

가교된 폴리비닐알콜 복합막을 이용한 불화에탄올/물 혼합용액의 투과증발분리 특성

안 상 만*** · 장 봉 준* · 김 정 훈* · 이 용 택** · 이 수 복†*

*한국화학연구원 계면재료공정연구실, **충남대학교 화학공학과
(2004년 5월 26일 접수, 2004년 6월 18일 채택)

Pervaporation Separation of fluoroethanol/Water Mixtures through Crosslinked Poly(vinyl alcohol) Composite Membranes

Sang-Man Ahn***, Bong-Jun Chang*, Jeong-Hoon Kim*, Yong-Taek Lee**, and Soo-Bok Lee†*

*Interface Materials & Eng. Lab. Division of Advanced Chemical Technology, Korea Research Institute of Chemical Technology

**Department of Chemical Engineering, Chung-Nam National University

(Received May 26, 2004, Accepted June 18, 2004)

요 약: 본 연구는 에스테르화 막반응공정에 의한 2,2,2-트리플루오에틸 메타크릴레이트 (TFEMA)의 생산을 위한 선행연구로, 가교된 poly(vinyl alcohol) 복합막을 이용하여 TFEA (2,2,2-트리플루오에탄올)/water 혼합용액을 대상으로 투과증발 특성을 연구하였다. 복합막은 다공성 polyethersulfone (PES) 지지체 위에 PVA와 glutaraldehyde (GA)를 같이 녹인 수용액을 코팅한 후 산 촉매 하에서 열가교시킴으로써 제조하였다. SEM (scanning electron microscopy)을 통하여 선택층의 두께는 2-3 μm 로 확인되었고, 제조한 PVA 코팅층의 수팽윤도는 가교제의 농도가 증가함에 따라 감소하는 경향을 보였다. 투과증발 실험결과 가교제의 농도가 증가할수록, 투과도는 감소하고 TFEA/water의 선택도는 증가하는 경향을 보였다. 그리고 85-95 wt%의 TFEA 혼합용액의 전범위에서 운전온도가 증가할수록 투과도는 증가하였지만, 선택도는 90 wt% TFEA 농도 이하에서는 감소하는 경향을 보인 반면, 95 wt%에서는 증가하는 흥미로운 경향을 보였다. 0.1 mol GA로 가교된 PVA 복합막은 운전온도 80°C, 90 wt% TFEA 농도에서 1.5 $\text{kg/m}^2\text{hr}$ 의 매우 높은 투과도와 320의 선택도를 보였으며, 따라서 TFEA의 에스테르화 막반응공정에 적용 가능성을 보여주었다.

Abstract: As a preliminary study for esterification membrane reactor used to produce 2,2,2-trifluoroethylmetacrylate (TFEMA), pervaporation behaviors with crosslinked poly(vinyl alcohol) composite membranes were investigated for aqueous TFEA (2,2,2-trifluoroethanol) feed solutions. In this study, crosslinked PVA composite membranes were prepared by reacting PVA with glutaraldehyde (GA)/acid catalyst onto porous polyethersulfone (PES) supports. SEM images (scanning electron microscopy) showed the thicknesses of selective coating layer was about 2-3 μm . The swelling tests showed the degree of crosslinking decreased as content of the crosslinking agent, GA, increased. Total permeation flux decreased while separation factor increased as the GA content increased. As operating temperature increased, total permeation flux remarkably increased in the range of 85-95 wt% TFEA aqueous solutions. Interestingly, however, separation factor decreased in 85-90 wt% with operating temperature, while that increased in 95 wt%. In case of 90 wt% TFEA concentration and operating temperature 80°C, the PVA composite membrane crosslinked with 0.1 mol GA per PVA repeating unit showed high permeation flux of 1.5 $\text{kg/m}^2\text{hr}$ and separation factor of 320. These results confirmed the applicability of the PVA composite membranes for the esterification membrane reactor of TFEMA.

