin, Y. M. Lee, and C. N. Jeong, "Properties of electroresponsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus", *J. Appl. Polym. Sci.*, **73**, 1675 (1999).
5. Z. Maolin, L. Jun, Y. Min, and H. Hongfei, "The swelling behavior of radiation prepared semi-interpenetrating polymer networks composed of poly-NIPAAm and hydrophilic polymers", *Radiation Physics and Chemistry*, **58**, 397 (2000).
6. S. Y. Kim and Y. M. Lee, "Drug release behavior of electrical responsive poly(vinyl alcohol)/poly(acrylic acid) IPN hydrogels under an electric stimulus", *J. Appl. Polym. Sci.*, **74**, 1752 (1999).
7. H. S. Shin, S. Y. Kim, Y. M. Lee, K. H. Lee, S. J. Kim, and C. E. Rogers, "Permeation of solutes through interpenetrating polymer network hydrogels composed of poly(vinyl alcohol) and poly(acrylic acid)", *J. Appl. Polym. Sci.*, **69**, 479 (1998).
8. H. C. Park and M. H. V. Mulder, "Pervaporation of alcohol-toluene mixtures through polymer blend membranes of poly(acrylic acid) and poly(vinyl alcohol)", *J. Membr. Sci.*, **90**, 265 (1994).
9. H. C. Park, R. M. Meertens, and M. H. V. Mulder, "Sorption of alcohol-toluene mixtures in poly(acrylic acid)-poly(vinyl alcohol) blend membranes and its role on pervaporation", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **37**, 4408 (1998).
10. J. W. Rhim and Y. K. Kim, "가교된 PVA/PAA막을 이용한 MTBE-Methanol 혼합물에 대한 투과증발분리", *Membrane Journal*, **8**, 235 (1998).
11. M.-S. Kang, Y.-J. Choi, and S.-H. Moon, "Water Swollen Cation-Exchange Membranes Prepared Using PVA (polyvinylalcohol)/PSSA-MA (polystyrene sulfonic acid-co-maleic acid)", *J. Membr. Sci.*, **207**, 157 (2002).
12. J.-W. Rhim, C.-K. Yeom, and S.-W. Kim, "Modification of poly(vinyl alcohol) membranes using Sulfosuccinic acid its application to Pervaporation Separation of water-alcohol Mixtures", *J. Appl. Polym. Sci.*, **68**, 1717-1723 (1998).
13. J.-W. Rhim and Y.-K. Kim, "Pervaporation separation of MTBE-Methanol Mixtures using cross-linked PVA Membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699-1707 (2000).
14. S. Y. Nam and Y. M. Lee, "Pervaporation of water/isopropanol mixtures through polyaniline membranes doped with poly(acrylic acid)", *J. Membr. Sci.*, **159**, 41 (1999).