멤브레인(Membrane Journal)
Vol.14, No.3 September, 2004, 258-262

단 신

# 상용화된 폴리비닐알콜막을 이용한 불화에탄올/물의 투과증발 특성연구

안 상 만*,** · 최 승 학* · 김 정 훈* · 이 용 택** · 이 수 복†*

*한국화학연구원 계면재료공정연구실, **충남대학교 화학공학과
(2004년 8월 21일 접수, 2004년 9월 13일 채택)

# Pervaporation of Fluoroethanol/Water Mixtures through Commercial Poly(vinyl alcohol) Membranes

**Sang-Man Ahn*,**, Seung-Hak Choi*, 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 August 21, 2004, Accepted September 13, 2004)*

요 약: Trifluoroethyl methacrylate (TFEMA)는 발수발유용 특수도료나 광섬유의 외관에 중요하게 쓰여지는 코팅제에 쓰여지는 산업적으로 중요한 단량체로, 주로 산촉매 하에 trifluoro ethanol (TFEA)와 methacrylic acid (MA)의 에스테르화 반응에 의해 제조된다. 이러한 TFEMA의 제조에 투과증발막의 적용가능성을 알아보기 위한 선행연구로서, 상용화된 폴리비닐알콜계 투과증발막(GFT Membrane Pervap®1005)을 대상으로 반응물의 하나인 trifluoroethanol (TFEA)을 대상으로 온도와 농도의 변화에 따른 투과증발실험을 실시하였다. 투과증발실험 결과 TFEA 농도가 90에서 99 wt%로 높아질수록 투과용액 내의 물의 감소에 기인한 전체투과량은 감소하였다. TFEA/물 선택도는 95 wt% TFEA 농도까지는 높아지는 경향을 보였지만 97 wt%부터 감소하여 99 wt%에서는 급격히 감소하였다. 운전온도가 상승함에 따라 투과도의 증가와 더불어, 선택도도 증가하는 경향을 보였다. 적용된 TFEA 농도와 운전온도의 범위에서 GFT막은 물에 대한 우수한 투과도와 선택성을 보였다. 이러한 TFEA/물 혼합용액에 대한 높은 탈수성능은 GFT 투과증발막이 TFEMA의 에스테르화 막반응기에 적용될 수 있음을 확인시켜 주었다.

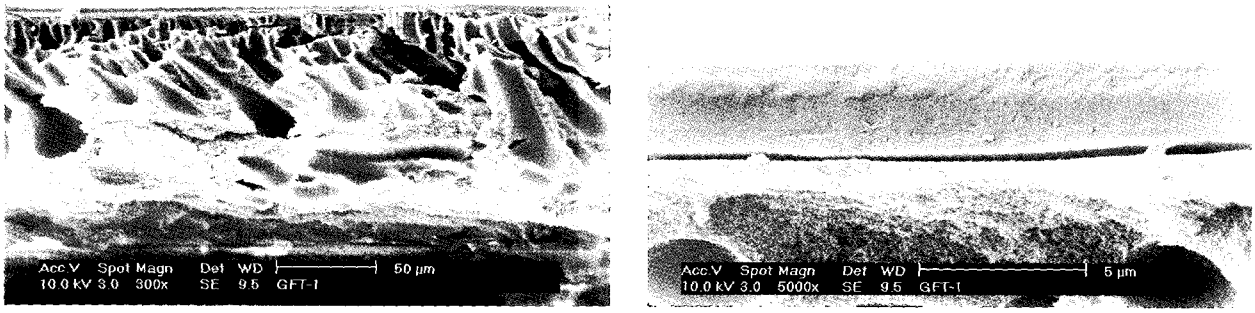
**Abstract**: Trifluoroethyl methacrylate (TFEMA) is used in the preparation of water-repellant paints and optical fiber clading materials, and is manufactured by esterification reaction of trifluoroethanol (TFEA) and methacrylic acid (MA). To estimate the applicability of a pervaporation membrane for the esterification TFEMA esterification, the basic pervaporation properties for TFEA/water mixture were determined using a commercial poly(vinyl alcohol) membrane (GFT Membrane Pervap®1005). The effect of TFEA concentration in feed solution and operating temperature on the pervaporation properties was determined. The total permeation flux decreased with increasing TFEA concentration from 90 to 99 wt%, but the separation factor of TFEA/water showed maximum values at 95 wt% TFEA concentration. With increasing feed temperatures from 50 to 80°C, the permeation flux and separation factor increased. Higher separation factors and permeation fluxes were observed at 80°C of feed temperature. This pervaporation performance confirmed that the commercial pervaporation membrane could be successfully applied to esterification of TFEMA.

