

제올라이트 4A 분리막을 이용한 물/에탄올, 물/이소프로필알코올 혼합물의 투과증발 특성 연구 : 활동도계수모형 및 Generalized Maxwell Stefan 모형

오웅진^{1,2}, 정재철³, 이정현¹, 여정구¹, 이다훈¹, 박영철¹, 김현욱¹, 이동호¹, 조철희^{2,*}, 문종호^{1,*}

¹한국에너지기술연구원

대전광역시 유성구 가정로 152

²충남대학교 에너지과학기술대학원

대전광역시 유성구 대학로 99

³(주)파인텍

경기 평택시 진위면 진위산단로 53-60

(2018년 4월 16일 접수; 2018년 5월 2일 수정본 접수; 2018년 5월 2일 채택)

Pervaporation Characteristics of Water/Ethanol and Water/Isopropyl Alcohol Mixtures through Zeolite 4A Membranes: Activity Coefficient Model and Maxwell Stefan Model

Woong Jin Oh^{1,2}, Jae-Chil Jung³, Jung Hyun Lee¹, Jeong-gu Yeo¹, Da Hun Lee¹, Young Cheol Park¹, Hyunuk Kim¹, Dong-Ho Lee¹, Churl-Hee Cho^{2,*}, and Jong-Ho Moon^{1,*}

¹Korea Institute of Energy Research

152 Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea

²Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University

99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34143, Korea

³FINETECH. Co., Ltd.

53-60 Jinwisandan-ro, Jinwi-Myeon, Pyeongtaek-si, Gyeonggi, 17709, Korea

(Received for review April 16, 2018; Revision received May 2, 2018; Accepted May 2, 2018)

요 약

본 연구에서는 (주)파인텍에서 개발한 제올라이트 4A 분리막을 이용하여 물, 에탄올, 이소프로필알코올 단일 성분 및 혼합물의 투과증발 실험을 수행하였다. 본 분리막은 수열합성법을 이용하여 제작하였고, Si/Al 비율이 1인 LTA 구조에 Na⁺를 이온교환하여 약 4 Å의 기공크기를 갖고 있으며, 강한 친수성을 나타내고 있다. 물리적 특성을 확인하기 위해 SEM, porosimetry, BET, 압축강도계를 이용하였다. 다양한 온도 및 농도 조건 실험을 통해 제올라이트 4A 분리막이 물/에탄올(분리계수 3,000 이상) 및 물/이소프로필알코올(분리계수 1,500 이상) 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리할 수 있음을 확인하였다. 활동도계수, Generalized Maxwell Stefan 모형 및 Dusty Gas 모형을 이용하여 단일성분 및 혼합물의 투과증발 거동을 모사하였으며, Genetic Algorithm를 이용한 상수추정을 통하여 분리층의 흡착 및 확산상수를 구하였다.

주제어 : 투과증발, 제올라이트 4A 분리막, 물, 에탄올, 이소프로필알코올

Abstract : In this study, pervaporation experiments of water, ethanol and IPA (Isopropyl alcohol) single components and water/ethanol, water/IPA mixtures were carried out using zeolite 4A membranes developed by Fine Tech Co. Ltd. Those membranes were fabricated by hydrothermal synthesis (growth in hydrothermal condition) after uniformly dispersing the zeolite seeds on the tubular alumina supports. They have a pore size of about 4 Å by ion exchange of Na⁺ to the LTA structure with Si/Al ratio of 1.0, and shows strong hydrophilic property. Physical characteristics of prepared membranes were evaluated by using SEM (surface morphology), porosimetry (macro- or meso- pore analysis), BET (micropore analysis), and load tester (compressive strength). Pervaporation experiments with various temperature and concentration conditions confirmed that the zeolite 4A membrane

* To whom correspondence should be addressed.

E-mail: chcho@cnu.ac.kr, moon_jongho@kier.re.kr; Tel: +82-42-860-3696; Fax: +82-42-860-3134

doi: 10.7464/ksct.2018.24.3.239 pISSN 1598-9712 eISSN 2288-0690

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

can selectively separate water from ethanol and IPA. Water/ethanol separation factor was over 3,000 and water/IPA separation factor was over 1,500 (50 : 50 wt%, initial feed concentration). Pervaporation behaviors of single components and binary mixtures were predicted using ACM (activity coefficient model), GMS (generalized Maxwell Stefan) model and DGM (Dusty Gas Model). The adsorption and diffusion coefficients of the zeolite top layer were obtained by parameter estimation using GA (Genetic Algorithm, stochastic optimization method). All the calculations were carried out using MATLAB 2018a version.

Keywords : Pervaporation, Zeolite membrane, Water, Ethanol, Isopropyl alcohol

1. 서론

투과증발(pervaporation)은 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로 분리막을 이용하여 혼합물에서 특정 성분을 선택적으로 분리하는 것을 의미한다. 기존의 분리공정에 비해 에너지소비가 적고, 환경오염을 유발하지 않는 친환경적인 공정으로 알려져 있으며, 주로 기존의 증류 공정으로 분리하기 어려운 유기화합물의 분리에 적용되고 있다[1-5]. 혼합 물질이 공급되는 공급부(feed), 원하는 성분들이 투과되는 투과부(permeate) 그리고 투과되지 않은 잔류물질이 이동하는 잔류부(retentate)로 구분되며 공급부와 투과부의 압력의 차이로 구동력을 얻어 물질을 분리한다. 투과부로 분리된 물질은 증기상태에서 응축을 통해 회수된다[6,7].

투과증발법은 1950년대 Graham의 액체혼합물의 분리를 시작으로 1960년대 Kammermeyer, Binning, Michaels, Long, Neel 등에 의해 연구되었다. 1970년대 오일쇼크를 계기로 급속도로 주목을 받았다. 1982년에 독일의 GFT사에 의해 물/에탄올 혼합물에서의 탈수를 목적으로 한 복합막의 상용화가 이루어졌다. 이후 미국의 MTR사에서 오염된 물에서 유기용매를 분리하는 공정으로 상업화되었다[8].

투과증발에 사용되는 친수성 분리막은 주로 물과 유기물의 혼합물에서 물을 제거하기 위해 사용된다. 친수성의 분리막 중 고분자 분리막은 물과 유기물로 구성된 혼합물의 투과증발공정에서 높은 선택도를 나타내지만 농도나 온도 등 조업 조건 등의 제약이 크며 열적, 화학적, 기계적으로 불안정한 단점을 가지고 있다. 반면 무기막은 기공크기에 따른 분자체 특성을 지니면서도, 동시에 열적, 기계적, 화학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있다[9].

제올라이트 분리막은 재료, Si/Al 비율 및 합성방법에 따라 각각의 독특한 특성을 나타내며, 구조에 따라 크게 FAU (Faujasite), LTA (Linde Type A) 등으로 구분할 수 있다. FAU 제올라이트는 Si/Al 비율에 따라 X, Y, 초안정 Y 등으로 구분하며, 교환된 금속 양이온의 종류에 따라 10X, 10Y, 13X, 13Y 등으로 명명한다. LTA 제올라이트는 Si/Al 비율이 1 : 1로 매우 안정적인 구조를 갖으며, 금속 양이온의 종류에 따라 3A, 4A, 5A 등으로 명명한다. 금속 양이온이 Na일 경우 기공의 크기가 약 4 Å를 갖게 되어 4A, 금속양이온이 K일 경우 기공의 크기가 줄어들어 3A, 금속 양이온이 Ca일 경우에는 기공의 크기가 증가하여 5A라 부른다[10].

