

## 소수성 ZSM-5 제올라이트 분리막을 이용한 n-부탄올/물 혼합물의 투과증발

조 문 회 · 공 창 인 · 이 용 택<sup>†</sup>

충남대학교 화학공학과

(2011년 9월 2일 접수, 2011년 10월 12일 수정, 2011년 11월 4일 채택)

### Pervaporation of n-Butanol/water Mixture through Organophilic ZSM-5 Zeolite Membrane

Moonhee Cho, Changin Kong, and Yongtaek Lee<sup>†</sup>

Dept. of Chem. Eng., College of Eng., Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received September 2, 2011, Revised October 12, 2011, Accepted November 4, 2011)

**요 약:** 소수성 ZSM-5 분리막을 결정성장법의 수열합성 2차 성장법으로 다공성 스테인레스 스틸 지지체의 안쪽에 합성하였으며, 이렇게 제조한 분리막을 이용하여 n-부탄올 수용액으로부터 n-부탄올을 선택적으로 분리하였다. 공급 수용액의 농도 변화 및 운전 온도의 변화에 따른 투과증발 특성을 관찰하였다. 공급 수용액 내의 n-부탄올 농도를 각각 0.001, 0.005, 0.01 그리고 0.015 몰분율로, 운전 온도는 25°C, 35°C 그리고 45°C로 바꾸면서 실험하였다. 운전 온도가 45°C인 실험조건에서 공급측 n-부탄올의 몰분율이 0.001에서 0.015로 증가함에 따라 n-부탄올의 플럭스는 약 2 g/m<sup>2</sup>/hr 에서 27 g/m<sup>2</sup>/hr 로 크게 증가하였다. 이 결과로 투과물 내의 n-부탄올의 농도가 0.0016 몰분율에서 0.052 몰분율로 상당히 증가함을 알 수 있었다. 공급 농도가 0.015인 상태에서 운전 온도가 25°C에서 45°C로 증가함에 따라 n-부탄올의 플럭스는 약 13 g/m<sup>2</sup>/hr 에서 27 g/m<sup>2</sup>/hr 로 크게 증가하였으며, 투과물 내의 n-부탄올 농도도 따라서 0.045에서 0.052로 증가함을 관찰할 수 있었다.

**Abstract:** Organophilic ZSM-5 membrane was synthesized on the inside of a porous stainless steel support by a hydrothermal secondary growth with seed crystals. They are used to separate n-butanol from its aqueous solution. Pervaporation characteristics such as a permeation flux and a separation factor are investigated as a function of the feed concentration and the operating temperature. The concentration of n-butanol was changed from 0.001 mole fraction to 0.015 mole fraction with an interval of 0.005 mole fraction; the operating temperature was controlled to be 25°C, 35°C and 45°C. When the operating temperature was 45°C, the flux of n-butanol significantly increased from 2 to 27 g/m<sup>2</sup>/hr as the mole fraction of n-butanol in the feed side increased from 0.001 to 0.015. Consequently, the concentration of n-butanol in the permeate substantially increased from 0.0016 to 0.052 mole fraction. When the feed concentration was 0.015, the flux of n-butanol significantly increased from 13 to 27 g/m<sup>2</sup>/hr as the operating temperature increased from 25°C to 45°C. As a result, the concentration of n-butanol in the permeate also increased from 0.045 to 0.052 mole fraction.

**Keywords:** n-Butanol, Pervaporation, ZSM-5, Zeolite membrane

#### 1. 서 론

가솔린 가격의 상승과 전 세계적으로 석유 공급지역에서의 지속적인 대립, 화석연료의 고갈 등의 이유로 에탄올과 부탄올 같은 신재생 대체 연료에 관심이 집중되고 있다[1]. 부탄올의 에너지용량은 에탄올과 비교하여 상대적으로 가솔린과 비슷하며, 또한 가솔린과 쉽게

혼합이 되는 특징이 있다. 이에 따라 낮은 단가의 알코올을 생산하기 위한 공정을 개발하고자 알코올 발효공정에 생성물의 회수 단계를 통합하는 쪽으로 많은 노력을 기울이고 있으며 여러 가지 분리기술이 연구되어 왔다[2].