***Keywords***: *trifluoroethaol, esterification, pervaporation*

## 1. 서 론

불소계 아크릴레이트(fluorinated acarylates)는 불소치환기의 낮은 표면에너지, 낮은 유전상수 등의 성질로 인해 발수 발유제, 기능성 페인트, 방오가공제, 고분자의 표면개질제, 광통신재료, 저굴절렌즈 등의 많은 고부가가치 응용제품의 제조에 활용되는 중요한 단량체이다. 2001년도 기준 국내수요는 대략적으로 600

†주저자(e-mail : suboklee@krict.re.kr)




(a) (b)

**Fig. 1.** SEM (scanning electron microscope) images of GFT membrane. (a) Cross-section (300X), (b) Selective layer (5000X)

억원 정도에 이르고 있고, 세계시장은 8,000억원 규모에 달하고 있다. 특히 불소계 아크릴레이트 중에서 대표적인 단량체의 하나인 2,2,2-trifluoroethyl methacrylate(TFEMA)는 산 촉매 하에 2,2,2-trifluoroethaol (TFEA)[1]와 methacrylic acid (MA)의 에스테르화 반응으로 제조할 수 있다. 그러나 에스테르화 반응은 반응이 진행되면서 5-10 wt% 내외의 물을 생성하면서 열역학적으로 평형에 도달하면 더 이상 반응이 진행되지 않는 특징을 가지고 있다. 따라서 부산물로 생성되는 물을 제거함으로써 TFEMA의 전환율을 높일 수 있는데 현재 산업적으로 물과 공비를 형성하는 유기용매를 첨가하는 공비증류법을 사용되고 있다. 그러나 공비증류는 유기용매를 사용함으로써 작업환경의 오염의 주범이 되고 있는 실정이며 또한 공정 중에 증류 및 냉각을 반복함으로서 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 GFT사(투과증발막 사업은 SulzerChemtech사에 매각됨)에 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 최종생성물의 전환율을 상승시킬 수 있을 것으로 사료된다.

본 연구에서는 이러한 배경 하에 에스테르화 반응에 의한 TFEMA 제조에 에스테르화 막반응기를 적용여부를 평가하기 위한 선행연구로서, TFEA/water 혼합용액을 투과증발실험의 모델시스템으로 정하였다. 이러한 TFEA/물 시스템을 모델시스템으로 선정한 이유는 에스테르화 반응물 중에서 TFEMA나 MA에 비해 비점이 아주 낮고, 분자크기가 작아 투과증발법에 의한 탈수가 TFEMA/water 또는 MA/water시스템에 비해 어려울 것으로 예측되었기 때문이다. 이에 따라 GFT복합막을 사용하여 TFEA/물 투과액의 농도와 운전온도에 따른 투과증발특성을 조사하였다.

## 2. 재료 및 시약

투과증발실험에 사용된 TFEA (2,2,2-trifluoroethaol)는 일본의 Tosoh F-Tech사로부터 구입하여 사용하였고 물은 초순수를 사용하였다. 상용화된 친수성 투과증발막(Membrane Pervap®1005, 300 mm×300 mm)은 스위스의 Sulzer Chemtech사로부터 구입하였다. Fig. 1에 사용된 막의 SEM (Scanning Electron Microscope) 사진을 나타내었다. 물에 선택성을 가지고 있는 PVA층은 2-4 $\mu$m의 매우 얇은 두께이며, 다공성 지지체인 PAN의 두께는 대략 70-80 $\mu$m이었다.

