

친수성 NaY 제올라이트 분리막을 이용한 이소프로필 알코올 수용액 분리

전 현 수 · 안 효 성 · 송 인 호 · 정 현 규 · 이 수 복* · 이 용 택[†]

충남대학교 화학공학과, *한국화학연구원 신화학연구원
(2007년 2월 26일 접수, 2007년 3월 14일 채택)

Separation of Water from Aqueous *iso*-propyl Alcohol Solution Using NaY Zeolite Membrane

Hyunsoo Jeon, Hyoseong Ahn, Inho Song, Heon-Kyu Jeong, Soo-Bok Lee*, and Yongtaek Lee[†]

Dept. of Chem. Eng., Chungnam National University

*Advanced Chemical Technology Division, Korea Research Institute of Chem. Tech.

(Received February 26, 2007, Accepted March 14, 2007)

요 약: 고분자 분리막에 비하여 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수한 친수성 NaY 제올라이트 분리막을 이용한 투과 증발 막분리 공정을 적용하여 이소프로필 알코올(*iso*-propyl alcohol, IPA)/물 혼합물에서 선택적으로 물을 분리하고자 하였다. 공급되는 IPA의 물분율 변화 및 투과 증발 실험 온도의 변화가 투과플럭스와 물 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다. IPA의 물분율이 증가함에 따라 물 투과플럭스와 선택도는 감소함을 관찰할 수 있었다. 실험 온도의 증가에 따라 물 투과플럭스는 증가하였으나 선택도는 감소하였다. 친수성 NaY 제올라이트 투과증발 실험 결과 $1.9 \times 10^2 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 물 투과플럭스와 $7.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$ 의 선택도를 나타내었다.

Abstract: A zeolite membrane shows better thermal, mechanical and chemical stabilities than a polymer membrane. Water was separated from *iso*-propyl alcohol (IPA)/water mixtures by pervaporation using the NaY zeolite membrane synthesized in the laboratory. The effects of a mole fraction of IPA in the feed solution and an operating temperature were studied on the permeation flux behavior and the separation factor of water with respect to IPA. As a mole fraction of IPA increased, the water flux as well as the separation factor decreased. As the experimental temperature increased, the water permeation flux increased while the separation factor decreased. For IPA/water binary mixtures, the water fluxes through the NaY zeolite membrane were observed to be $1.9 \times 10^2 \sim 3.5 \times 10^3 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ and the separation factors were found to be $7.0 \times 10^2 \sim 2.0 \times 10^4$.

Keywords: zeolite membrane, NaY zeolite, dehydration, pervaporation, IPA/water mixture

1. 서 론

페인트, 잉크 제조용, 전자공업용 등 각종 공업용의 용매로 사용되고 있는 이소프로필알코올(*iso*-propyl alcohol, IPA)은 연간 수십만 톤이 생산되고 있다[1,2]. IPA의 순도를 높이기 위하여 물을 분리 제거한다. 분리막을 사용한 투과 증발법(pervaporation)[3]을 이용하여 효과적으로 물을 제거한다면 알코올류의 생산 시 상당한 에너지를 절약할 수 있을 것으로 사료된다. 본 실험에

사용한 IPA의 물성을 Table 1에 나타내었다[4].

분리막 투과 증발법은 막 분리 기술의 한 종류로서 Fig. 1에서와 같이 액상혼합물을 분리막의 공급측에 공급하여 분리 대상 물질이 분리막을 선택적으로 투과하여 기체 상태로 회수하는 기술이다[5,6]. 따라서 분리막 소재와 분리 대상 물질간의 화학적 친화도, 상호 작용에 의한 강한 흡착 현상이 매우 중요하며, 이에 따라 높은 선택도를 나타낼 수 있는 분리막 모듈 내 투과측의 진공 유지에 필요한 전력만을 소비하는 저에너지 소비 기술이며, 공비증류와 같이 제 3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 환경오염 원인의 원천 제어를

