

## 친수성 제올라이트 분리막을 이용한 알코올/물 혼합액으로부터의 물 분리

이혜련, 안효성, 이용택\*

충남대학교

(ytlee@cnu.ac.kr\*)

## Separation of water in alcohol/water mixture using hydrophilic zeolite membrane

Hyeryeon Lee, Hyoseong Ahn, Yongtaek Lee\*

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University

(ytlee@cnu.ac.kr\*)

## 서론

투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어인 투과 증발 공정(pervaporation)은 분리막을 사이에 두고 한쪽에 분리하고자 하는 혼합 액체를 흘려보내 분리막에 액체 혼합물 중 하나 또는 그 이상의 성분들이 선택 흡착하여 막을 통해 확산되고 진공에 연결된 막의 다른 쪽에서 그 압력차에 의하여 증발됨으로써 분리하는 방법을 말한다[1]. 특정 물질에 대한 선택도와 분리막을 통한 투과도를 기준으로 막의 성능을 평가할 수 있다. 세라믹 분리막은 고분자 분리막에 비하여 열적, 기계적, 화학적 안정성이 높기 때문에 많은 연구가 수행된 바 있다. 이 중 제올라이트 분리막은 결정의 특성으로 인하여 분자체 역할을 할 수 있으므로 최근 관심의 대상이다[2]. 친수성 제올라이트를 이용한 특정 물질에 대한 분리는 주로 알콜계 물질의 분리[2~4, 9], 물/아세톤, 물/DMF, 물/디옥산에 대한 분리 연구[5], 물/THF[10]등이 수행된 바 있다.  $\alpha$ -알루미나 튜브를 지지체로 사용하여 기체 분리용 NaA 제올라이트 분리막을 합성한 후 He, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>와 같은 기체에 대한 투과 연구도 수행되었다[8~9].

본 연구에서는 제조된 친수성 제올라이트 분리막을 이용하여 메틸 알콜, 에틸 알콜 그리고 프로필 알코올과 물이 혼합된 수용액으로부터의 물의 분리 투과 특성을 실험적으로 고찰하고자 하였다. Table 1에 각 알코올의 물리적 특성을 나타내었다.

## 이론

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

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

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

여기서  $Y_{H_2O}/Y_{Alcohol}$ 는 투과액에서의 물/알코올의 질량비이고,  $X_{H_2O}/X_{Alcohol}$ 는 공급된 물/알코올의 질량비를 나타낸다. P는 투과된 물의 질량(g), A는 투과 면적(m<sup>2</sup>), t는 투과 시간(hr)을 의미한다.

## 실험

제올라이트 분리막 합성에 사용되는 지지체는 4.7cm 길이  $\alpha$ -알루미나 튜브(O.D. 1cm, I.D. 0.7cm, USF/Schumacher, U.S.A)를 양 끝을 유약을 얇게 발라 2회 소성하여 증류수로 1차 세척을 한 뒤, 2차로 초음파 세척을 한 후에 이용하였다. 그리고 세척을 한 튜브를 진공오븐에서 105°C로 1시간 이상 건조한다. NaA 제올라이트 합성 시 사용된 원료의 조

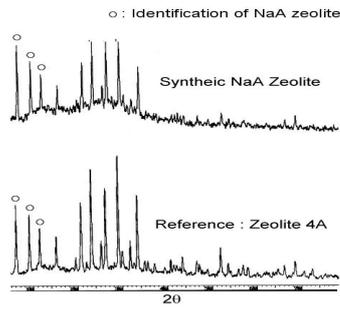
성 비율은 1Si : 2Al : 2Na : 120H<sub>2</sub>O이며 NaY 제올라이트 합성 시의 원료 조성 비율은 5 Si : 1 Al : 14 Na : 420 H<sub>2</sub>O이다. Si의 원료로서 Aerosil 300(Fumed silica, Degussa, Germany)과 Ludox AS 40(40wt% SiO<sub>2</sub>, DuPont, U.S.A)을 사용하였고, Al와 Na의 공급 원료로서 NaAlO<sub>2</sub>(Wako pure chemical industries, Japan)와 NaOH(EP grade, Deajung, Korea)을 사용하였다. 이들 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다. 합성 후 튜브로부터 나온 제올라이트 분말을 건조하여 X선 회절 분석기(X-ray diffraction, D/Max-IIIB, Rigaku Co., Japan, 30kV, 15mA) 분석에 사용한다. 또한 튜브의 안쪽에 형성된 제올라이트 분리막의 결정과 두께를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(scanning electron microscopy, S-2350, Hitach, Japan) 분석을 수행한다.

