

에스테르 반응 혼합물의 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발

이혜련, 안효성, 이수복*, 이용택
충남대학교 화학공학과, 한국화학연구원 화학기술연구부*

Pervaporation of Esterification Mixtures by Zeolite Membrane

Hye Ryeon Lee, Hyoseong Ahn, Soobok Lee and Yongtaek Lee
Department of Chemical Eng. Chungnam National University,
Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chemical
Technology*

1. 서론

2,2,2-trifluoroethylalcohol(TFEA)는 methacrylic acid(MA)와 에스테르화 반응에 의해 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate(TFEMA)를 제조할 수 있으며 TFEMA는 CF_3 기를 갖고 있는 methacrylate 단량체로써 이를 이용하여 합성한 고분자는 매우 우수한 발수성을 갖게 된다. TFEA와 MA의 에스테르화 반응에 의하여 생성물로 TFEMA와 물을 얻을 수 있으며 에스테르화 공정에서 물이 선택적으로 제거가 된다면 정반응이 계속 진행되어 TFEMA의 효율적 생산이 가능할 것으로 사료된다. 반응 생성물로부터 물을 분리, 제거할 수 있는 방법 중의 하나로서 에너지 소모가 적은 분리막 투과증발법(pervaporation)을 고려할 수 있다. 분리막으로서 고분자 분리막에 비하여 많은 장점을 지닌 제올라이트 분리막이 투과증발법에 응용될 수 있다.

본 실험에서는 수열합성법으로 친수성 제올라이트 NaA와 NaY 제올라이트 분리막을 제조하여 에스테르 반응 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하고자 하였으며 특히 실험 농도 및 온도 변화에 따른 분리 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 문헌 고찰

제올라이트 분리막을 이용한 투과증발 기술은 분리막 모듈 내의 진공 유지에 필요한 전력만을 필요로 하는 저에너지 소비기술이며, 제올라이트 분리막은 고분자 투과

증발 분리막과 비교하여 열적, 기계적, 생물학적 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다[1].

Kita 등[2]은 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 다양한 유기물과 물의 혼합물을 투과 증발로 분리하는 연구를 수행하였고 Hashimoto 등[3]은 알루미늄 튜브에 A형 제올라이트를 형성시키는 합성 조건인 원료 물질, 합성 온도와 반응 시간이 제올라이트의 형성에 미치는 영향을 연구하였다. Kondo 등[4]은 Kita 등의 NaA 제올라이트의 합성법을 이용하여 에탄올/물의 혼합물을 투과증발법을 이용하여 분리하였다. Sterte 등[5]은 알루미늄 웨이퍼 위에 단방향 결정성을 지닌 LTA 층을 형성시킬 수 있음을 보고하였다. 제조된 LTA 층은 EDS 측정 결과 Si/Al 비율은 1.1이었으며, 약 500nm 두께와 330nm의 결정 크기를 갖는다고 보고하였다.

Noble 등[6]은 X형 제올라이트 분리막의 제조 및 투과 증발에 관한 연구 결과를 보고하였다. 제조된 X형 제올라이트 분리막에 대해 다양한 기체의 투과 실험을 통하여 분리막의 특성을 파악하였으며, 1,3-프로판디올/글리세롤/물 혼합물의 투과 증발 실험을 수행하였다. Weh 등[7]은 합성된 NaY 제올라이트를 결정 성장 핵으로 사용하여 NaX 제올라이트를 수열 합성한 결과를 발표하였다. 300K에서 단일 기체 투과 실험 결과 $H_2 > CH_4 > N_2 > O_2 > CO_2 > n-C_4H_{10} > SF_6$ 의 투과도를 나타내었다고 보고하였다. Kita 등[8]은 NaX 및 NaY 제올라이트 분리막을 합성하여 다양한 유기화합물에 대한 투과 증발과 증기 투과 실험을 수행하였다.

3. 실험

USF/Schmacher의 α -alumina 튜브(O.D. 10mm, I.D. 7mm, 기공크기 $0.2\mu m$, 공극율 33%)를 양끝을 각각 1cm씩 내부 및 외부에 유약(glazing agent)을 이용하여 유리질로 코팅한 후 NaA와 NaY 제올라이트 분리막 합성 용액을 각각 1 Si : 1 Al : 4 Na : 60 H₂O와 5 Si : 1 Al : 14 Na : 420 H₂O의 비율로 제조하여 지지체의 내부에 합성하였다.