Keywords: Esterification, Poly(vinyl alcohol), composite membranes, Glutaraldehyde, Pervaporation, TFEA(2,2,2- trifluoroethanol)

†주저자(e-mail : suboklee@kRICT.re.kr)

1. 서론

2,2,2-trifluoroethyl methacrylate (TFEMA)은 광섬유 코팅제, 발수 발유제, 기능성 페인트, 방오가공제, 고분자의 표면개질제 등의 많은 고부가가치 응용제품의 제조에 활용되는 단량체이다. TFEMA는 2001년도 기준 국내수요는 대략적으로 600억원 정도에 이르고 있고, 세계시장은 8,000억원 규모에 달하고 있다. TFEMA는 산 촉매 하에 2,2,2-trifluoroethanol (TFEA)[1]와 methacrylic acid (MA)의 에스테르화 반응으로 제조할 수 있는데 에스테르화 반응은 열역학적으로 평형에 도달하면 더 이상 반응이 진행되지 않는 특징을 가지고 있다. 따라서 부산물로 생성되는 물을 제거함으로써 해결할 수 있는데 현재 산업적으로 물과 공비를 형성하는 유기용매를 첨가하는 증류법이 사용되고 있다. 그러나 공비 증류는 유기용매를 사용함으로써 작업환경의 오염의 주범이 되고 있는 실정이며 또한 공정 중에 증류 및 냉각을 반복함으로써 에너지가 많이 소모되는 단점이 있다.

최근에 공비증류법을 대체하는 환경친화적, 에너지 절약공정으로 탈수기능을 가진 투과증발공정[2-5]이 결합된 에스테르화 막반응공정의 연구가 활발히 진행되고 있다[6-7]. 여기에 사용되는 투과증발막은 독일의 GFT사에 의해 처음 개발되었는데 에탄올/물 혼합물에서 물을 선택적으로 제거할 수 있는 가교된 친수성의 Poly(vinyl alcohol)층이 다공성 Poly(acrylonitrile) 지지체에 코팅된 복합막의 형태이다[8]. 따라서 이러한 탈수기능을 가진 투과증발막을 불소화알콜의 에스테르화 막반응기에 적용한다면 환경오염 및 에너지소모를 줄일 수 있을 것으로 기대된다. 특히 이 공정에서는 비점이 낮은 TFEA (77-80°C)와 물이 주로 공비점을 형성하는데 증류와 응축을 반복하는 과정에서 응축된 TFEA/물 혼합용액을 대상으로 투과증발법에 의한 탈수를 수행한 다음, 반응기로 TFEA만을 재순환시킨다면 TFEMA의 전환율을 크게 증가시킬 것으로 기대된다.

본 연구에서는 이러한 배경 하에 TFEMA 제조용 에스테르화 막반응기의 개발을 위한 선행연구로서, TFEA/water 혼합용액을 대상으로 투과증발특성을 연구하고자 한다. 투과증발막은 PVA를 GA와 함께 녹인 후에 PES 지지체 위에 코팅한 후 산 촉매하의 고온에서 가교하는 방법으로 복합막 형태로 제조하였고, 가교제의 농도, 공급용액의 조성, 운전온도에 따른 투과증발 특성을 살

펴보고자 하였다.

2. 실험

2.1. 재료 및 시약

PVA는 검화도 99%, 평균 분자량 89,000-98,000인 제품을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. GA는 25 wt% 수용액상인 제품을 Aldrich사로부터 구입하여 사용하였다. 촉매로 사용된 염산은 일본의 Junsei사로 구입하여 사용하였다. 투과증발 실험에 사용된 TFEA는 일본의 TOSOH F-TECH사로부터 구입하여 사용하였고 물은 초순수를 사용하였다. 다공성 지지체를 제조하기 위해 사용된 Polyethersulfone (PES)은 주우화학에서 구입하였고, N-methyl-2-pyrrolidone (NMP)는 DC chemical사로부터 구입하여 사용하였다. 실험에 사용된 모든 시약은 추가적인 정제과정 없이 사용하였다.