투과증발용 분리막은 고분자막을 중심으로 연구가 진행되어 왔지만, 최근 들어 무기막에 대한 연구들도 많이 보고되고 있다. Kita et al. [11]은 제올라이트 투과증발막을 이용한 유기

혼합물 분리에 대해 연구하였다. Won et al. [12]은 키토산막을 이용하여 물/에탄올/DMC (Dimethyl carbonate) 혼합물에 대한 투과증발실험을 수행하였다. 이외에도 Bowen et al. [13]은 제올라이트막의 친수성 및 소수성에 따른 투과증발 특성을 비교하는 연구를 수행하였으며, Kasik et al. [14]은 MOF-5 분리막의 투과도 및 안전성 향상에 대한 연구를 수행하였다.

최근에 들어서는 투과증발용 무기막의 성능향상에 초점을 맞춘 연구뿐만 아니라, 상용화 및 대형화 사례에 대한 연구들이 보고되고 있다[15]. 특히, 화석연료의 대체에너지로 주목받고 있는 바이오에탄올과 반도체, 액정표시장치 등의 제조공정에서 세정제로 사용되고 있는 이소프로필알코올(isopropyl alcohol, IPA)로부터 물을 제거하여 제품의 순도를 높이는 탈수 공정에 투과증발 공정을 적용한 연구들이 보고되었다[16,17].

본 연구에서는 (주)파인텍의 4A 제올라이트 분리막 모듈을 이용하여 물, 에탄올, 이소프로필알코올 단일 성분 및 물/에탄올, 물/이소프로필알코올 혼합물의 투과증발 실험을 수행하였다. 활동도계수모형(ACM, activity coefficient model), GMS (generalized Maxwell Stefan)모형 및 DGM (Dusty Gas Model)을 이용하여 투과증발거동을 모사하였으며, GA (Genetic Algorithm)를 이용한 상수추정(parameter estimation)을 통하여 제올라이트 분리막의 흡착 및 확산 상수를 구하였다.

2. 실험방법

2.1. 제올라이트 분리막

본 연구에서는 (주)파인텍에서 합성한 튜브형 제올라이트 4A 분리막을 이용하여 투과증발 실험을 수행하였다. 본 분리막은 Si/Al 비율이 1인 LTA 구조에 Na⁺를 이온교환하여 약 4 Å의 기공크기를 갖고 있으며, 또한 강한 친수성을 나타내고 있다. 튜브형 분리막은 (주)파인텍에서 자체 제작한 스테인리스 모듈에 장착하여 사용하였으며, 분리막과 모듈사이의 누출을 방지하기 위하여 오링을 이용해 실링(sealing)을 하였다.

Table 1. Properties of zeolite membrane

Support			
pore size (nm)	porosity (%)	compressive strength (kgf)	Al ₂ O ₃ purity (%)
0.781	41.4	11.22	99.9
Membrane			
outer diameter (mm)	length (mm)	thickness (μm)	area (m ²)
12.7	156	6.15	0.007

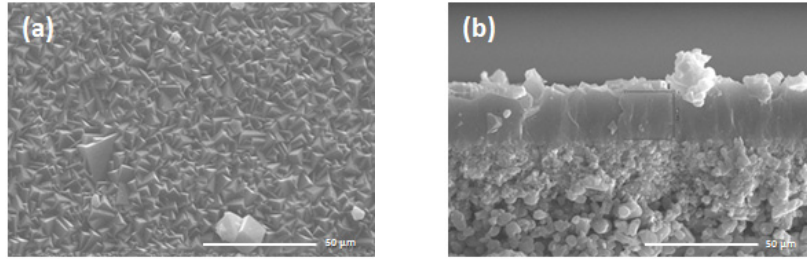


Figure 1. SEM photograph of 4A zeolite membrane; (a) surface, (b) cross section.

지지체를 포함한 분리막의 특성을 아래의 Table 1에 자세히 나타내었다.

Figure 1에는 합성된 제올라이트의 주사식 전자현미경(scanning electron microscopy, SEM) 사진을 나타내었다. 표면 및 단면 그림에서 볼 수 있듯이, 갈라짐(crack) 및 핀홀(pin hole) 없이 제올라이트 분리층이 고르게 지지체에 코팅되어 있음을 확인할 수 있다.

2.2. 실험장치 및 재료

본 연구에서 사용한 투과증발공정 실험장치를 Figure 2에 나타내었다. 시료용액을 공급해주는 기어펌프(KMI-400K3, HIGEN Motor, Korea), 순환 유량을 확인할 수 있는 유량계(rotameter, RMA-34-SSV, Dewyer, USA), 투과부의 진공을 유지해 주는 진공펌프(DTC-41, ULVAC, Japan), 그리고 액체질소를 이용하여 투과된 시료를 포집할 수 있는 냉각 트랩으로 구성되어 있다. 실험 온도를 일정하게 유지시키기 위해 분리막 모듈을 제외한 모든 배관을 히팅테이프와 단열테이프를 이용하여 감싸주었다. 공급부, 투과부, 잔류부의 온도 및 압력은 각각 K형 열전대(Thermocouple) 및 전자식 압력계를 이용하여 측정을 하였으며, 데이터 수집장치(Data logger, GL840, GRAPHTEC,

USA)를 이용하여 실시간으로 모니터링 및 저장을 하였다.

본 연구에서 사용된 시료용액은 증류수, 에탄올 그리고 이소프로필알코올이었다. 에탄올과 이소프로필알코올은 삼전화학제품(99.9%+)을 사용하였고, 증류수는 초순수제조장치(Pure Power1, (주)환경테크, Korea)를 이용하여 얻은 2차 증류수를 사용하였다.

2.3. 실험방법 및 성능평가

투과증발 실험 시 공급부 및 잔류부에는 특별한 가압을 하지 않고 기어펌프를 이용하여 순환을 하였으며, 투과부의 압력은 진공펌프를 이용하여 0.01 bar로 유지하였다. 단일성분 실험의 경우, 60, 70, 80, 90 °C의 실험 조건에서 단위시간당 투과부의 냉각트랩에 포집된 성분들의 무게를 전자저울(CUW6200H, CAS, Korea)로 측정하여 투과량을 계산하였다. 이성분계 실험의 경우, 30분 간격으로 투과된 용액을 포집한 뒤 전자저울을 이용하여 질량을 측정하였고, PORAPAK Q 칼럼(Packed column, SUPELCO, 미국)이 장착된 기체크로마토그래피(YL 6100GC, Younglin Instrument, Korea)를 이용하여 공급부(혹은 잔류부) 및 투과부의 농도를 분석하였다.