합성된 제올라이트 분리막의 구조 확인과 결정성장 상태를 관찰하기 위하여 X선 굴절 분석기(XRD, X-ray diffraction, D/Max-IIIB, Rigaku Co., Japan, 30kV, 15mA)와 주사 전자 현미경(SEM : Scanning electron microscope, S-2350, Hitach, Japan) 분석을 수행하였다. 실험에 사용한 장치는 Fig. 1에 나타내었고 농도를 가스크로마토그래피(GC, M600D, YoungLin, Korea)로 분석하였으며 칼럼으로 Porapak Q(Supelco)를 사용하였고 불꽃 이온화 검출기(FID, flame ionization detector)를 사용하였다.

4. 결과 및 토론

지지체 내부 표면에 합성된 NaA와 NaY 제올라이트 분리막의 XRD 분석을 Fig. 2에 나타내었고 결정 모양과 크기 확인을 위한 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 표준물질과 합성된 제올라이트의 패턴이 동일하므로 표면은 순수한 제올라이트로 구성되었음을 알 수 있다. Fig. 3에서 표면에 NaA는 약 5~6 μm , NaY는 3~5 μm 의 두께로 고르게 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 TFEA/물 혼합물에서의 농도와 온도에 따른 투과도를 나타내었는데 온도가 증가할 수 록 투과도는 증가하고 공급물질의 농도가 증가할 수 록 투과도가 감소하는 현상을 볼 수 있다. 이는 TFEA의 온도와 농도가 증가할 수 록 TFEA의 부분 증기압이 증가하고, 결과적으로 구동력이 커짐으로써 TFEA의 투과플럭스에 기여할 가능성이 증가하지만 물에 비하여 상대적으로 제올라이트와의 친화력이 작기 때문에 극히 제한된 범위에서 TFEA가 투과되는 것으로 판단된다. Fig. 5에 농도와 온도에 따른 물의 선택도를 나타내었다. 각 실험 농도 별로 TFEA 몰비 0.8까지는 실험 온도의 증가에 따라 선택도가 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도 상승에 따라 물의 투과플럭스가 증가하는 반면 TFEA의 투과플럭스는 매우 적은 양으로 일정하게 유지되기 때문인 것으로 판단된다. TFEA 몰비가 0.9 이상이 되면 선택도는 실험 온도의 증가에 따라 감소하며 TFEA 농도 증가에 따라 물의 농도가 상대적으로 매우 낮아져 물 투과플럭스의 증가율은 낮은 반면 TFEA 투과플럭스의 증가율은 급격히 상승하기 때문인 것으로 판단된다.

5. 참고문헌

1. T. Sano,, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto and F. Mizukami, "Potentials of Silicate Membranes for the Separation Alcohol/water mixtures studies in surface", *Science and Catalysis*, **84**, 1175(1994)
2. H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka and K. Okamoto, "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures", *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 206(1995)
3. T. Masuda, H. Hara, M. Kouno, H. Kimoshita and K. Hashimoto, "Preparatin of an A-type zeolite film on the surface of an alumina ceramic filter", *Microporous Materials*, **3**, 565(1995)
4. M. Kondo, M. Komori, H. Kita and K. Okamoto, "Tubular-type pervaporation

- module with zeolite NaA membrane”, *Journal of Membrane Science*, **133**, 133(1997)
5. J. Hedlund, B. Schoeman and J. Sterte, “Ultrathin oriented zeolite LTA films”, *Chemical Communications*, 1193-1194(1997)
 6. S. Li, Vu A. Tuan, J. L. Falconer and R. D. Nobel, “X-type zeolite membranes: preparation, characterization and pervaporation performance”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **53**, 59(2002)
 7. K. Weh, M. Noack, I. Sieber and J. Caro, “Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes”, *Microporous and Mesoporous Materials*, **54**, 27(2002)
 8. H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura and K. Okamoto, “Preparation of faujasite membranes and their permeation properties”, *Separation and Purification Technology*, **25**, 261(2001)

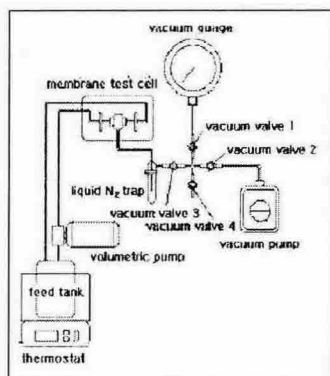


Fig. 1. A schematic of pervaporation apparatus.

