

칼륨 이온으로 치환된 NaA형 제올라이트 분리막의 투과증발 특성

윤미혜·정헌규·정동재·안효성·이용택[†]

충남대학교 화학공학과

(2008년 9월 15일 접수, 2008년 9월 26일 수정, 2008년 9월 29일 채택)

Pervaporation Characteristics of NaA Type Zeolite Membrane Substituted to K⁺

Mihye Yun, Heon-Kyu Jeong, DongJae Jeong, Hyoseong Ahn, and Yongtaek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University, 220 Gung-dong,
Youseong-gu, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 15, 2008, Revised September 26, 2008, Accepted September 29, 2008)

요약: 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수한 제올라이트 분리막의 물/에탄올 선택도를 이온교환 실험을 통해 더욱 효과적으로 높이고자 하였다. KA형 제올라이트 분리막을 직접 합성하는 것은 용이하지 않으므로 NaA형 제올라이트 분리막을 합성한 후 이를 다시 이온교환 하여 KA형 제올라이트 분리막을 제조하였다. 공급되는 에탄올의 농도 변화 및 투과 증발 실험 온도의 변화가 투과플럭스와 물 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다. 이온교환 실험 후 전체 투과플럭스는 감소하였고 물 선택도는 증가함을 관찰할 수 있었다.

Abstract: Zeolite A have been known to be chemically, mechanically and thermally quite stable. The ion-exchanged membranes were tested for the removal of water from ethanol/water mixtures by pervaporation. Since it is quite difficult to prepare the potassium form of zeolite A by a direct synthesis, it was obtained by the ion-exchange method from NaA zeolite. The effects of concentration of ethanol at the feed side and the temperature were studied on the permeation flux and the separation factor of water. After Na⁺ ion was exchanged to K⁺ ion, it was found that the total flux decreased and the separation factor increased.

Keywords: ion exchange, membrane, NaA zeolite, pervaporation

1. 서론

투과증발법(pervaporation)이란 액체 혼합물을 선택적 투과 능력을 지닌 분리막에 공급하여 분리하고자 하는 성분들이 부분적으로 분리막에 선택 흡착된 후 확산되어 진공상태로 유지되는 분리막의 다른 쪽에서 기체 상태로 회수되는 기술이다. 투과증발에서는 분리막을 중심으로 한 공급측과 투과측의 증기압 차이가 물질전달의 구동력이며 구동력은 공급측의 부분압보다 투과측의 증기압을 낮게 함으로써 얻어진다. 이 기술은 특히 공비점을 형성하는 유기 액상 혼합물의 분리에 이용할 경우 공비점과 무관하게 분리막을 통하여 분리할 수 있

는 특징이 있다[1-5]. 따라서 분리막 소재와 분리 대상 물질간의 화학적 친화도, 상호 작용에 의한 강한 흡착 현상이 매우 중요하며, 이에 따라 높은 선택도를 나타낼 수 있는 분리막의 개발은 필수적이라고 할 수 있다. 이와 같은 투과증발기술은 분리막 모듈 내 투과 측의 진공 유지에 필요한 전력만을 소비하는 효율적 에너지 소비 기술이며, 공비증류와 같이 제 3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 환경오염 원인의 원천 제어를 통한 환경 친화적 기술이라 할 수 있다[6,7].

Si/Al 비율이 1인 A형 제올라이트는 1950년경에 Union Carbide사의 Breck과 Milton에 의해 발견되었다. A형 제올라이트의 골격 구조는 Fig. 1에 나타내었듯이 한 변의 길이가 12.3Å인 육면체의 각 변의 중심에

[†]주저자(e-mail : ytleee@cnu.ac.kr)

