

분자체를 이용한 IPA-Water 혼합물의 흡착특성에 관한 연구

김 별, 이 용, 이동현*
 성균관대학교 화학공학과
 (dhlee@skku.edu*)

A Study on Adsorption Characteristics of IPA-Water Azeotropic Mixture for Molecular Sieves

Xing Jin, Yoong Lee, Dong Hyun Lee*
 Department of Chemical Engineering, Sungkyunkwan University
 (dhlee@skku.edu*)

서 론

순도 99.9wt%이상의 IPA(isopropyl alcohol)는 페인트, 잉크 및 전자, 의약부분의 원재료로 널리 사용되고 있다 [1]. 또한 주요 반도체분야에서 세정정보조제로 사용되고 있다. 따라서 상업적인 측면에서 세정후의 폐용액으로부터 IPA의 회수에 대한 세부연구가 주요 관심사가 되고 있다 [2].

IPA는 상압에서 87.4-87.7 wt% 조성과 80.3-80.4 °C에서 물과 공비혼합물(azeotrope)을 이룬다 [3]. 따라서 기존의 증류법으로 공비조성 이상의 고순도 IPA를 얻으려면 무한대의 트레이(tray)가 필요하기 때문에 이 방법은 사실상 불가능하다 [1]. 대부분의 경우 공비혼합물들을 분리하기 위하여 특수한 방법들을 필요로 한다 [4]. 그래서 공비증류, 반응증류, 추출증류, 멤브레인 공정 및 흡착등과 같은 공비혼합물들을 분리하기위한 다양한 방법들이 제안되어 왔다 [5].

수분이 많이 포함된 IPA는 이런 방법들을 통하여 수분을 어느 정도 제거할 수 있다. 그러나 IPA를 상업적으로 이용하기 위해서는 수분의 함량이 ppm 단위이하로 유지되어야 한다. 그리고 이 프로세스들은 모두 비용이 너무 비싸기 때문에 더 효율적인 분리 방법을 찾아낼 필요성이 있다. 흡착법은 원가를 인하시킬 수 있는 잠재 가능성이 크기 때문에 고려해 볼 가치가 있는 방법이다 [5]. 화학첨가제(entrainer, solvent, or catalyst)를 사용하는 것보다 흡착제를 사용하는 것이 운전비를 줄일 수 있는 잠재적인 방법인데 왜냐하면 흡착제의 가격이 저렴하기 때문이다. 또한 적절한 흡착제를 선택하는 것이 다른 화학 첨가제를 선택하는 것 보다 더 용이하기 때문이기도 하다 [3].

본 연구는 4Å molecular sieve를 사용한 다양한 실험조건하에 IPA-Water 공비혼합물로부터 IPA분리공정의 최적화 및 본 흡착연구에 있어 shrinking-core 모델 적용가능성 평가와 함께 흡착속도 및 흡착사이클 등의 설계변수를 결정할 수 있는 공학적 데이터를 제시하고자 한다.

실 험

실험에 사용된 반응기는 높이 0.9 m, 내경 0.053 m의 스테인레스로 제작되었다. 실험에 사용된 흡착제는 평균 직경이 1.59 mm 이고 pore size가 4Å인 구형 zeolite molecular sieve이다. IPA-Water 혼합용액은 증류수와 isopropyl alcohol(minimum purity 99.5 wt%)를 혼합하여 IPA-Water 용액을 제조하였다. 본 실험 장치의 개략도는 Fig. 1에 나타내었다.