본 연구에서는 분리막의 투과증발 성능을 나타내기 위해 투

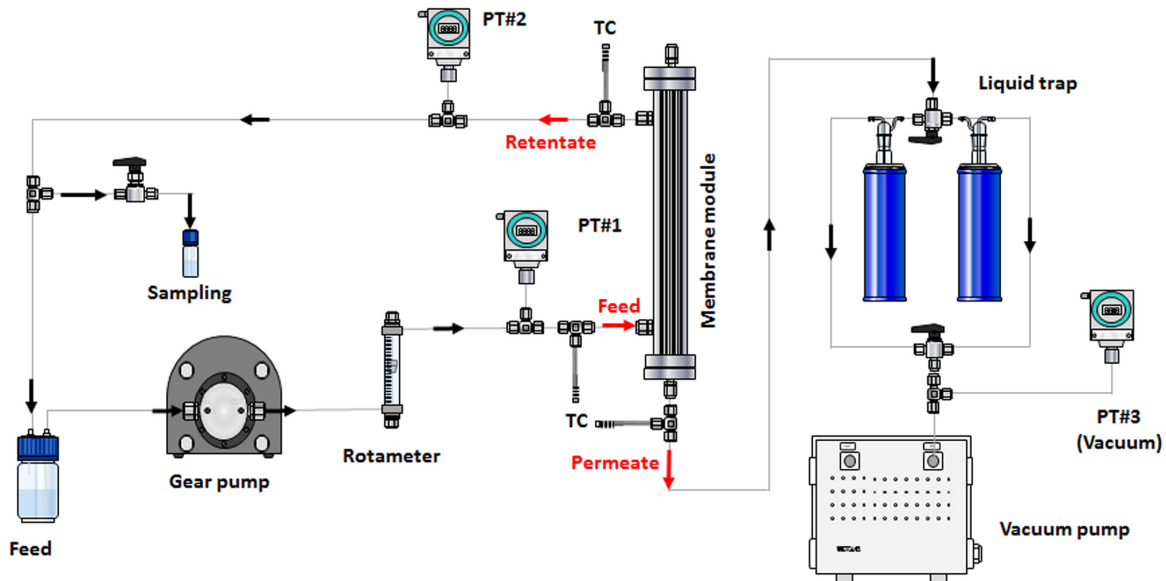


Figure 2. Setup of batch pervaporation membrane process system.

과플럭스(permeate flux)와 분리계수(separation factor)를 사용하였다. 투과플럭스는 Equation (1)을 이용하여 계산하였다.

$$J = \frac{w}{A \cdot \Delta t} \quad (1)$$

여기서, J는 투과플럭스(g m⁻² h⁻¹), w는 투과질량(g), A는 유효막면적(m²) 그리고 Δt는 시간차(h)이다. 분리계수는 Equation (2)를 이용하여 계산하였다. 분리계수는 혼합되어있는 혼합용액에서 특정성분에 대한 선택도를 나타낸다. 이성분계에서는 분리하고자 하는 성분 혹은 투과가 더 많이 되는 성분을 i라고 구분하고, 나머지 성분을 j라 구분한다.

$$\alpha_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} = \frac{y_i/(1-y_j)}{x_i/(1-x_j)} \quad (2)$$

여기서, α는 분리계수, x는 공급용액의 농도, y는 투과용액의 농도, 그리고 아래첨자 i, j는 성분을 의미한다.

3. 투과 이론 및 수학적 모형

3.1. 지지체에서의 투과 특성

알루미나의 경우는 기공의 크기가 분자의 크기에 비해 비교적 크므로, 누슨 확산(Knudsen diffusion) 및 점성 확산(viscous diffusion)이 지배적이게 된다. Mason et al. [18] 및 A. Tuchlenski et al. [19]이 제시한 모델(Dusty Gas Model, DGM)에 의하면, 대/중기공성 분리막의 투과 방정식은 Equation (3)과 같이 정의된다.

$$N_{pore,i}^{s,up} = -\frac{1}{RT} \frac{\epsilon_s}{\tau} \left(D_{Kn} + \frac{B_0}{\eta} \bar{P} \right) \nabla P \quad (3)$$

여기서 D_{Kn} [m² s⁻¹]는 누슨 확산 계수(Equation (4))이며, B₀는 [m² s⁻¹] 점성 확산 계수(Equation (5))이다. 또한 ε_s는 지지체의 공극률[-]이며, τ는 지지체의 굴곡도[-]를 의미한다.

$$D_{Kn} = \frac{2r_p}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$B_0 = \frac{r_p^2}{8} \quad (5)$$

여기서 r_p는 대기공/중기공의 평균 기공 반지름이다. 한편 정상상태에 도달하면 막의 반경과 상관없이 투과량이 일정하게 유지되므로, 막과 경계면 사이의 중간단계 압력은 다음과 표시될 수 있다[20].

$$P_i^{int} = \frac{D_{Kn}}{B_0/\eta} +$$

$$\left[\left(\frac{D_{Kn}}{B_0/\eta} \right)^2 + P_3^2 + 2P_3 \left(\frac{D_{Kn}}{B_0/\eta} \right) + 2N_{pore} \frac{\tau R T \bar{r} \ln(r_1/r_2)}{\epsilon(B_0/\eta)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

3.2. 분리층에서의 투과 특성

제올라이트 4A에서의 투과 특성은 분리층의 흡착능 및 기공크기에 의존하게 된다. 즉 기공크기가 0.4~0.5 nm이므로, 표면 확산(surface diffusion)이나 분자 체가름(molecular sieving) 등의 현상이 일어날 수 있다. 본 연구에서는 분리층의 표면 확산을 통해 투과 메커니즘을 규명하였으며, GMS (generalized Maxwell Stefan) 식을 이용하였다. 이 식은 다성분계 물질전달에 있어서 매우 적합한 식이라 할 수 있다[21,22].

3.2.1. 흡착 등온 모형

본 연구에서 사용된 흡착 등온식은 표현이 매우 간단하면서, 흡착 등온식 중 가장 활용범위가 높은 랭뮤어 등온선(Langmuir isotherm)인 Equation (7)을 사용하였다.

$$\theta_i = \frac{k_i P_i}{1 + \sum k_j P_j} \quad (7)$$

3.2.2. Generalized Maxwell-Stefan (GMS) 확산식

Fickian 확산계수(diffusivity)를 고려한 확산식에 비해서 Maxwell-Stefan식의 경우 다성분계로 확장이 용이하다[23]. 다성분계에 있어서 확산계수는 Equation (8)과 같이 나타낼 수 있다.

$$[D] = [B]^{-1}[I] \quad (8)$$

특히 2성분계에서의 Maxwell-Stefan 확산 계수[B] 및 열역학적 인자[I]는 아래의 Equation (9)와 (10)으로 정의된다.

$$[B] = \begin{bmatrix} \frac{1}{D_1} + \frac{\theta_2}{D_{12}} & -\frac{\theta_1}{D_{12}} \\ -\frac{\theta_2}{D_{12}} & \frac{1}{D_2} + \frac{\theta_1}{D_{12}} \end{bmatrix} \quad (9)$$

$$[I] = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} = \frac{1}{1-\theta_1-\theta_2} \begin{bmatrix} 1-\theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1-\theta_1 \end{bmatrix} \quad (10)$$

위의 확산 계수의 행렬(matrix) 계산을 통한 [D]를 이용해서 2성분계의 몰플럭스(mole flux)를 계산할 수 있다.

$$N_{surface,i}^{layer} = -(1-\epsilon_L) \rho_i q_i^{sat} [D](\nabla \theta) = -(1-\epsilon_L) \rho_i q_i^{sat} [B]^{-1}[I](\nabla \theta) \quad (11)$$

여기서 ρ_i [g m⁻³]는 분리층의 밀도, ε_L [-]는 분리층의 공극률, 그리고 q_i^{sat} [mmol g⁻¹]은 평형 흡착량을 나타낸다[22]. 기공확

산은 주로 기공에서 일어나고 기공률(ε_L)을 식에 고려하게 된다. 표면확산은 기공을 제외한 부분에서 일어나므로 표면의 분율($1 - \varepsilon_L$)을 고려한다.