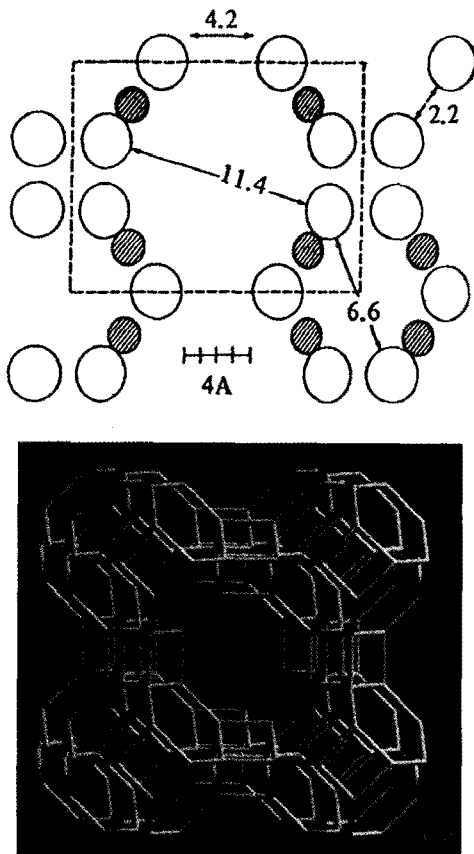


Fig. 1. Crystal structure of A type zeolite.

D4R 2차 결합 단위(SBU)가 위치하고, 각 모서리에 직경 6.6Å의 공간을 지닌 β-cage가 위치한 구조를 갖는다.

D4R과 β-cage로 둘러싸인 공간은 11.4Å의 직경을 갖는 α-cage 형상의 공간이 형성되며 8개의 산소 원자로 이루어진 세공 입구는 세공 내에 존재하는 양이온의 종류에 따라 달라진다. 양이온이 K⁺ (3A)인 경우 3.8Å, Na⁺ (4A)인 경우 4.2Å, Ca²⁺ (5A)인 경우 4.3Å의 크기를 갖는다[8]. 또한, 물 분자의 분자 직경은 약 2.6Å이고 에탄올 분자의 분자 직경은 약 4.5Å이므로 제올라이트 골격 내 세공의 크기가 작아지면 보다 효율적인 에탄올/물 혼합물의 분리가 일어날 것으로 판단된다[9]. 이에 본 연구에서는 Si/Al 비율이 1이고 친수성 제올라이트인 NaA형 제올라이트 분리막을 제조하여 골격 내에 존재하는 Na⁺이온과 K⁺이온 사이의 교환을 유도하고자 하였으며 그에 따른 분리막의 투과증발 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1. XRD 분석

이온교환된 A형 제올라이트의 구조 및 결정성의 변화를 관찰하기 위해 표준 NaA형 제올라이트 분리막 제조시 사용된 제올라이트 분말과 0.3 mol/L KCl 수용액에 24 hr, 48 hr, 72 hr 동안 이온교환시킨 제올라이트 분말의 X-ray diffraction (XRD, D/Max-IIIB, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15 mA) 분석을 수행하였다.

2.2. 분리막 합성 및 이온교환

KA형 제올라이트 분리막을 직접 합성하는 것이 용이하지 않아 NaA형 제올라이트 분리막을 합성한 후 이것을 다시 이온교환하여 KA형 제올라이트 분리막을 제작하였다[10]. NaA형 제올라이트 분리막의 제조에 사용된 원료의 조성은 2 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 4 Na₂O : 120 H₂O의 몰 비를 사용하였고 Si 원료물질로서 sodium silicate solution (Samchun, Korea), Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate (Wako, Japan)과 sodium hydroxide (Daejung, Korea)를 사용하였다. 초순수에 용해시킨 Si 수용액과 Al 수용액을 각각 준비한 후 Si 수용액을 Al 수용액에 첨가하고 1시간 동안 교반하여 합성 용액을 제조하였다. 결정성장핵을 사용하는 2차성장법으로 제올라이트 분리막을 제조하였으며 결정성장핵으로 4A 사이즈 제올라이트 분말(Molecular sieve 4A, Aldrich, U.S.A)을 사용하였다. 상기된 방법으로 준비된 지지체에 결정성장핵을 코팅하고 지지체의 내부에 제조된 합성용액을 주입한 후 90°C 오븐에서 6시간의 결정 성장 과정을 2회 반복하여 NaA형 제올라이트 분리막을 제조하였다. 제조한 분리막을 증류수로 세척한 후 100°C 건조 오븐에서 12~24시간 동안 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다.