## 3. 투과증발실험

TFEA 수용액의 투과거동을 알아보기 위하여 GFT막을 통하여 투과증발실험을 하였다. Table 1은 본 실험에 사용된 TFEA의 물리적인 성질을 나타내었다. 본 연구에 사용된 투과증발장치는 과거의 연구논문에 나타나 있다[9]. 공급용액은 순환펌프에 의해 막 셀을 통

**Table 1.** Physical Properties of TFEA Used as a Feed Solution

| Properties \ Compound | TFEA 2,2,2-trifluoroethanol |
|---|---|
| Chemical Structure | $CF_3CH_2OH$ |
| Molecular Weight | 100 |
| Boiling Point (°C) | 77~80 |
| Specific Gravity | 1.373 |
| Solubility in water | Miscible |

하여 다시 공급조로 순환되었고, 그 양은 2.5 L였다. 투과증발실험에 사용된 막의 유효면적은 16.6 $cm^2$이었으며, 운전온도의 영향을 알아보기 위해 공급용액의 온도를 50°C에서 TFEA의 비점인 80°C까지 증가시켰다. 투과증발실험의 공급용액은 90-99 wt% 범위의 TFEA 수용액을 사용하였다. 투과압력이 정상상태에 도달한 후 투과된 증기를 액체질소가 장착된 유리트랩에 의해 응축시켜 수집하였고, 무게를 측정하고 농도분석을 하였다. 투과성분의 농도 분석은 Porapak Q 컬럼이 장착된 gas chromatograph (GC, 영인 600D)를 이용하여 분석하였고, 컬럼 온도는 200°C로 유지되었다. 사용된 detector는 TCD이었다. 전체 투과량, $J$는 다음 식에 의해 계산되었다.