[†]주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

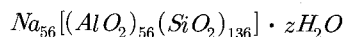
Table 1. Physical Properties of IPA

Chemical structure	CH ₃ CH(CH ₃)OH
Molecular weight	60.10
Boiling point (°C)	82.3
Melting point (°C)	-88.5
Specific density	0.7854
Dipole moment (Debye)	1.70
Viscosity (cP at 20°C)	2.4

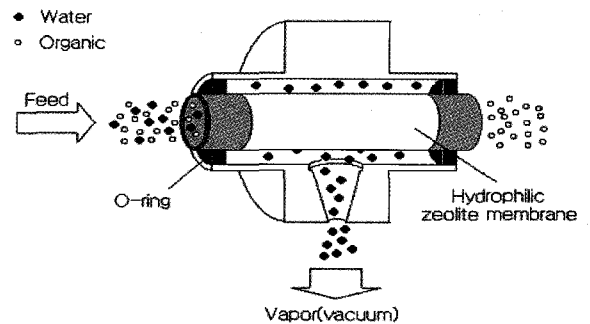
통한 환경 친화 기술로 알려져 있다[7]. 따라서 국내외 적 환경규제에 대응할 수 있는 기술로 인식되며, 동시에 유기화합물의 생산 공정에 적용할 경우 효율 증대 효과를 얻을 수 있기 때문에 신기술로 주목받고 있다.

분리막 투과증발에 비다공성 고분자 분리막과 제올라이트 타입의 세라믹 분리막이 적용될 수 있으며 제올라이트 분리막은 고분자 분리막과 비교하여 열적, 기계적, 생물학적 안정성이 우수한 것으로 알려져 있다[8].

Si/Al 비율이 5인 NaY 제올라이트는 친수성을 나타내고 FAU 구조로 분류된다. Y형 제올라이트는 β -cage가 다이아몬드 형태로 연결된 형상을 보이며 D6R 2차 결합 단위에 의해 연결된다. 세공입구는 12개의 산소 원자로 이루어져 있으며 0.74 nm의 기공크기를 갖는다. Y형 제올라이트는 800~1000 K까지 열적 안정성을 나타낸다. Y형 제올라이트의 구조식은 다음과 같다[5].



물을 투과시킬 수 있는 제올라이트 분리막은 강한 친수성을 나타내어야 하는데, Y형 제올라이트는 결정 구조 상 0.74 nm의 큰 기공을 지닌 친수성 제올라이트이므로 이와 같은 제올라이트의 박막 형상으로 제조된 제올라이트 분리막은 물의 분리에 적합할 것으로 사료된다. 따라서 본 연구에서는 친수성 제올라이트인 NaY 제올라이트를 선택, 분리막으로 제조하여 투과증발에 이용하였으며 IPA/물 혼합물에서 물을 분리하는 기술을 개발하고자 하였다.

**Fig. 1.** A schematic of pervaporation by hydrophilic zeolite membrane.

2. 실험

2.1. 지지체 준비

USF/Schmacher사의 α -알루미나 튜브(O.D. 10 mm, I.D. 7 mm, 기공크기 0.2 μ m, 공극률 33%)를 지지체로 사용하여 지지체의 안쪽에 NaY 제올라이트 분리막을 수열 합성하였다. 투과 증발 모듈에 분리막 장착 시 밀폐용 O-ring을 끼울 수 있는 부분이 필요하므로 알파(α)-알루미나 튜브를 4.7 cm 길이로 준비한 다음 O-ring 장착을 위하여 양 끝을 각각 1 cm씩 내부 및 외부에 유약(glazing agent : IN1001, Duncan, U.S.A.)을 이용하여 유리질로 코팅한 후 고온로에서 소성하여 사용하였다. 이렇게 준비된 지지체는 증류수를 이용하여 세척하고 초음파 세척을 실시한 후 건조하여 사용하였다.