1차 투과증발 실험에 사용한 제올라이트 분리막을 다시 건조 오븐에서 12시간 동안 건조한 다음 0.5 mol의 KCl (Junsei, Japan) 수용액에 넣어 80°C에서 4시간 동안 이온교환 한다. 이온교환한 분리막을 증류수에 세척한 후 80°C 탈 이온수에 담가 실온에서 12시간 동안 서서히 식힌다[11,12]. 세척과정을 거치지 않으면 이온교환 반응으로 인해 용액에 용해되어 있던 알칼리 금속염이 제올라이트 결정의 세공 구조 내에 남아 있을 수 있기 때문에 이 과정은 매우 중요하다고 할 수 있다[12].

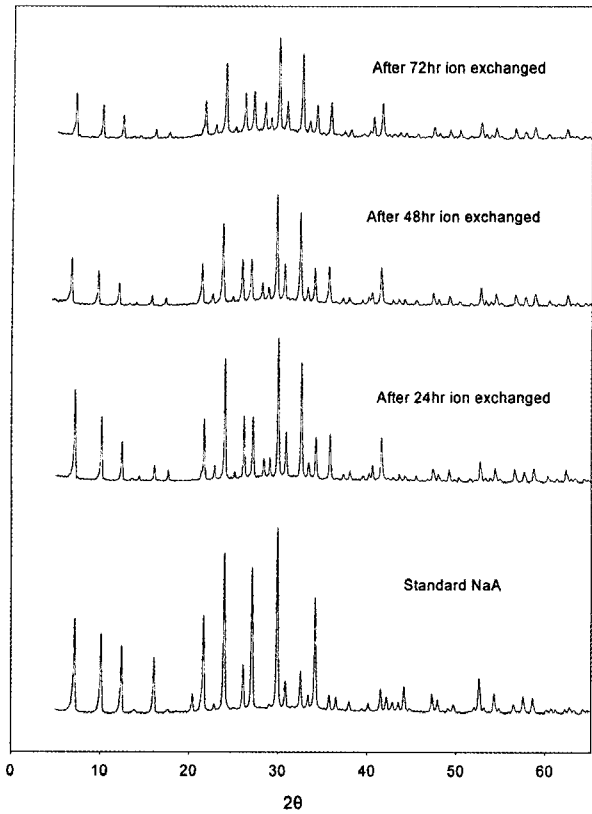


Fig. 2. XRD pattern of standard NaA type zeolite powder and KA type zeolite powder after 24 hr, 48 hr, 72 hr ion exchanged.