2.2. 가교된 PVA 복합막의 제조

다공성 PES 지지체는 상전이(phase inversion) 방법에 의해 제조되었다[9]. 먼저 20 wt% PES 용액은 PES를 하루 동안 60°C의 NMP에 용해시켜 제조하고, 그 용액을 부직포 위에 캐스팅하고 바로 물 속에 침전시켜 다공성 PES 지지체를 제조하였다. 제조한 지지체는 남아 있는 NMP를 제거하기 위해 48 h 이상 흐르는 온수에서 보관하였다. 그 후에 하루 동안 상온에서 건조되었다.

PVA 복합막은 다음과 같이 제조되었다. 먼저 PVA를 90°C의 물에 용해시켜 9 wt%의 용액을 제조하였다. 이 용액에 가교제인 GA를 PVA 반복단위 기준으로 0.05 mol에서 0.3 mol까지 증가시키면서 혼합용액을 제조하였다. 그 후에 균질한 혼합용액을 얻기 위해 3 h 동안 천천히 교반하였고, 용액에 남아 있는 기포는 진공오븐에서 제거되었다. 제조한 캐스팅 용액은 유리판에 고정된 지지체 위에 제막되었고, 120°C의 건조오븐에서 건조되었다. 얻어진 복합막은 소량의 염산이 있는 140°C의 밀폐된 진공오븐에서 4 h 동안 처리되어 최종적으로 가교된 PVA 복합막을 제조하였다.

2.3. 팽윤도 측정

수팽윤도를 측정하기 위한 PVA 필름은 복합막을 NMP에 함침시켜 PVA 필름과 PES 지지체를 분리켜 얻었다. 수팽윤도 측정은 코팅된 PVA층 두께가 매우

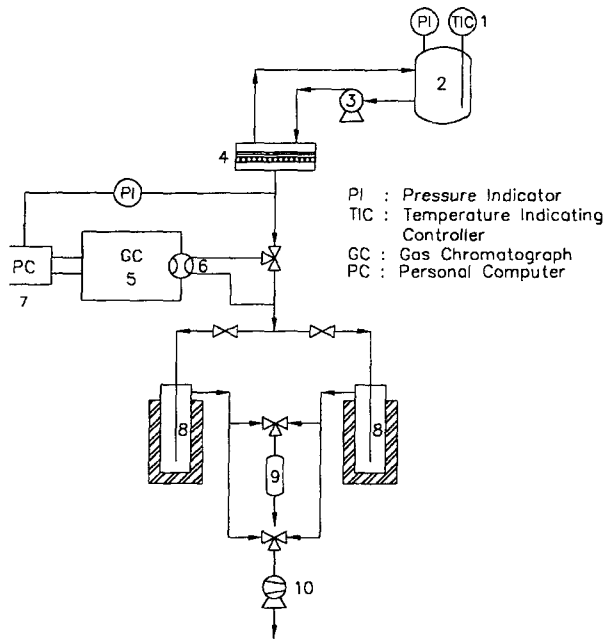


Fig. 1. Pervaporation apparatus; 1, temperature indicating controller; 2, feed tank; 3, feed pump; 4, membrane cell; 5, gas chromatograph; 6, gas sampling valve; 7, personal computer; 8, cold trap; 9, vent to atmosphere; 10, vacuum pump.

얇아 무게 측정이 불가능하기 때문에 길이 변화로 측정하였고 필름의 길이는 3 cm였다. 수팽윤도는 다음 식을 이용하여 구하였다.

$$\text{Degree of swelling} = \frac{L_w - L_d}{L_d}$$

여기서 L_w 는 팽윤된 상태의 막의 길이이고, L_d 는 건조된 상태의 막의 길이이다.