2.2. 분리막 합성

NaY형 제올라이트 제조에 사용된 원료의 조성 비율 10 Si : 1 Al : 14 Na : 840 H₂O로 제조하였다. 실온에서 실리케이트 용액(sodium silicate solution)과 알루미나 졸(alumina sol)을 각각 준비하여 교반을 한 후 4시간 동안 혼합하였다[9]. NaY 제올라이트 합성에 사용할 지지체인 알루미나 튜브의 한쪽 끝을 테프론 테이프로 감고 테프론 재질의 하부지지대에 테프론 테이프가 감긴 부분을 아래로 하여 고정하였다. 준비된 NaY 제올라이트 용액을 마이크로 피펫을 이용하여 서서히 주입한다. 이때 내부에 기포가 생기지 않도록 주의해야 하며, 튜브 벽으로 흘러내리지 않도록 주의하여 용액이 지지체에 스며들도록 10분간 둔 후 튜브 내의 줄어든 양을 보충하였다. 용액이 고압 반응기 내로 흘러나오지 않도록 튜브의 윗부분을 테프론 테이프로 감았다. 하부 지지대와 튜브를 고압 반응기 내에 넣고 상부지지대를

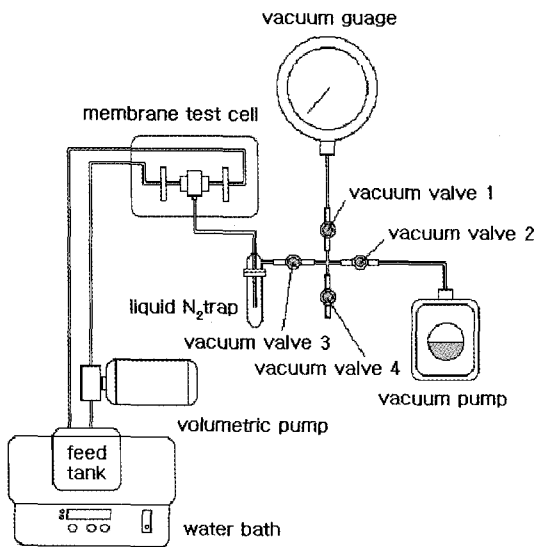


Fig. 2. A schematic of pervaporation apparatus.

튜브의 윗부분에 덮었다. 고압 반응기를 결합한 후 90°C로 예열된 건조로에 넣고 24시간 동안 합성한 다음 세척 과정을 거친 후 위 과정을 튜브의 상하 방향을 바꾸어 한번 반복하였다.

2.3. 투과 증발 실험

합성된 제올라이트 분리막을 사용하여 투과 증발 실험을 실시하였다. 투과 증발 실험은 IPA/물의 이성분계 혼합물에 대하여 Fig. 2에 나타난 장치를 사용하여 수행하였다. 공급액 IPA의 물분율 0.6~0.9와 온도 25~60°C의 범위에서 실험을 수행하였다. NaY 제올라이트 분리막을 투과 증발 장치에 장착하고 좌우 관을 연결한 다음 미리 질량을 측정된 액체 질소 트랩을 결합한 후, 공급액을 주입하였다. 이때 용액 내 물질의 증발을 방지하기 위하여 탱크 상부에 공간이 생기지 않도록 유의한다. 액체 질소 용기에 액체 질소를 담아 트랩에 장착하고 5 torr 이하로 진공이 유지될 수 있도록 진공 펌프를 가동하였다. 진공 상태가 5 torr 이하로 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 잠근 후 1~3 시간 후 액체 질소 트랩을 분리하여 무게를 측정하였다. 무게 측정 후 트랩 내부의 투과액을 분석하였다. 공급액과 투과액 내의 IPA 농도 분석은 GC (M600D, YoungLin, Korea)를 이용하였으며, 충전 칼럼으로서 PORAPAK Q (80/100 mesh, Hewlett Packard, U.S.A.)를 사용하여 불꽃이온화 검출기(FID, flame ionization detector)로 분석하였다.