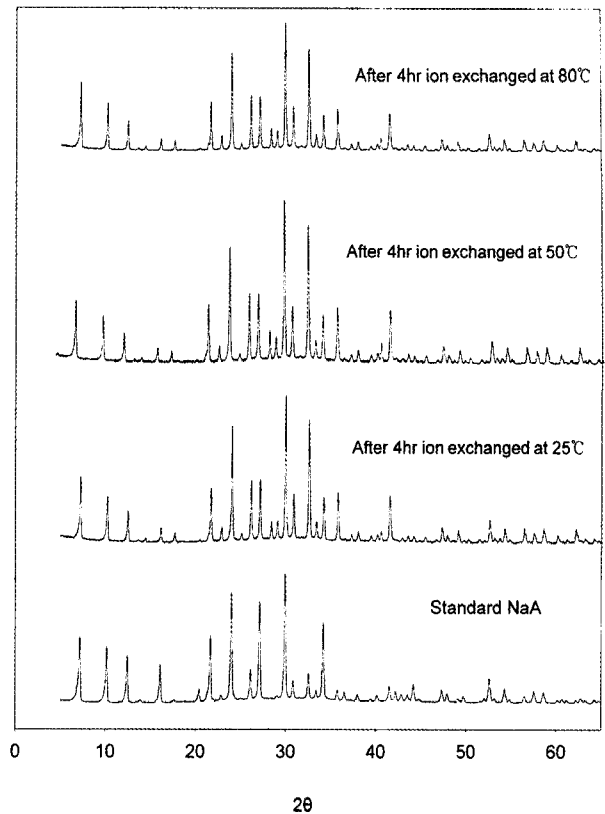


Fig. 3. XRD pattern of standard NaA type zeolite powder and KA type zeolite powder after 4 hr ion exchanged at 25°C, 50°C, 80°C.

2.3. 투과증발 실험

에탄올 물분율이 0.6~0.8 농도 범위인 물/에탄올 혼합물을 투과증발 실험의 공급액으로 사용하였고 25~55°C의 온도 범위에서 실험하였다. 공급액의 유속은 Reynolds 수가 100이 되도록 설정하였고 투과증발 실험 중 장치 내 압력이 5 torr 이하로 유지될 수 있도록 유의하면서 1시간 동안 실험한다.

공급액과 트랩 내부 투과액의 농도를 가스 크로마토그래피(GC, M600D, YoungLin, Korea)로 분석하였으며 칼럼으로 Porapak Q (Supelco)를 사용하였고 검출기는 불꽃 이온화 검출기(FID, flame ionization detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. XRD와 SEM분석

이온교환시킨 A형 제올라이트의 구조 및 결정성의 변화를 관찰하기 위해 표준 제올라이트 분말과 KCl 수용액에 24 hr, 48 hr, 72 hr 동안 이온교환시킨 제올라

이트 분말을 XRD로 분석한 결과, Fig. 2에 나타난 바와 같이 장시간의 이온교환 실험 후에도 동일한 2θ 각도에서 피크가 관찰되어 이온교환시 제올라이트 구조 변화는 거의 발생하지 않는다고 판단된다. 하지만 각 피크의 반치폭을 고려하여 면적비를 비교한 결과, 반응시간이 길어질수록 결정성이 감소한다는 사실을 알 수 있었다. 또한, 반응시간을 4 hr으로 제한하고 반응온도를 25°C, 50°C, 80°C로 변화시켜 이온교환한 제올라이트 분말을 XRD로 분석한 결과, Fig. 3에서 관찰할 수 있는 바와 같이 온도가 높아져도 제올라이트 구조 및 결정성의 변화는 나타나지 않았다. 이온교환 반응이 진행되는 용액의 온도가 높은 경우, 제올라이트의 골격이 파괴될 수 있다는 판단 하에 실온에서 실시하던 이온교환 실험을 용매의 끓는점 근처까지 반응온도를 올려보았으나 그 영향이 미미함을 확인할 수 있었다. 이온교환 반응시간이 짧을수록 결정성 유지가 용이하기 때문에, 이온교환 반응시간을 단축하기 위한 수단으로 높은 온도를 이용할 수 있을 것으로 판단된다.