2.4. 투과증발실험

TFEA 수용액의 투과거동을 알아보기 위하여 가교된 PVA 복합막을 통하여 투과증발실험을 하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 TFEA의 물리적인 성질을 나타내었다. 본 연구에 사용된 투과증발 장치는 Fig. 1에 나타내었다. 공급용액은 순환펌프에 의해 막 셀을 통하여 다시 공급조로 순환되었고, 그 양은 2.5 L였다. 투과증발실험에 사용된 막의 유효면적은 16.62 cm²이었으며, 운전온도의 영향을 알아보기 위해 공급용액의 온도를 50°C에서 TFEA의 비점인 80°C까지 증가시켰다. 투과증발실험의 공급용액은 85-95 wt% 범위의

Table 1. Physical Properties of TFEA used as a Feed Solution

Properties	Compound 2,2,2,-trifluoroethanol	TFEA
Chemical Structure		CF ₃ CH ₂ OH
Molecular Weight		100
Boiling Point (°C)		77~80
Specific Gravity		1.373
Solubility in water		miscible

TFEA 수용액을 사용하였다. 투과압력이 정상상태에 도달한 후 투과된 증기를 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 응축시켜 수집하였고, 무게를 측정하고 농도 분석을 하였다. 투과성분의 농도 분석은 Porapak Q 컬럼이 장착된 gas chromatograph (GC, 영인 600D)를 이용하여 분석하였고, 사용된 detector는 TCD이었다. 전체 투과량, J 는 다음 식에 의해 계산되었다.

$$J(\text{kg/m}^2\text{hr}) = Q/(A \times T)$$

여기에서 Q 는 정상상태에 도달한 후 투과된 양을 나타내고, A 와 T 는 각각 유효 막면적과 실험시간을 나타낸다. 선택도, α (separation factor)는 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{Y_{\text{water}}/Y_{\text{TFEA}}}{X_{\text{water}}/X_{\text{TFEA}}}$$

여기서 X 는 공급용액의 조성을 그리고 Y 는 투과용액의 조성을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 가교된 PVA 복합막의 구조와 물성평가

가교된 PVA 복합막의 구조를 알아보기 위해 SEM (Scanning Electron Microscope, XL30S FEG; PHILIPS Co.)을 사용하였다. Fig. 2에 PVA 복합막의 구조를 나타내었다. 제조된 복합막의 형태는 부직포, 지지체, 선택층으로 구성되어 있었지만 본 그림에서는 부직포를 분리시켜 PES 지지체와 PVA 선택층만 나타내었다. PVA 선택층은 3 μm 내외의 매우 얇은 두께로 확인되었고, PES 지지체는 전형적인 지상구조를 가지고 있었고 두께는 60 μm 내외였다. 제조된 필름의 코팅층을 분리시켜 90°C의 뜨거운 물에 함침시켜 분해가 일어