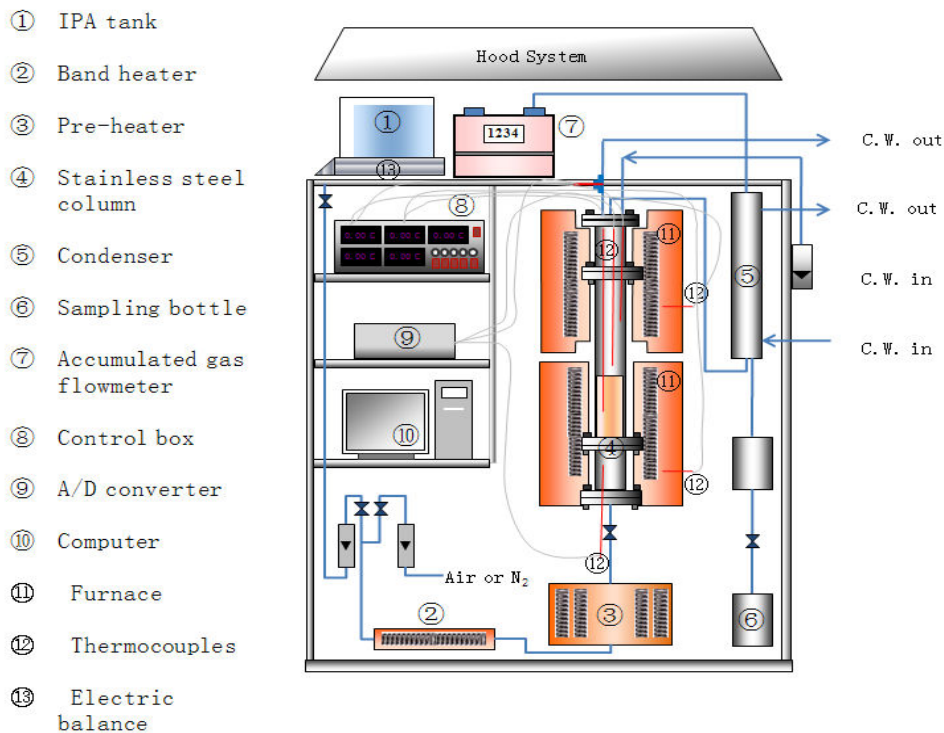


Fig. 1. Fixed-Bed를 이용한 흡착장치의 개략도.

본 실험에서는 먼저 4\AA molecular sieves를 반응기 column내에 채워 넣는다. 반응기 상부에 설치된 용기 내에 IPA-Water 혼합용액을 채우고 유량계를 통해 반응기로 흘러 보낸다. 이때 혼합용액은 두 개의 예열 heater를 거치면서 stream 상태로 지나게 된다. 반응기 내부온도는 상하 2 단 furnace를 이용해서 설정한 온도를 유지 했고, 실험 중 생기는 흡착열이 반응기 내에 스테인레스 튜브로 만들어진 냉각 장비를 써서 제거 하였다. 반응기 column 각각 위치의 온도는 K-type thermocouple를 이용하여 측정했고, 측정된 온도 data는 temperature recorder (TLOG-1500)를 통해 computer로 기록하였다. 반응기 column에서 나오는 IPA-Water 증기의 습도는 hygrometer로 측정하였고, 증기는 냉각기를 통과하여 냉각 시킨다. 냉각기 통과 후 응축이 이루어지지 않은 IPA-Water 혼합 증기의 부피는 적산 유량계를 이용하여 측정하였다. Hygrometer로 측정된 습도 data를 계산해서 breakthrough curves를 그렸다. 실험 변수들은 Table 1에 나타난 것처럼 선택하였다.

Table 1 실험 변수 및 범위

variables	ranges
initial bedtemperatures	150 °C, 175 °C, 200 °C, 225 °C
volumetric flow rates of the inlet stream	2.5 ml/min, 5 ml/min, 7.5 ml.min, 10 ml/min
composition of feed	85 wt%, 87.5 wt%, 90 wt%, 92.5 wt%, 95 wt% IPA
quality of the molecular sieve	140 g, 180 g, 220 g, 260 g

결과 및 토론

Fig. 2는 반응기 내부온도가 breakthrough time에 미치는 영향을 알아보기 위해 IPA-Water 혼합물의 유입 농도를 85wt%, 부피유량을 10 ml/min, 그리고 반응기 내부온도를 각각 150 °C, 175 °C, 200 °C와 225 °C로 설정하여 얻은 breakthrough curves이다. 반응기 내에 loading한 흡착제의 양은 260g 이다. 그림에서 C는 흡착탑을 통과한 후 수분의 농도이고 C₀은 흡착탑에 들어가기 전의 수분의 초기 농도이다. 따라서 C/C₀은 흡착질의 dimensionless concentration이 된다. 그림에서 나타낸 것처럼 C/C₀은 150 °C, 175 °C, 200 °C와 225 °C에서 시간이 지남에 따라 증가하였다. 그리고 4Å molecular sieve의 물에 대한 흡착 능력은 각각의 온도 조건에서 모두 초기 15 분간 높은 수준으로 유지되다가 이후 급격히 감소하며 약 65 분 이후에는 더 이상의 흡착이 이루어지지 않았다. Breakthrough time은 반응기 내부 온도의 증가에 따라서 감소하였다. Breakthrough time은 150 °C 일 때 65 분이지만 225 °C 일 때는 50 분으로 줄어들었다. 이러한 결과는 온도의 증가에 따른 분자의 자유도 활성화증가로 설명될 수 있는데 분자의 자유전하는 온도의 증가에 따라 활발하게 변한다 [6]. 그리고 각 온도에 따른 단위흡착제당 물의 흡착량은 150 °C에서 0.169 g water/g zeolite, 175 °C에서 0.143 g water/g zeolite, 200 °C에서는 0.116 g water/g zeolite이며, 225 °C일 때는 0.091 g water/g zeolite이다. 이로써 IPA-Water 증기 혼합물 중 증기는 흡착탑의 내부 온도가 높을수록 흡착율이 떨어짐을 알 수 있다.