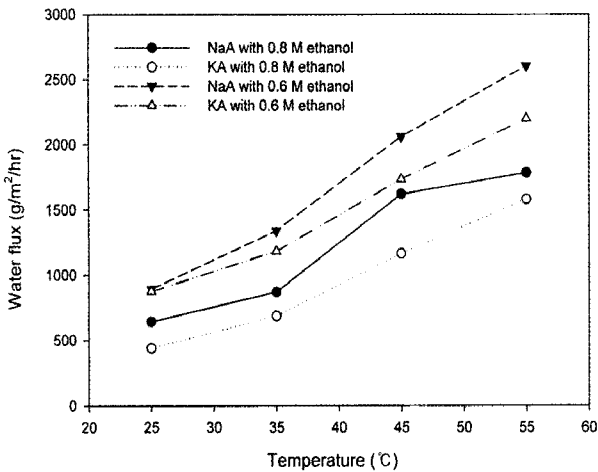


Fig. 4. Water flux through NaA and ion exchanged KA type zeolite membranes for water/ethanol pervaporation.

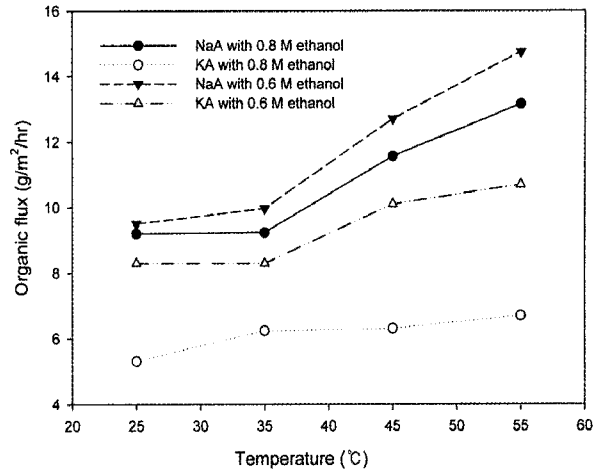


Fig. 5. Organic flux through NaA and ion exchanged KA type zeolite membranes for water/ethanol pervaporation.

3.2. 물/에탄올 혼합물의 분리특성

제조된 NaA 및 KA 제올라이트 분리막의 분리특성을 연구하기 위하여 우선 에탄올/물의 이성분계 혼합물에 대한 투과증발 실험을 실시하였고 이를 통해 얻어진 분리막의 투과증발 분리 성능은 선택도(separation factor)와 투과플럭스로 나타낼 수 있으며, 에탄올/물 혼합물에서 물에 대한 투과증발 선택도와 투과플럭스는 다음 식을 이용하여 계산하였다.

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

$$\text{선택도} = \frac{y_p/x_p}{y_f/x_f}$$

여기에서 y_p 는 투과측 물 몰분율, x_p 는 투과측 유기물 몰분율, y_f 는 공급측 물 몰분율, x_f 는 공급측 유기물 몰분율, P 는 투과한 물질의 질량(g), A 는 투과 면적(m^2), t 는 투과 시간(hr)을 의미한다.

Fig. 4에 NaA형 제올라이트 분리막을 이용하여 이온교환 실험 전·후 25°C, 35°C, 45°C, 55°C에서 수행된 각각의 에탄올/물 혼합물 투과증발 실험의 물 투과플럭스를 나타내었으며, Fig. 5에 동일 조건하에서 에탄올의 투과플럭스를 나타내었다. 실험 온도가 25°C에서 55°C로 증가함에 따라 이온교환 실험 전·후 양쪽 농도 구간에서 모두 물의 투과플럭스가 약 3배 정도 증가하였다. 이는 실험온도가 높아지면 투과증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승되어 구동력이 커지며, 제올라이트 세공을 통한 물 분자의 확산 계수가 커져 투과

되는 물의 양이 많아지기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 4에서 나타나듯이 제올라이트 분리막의 물 투과플럭스는 공급된 에탄올의 몰분율이 0.6에서 0.8 몰로 증가함에 따라 모든 온도 구간에서 감소하였고, 이온교환 실험 후에도 같은 경향을 보이고 있다. NaA 제올라이트 분리막이 강한 친수성을 나타냄에도 불구하고 물 투과플럭스가 감소하는 것은 에탄올 몰 분율 증가에 따라 상대적으로 물의 몰농도가 감소하여 이에 따라 구동력으로 작용하는 물의 공급측 부분 증기압이 감소하여 물의 투과 플럭스가 감소하기 때문인 것으로 판단되며 이는 이온교환 후에도 같은 물성을 유지하는 것으로 사료되어진다.