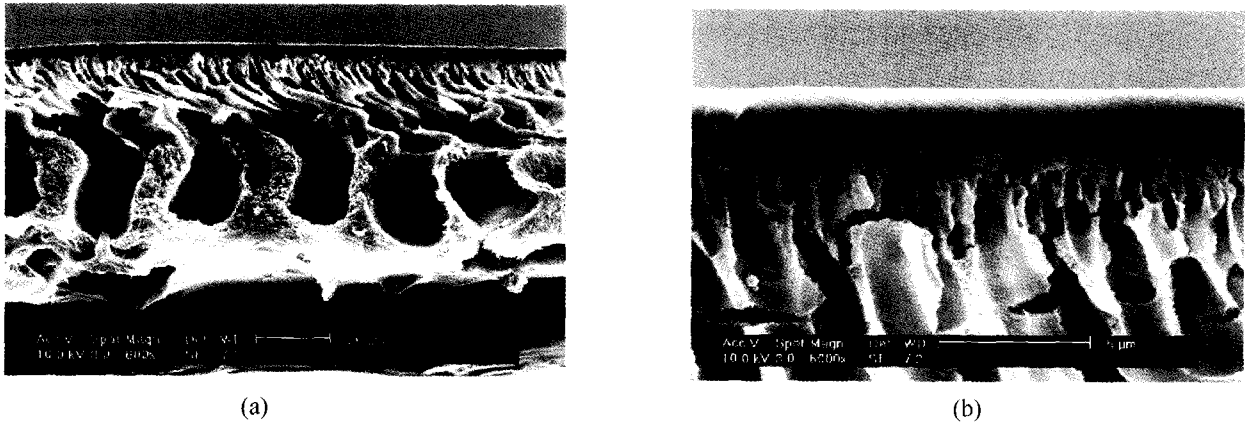


Fig. 2. SEM images of crosslinked PVA composite membrane: (a) Cross-section (600X, 60-70 μm) and (b) Selective layer (5000X, 2-3 μm).

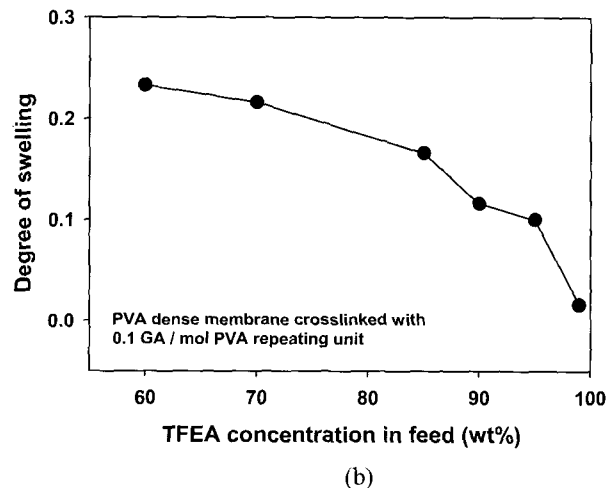
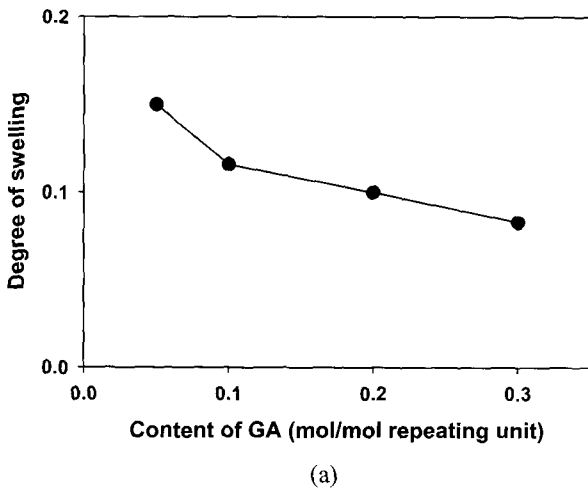


Fig. 3. Effects of (a) content of GA and (b) TFEA concentration in feed on degree of swelling for crosslinked PVA composite membranes at 80°C.

나지 않는 것으로 가교반응이 일어난 것을 확인하였다.

수팽윤도 측정은 가교정도와 막에 대한 공급용액의 친화력을 미리 예측할 수 있는 중요한 요소이다. 가교된 PVA 복합막의 물성을 알아보기 위해 수팽윤도 측정을 하였다. 반응용액에 첨가된 가교제의 농도와 공급용액의 조성에 대한 수팽윤도 측정 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 보는 바와 같이 온도 80°C, 90 wt% TFEA 수용액에서 가교제인 GA의 농도가 증가함에 따라 수팽윤도는 점차적으로 감소하는 경향을 보였다. 이는 가교제의 함량이 증가할수록 가교도가 증가하고 그로 인해 고분자 사슬의 움직임이 억제되기 때문이라고 생각된다. 또한 공급용액에서 물 농도가 감소할수록 수

팽윤도는 감소하는 경향을 보였다. 이러한 현상은 친수성 고분자가 물과의 상호인력이 높으므로, 혼합용액 내의 물의 농도가 높을수록 친수성 고분자와 물에 대한 용해도가 더 증가하기 때문이다.