3.2.3. 흡착 및 확산 상수의 온도 의존성

성분 i 에 대한 흡착평형상수(q_i), 랭뮤어 상수(Langmuir constant, k_i) 그리고 표면확산계수(D_i)의 온도의존성은 각각 LRC (loading ratio correlation) 식(Equation (12)), 반트 호프(van't Hoff) 식(Equation (13)), 그리고 아레니우스(Arrhenius) 식(Equation (14))을 이용하여 표현할 수 있다.

$$q_i^{sat} = q_{0,i}^{sat} / T^{n_{0,i}} \quad (12)$$

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{\Delta H_{ads,i}}{RT}\right) \quad (13)$$

$$D_i = D_{0,i} \exp(-E_{D,i}/RT) \quad (14)$$

3.3. 혼합에 따른 압력의 비이상성

한편 다성분계에서의 공급부(혹은 잔류부) 및 투과부의 압력의 비이상성은 다음과 같은 활동도계수식으로 보정할 수 있다.

$$P_{feed,i} = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (15)$$

$$P_{perm,i} = y_i P_{perm,total} \quad (16)$$

여기서, x_i 는 공급부 성분 i 의 몰분율, γ_i 는 성분 i 의 활동도계수, P_i^{sat} 는 성분 i 의 포화수증기압을 나타낸다. 본 연구에서는 활동도계수는 non random two liquid (NRTL) 모형(Equation (14))을 사용하였으며, 포화수증기압은 Antoine 방정식(Equation (15))을 사용하여 계산하였다.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \gamma_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \left(\gamma_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \gamma_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \quad (17)$$

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + (T - 273.15)} \quad (18)$$

Equation (14)의 G_{ij} , α_{ij} , τ_{ij} 등은 아래와 같이 표시될 수 있으며, 분자들간의 상호작용 인자, 즉 a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , f_{ij} 등은 ASPEN 데이터베이스에 수록되어 있는 값을 사용하였다.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij}) \quad (19)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij} T \quad (20)$$

Table 2. NRTL binary interaction coefficients (from ASPEN databank)

	Water (i) / Ethanol (j)	Water (i) / IPA (j)
a_{ij}	3.4578	6.8284
a_{ji}	-0.8009	-1.3115
b_{ij}	-586.081	-1483.46
b_{ji}	246.18	426.398
c_{ij}, c_{ji}	0.3	0.3
d_{ij}, d_{ji}	0	0
e_{ij}, e_{ji}	0	0
f_{ij}, f_{ji}	0	0

Table 3. Antoine coefficients for water, ethanol and IPA (from Dortmund data base, DDBST GmbH)

	Water	Ethanol	IPA
A_i	8.07131	7.68117	8.00308
B_i	1730.63	1332.04	1505.52
C_i	233.426	199.200	211.6

$$\tau_{i,j} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij} \ln(T) + f_{ij} T \quad (21)$$

위의 Table 2에 NRTL 상수를 나타내었으며, Table 3에 Antoine 상수를 나타내었다.

3.4. 공정모사(Simulation) 및 상수추정(Parameter estimation)

모든 계산 및 모사는 MATLAB 2018a를 이용하여 수행하였으며, 각각의 상수는 symmetric mean absolute percentage error (SMAPE)를 이용하여 추정하였다.

$$SMAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|y_i^{exp} - y_i^{cal}|}{|y_i^{exp} + y_i^{cal}|/2} \right) \quad (22)$$

상수추정은 MATLAB optimization toolbox의 genetic algorithm (GA) 이용하여 수행하였다. 본 연구에서는 Maxwell Stefan식을 이용하여 투과증발 되는 성분 i 의 플럭스, 투과 조성비, 물에 대한 분리계수를 모사하였다. 다성분계의 농도조건, 온도조건, 투과부에서의 압력조건(진공조건)을 Equation (11)에 대입을 하면, SMAPE (Equation (22))를 통해 Equation (16)~(18)의 온도의존성 상수를 얻을 수 있다. 이를 식통해 실험결과와 가장 근접한 모사결과를 얻게 된다.

4. 결과 및 고찰

4.1. 단일성분 실험결과

Figure 3에는 각 성분들의 투과플럭스와 시뮬레이션 결과를 온도별로 나타내었다. 그림에 나타나는 메탄올과 부탄

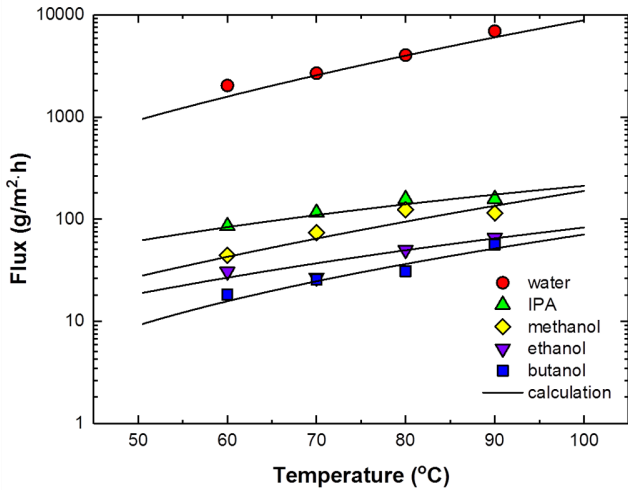


Figure 3. Single component experiment fluxes and simulation fluxes (water, ethanol, methanol, butanol, and isopropyl alcohol).

올의 투과플럭스는 기존 연구에서 진행한 데이터를 이용하였다[24]. 그림에 나타난 바와 같이 물의 투과 플럭스가 다른 성분들의 투과플럭스에 비해 매우 높음을 볼 수 있다. 이는 물 (2.68 Å)의 운동지름(kinetic diameter)이 메탄올(3.6 Å), 에탄올(4.5 Å), 이소프로필알코올(4.7 Å) 및 부탄올(5.0 Å)보다 매우 작기 때문에, 분자체가름효과에 의해서 제올라이트 4 A 기공을 쉽게 빠져나갈 수 있기 때문이다. 또한 온도가 증가할수록 플럭스도 같이 증가하였다. 물을 제외한 다른 성분들의 온도에 따른 투과플럭스는 물에 비해 낮은 변화폭을 나타내었다. 투과증발에 사용한 4 A 제올라이트 분리막은 강한 친수성과 탈수에 적당한 기공크기를 갖기 때문에 물에 대해 높은 투과도를 나타내는 것으로 사료된다. 그리고 이소프로필알코올의 경우 메탄올, 에탄올, 부탄올에 비해 투과플럭스가 높은 것을 확인하였다. 이러한 현상은 2차 알코올인 이소프로필알코올이 1차 알코올 메탄올, 에탄올, 부탄올에 비해 제올라이트 분리막의 기공을 통과하기 적합한 분자의 구조를 가지고 있기 때문으로 사료된다. 단일성분을 GMS식을 이용하여 모사한 결과와 실제 실험결과가 유사한 경향성을 나타내었다.