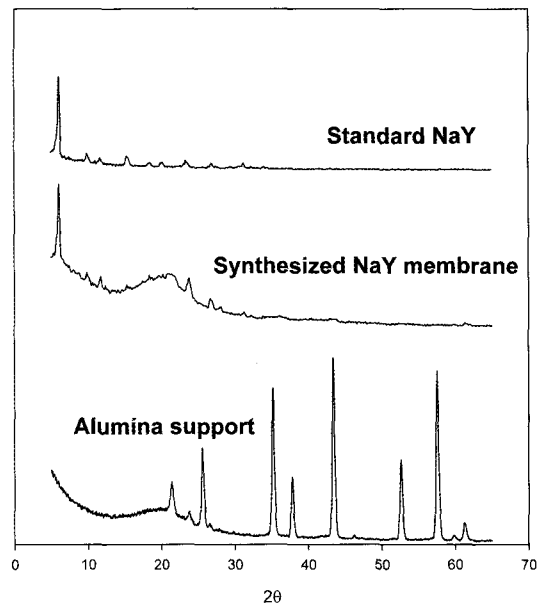


Fig. 3. XRD patterns for reference zeolite NaY and synthetic zeolite.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD와 SEM 분석

합성된 NaY 제올라이트 분리막의 결정 확인은 X선 굴절 분석기(XRD: X-ray diffraction, D/Max-IIB, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15 mA)를 이용하여 분석하였다. Fig. 3에 합성된 NaY 제올라이트 분리막의 막막을 형성하는 결정에 대한 XRD 분석 결과를 나타내었다. NaY형 제올라이트 표준물질로 Aldrich사의 Molecular sieve NaY 분말을 사용하였으며 참고 문헌[10]을 참조하여 표준물질이 NaY형 제올라이트임을 확인하였다. Fig. 3에서 볼 수 있듯이 표준물질의 XRD 패턴과 실험을 통하여 합성된 제올라이트 결정의 XRD 패턴이 잘 일치함을 알 수 있으며, 합성된 제올라이트가 NaY형 제올라이트에 해당함을 확인할 수 있었다.

알루미늄 튜브의 내부에 형성된 NaY 제올라이트 분리막의 균일한 도포 및 결합의 존재와 결정을 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경(SEM : scanning electron microscope, S-2350, Hitach, Japan) 분석을 수행하였다. 지지체 위에 형성된 NaY 제올라이트 분리막의 SEM 사진을 Fig. 4에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 합성된 NaY 제올라이트는 약 1~2 μm의 결정 크기로 불규칙하게 형성되었음을 알 수 있으며, 약 5 μm의 두께로 지지체 위에 균일하게 형성되었음을 알 수 있다.

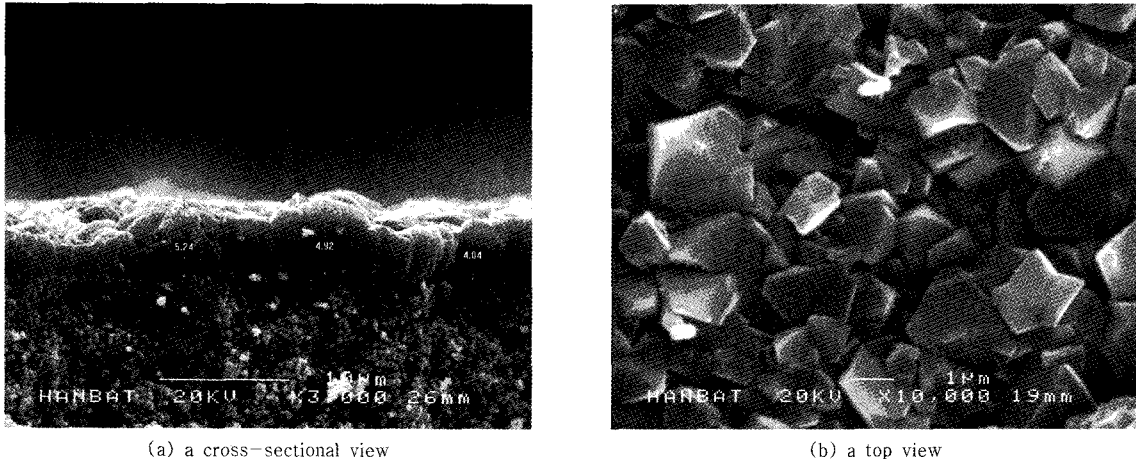


Fig. 4. SEM images of the NaY zeolite membrane on α -alumina tube.