분리막 투과증발은 액상혼합물을 분리막의 공급 측에 공급하고, 분리 대상 물질이 분리막을 선택적으로 투과하여 기체 상태로 회수되는 기술이다. 투과증발의 메커니즘은 분리 대상 물질이 선택적으로 분리막 표면

<sup>†</sup>교신저자(e-mail: ytleec@cnu.ac.kr)

에 흡착하고 확산에 의하여 막을 통과한 후 탈착하는 과정으로 이루어진다. 따라서 막의 소재와 분리 대상 물질 사이의 화학적 친화도 및 상호 작용에 의한 강한 흡착 현상이 매우 중요하고, 이에 따라 높은 선택도를 나타낼 수 있는 분리막의 개발이 필요하다. 투과증발은 투과 측의 진공 유지에 필요한 전력만을 소비하기 때문에 에너지 저감 기술이며, 공비증류와 같이 제 3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 환경 친화 기술로 알려져 있다[3,4]. 따라서 국내외적 환경규제에 대응할 수 있는 친환경적 에너지 절감 신기술로 인식되며 주목받기 시작하였다[5].

이와 같은 관점에서 제올라이트 분리막을 사용한 투과증발이 많은 관심을 받고 있다. 일반적으로 친수성 제올라이트 분리막은 유기용매의 탈수를 위한 목적으로 사용되고 있으며[6-14], 소수성 제올라이트 분리막은 물에서 유기물을 선택적으로 분리하기 위해 사용된다. 소수성 고분자 분리막이 높은 선택도를 보이기는 하지만 고분자 분리막의 열적, 화학적, 기계적 안정성이 상대적으로 낮기 때문에 이를 응용함에 있어서 농도나 온도와 같은 운전 조건에 제한을 갖게 된다[15]. 이러한 단점을 보완할 수 있는 제올라이트 분리막은 독특한 기공 구조를 가지고 있으며 기계적, 화학적, 생물학적 안정성이 높다는 것이 잘 알려져 있기 때문에 다양한 응용분야에서 널리 연구 되고 있다[16-21].

Suzuki[22]는 다양한 제올라이트 분리막을 다공성 세라믹과 고분자 지지체 위에 형성시키는 방법 등을 발표한 바 있다. 그 후, 지지체를 이용한 제올라이트 분리막의 세공 구조를 활용하여 기체 투과, 증기 투과, 투과증발 등 다양한 적용과 폭넓은 연구가 이루어졌다[23,24].

ZSM-5는 MFI 구조 제올라이트의 한 종류로써 Si/Al 비율이 11~1000 정도이며 강한 소수성을 나타낸다. 따라서 이러한 소수성을 활용할 수 있는 ZSM-5 제올라이트 분리막을 제조하여 투과증발에 사용한다면 물/유기물 혼합물에서 유기물의 선택적 분리가 가능할 것으로 판단된다. Bowen 등[25]은 Ge-ZSM-5 제올라이트 막을 이용하여 다양한 공급 성분의 C<sub>1</sub>~C<sub>4</sub> 유기물/물 혼합물의 투과증발 특성에 대하여 연구하였다. 공급측 유기물의 분리인자는 공급되는 유기물의 끓는점과 크게 관련이 있지만 분자 크기와 흡착열은 특별한 영향을 끼치지 않는다고 보고하였다. 유기물의 투과플럭스는 공급 성분의 끓는점 차이에 의한 구동력에 강하게 의존하지만 끓는점은 확산계수에 큰 영향을 끼치지 않는다

고 보고하였다.

Tuan 등[26]은 지지체에 Al, Fe, B 그리고 Ge를 사용하여 결정화시킨 ZSM-5 제올라이트 분리막을 제조하여 물에서 유기물을 분리하기 위한 투과증발에 대해 연구하였다. 이온을 대체한 모든 ZSM-5 분리막은 유기물의 투과증발에 있어서 silicalite-1 제올라이트 분리막과 비교하여 높은 분리인자를 나타냈다. 알코올과 케톤의 분리는 제올라이트 기공에서 유기물의 선택적 흡착에 근거하고, 분리인자는 유기물의 분자크기와 작용기에 크게 영향을 받는다고 보고하였다.