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

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

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

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

## 4. 투과증발실험결과와 에스테르화 막반응기 적용 가능성

전체적인 투과증발실험은 90-99 wt% TFEA 수용액 농도와 50-80°C 공급용액의 온도에서 수행되었다. 이

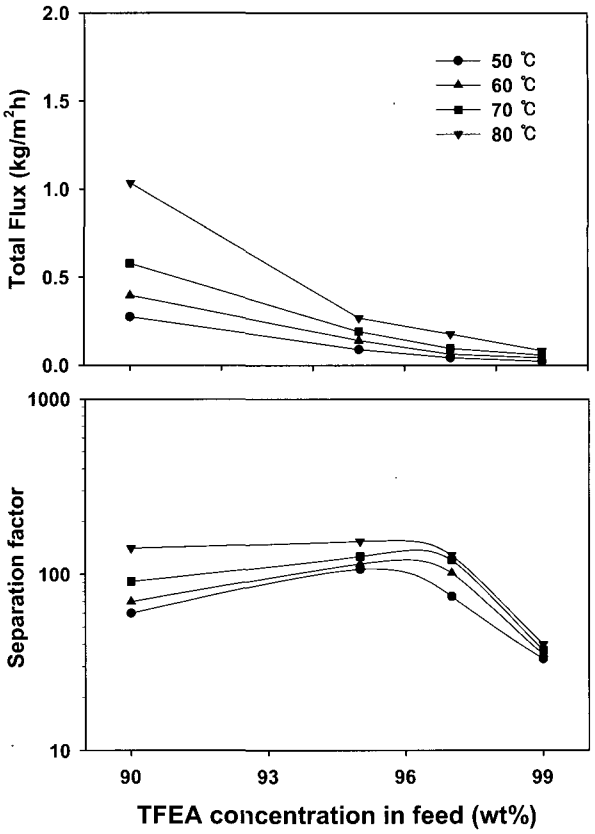



**Fig. 2.** Effect of TFEA concentration on pervaporation performance at different feed temperatures.

러한 실험조건을 설정한 이유는 일반적으로 에스테르화 반응의 경우 부산물로 생성되는 물이 전체 반응물의 5-10% 이하의 저 농도로 존재하고 에스테르화 반응온도는 70°C 이상이기 때문이다. Fig. 2는 주어진 TFEA 농도 범위에 따른 막의 투과증발특성을 나타낸다. 일반적으로 PVA계의 친수성 막에서 물/에탄올 혼합용액의 투과증발실험에서는 공급액의 물 농도가 증가하면 물의 가소화 현상으로 인해 투과도는 증가하고 선택도는 감소하게 된다. 그리고 운전온도가 상승함에 따라 PVA막 유동성의 증가로 투과도는 증가하고 선택도는 감소한다. 하지만 Fig. 2에서 운전온도가 상승함에 따라 투과도의 증가와 더불어, 선택도도 증가하는 경향을 보인다. 비슷한 현상은 일부 논문에서도 발표된 적이 있으며[10], 따라서 이러한 현상을 보이는 이유는 운전온도의 상승이 막의 유동성 증가보다 소수성에 가까운 TFEA와 물간의 상호인력을 크게 약화시켜 친수성 막에 대한 물의 투과도를 TFEA보다 훨씬 증가시키기 때문이라고 설명할 수 있다.

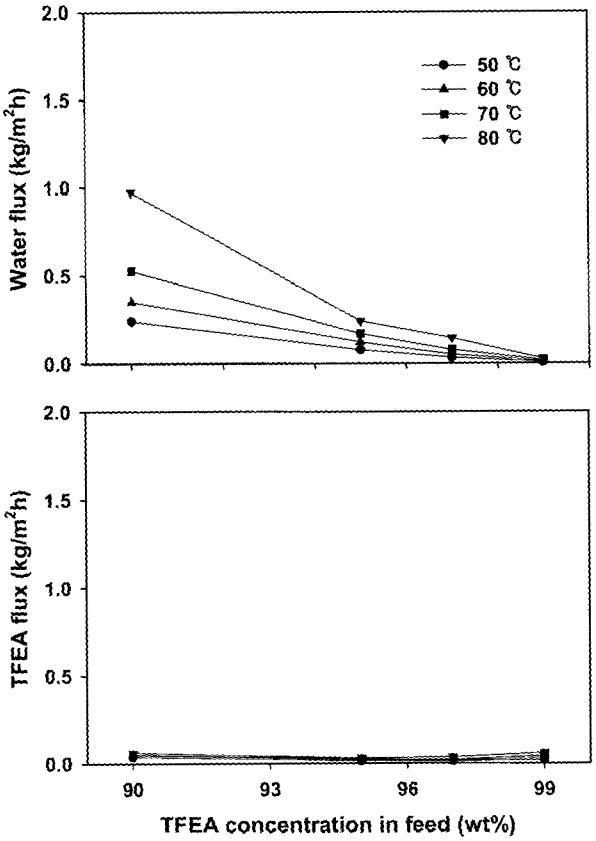



**Fig. 3.** Effect of TFEA concentration on individual flux of water and TFEA in permeation side at different feed temperatures.

TFEA 투과액의 농도가 증가(즉 공급액의 물 농도가 감소를 의미)하면서 전체 투과도는 감소하는 경향을 보였으며 이러한 현상은 친수성고분자막에서 전형적인 특징이라고 설명할 수 있다. 선택도의 변화는 95 wt% TFEA 수용액 범위까지 선택도는 증가하는 경향을 보이지만, 그 이상의 범위에서는 선택도는 급격히 감소한다. 이러한 현상을 자세히 검증하기 위해 Fig. 3에 각 성분의 개별 투과도를 첨부하였다. 그림에서 보여지듯이 물 투과도는 공급액의 물 농도가 감소하면서 크게 감소하였지만, 상대적으로 TFEA 투과도는 그 감소의 변화의 폭이 아주 미미하였다. 즉 97 wt% 이상의 TFEA 농도에서는 물보다는 TFEA가 주로 공급액을 이루므로 물보다는 TFEA가 상대적으로 막에 훨씬 높게 용해되어 투과된다. 이 현상은 99 wt% TFEA 농도에서 더욱 심하게 나타나게 되었다고 본다.