제조된 NaA 제올라이트 분리막(4.2Å)과 NaY 제올라이트 분리막(7.4Å)의 세공의 크기보다 동력학적 지름이 큰 tri-isopropyl benzene(TIPB, 지름=8.2Å)을 이용하여 투과 증발 실험을 하여 결함 여부를 검사한다. 결함 시험을 통하여 결함 없음이 확인된 제올라이트 분리막을 사용하여 투과 증발 실험을 한다. 알코올을 80wt%~99wt%까지의 공급액 농도 범위에서 투과 증발 실험을 하였으며 공급액과 투과액의 농도 분석을 위해 기체 크로마토그래피(M600D, 영린과학, 칼럼 : Porapak Q, Supelco)로 분석하였다.

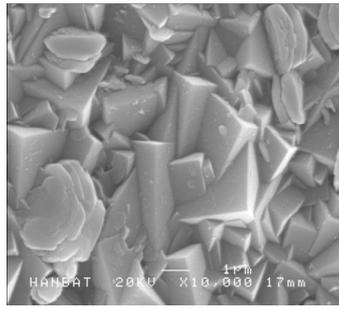
### 결과 및 토론

실험을 통하여 합성된 NaA와 NaY 제올라이트 분말의 X선 회절 분석(XRD) 결과를 Fig. 1에 나타내었다. A형 제올라이트와 Y형 제올라이트의 기준 물질로 각각 Aldrich사의 Molecular sieve 4A와 Y powder를 사용하였으며 참고문헌[8]을 참조하여 기준 물질이 NaA형 제올라이트와 NaY형 제올라이트임을 확인하였다. 그림에서 볼 수 있듯이 본 연구를 통하여 합성된 제올라이트는 각각 NaA형 제올라이트와 NaY형 제올라이트에 해당함을 확인할 수 있다. Fig. 2, 3에 NaA와 NaY 제올라이트 분리막의 주사전자현미경(SEM) 사진을 각각 나타내었다. Fig. 2의 (a)에서 알 수 있듯이 약 1 $\mu$ m의 결정 크기를 갖는 NaA 제올라이트 결정이 형성되었음을 알 수 있고, (b)를 통하여 NaA 제올라이트 막이 약 5~6 $\mu$ m 범위의 두께로 고르게 형성되었음을 알 수 있다. Fig. 3의 (a)에 NaY의 결정을 나타내었고 (b)에서 볼 수 있듯이 3~5 $\mu$ m의 두께로 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다.

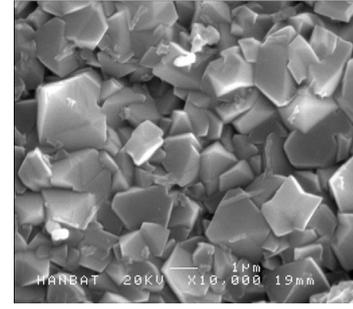
NaA와 NaY 제올라이트 분리막을 이용한 투과 증발 실험에서의 분리도와 물투과도를 식 (1)과 (2)를 통하여 각각 계산하였으며 그 결과를 Fig. 4와 5에 각각 나타내었다. 먼저 Fig. 4의 (a)에 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 알코올 투과 증발 실험을 결과 공급 농도에 따른 분리도를 나타내었다. 알코올의 농도가 증가함에 따라 물의 공급 농도가 감소하기 때문에 알코올의 종류에 관계없이 분리도가 감소함을 보였다. (b)는 물의 투과도를 보여주고 있는데 물의 공급량이 줄어들수록 물의 투과도 역시 줄어드는 경향을 보였다. Fig. 5에는 NaY 제올라이트 분리막을 이용한 투과 증발 실험 결과를 나타내었다. NaA 제올라이트 분리막의 경우와는 달리 NaY 제올라이트 분리막에 대한 분리도 결과는 농도에 상관없이 비교적 일정한 값을 갖는 것으로 나타났는데 이는 NaY의 세공의 크기와 상관이 있는 것으로 판단된다. NaY의 세공 크기는 7.4Å이고 알코올의 세공크기는 Table 1에 표시한 것과 같이 메탄올이 3.6Å, 에탄올이 4.5Å, 프로판올이 4.5Å이므로 친수성 막이라 할지라도 먼저 흡착된 물이 압력에 의해서 막을 통과하면 알코올 역시 빠져나올 수 있기 때문인 것으로 판단된다.