3.2. 투과증발실험

전체적인 투과증발실험은 85-95 wt% TFEA 수용액 농도와 50-80°C의 공급용액의 온도에서 수행되었다. 이러한 실험조건을 설정한 이유는 에스테르화 막반응기의 경우 생성된 물은 반응초기에 반응물에 10% 이하의 저농도로 존재하며 또한 비슷한 PVA 복합막인 GFT 막의 경우 에탄올의 농도가 80 wt% 이하인 경우에 성능의 감소와 더불어 막의 기계적 물성의 저하가 나타

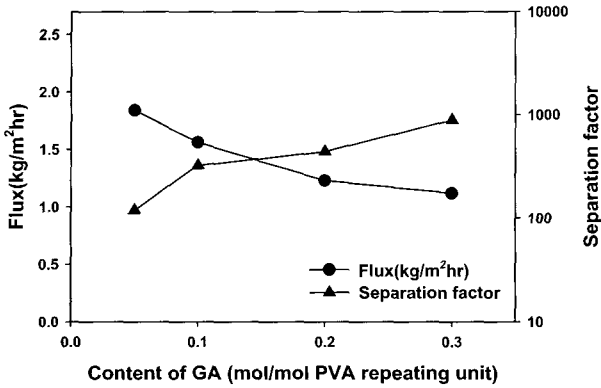


Fig. 4. Effect of content of GA on separation factor and flux of TFEA/water mixture through crosslinked PVA composite membranes (90 wt% TFEA in feed, at 80°C).

난다고 보고되기 때문이다[10].

Fig. 4에 가교제의 농도에 따른 가교된 PVA 복합막들의 TFEA 수용액에 대한 투과증발특성을 나타내었다. 사용된 공급용액은 90 wt% TFEA 수용액으로 80°C의 운전조건에서 수행하였다. 그림에서 보는 바와 같이 가교제의 농도가 증가할수록 선택도는 증가하고 투과도는 감소하는 경향을 보였다. 이는 가교도가 높아질수록 고분자 사슬의 유동성이 감소하며, 이에 따라 막의 투과용액에 대한 팽윤이 억제되므로 일어나는 현상으로, 이미 여러 논문에서 일반적으로 관찰되는 전형적인 현상이라고 볼 수 있다[2-4].

Fig 5에 공급용액의 조성 및 운전온도에 따른 PVA 복합막의 투과증발 특성을 나타내었다. 보는 바와 같이 모든 조성에서 운전온도가 높아질수록 전체투과도는 증가하는 일반적인 현상을 보였다. 그러나 온도와 조성의 변화에 따른 선택도의 경우는 다양한 현상을 보였다. 적용된 공급용액 온도범위의 90 wt% TFEA 농도에서 높은 선택도를 얻을 수 있었으며 85, 95 wt% TFEA 농도에서 선택도는 동시에 감소하였다. 이러한 원인을 좀 더 명확히 설명하기 위해서 Fig. 6에서 85%에서 95%의 농도변화에 따른 투과액 내의 물의 농도변화에 대한 데이터를 첨부하였다. 즉 85 wt% TFEA 농도에서 90%로 갈수록 투과용액 내의 물 농도가 증가하고 있는데, 이러한 이유는 공급액 측의 물이 적어지면서 팽윤되었던 PVA층을 경직시켜 막의 유동성이 감소되어 분자크기가 상대적으로 작은 물보다 TFEA가 투과가 어려워졌기 때문이라고 볼 수 있다. 90 wt%에서 95 wt% 알코올 농도에서의 선택도의 감소 또는