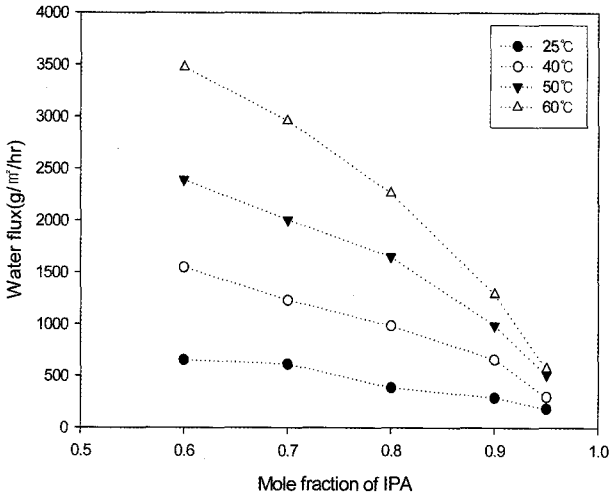


Fig. 5. Water flux through NaY zeolite membrane for IPA/water pervaporation.

3.2. NaY형 제올라이트 분리막을 이용한 투과 증발

분리막의 투과 증발 분리 성능은 선택도와 투과플럭스로 나타낼 수 있으며, IPA/물 혼합물에서 물에 대한 투과 증발 선택도와 투과 플럭스는 다음과 같은 식에 의하여 얻어진다.

$$\text{투과플럭스} = \frac{P}{A \cdot t} \tag{1}$$

$$\text{선택도} = \frac{y_{H_2O}/y_{IPA}}{x_{H_2O}/x_{IPA}} \tag{2}$$

여기에서 P 는 투과된 질량(g), A 는 투과 면적(m^2), t 는 투과 시간(hour), y_{H_2O} 는 투과 측에서의 물 몰분율,

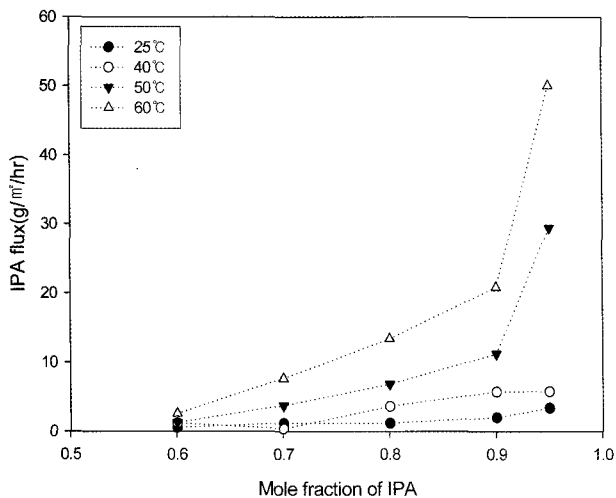
y_{IPA} 는 투과 측에서의 IPA 몰분율, x_{H_2O} 는 공급 측에서의 물 몰분율, x_{IPA} 는 공급 측에서의 IPA 몰분율을 나타낸다.

Fig. 5에 온도 변화 및 IPA 몰분율 변화에 따른 물 투과플럭스를 나타내었다. 물 투과 플럭스는 공급된 IPA의 몰분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 운전 온도 25°C에서 653.3 $g/m^2 \cdot hr$ 로부터 185.1 $g/m^2 \cdot hr$ 로 감소하였다. IPA 몰분율이 증가함에 따라 물 투과플럭스가 감소하는 것은 물 투과 구동력으로 작용하는 공급측 물의 부분 증기압이 감소하기 때문으로 사료되며, 더불어 IPA 몰분율 증가에 따라 IPA의 투과플럭스의 증가를 예상할 수 있으며 이로 인하여 물의 투과를 상대적으로 방해하기 때문인 것으로 판단된다. 물 투과플럭스는 실험 온도가 25°C에서 60°C로 증가함에 따라 약 4~5배 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도의 상승에 따라 투과증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승하여 구동력이 커지고, 동시에 제올라이트 결정 내 기공을 통한 물 분자의 확산 계수가 커지므로 이에 따라 투과되는 물의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 이러한 현상은 이미 보고된바 있으며[8] 또한 본 연구에서는 NaA 제올라이트 기공 크기(0.42 nm)보다 더 큰 기공 크기의(0.74 nm) NaY 제올라이트를 통한 물의 투과플럭스가 더욱 크게 나타남을 확인할 수 있었다.