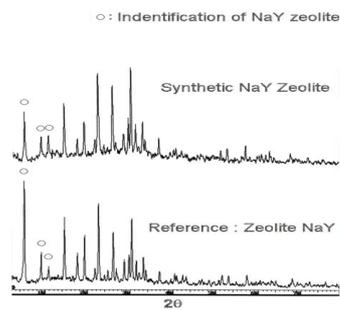
(a)



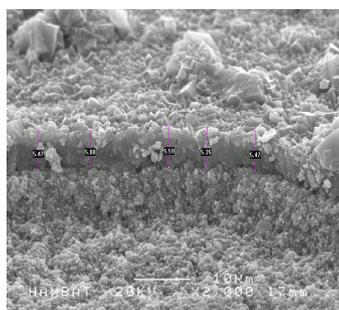
(a)



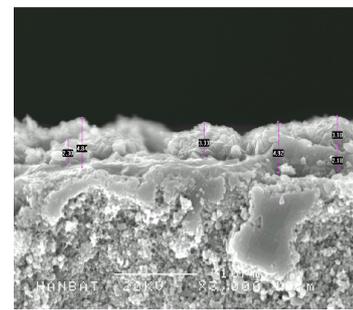
(a)



(b)



(b)

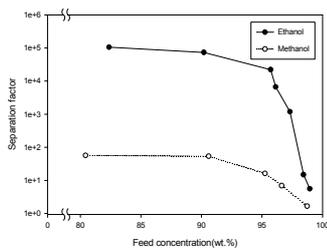


(b)

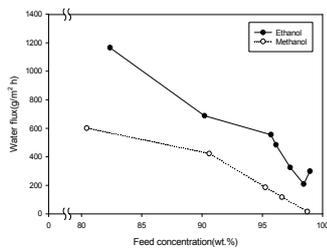
Fig. 1 XRD patterns for both reference zeolite and synthetic zeolite((a) NaA zeolite, (b) NaY zeolite)

Fig. 2 SEM micrographs of (a) surface and (b) cross section of NaA zeolite membrane on  $\alpha$ -alumina tube

Fig. 3 SEM micrographs of (a) surface and (b) cross section of NaY zeolite membrane on  $\alpha$ -alumina tube

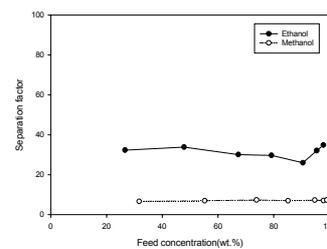


(a)

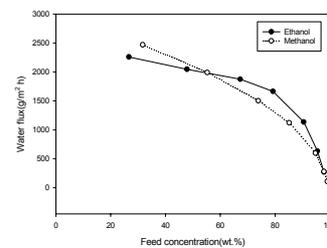


(b)

Fig. 4 (a) Separation factor and (b) water flux of NaA zeolite membrane



(a)



(b)

Fig. 5 (a) Separation factor and (b) water flux of NaY zeolite membrane

Table 1. Physical and chemical constants of alcohol

	Methyl alcohol	Ethyl alcohol	Propyl alcohol
분자식	CH <sub>3</sub> OH	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> OH
밀도(20℃)	0.7866	0.7893	0.8038
점도(20℃, cP)	0.541	1.17	2.256
동력학적 반지름(Å)	3.626	4.530	4.549
끓는점(℃)	64.70	78	97.20
녹는점(℃)	-97.68	-116	-126.2

### 감사

이 논문은 2002년도 한국학술진흥재단의 지원에 의하여 연구되었음(KRF-2002-041-D00115)에 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

1. 이영무, "고분자막을 통한 유기액체 혼합물의 투과증발 분리", 폴리머, 13(1), 3(1989)
2. 최호상, 김재홍, 이석기, 박현휘, "NaA 제올라이트 막에 의한 이소프로필 알코올 수용액의 탈수 분리 특성", 멤브레인, 12(3), 158(2002)
3. 김건중, 나세중, "다공성 제올라이트 멤브레인의 합성 및 알코올/물 분리에의 응용", 멤브레인, 9(2), 97(1999)
4. Masakazu Kondo, Mitsuru Komori, Heidetoshi Kita and Ken-Ichi Okamoto, "Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane", *Journal of Membrane Science*, 133, 133(1997)
5. Hidetoshi Kita, Kohji Horii, Yasuharu Ohtoshi, Kazuhiro Tanaka and Ken-Ichi Okamoto, "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures", *Journal of Materials Science Letters*, 14, 206(1995)
6. 14. Kanna Aoki, katsuki Kusakabe and Shigeharu Morooka, "Gas permeation properties of A-type zeolite membrane formed on porous substrate by hydrothermal synthesis", *Journal of Membrane Science*, 141, 197(1998)
7. Kanna Aoki, Katsuki Kusakabe and Shigeharu Morooka, "Separation of gases with an A-type zeolite membrane", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 39, 2245(2000)
8. M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, R. Von Ballmoos, "Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites", *Zeolites*, 16(5~6), 323(1996)
9. D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah and D. Bhattacharyya, "Pervaporation of alcoho-water and dimethylformaide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes : mechanisms and experimental results", *Journal of Membrane Science*, 179, 185(2000)
10. Shiguang Li, Vu A. Tuan, Richard D. Noble and John L. Falconer, "Pervaporation of water/THF mixtures using zeolite membrane", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 40(21), 4577(2001)