4.2. 이성분계 실험결과

4.2.1. 물과 에탄올 혼합물에서의 분리

물과 에탄올의 혼합물을 이용한 실험에서는 물과 에탄올을 약 50 : 50 wt%의 비율로 혼합하여 실험을 진행하였다. Figure 4에는 시간에 따른 투과부와 잔류부의 물 농도의 변화를 온도별로 나타내었다. 본 연구의 투과증발공정은 회분식 순환공정을 적용하였으므로 시간이 지날수록 공급부의 물 농도는 점점 감소하게 된다. 이러한 이유로 시간이 지날수록 잔류부의 물의 농도가 감소하게 되고, 이로 인해 투과부의 물의 농도도 점진적으로 감소하게 된다. 특히 80 °C 이후에 변화폭이 증가하게 된 것은 에탄올의 끓는점이 약 78 °C이기 때문으로 사료된다. 이러한 경향은 친수성 무기막을 사용한 다른 연구

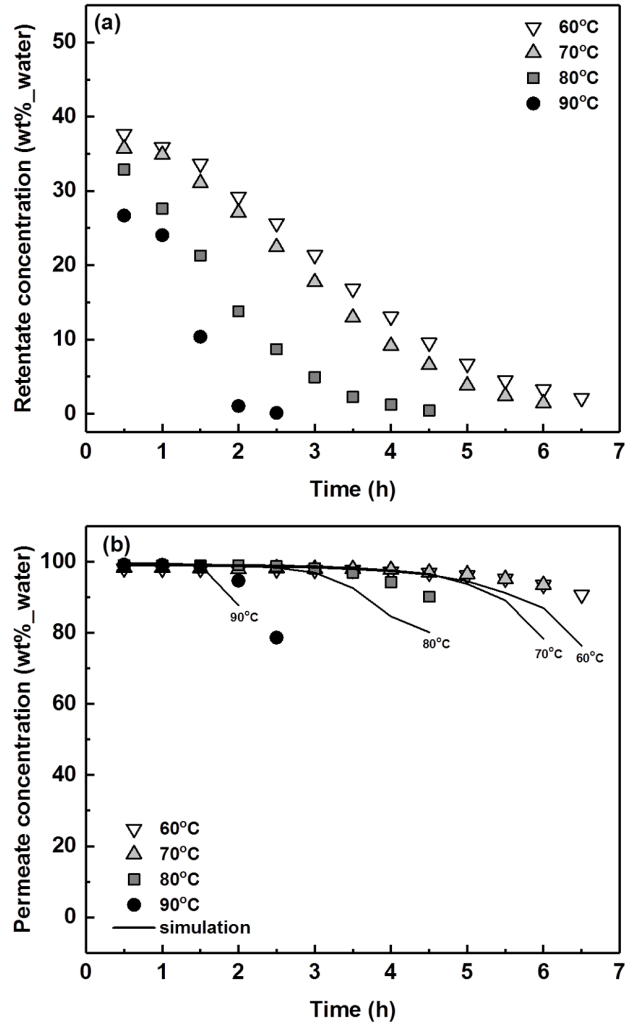


Figure 4. Water concentration change with time in water/ethanol binary mixture (a) at retentate side (without simulation) and (b) at permeate side (with simulation).

그림의 실험결과와 유사한 경향성을 나타내었다[12].

Figure 5에는 공급부 물의 농도변화에 따른 투과플럭스 및 분리계수 변화를 온도별로 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 공급부 물의 농도가 높을수록, 온도가 높을수록 물의 투과 플럭스가 증가함을 확인하였다. 온도에 따라 투과플럭스가 증가하는 이유는 온도가 증가하여 포화수증기압이 증가하게 되고(Equation (18)) 이로 인해 투과증발의 구동력인 압력의 차가 증가하기 때문이다(Equation (15)와 (16)). 또한 분자간의 확산저항도 낮아지며, 분자간의 점성도 낮아지게 되므로 분자운동이 활발해진다. 그러나 분리계수의 경우에는 공급부의 물의 농도가 감소할수록 증가하는 경향을 나타내었는데, 이는 물의 투과량은 공급부의 물의 농도가 낮아지면서 빠르게 감소하였지만, 에탄올의 투과량은 상대적으로 감소하는 폭이 크지 않았기 때문이었던 것으로 사료된다. 물/에탄올의 분리계수는 90 °C 조건에서 최대 약 3,000 정도로 측정되어 물/에탄올 혼합물로부터 물을 효과적으로 제거할 수 있음을 확인하였다. 이러한 경향은 Kita et al.[11]의 결과와도 일치한다.

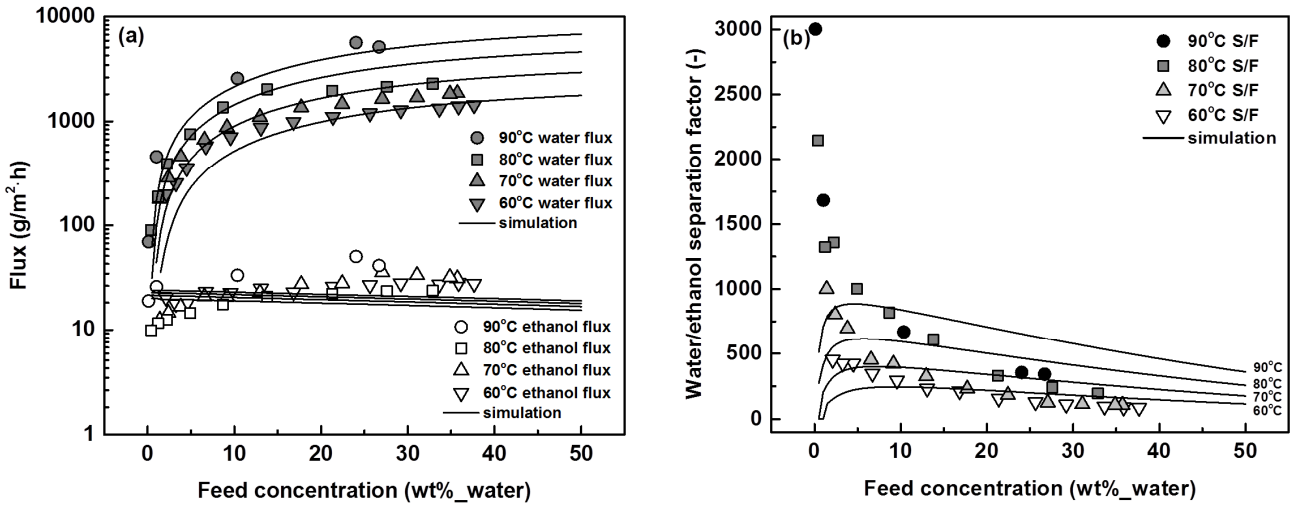


Figure 5. Effect of water concentration on permeate fluxes and separation factors in water/ethanol binary mixture (a) flux and (b) water/ethanol separation factor.

4.2.2. 물과 이소프로필알코올 혼합물에서의 분리

물과 이소프로필알코올의 혼합물을 이용한 실험에서는 물과 에탄올을 약 60 : 40 wt%의 비율로 혼합하여 실험을 진행하였다. 시간에 따른 투과부와 잔류부의 물 농도의 변화를 온도별로 Figure 6에 나타내었다. 앞에서 진행한 실험과 같이 회분식 순환 공정을 사용하여기 때문에 시간이 지날수록 공급부 및 잔류부의 물 농도가 감소하였고(Figure 6(a)), 이로 인해 투과부의 물의 농도도 점차적으로 감소함을 확인할 수 있었다(Figure 6(a)). 온도가 높을수록 빠르게 물 농도가 큰 폭으로 감소함을 확인할 수 있었다. 특히 90 °C에서 특히 변화폭이 증가한 이유는 이소프로필알코올의 끓는점이 약 82 °C이기 때문으로 사료된다.