K^+ 이온으로 이온교환된 제올라이트 분리막을 통한 물의 투과플럭스가 NaA 제올라이트 분리막을 통한 물의 투과플럭스보다 전형적인 조건에서 200 $g/m^2 \cdot h$ 로부터 500 $g/m^2 \cdot h$ 까지 감소함을 관찰할 수 있었다. 이는 이온교환 전·후의 제올라이트 결정 내 세공 입자 크기가 4.2Å에서 3.8Å으로 작아짐으로써 물이 통과할 수 있는 통로가 작아지고 결과적으로 투과플럭스가 감소한 것으로 판단된다. 한편, Fig. 5는 유기물의 투과플럭스에 대한 이온교환 영향이 매우 큼을 보여준다. 에탄올의 분자 크기는 물 분자에 비해 상대적으로 매우 크고, 따라서 세공 크기가 작아짐으로써 세공 내로 물 분자와 함께 들어 올 수 있는 확률이 낮아질 것으로 판단된다. 전형적인 실험 조건에서 유기물 투과 플럭스는 이온교환 후 3 $g/m^2 \cdot hr$ 부터 7 $g/m^2 \cdot hr$ 만큼 감소함을 확인할 수 있었다. 이는 유기물의 투과플럭스가 10 $g/m^2 \cdot hr$ 에서 14 $g/m^2 \cdot hr$ 범위에서 변화된 점을 감안

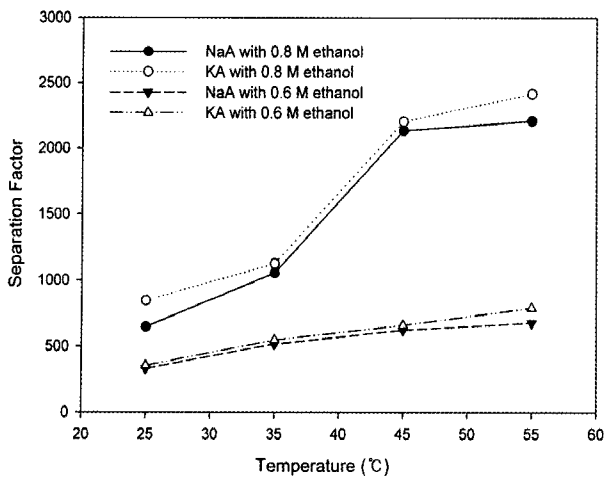


Fig. 6. Separation factor through NaA and ion exchanged KA type zeolite membranes for water/ethanol pervaporation.

하면 유기물 투과플럭스는 30~50%가 감소함을 의미하기 때문에 그 영향이 매우 크다고 할 수 있다.

Fig. 6에 온도 및 농도 변화에 따른 이온교환 실험 전·후 제올라이트 분리막의 물 선택도를 나타내었다. Fig. 6에서 보여지듯이 에탄올의 몰분율이 0.6일 때보다 0.8일 때 선택도가 더 높았으며 이는 공급물의 에탄올 몰분율의 증가에 따라 물의 양이 다소 감소하더라도 에탄올 투과 플럭스가 매우 작은 값으로 거의 일정하기 때문에 투과층의 에탄올 농도가 거의 변함이 없고, 공급층의 농도 비율값이 작아지기 때문에 선택도 계산식에서 투과층 농도 비율인 분자는 일정한 반면 공급층 농도 비율인 분모가 작아지기 때문으로 판단된다. 전형적인 실험조건인 0.8 M 에탄올 농도와 온도 25°C에서의 선택도는 600에서 800으로 증가 하였으며 온도가 55°C로 증가하면 선택도는 2,200에서 2,400으로 증가 하였다. 이는 Fig. 4와 Fig. 5의 실험 결과로부터 예측할 수 있듯이 이온교환 후 물의 투과플럭스 감소 비율보다 유기물의 투과플럭스 감소 비율이 더 크기 때문에 선택도는 증가한 것으로 판단된다.