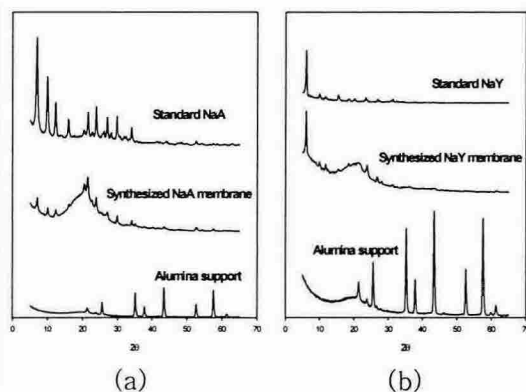


Fig. 2. XRD patterns (a) NaA and (b) NaY

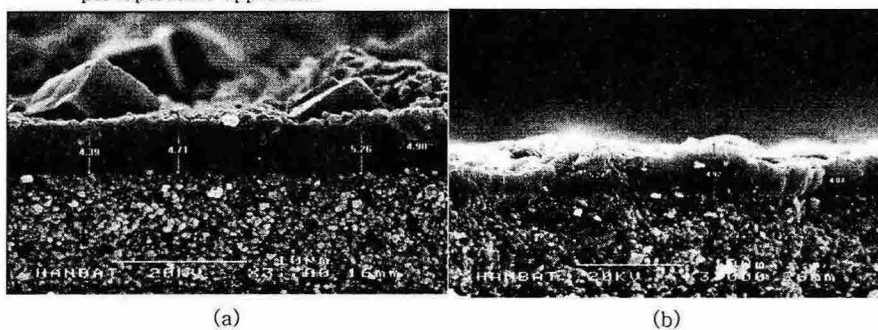


Fig. 3. Cross section of (a) NaA and (b) NaY zeolite membrane on α -alumina tube.

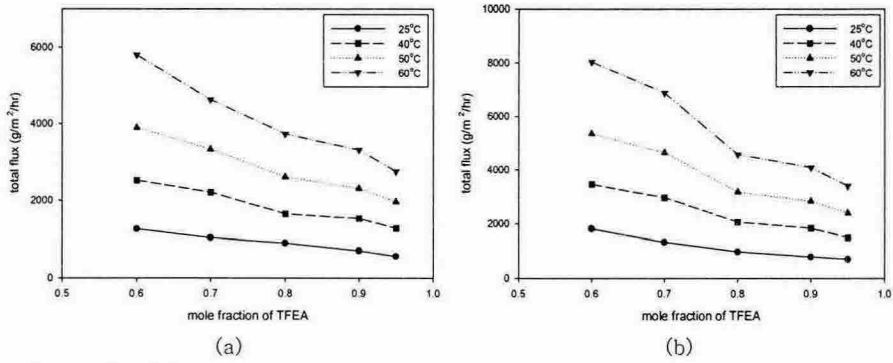


Fig. 4. Total flux through (a) NaA and (b) NaY zeolite membrane for TFEA/water pervaporation.

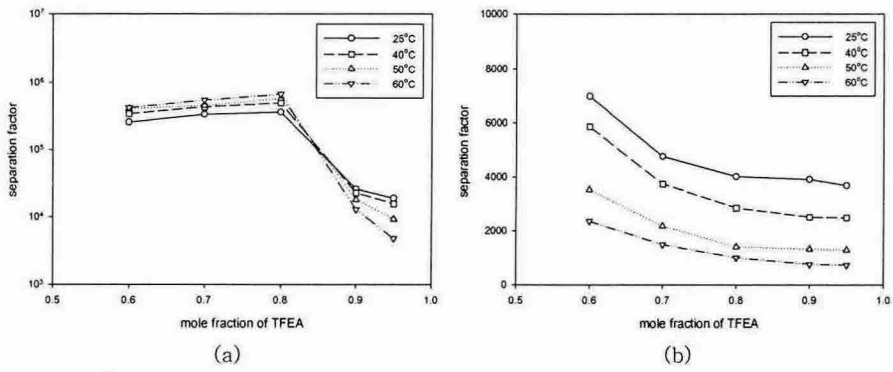


Fig. 5. Selectivity through (a) NaA and (b) NaY zeolite membrane for TFEA/water pervaporation.