공급부 물의 농도변화에 따른 물과 이소프로필알코올의 투과플럭스 변화와 분리계수의 변화를 온도별로 Figure 7에 나

타내었다. Figure 7(a)에서 볼 수 있듯이, 물/이소프로필알코올 혼합물의 경우, 공급부 물의 농도 높아질수록 물의 투과플럭스가 증가하였고, 이소프로필알코올의 투과플럭스는 감소하였다. 이는 앞의 물/에탄올 투과증발 거동과는 반대의 현상을 나타내었으나, 전형적인 제올라이트 분리막의 물/알코올 투과증발 분리 거동과는 일치하였다. 한편 실험 온도를 높일수록 각 성분의 투과플럭스가 높아짐을 확인하였다. 이러한 이유는 앞의 물/에탄올 혼합물의 경우와 마찬가지로 포화수 증기압이 증가하고, 분자간의 확산저항이 낮아지기 때문으로 사료된다. 다만 공급부의 물 농도 10~20% 구간에서 물의 투과량은 급격히 증가하였고, 반대로 이소프로필알코올은 급격히 감소하였기 때문에, 이 구간에서 물/이소프로필알코올 분리 계수가 가장 높게 나올 수 있었다(Figure 7(b)). 이러한 현상은, 비록 투과 메커니즘은 완전히 다르지만, 기존에

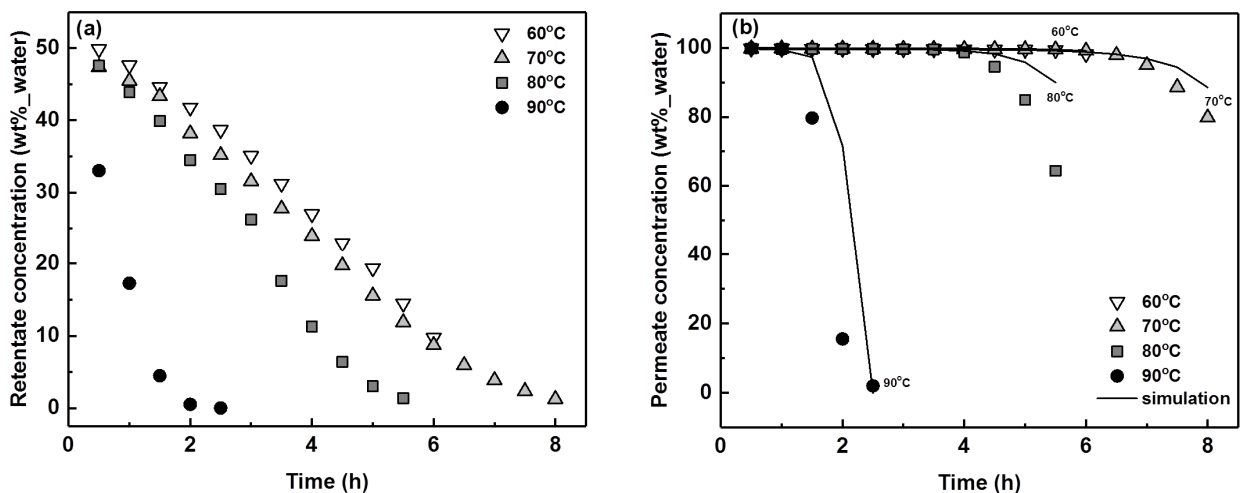


Figure 6. Water concentration change with time in water/IPA binary mixture (a) at retentate side (without simulation) and (b) at permeate side (with simulation).

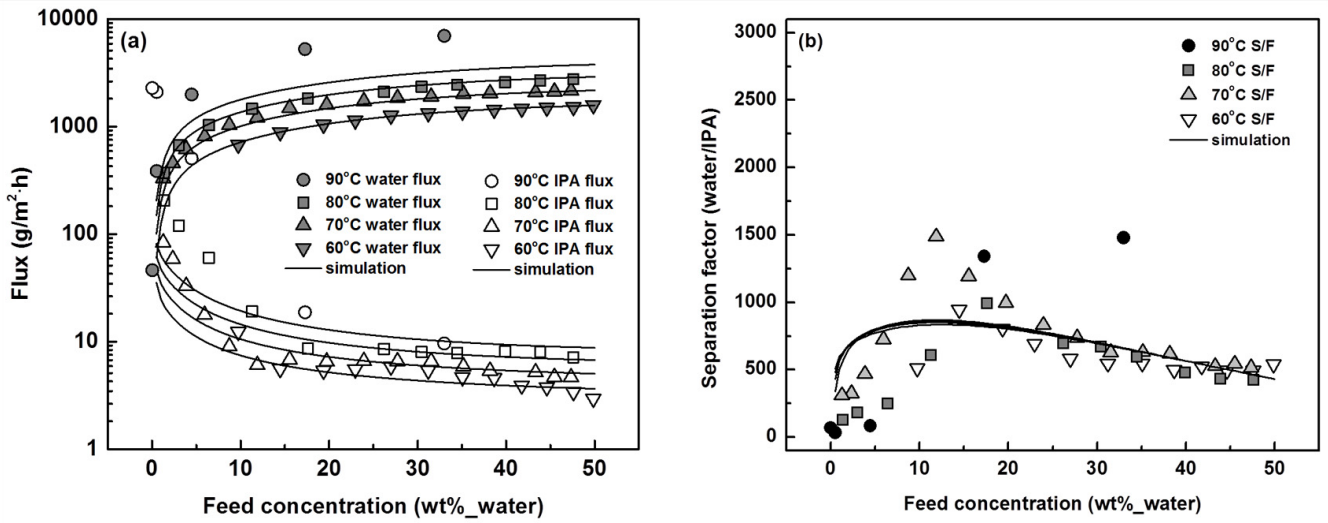


Figure 7. Effect of water concentration on permeate fluxes and separation factors in water/IPA binary mixture (a) flux and (b) water/IPA separation factor.

보고된 고분자의 팽윤 현상에 의해서 물의 농도가 5% 이하로 낮을 때 분리계수가 높아지고 5%를 벗어나면서 감소하는 거동을 보인 친수성 고분자 분리막의 경우와 유사한 경향성을 나타내었다[12]. 물/이소프로필알코올의 경우 70 °C 조건에서 최대 약 1,500 정도의 분리계수를 보이고 있음을 확인하였다.