4. 결 론

고분자 분리막에 비해 열적, 화학적 안정성을 가지는 제올라이트 분리막은 물/에탄올 혼합물의 탈수 과정시 수율 및 경제성이 높다는 장점이 있다. 이러한 특성을 이용하여 본 연구에서는 2 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 4 Na₂O : 120 H₂O의 몰 비를 사용하여 NaA형 제올라이트 분리

막을 제조하였고, 이를 다시 다양한 조건으로 이온 교환하여 실험 전·후의 에탄올/물 혼합물의 분리성능을 비교하였다. XRD 분석 결과 장시간의 이온교환 실험 후에도 제올라이트 구조의 변화는 관찰되지 않았으나 반응시간이 길어질수록 결정성이 감소한다는 사실을 확인하였다. 이온교환 반응시간을 효과적으로 단축하기 위한 수단으로서 높은 온도를 이용하고자 하였으며, 전형적 높은 온도인 80°C에서도 제올라이트 결정 구조의 변함이 없음을 관찰할 수 있었다. 전형적인 실험조건에서 이온교환 전 총 투과플럭스는 900 g/m²·hr~2,500 g/m²·hr였으나 이온교환 후 600 g/m²·hr~2,000 g/m²·hr 정도로 낮아졌으며, 이온교환 전 600~2,200의 선택도를 나타내던 분리막의 선택도가 이온교환 후에 850~2,500까지 높아졌다.

감 사

본 연구는 에너지관리공단의 신재생 에너지 기술 개발 사업(과제번호: 2006-N-BI-02-P-06-3-010-2007)의 지원으로 수행하였으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. C. C. Pereira, C. A. Habert, R. Nobrega, and C. P. Borges, "New insights in the removal of diluted volatile organic compounds from dilute aqueous solution by pervaporation process", *J. Membr. Sci.*, **138**, 227-235 (1998).
2. 이영무, "고분자막을 통한 유기액체 혼합물의 투과 증발 분리", *폴리머*, **13(1)**, 3-13 (1989).
3. H. P. Hsieh, R. R. Bhave, and H. L. Fleming, "Microporous alumina membranes", *J. Membr. Sci.*, **39(3)**, 221-241 (1988).
4. 남상용, "석유화학공업에서의 투과증발막의 응용", *멤브레인*, **17(1)**, 1-13 (2007).
5. 이용택, 박중원, 신동호, "투과증발법을 이용한 Magnolia Aroma 모델액의 농축 및 PVDF/PDMS 복합막의 제조" *멤브레인*, **17(1)**, 14-22 (2007).
6. 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", *Stud. Surf.*

- Sci. Catal.*, **84**, 1175-1182 (1994).
7. Q. Liu, R. D. Noble, John. L. Falconer, and H. H. Funke, "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *J. Membr. Sci.*, **117**, 163-174 (1996).
 8. D. W. Breck, "Zeolite molecular sieves", John wiley & Sons, New York (1974).
 9. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and B. E. Poling, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-hill, New York (1986).
 10. J. J. Jafar and P. M. Budd, "Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes", *Microporous Materials*, **12**, 305-311 (1997).
 11. Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, and S. Morooka, "The separation of CO₂ using Y-type zeolite membranes ion-exchanged with alkali metal cations", *Separation and Purification Technology*, **22-23**, 319-325 (2001) .
 12. Y. Hasegawa, K. Watanabe, K. Kusakabe, and S. Morooka, "Influence of alkali cations on permeation properties of Y-type zeolite membranes", *J. Membr. Sci.*, **208**, 415-418 (2002).