TFEMA의 에스테르화 반응에 GFT막의 적용가능성을 알아보기 위해 Fig. 4에 투과측에서의 물 농도의 변

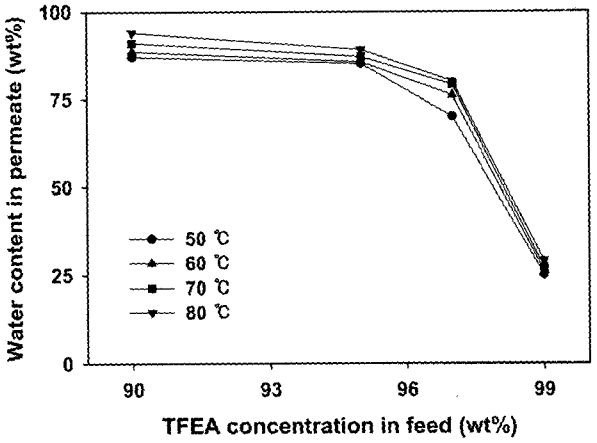



**Fig. 4.** Effect of TFEA concentration on water content in permeation side at different feed temperatures.

화를 자세히 나타내었다. 그림에서 투과액 내의 물의 농도가 운전온도가 높을수록 우수한 값을 보였는데 이는 에스테르화 반응에 투과증발막을 적용할 경우 운전온도를 높일수록 투과액 내에 TFEA에 비해 물의 전체 투과도가 증가하므로 TFEA의 손실을 적게할 수 있음을 보여준다. 이러한 결과는 에스테르화반응이 온도의 증가에 따라 촉진되어 에스테르화합물의 전환율이 높아지는 사실을 고려하면 고무적이라고 사료된다. 공급액의 TFEA의 농도가 90%에서 97%로 증가할 때 투과측의 물 농도도 90 wt%에서 70wt% 정도로 조금씩 감소하였으며 99 wt% TFEA 농도에서는 투과측 물농도는 30 wt% 정도로 급감하는 것을 볼 수 있다. 이러한 결과는 물의 농도가 높은 에스테르화반응의 초기에는 GFT막이 적절하게 탈수기능을 하지만 물의 농도가 낮아지는 에스테르화 반응의 말기에 투과측 TFEA 농도가 아주 높아져서 TFEA가 반응기에서 유출될 수 있음을 의미한다. 그러나 전체적인 TFEA 손실은 반응물의 총량에 비해 적은 양이며 투과측에 응축공정을 적용하여 유출되는 TFEA를 회수할 수 있으므로 위의 투과증발실험결과는 GFT막이 에스테르화 막반응기 실험에 성공적으로 적용될 수 있음을 보여준다고 할 수 있다. 이러한 실험결과를 토대로 실질적인 투과증발막이 장착된 막반응기 내에서 황산촉매하에 TFEA와 MA의 에스테르반응을 진행시키고 있다, 특히 산촉매의 양과, TFEA/MA의 몰비, 반응온도를 변화시키면서 시간에 따른 TFEMA의 전환율 및 각 성분들의 투과증발 특성변화에 대해 연구를 수행하고 있다.

## 감 사

본 연구는 과학기술부의 21세기 프론티어 연구개발 사업인 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. Y. H. Chang, J. H. Kim, S. B. Lee, and H. W. Rhee, "The Preparation of Polysiloxaneimide Membranes and their Pervaporation Properties", *J. Korean Ind. Eng. Chem.*, **10**, 1041 (1999).
10. 11. S. H. Lee, C. K. Yeom, and J. M. Lee, "Effect of the Interaction between Permeant/Permeant or Permeant/Membrane in the Pervaporative Permeations of Homogeneous Series of Alcohol Aqueous Mixture", *Membrane Journal*, **9**, 163 (1999).