4.3. 전산모사 결과

Figure 8에는 ACM, DGM 및 GMS 모형을 이용하여 계산한 물, 메탄올, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올의 단일성분 투과플럭스를 실험값과 비교하여 나타내었다. 실험값과 예측값을 목적함수(objective function)인 SMAPE에 대입한 후 최소화 하는 방법으로 제올라이트 분리막의 흡착 및 확산상수를 추정하였다. 최적화는 MATALB Global Optimization 툴박스에 들어있는 GA를 이용했다. 대각선에서 가까울수록 예측값이 실험값을 잘 맞춘다는 것을 의미하며, 멀어질수록 예측

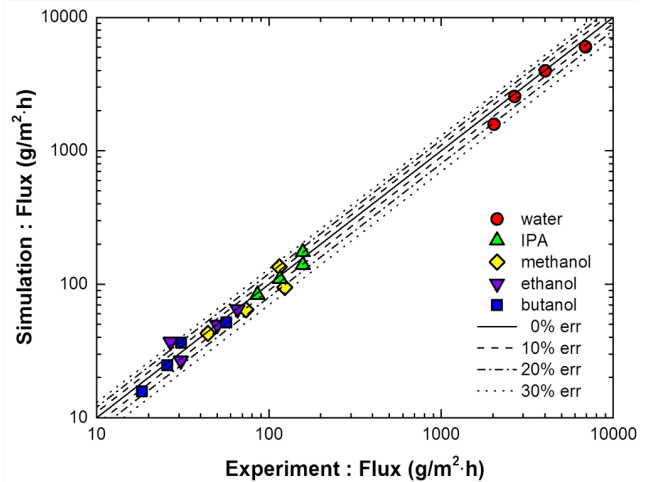


Figure 8. Compression between experimental and fitted results : water, methanol, ethanol, IPA, butanol fluxes.

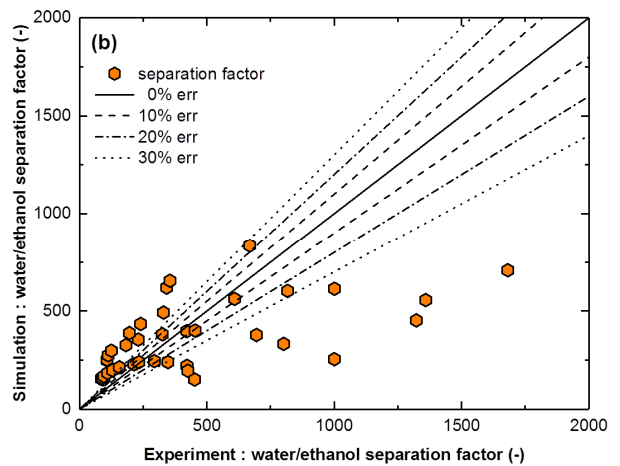
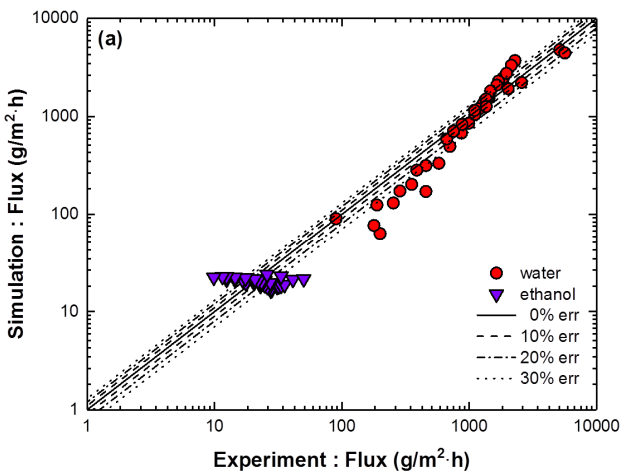


Figure 9. Compression between experimental and fitted results for (a) water and ethanol fluxes and (b) water/ethanol separation factor.

값이 실험값을 잘 맞추지 못한다는 것을 의미한다. 단일 성분의 경우, 그림에서 볼 수 있듯이 예측값과 실험값이 비교적 잘 일치하고 있음을 확인할 수 있다.

Figure 9와 Figure 10은 각각 물/에탄올, 물/이소프로필알코올 이성분계 혼합물의 투과플럭스 및 분리계수의 예측값을 실험값과 비교하여 나타내었다. 물/에탄올 이성분계 혼합물의 경우, Figure 5(a)에서 볼 수 있듯이 물의 투과플럭스 예측값은 실험값이 비슷한 결과를 보이고 있는 반면, 에탄올의 투과플럭스 예측값은 실험값과 큰 차이를 보이고 있다. 이러한 경향은 Figure 9(a)에서 조금 더 정확하게 볼 수 있다. 일반적으로는 물/알코올 혼합물의 공급시료 중 물의 농도가 증가할 경우 물의 플럭스는 상대적으로 증가하고 알코올의 플럭스는 상대적으로 감소하여야 하는데[24], 본 실험의 에탄올은 반대의 경향을 보이고 있다. 이로 인해 본 연구에서 제시한 GMS 모형으로는 정확한 예측이 불가능한 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Figure 9(b)의 선택도 비교 그림에서도 확인할 수 있다. 반면 물/이소프로필알코올 이성분계 혼합물의 경우, Figure 6(a)에서 볼 수 있듯이 물과 이소프로필알코올 모두 투과플럭스 예

측값이 실험값과 잘 맞고 있음을 확인할 수 있다. 다른 물/알코올 이성분계 혼합물과 마찬가지로, 공급시료 중 물의 농도가 증가할수록 물의 플럭스는 상대적으로 증가하고 이소프로필알코올의 플럭스는 상대적으로 감소하고 있다. 따라서 GMS 모형으로 비교적 정확한 예측이 가능하였다. 이러한 결과는 Figure 10(a)의 투과플럭스 비교 그래프와 Figure 10(b)의 분리계수 비교 그래프에서도 확인할 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 (주)파인텍에서 개발한 투과증발용 제올라이트 4A 분리막을 이용하여 물, 에탄올, 이소프로필알코올 단일 성분 및 혼합물의 투과도와 선택도를 확인하였다. 다양한 온도 및 농도조건에서 실험을 수행한 결과, 물/에탄올의 경우 최대 약 3,000의 분리계수, 물/이소프로필알코올의 경우 최대 약 1,500의 분리계수를 나타내었다. 이를 통해 본 연구에 사용된 제올라이트 4A 분리막이 에탄올과 이소프로필알코올로부터 물을 선택적으로 분리할 수 있다는 것을 확인하였다. ACM, GMS 모형 및 DGM 등을 적용하여 제올라이트 분리막에서 단일 및 혼합 성분 투과증발 거동을 예측하는 모형을 개발하였다. GA를 이용한 상수추정(parameter estimation)을 통하여 제올라이트 분리층의 흡착상수 및 확산상수를 구하였고, 추정된 상수를 개발된 모형에 적용하여 투과플럭스 및 선택도 등을 계산하였다. 물/에탄올 혼합물의 경우 예측값과 실험값이 다소 차이를 보였으나, 단일성분(물, 에탄올, 이소프로필알코올, 부탄올) 및 물/이소프로필알코올 혼합물의 경우 예측값과 실험값이 거의 일치함을 확인할 수 있었다. 온도, 압력 그리고 공급시료 등의 조성 등이 주어지면 모형을 이용하여 투과증발 거동을 예측할 수 있음을 확인하였다.

감사

본 논문은 한국에너지기술평가원과 산업통상자원부의 지원으로 수행된 과제(No. 20152020201130)의 연구결과입니다.