Table 2에 운전 온도 25°C와 60°C에서 실험적으로 관찰한 총 투과플럭스와 물 투과플럭스를 나타내었다. Table에서 알 수 있듯이 총 투과플럭스와 물 투과플럭스가 거의 유사한 값을 나타내는데 이는 IPA 투과플럭스가 총 투과플럭스의 약 1.8% 미만의 적은 양을 차지

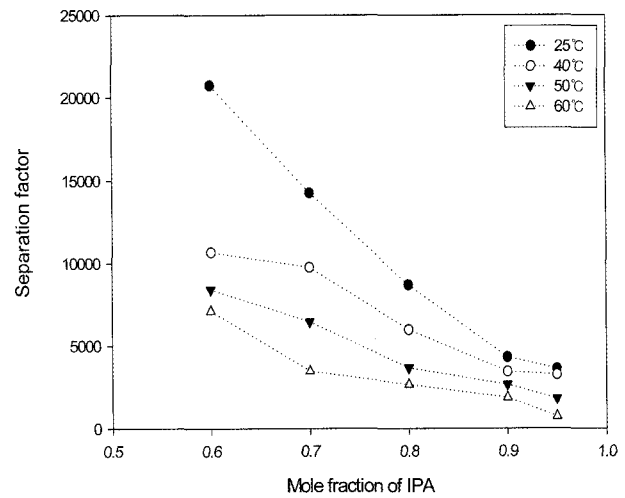
Table 2. Comparison of Total and Water Flux through NaY Zeolite Membrane

Temperature (°C)	Mole fraction of IPA in feed solution	Flux ($\text{g/m}^2 \cdot \text{hr}$)	
		Total	H ₂ O
25	0.60	653.9	653.3
	0.70	613.9	612.7
	0.80	386.8	385.6
	0.90	291.9	289.8
	0.95	188.5	185.1
60	0.60	3,478.6	3,476.1
	0.70	2,967.6	2,960.0
	0.80	2,276.3	2,262.8
	0.90	1,313.4	1,291.5
	0.95	620.3	570.2

**Fig. 6.** IPA flux through NaY zeolite membrane for IPA/water pervaporation.

하기 때문이다. 25°C에서 총 투과플럭스는 공급된 IPA의 몰분율이 0.6, 0.7, 0.8, 0.9, 0.95에서 $653.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, $613.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, $386.8 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$, $291.9 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 그리고 $188.5 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 각각 감소하였다. IPA 몰분율이 증가함에 따라 총 투과플럭스가 감소하는 것은 공급되는 물의 농도가 감소하여 NaY 제올라이트 분리막에 투과되는 물의 양이 감소하기 때문으로 판단된다.

Fig. 6에 온도 변화 및 IPA 몰분율 변화에 따른 IPA 투과플럭스를 나타내었다. IPA 투과플럭스는 공급된 IPA의 몰분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 $0.58 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 에서 $3.42 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 로 증가하였으며, 이는 공급액에서의 IPA 몰분율이 증가함에 따라 IPA의 부분

**Fig. 7.** Separation factor through NaY zeolite membrane for IPA/water pervaporation.

증기압이 상승하여 구동력으로 작용하기 때문으로 판단된다. IPA의 투과플럭스는 25°C, 40°C의 경우 IPA 몰분율 전 범위에서 약 $0.5 \sim 5.7 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 적은 양이 투과되고 IPA의 끓는점이 근접한 60°C의 경우에는 약 $50 \text{ g/m}^2 \cdot \text{hr}$ 의 IPA가 투과되어 나오는 것을 확인할 수 있었다. IPA의 몰분율이 0.6, 0.7, 0.8에서는 실험 온도가 증가하더라도 공급액 중에 존재하는 물의 양이 많아 IPA의 투과도가 거의 유사하게 나타나지만 IPA 농도가 높은 몰분율 0.9와 0.95에서는 물의 몰분율이 상대적으로 작기 때문에 온도가 높을수록 IPA의 분압이 커져서 더 많은 IPA가 투과됨을 알 수 있다.