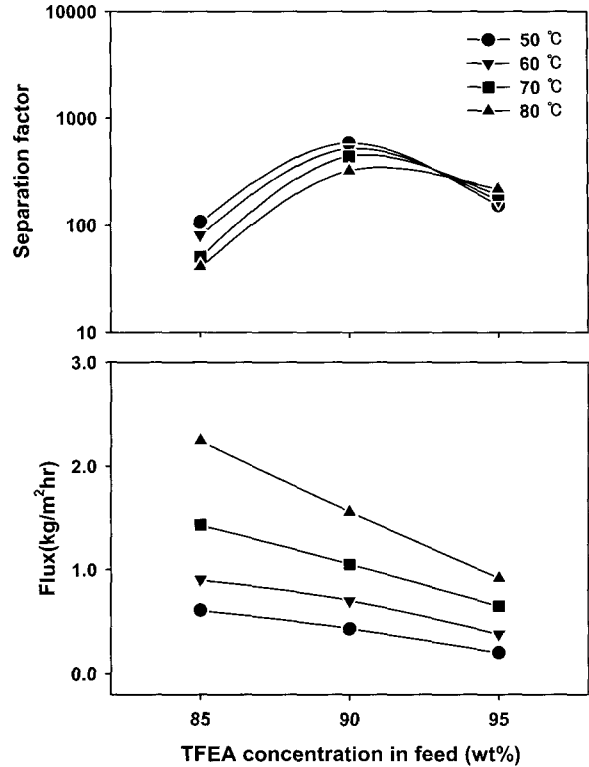


Fig. 5. Pervaporation performance of PVA composite membrane crosslinked with 0.1 mol GA (90 wt% TFEA in feed, at 80°C).

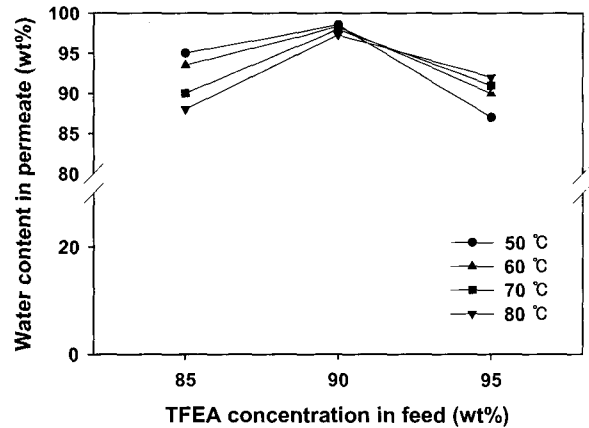


Fig. 6. Effect of water content in feed on pervaporation performance of TFEA/water mixture through PVA composite membrane crosslinked with 0.1 mol GA.

투과액 내의 물의 농도가 감소한 결과는 이미 문헌에 발표된 적이 있다[11]. 이 문헌을 참고로 이러한 현상에 대해서는 다음과 같이 설명할 수가 있다. 즉 이 영역에서는 TFEA가 주성분이고 물의 농도는 아주 낮으

므로 막에 대한 친화성이 부족함에도 불구하고 TFEA가 물보다 상대적으로 많이 막 내부로 용해되었다고 할 수 있다. 또한, 85-90 wt% TFEA 농도 범위에서 동일조성에서 운전온도가 상승함에 따라 선택도는 감소하고 95 wt%에서는 선택도가 증가하는 역전현상이 관찰되었는데, 85-90 wt%의 TFEA 농도에서 온도증가에 따른 선택도의 감소는 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 운전온도를 증가시키면 고농도의 물에 팽윤되었던 막의 유동성이 더욱 증가하고 이에 따라 물과 TFEA의 투과속도를 동반 증가시키기 때문이라고 할 수 있다. 하지만 95 wt% TFEA 농도에서 운전온도가 증가할수록 선택도가 증가하는 현상은 운전온도의 상승이 저농도의 물에 경직되었던 막의 큰 유동성의 증가 없이, 온도 상승 때문에 물과 TFEA와의 상호인력이 약화가 물에 대한 막의 선택성을 증가하여, 결국 물의 투과속도를 증가시키기 때문이라고 사료된다.