References

1. Binning, R. C., Lee, R. J., Jennings, J. F., and Martin, E. C., "Separation of Liquid Mixtures by Permeation," *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45-50 (1961).
2. Michales, A. S., Baddour, R. F., Bixler, H. J., and Choo, C. Y., "Conditioned Polyethylene as a Permselective Membrane. Separation of Isomeric Xylenes," *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1**, 14-25 (1962).
3. Aptel, P., Cunny, J., Jozefowicz, J., Morel, G., and Neel, J., "Liquid Transport through Membranes Prepared by Grafting of Polar Monomers onto Poly (Tetrafluoroethylene) Films. I. Some Fractionations of Liquid Mixtures by Pervaporation," *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061-1076 (1972).
4. Pereira, C. C., Habert, A. C., Nobrega, R., and Borges, C. P., "New Insights in the Removal of Diluted Volatile Organic

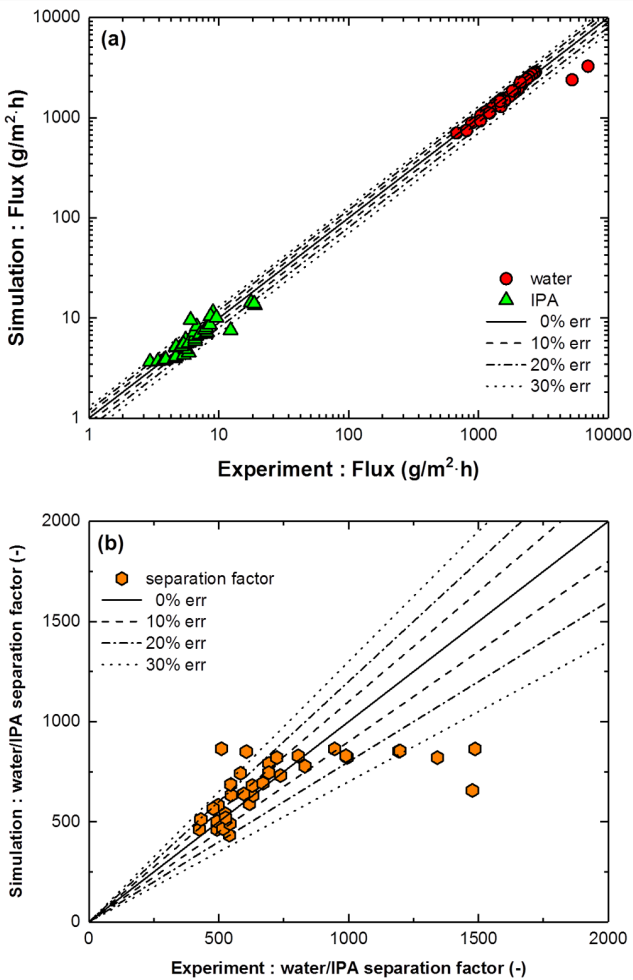


Figure 10. Comparison between experimental and fitted results for (a) water and IPA fluxes and (b) water/IPA separation factor.

- Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process,” *J. Membr. Sci.*, **138**, 227-235 (1998).
5. Hofmann, D., Fritz, L., and Paul, D., “Molecular Modelling of Pervaporation Separation of Binary Mixtures with Polymeric Membranes,” *J. Membr. Sci.*, **144**, 145-159 (1998).
 6. Lee, Y. M., “Pervaporation of Organic Liquid Mixtures through Polymer Membranes,” *Polymer*, **13**, 3-13 (1989).
 7. Hong, Y. K., and Hong, W. H., “Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution Using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane,” *Hwahak Konghak*, **36**, 524-524 (1998).
 8. Rautenbach, R., and Albrecht, R., “The Separation Potential of Pervaporation : Part 1. Discussion of Transport Equations and Comparison with Reverse Osmosis,” *J. Membr. Sci.*, **25**, 1-23 (1985).
 9. Liu, Q., Noble, R. D., Falconer, J. L., and Funke, H. H., “Organics/Water Separation by Pervaporation with a Zeolite Membrane,” *J. Membr. Sci.*, **117**, 163-174 (1996).
 10. Ahn, H. S., Lee, H. R., and Lee, Y. T., “NaY Zeolite Membrane Pervaporation for Dehydration from Ethylacetate Manufacturing Process,” *Korean Chem. Eng. Res.*, **43**, 366-370 (2005).
 11. Kita, H., Horii, K., Ohtoshi, Y., Tanaka, K., and Okamoto, K., “Synthesis of a Zeolite NaA Membrane for Pervaporation of Water/Organic Liquid Mixtures,” *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206-208 (1995).
 12. Won, W., Feng, X., and Lawless, D., “Pervaporation with Chitosan Membranes: Separation of Dimethylcarbonate/Methanol/Water Mixtures,” *J. Membr. Sci.*, **209**, 493-508 (2002).
 13. Bowen, T. C., Noble, R. D., and Falconer, J. L., “Fundamentals and Applications of Pervaporation through Zeolite Membranes,” *J. Membr. Sci.*, **245**, 1-33 (2004).
 14. Kasik A., and Lin, Y. S., “Organic Solvent Pervaporation Properties of MOF-5 Membranes,” *Sep. Purif. Technol.*, **121**, 38-45 (2014).
 15. Morigami, Y., Kondo, M., Abe, J., Kita, H., and Okamoto, K., “The First Large-Scale Pervaporation Plant Using Tubular-Type Module with Zeolite NaA Membrane,” *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251-260 (2001).
 16. Han, M., Kim, Y., Kim, Y., Chung, B., and Choi, G. W., “Bio-ethanol Production from Optimized Pretreatment of Cassava Stem,” *Korean J. Chem. Eng.*, **28**, 119-125 (2011).
 17. Noble, R. D., and Stern, S. A., *Membrane Separations Technology: Principles and Applications*, 1st ed., Elsevier Science, **도서**, 93-197 (1995).
 18. Mason, E. A., and Malinauskas, A. P., “Gas Transport in Porous Media : The Dustygas Model,” Elsevier Science Ltd., New York, 30-50 (1983).
 19. Tuchlenski, A., Uchytel, P., and Seidel-Morgenstern, A., “An Experimental Study of Combined Gas Phase and Surface Diffusion in Porous Glass,” *J. Membr. Sci.*, **140**, 165-184 (1998).
 20. Uchytel, P., “Gas Permeation in Ceramic Membranes Part 1. Theory and Testing of Ceramic Membranes,” *J. Membr. Sci.*, **97**, 139-144 (1994).
 21. Kapteijn, F., Moulijn, J. A., and Krishna, R., “The Generalized Maxwell-Stefan Model for Diffusional in Zeolites: Sorbate Molecules with Different Saturation Loadings,” *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2923-2930 (2000).
 22. Kapteijn, F., Bakker, W. J. W., Zheng, G., Poppe, J., and Moulijn, J. A., “Permeation and Separation of Light Hydrocarbons through a Silicalite-1 Membrane Application of the Generalized Maxwell-Stefan Equations,” *Chem. Eng. J.*, **57**, 145-153 (1995).
 23. Krishna, R., and van den Broeke, L. J. P., “The Maxwell-Stefan Description of Mass Transport Across Zeolite Membranes,” *Chem. Eng. J.*, **57**, 155-162 (1995).
 24. Oh, W. J., Jung, J. C., Yeo, J., Lee, J. H., Kim, H., Park, Y. C., Lee, D. H., Cho, C. H., and Moon, J. H., “Pervaporation of Binary Water/Methanol and Water/Butanol Mixtures through Zeolite 4A Membranes: Experiments and Modeling,” *Membr. J.*, **27**, 487-498 (2017).