Fig. 3은 흡착제의 사용량이 breakthrough time에 미치는 영향을 알아보기 위해 IPA-Water 혼합물의 유입 농도를 85wt%, 부피유량을 10 ml/min, 그리고 반응기 내에 loading한 흡착제의 양을 각각 140 g, 180 g, 220 g와 260 g로 설정하여 얻은 breakthrough curves이다. 여기에서 반응기 내부온도는 150 °C로 유지 하였다. Fig. 2에서 나타낸 것과 마찬가지로 C/C₀은 140 g, 180 g, 220 g와 260 g에서 시간이 지남에 따라 증가하였다. 그리고 breakthrough time은 반응기 column내에 loading한 흡착제의 양의 증가에 따라서 증가하였다.

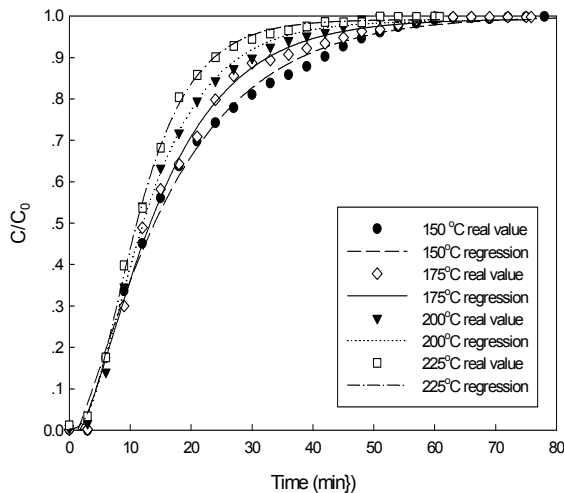


Fig. 2. 반응기 내부온도가 breakthrough time에 미치는 영향 (10 ml/min-85 wt%IPA, 260 g 4Å molecular sieve).

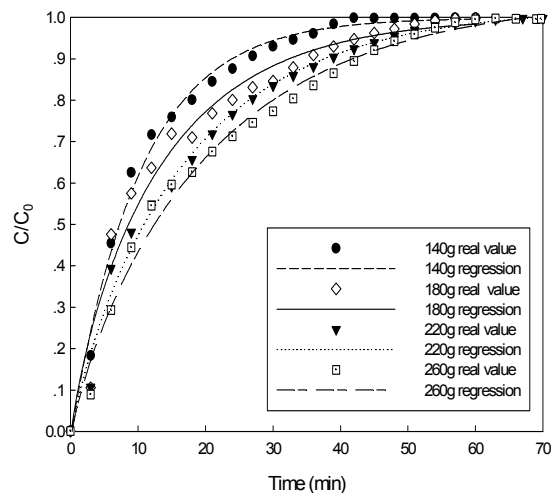


Fig. 3. 흡착제의 사용량이 breakthrough time에 미치는 영향 (10 ml/min-85 wt%IPA, 150 °C).

결론

4Å molecular sieve는 물을 흡착함으로써 IPA-Water 공비혼합물을 분리시킬 수 있는 능력을 가지고 있다. 공비점 이상에서 IPA-Water 증기 혼합물중 증기는 흡착 탑의 내부 온도가 높을수록 흡착율이 떨어졌다. 그리고 breakthrough time은 반응기 column내에 loading한 흡착제의 양의 증가에 따라서 증가하였다. 또한 4Å molecular sieve의 물에 대한 흡착 능력은 초기에는 높은 수준을 유지하지만 시간이 지날수록 급격히 감소되었다.

참고문헌

1. Cho and Jeon, *Korean J. Chem. Eng.*, **23**, 1 (2006).
2. Arifin and Chien, *Chemical Engineering Science*, **59**, 4567(2004).
3. M. Mujiburohman et al, *Separation and Purification Technology*, **48**, 92 (2006).
4. Hilmen, Eva-Katrine, "Separation of Azeotropic Mixtures: Tools for Analysis and Studies on Batch Distillation Operation." Retrieved on 24 March 2007, (2000).
5. Fawzi Banat et al, *Adsorption Science & Technology*, **21**, 9 (2003).
6. M.J. Carmo and J.C. Gubulin, *Braz. J. Chem. Eng.*, **14**, 3 (1997).