Fig. 7에 온도 변화 및 IPA 몰분율 변화에 따른 선택도를 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 각 실험 온도 별로 IPA 몰분율이 증가함에 따라 물의 선택도가 감소하는 것을 볼 수 있으며 각 실험 농도에서 실험 온도의 증가에 따라 물의 선택도가 감소함을 알 수 있다. 이는 IPA 몰분율의 증가에 따라 IPA 투과플럭스가 증가하고 물의 투과플럭스가 감소함에 따라 물의 선택도가 감소하는 것으로 판단되며, 실험 온도 상승에 따라 IPA의 증기압 상승이 물의 증기압 상승보다 크기 때문에 IPA의 투과플럭스 증가율이 물의 투과플럭스 증가율보다 커지게 되고 결과적으로 투과액 중 IPA 농도의 증가를 초래하게 되어 물의 선택도가 상대적으로 감소하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 14 Na₂O : 840 H₂O의 원료 조성 비율을 사용하여 친수성 NaY 제올라이트를 수열 합성하였다. 합성된 NaY 제올라이트 분리막의 결정 구조 및 균일 합성 여부를 확인하기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 실시하였으며, XRD 분석 결과 합성된 분리막이 NaY형 제올라이트 분리막임을 확인하였고, SEM 분석 결과 지지체 안쪽 표면 위에 약 1~2 μm의 결정크기 및 약 5 μm의 두께로 균일하게 형성되었음을 확인하였다. 친수성을 지니는 NaY 제올라이트 분리막에 관한 IPA/물 이성분계 혼합물의 투과 증발 실험 결과, 실험 농도 및 온도에 따라 NaY 제올라이트 분리막은 1.9×10²~3.5×10³ g/m²·hr의 물 투과플럭스와 7.0×10²~2.0×10⁴의 선택도를 얻었다. 본 논문을 통하여 합성된 제올라이트 분리막을 활용한다면 유기물/물 혼합물에서 물의 선택적 투과 증발 분리 공정을 설계할 수 있으며, 알코올류 제조 공정, 탈수 공정에 저에너지 소비기술인 투과 증발법을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

본 논문은 21C 프론티어 연구개발 사업(M102KP-01000805K160100812) ‘이산화탄소 저감 및 처리기술 개발’ 사업의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 송정식, 강태인, 박상진, “IPA-Water-Entrainer계의 상평형 및 공비증류 공정설계에 관한 연구”, *화학공학*, **38(5)**, 633 (2000).
2. 홍연기, 홍원희, “관형 PDMS/세라믹 복합막을 이용한 이소프로판올 수용액의 투과증발 특성”, *화학공학*, **36(4)**, 524 (1998).
3. Y. Lee, “Pervaporation of organic liquid mixtures through polymer membranes”, *Polymer (Korea)*, **13**, 3 (1989).
4. D. W. Breck, “Zeolite Molecular Sieves”, pp. 245-249, John Wiley & Sons, New York (1974).
5. Kirk-Othmer, “Encyclopedia of Chemical Technology”, vol. 20, 4th ed., pp. 217-241, John Wiley & Sons, New York (1998).
6. X. Feng and R. Y. M. Huang, “Liquid separation by membrane pervaporation: A review”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **36**, 1048 (1997).
7. 김선우, 염충균, 임지원, “투과증발 PAA-PVA 막을 통한 초산-물 혼합물의 투과거동에 관한 연구”, *멤브레인*, **6(4)**, 284 (1996).
8. 이용택, 이해련, 안효성, 박인준, 이수복, “이소프로필 알코올 수용액의 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발”, *멤브레인*, **16(1)**, 25 (2006).
9. 이해련, 안효성, 이수복, 이용택, “수열 합성법으로 제조한 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 TFEA/물 혼합물에서의 투과증발”, *화학공학*, **42(5)**, 564 (2004).
10. <http://zeolites.ethz.ch/cgi-bin/collection1.py>, February 07 (2007).