이상의 연구결과로부터 본 연구에서 제조된 0.1 mol GA에서 가교된 복합막들은 85-95 wt% TFEA 농도에서 모두 우수한 투과도와 선택도를 보였으며 특히 90 wt% TFEA 농도에서 0.1 mol GA로 가교된 PVA 복합막은 1.5 kg/m²hr의 매우 높은 투과도와 80°C의 고온에도 불구하고 320의 높은 선택도를 보였다. 따라서 제조된 PVA 복합막을 TFEA의 에스테르화 막반응기공정에 적용한다면 뛰어난 성능을 가질 것으로 기대된다.

4. 결 론

불소화 아크릴레이트의 에스테르화 막반응 공정을 위한 선행연구로, PVA 복합막을 제조하여 제조조건 및 운전조건에 따른 투과특성을 조사하였다. 개발된 PVA 복합막은 2-3 μm 두께의 선택층을 가지고 있었으며, 가교도가 증가할수록 높은 선택도 및 낮은 투과도를 보였다. 0.1 mol GA로 가교된 PVA 복합막은 80°C의 고온조건인 90 wt% TFEA 농도에서 1.5 kg/m²hr의 높은 투과도와 320의 높은 선택도를 보였으며, 적용된 투과액의 농도 및 온도 범위에서 높은 투과도 및 TEEA/물의 분리특성을 보였다. 이러한 결과를 불소화 아크릴레이트의 에스테르화 막반응 공정에 적용한다면 우수한 결과를 보일 것으로 사료된다.

감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발사업인 이산화탄소 저감 및 처리 기술개발 사업단의 연구비 지원(BA1-103)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. <http://www.f-techinc.co.jp/>
2. S. Y. Nam, H. J. Chun, and Y. M. Lee, "Pervaporation separation of water-isopropanol mixture using carboxymethylated poly(vinyl alcohol) composite membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **72**, 241 (1999).
3. C. K. Yeom and K. H. Lee, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde", *J. Membrane Sci.*, **109**, 257 (1996).
4. H. Ohya, K. Matsumoto, Y. Negishi, T. Hino, and H. S. Choi, The separation of water and ethanol by pervaporation with PVA-PAN composite membranes, *J. Membrane Sci.*, **68**, 141 (1992).
5. 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. Membrane Sci.*, **90**, 265 (1994).
6. Q. L. Liu, Z. Zhang, and H. F. Chen, "Study on the coupling of esterification with pervaporation", *J. Membrane Sci.*, **182**, 173 (2001).
7. Y. S. Zhu and H. F. Chen, "Pervaporation separation and pervaporation-esterification coupling using crosslinked PVA composite catalytic membranes on porous ceramic plate", *J. Membrane Sci.*, **138**, 123 (1998).
8. <http://www.sulzerchemtech.com/>
9. D. Wang, K. Li, and W. K. Teo, "Highly permeable polyethersulfone hollow fiber gas separation membranes prepared using water as non-solvent additive", *J. Membrane Sci.*, **176**, 147 (2000).
10. S. Y. Nam, K. S. Sung, S. W. Chon, and J. W. Rhim, "Pervaporation Separation of Aqueous Ethanol Solution Through Poly(vinyl alcohol) Membrane

Crosslinked Poly(acrylic acid-co-maleic acid)", *Membrane Journal*, **12**, 255 (2002).

11. S. H. Lee, C. K. Yeom, and J. M. Lee, "Effect of the Interaction between Permeant/Permeant or Per-

meant/Membrane in the Pervaporative Permeations of Homogeneous Series of Alcohol Aqueous Mixture", *Membrane Journal*, **9**, 163 (1999).