본 연구에서는 소수성 제올라이트인 ZSM-5를 이용하여 다공성 지지체 안쪽에 분포시킨 결정성장핵의 2차 성장법으로 ZSM-5 제올라이트 분리막을 제조하고자 하였으며, 이를 이용하여 최근 주목받고 있는 신재생 에너지원인 n-부탄올을 n-부탄올/물 혼합물로부터 분리하고자 하였다. 또한, 주요 운전 조건인 공급물의 농도 변화와 운전 온도의 변화에 따른 투과증발 거동을 나타내는 투과플럭스와 선택도에 대하여 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험

### 2.1. 재료 및 시약

ZSM-5 제올라이트 분리막의 제조에 사용된 시약과 지지체를 Table 1에 정리하여 나타내었다. 시약은 별도의 정제 없이 사용하였다.

### 2.2. 지지체 준비

지지체로서 다공성 스테인레스 스틸 튜브(SUS 316L, Mott Co., U.S.A.)(O.D. 9.5 mm I.D. 6.4 mm, 평균 기공 크기 0.5  $\mu$ m)를 사용하였다. 스테인레스 스틸 튜브는 투과증발 모듈에 장착시 양쪽 끝부분에 O-ring을 끼울 수 있어야 하고 이 부분을 통해서 투과증발이 발생하지 않아야 한다. 이러한 목적을 달성하고자 스테인레스 스틸 튜브의 양쪽 끝에 일반 스테인레스 튜브를 용접하여 사용하였다. 지지체의 준비 과정은 다음과 같다. 스테인레스 스틸 튜브를 2.7 cm로 잘라 양쪽 끝에 1 cm 길이의 일반 스테인레스 튜브를 용접하였다. 4.7 cm 길이로 만들어진 스테인레스 스틸 튜브의 세척을 위하여 증류수를 흘려주면서 솔을 이용하여 10분간 표면에 묻은 이물질 제거 후 아세톤 용액에 담가 2회의 초음파 세척을 실시하고 증류수에 30분간 담가 두었

**Table 1.** Chemicals and Supports for Synthesis of Zeolite Membrane

Chemical	Specification	Manufacturer	Usage
NaOH	EP grade	SAMCHUN (Korea)	Na source
NaAlO <sub>2</sub>	Al/NaOH = 0.79	Wako pure chemical industries, Ltd. (Japan)	Na, Al source
Ludox AS 40	40 wt% SiO <sub>2</sub>	DuPont (U.S.A.)	Si source
Tetrapropyl ammonium hydroxide (TPAOH)	EP grade	Aldrich (U.S.A.)	template
Water	HPLC grade	SAMCHUN (Korea)	water source
Sintered stainless steel tube	O.D. 9.5 mm I.D. 6.4 mm pore size 0.5 μm	Mott Co. (U.S.A.)	support

다. 진공 건조기를 사용하여 110°C에서 6시간 동안 건조된 튜브는 건조자기(desiccator)에 넣어 보관하였고 사용 전 진공 건조기를 이용하여 재건조 하였다.

### 2.3. 분리막 합성

ZSM-5 제올라이트 분리막 합성에 사용된 원료의 조성 비율로 1 TPAOH : 50 SiO<sub>2</sub> : 3 NaOH : 987 H<sub>2</sub>O : 0.1 NaAlO<sub>2</sub>를 사용하였다. Ludox AS 40 (Aldrich, U.S.A.)를 Si의 원료 물질로 사용했으며, sodium hydroxide (Daejung, Korea)를 Na의 원료 물질로, tetrapropyl ammonium hydroxide (Aldrich, U.S.A.)를 주형 물질(template)로 사용하였다. ZSM-5 제올라이트 분리막은 합성 용액 준비, ZSM-5 합성 반응, 세척, 질소 투과 검사, ZSM-5 재합성, 세척, 소성의 과정을 반복적으로 수행하여 합성하였다. 다음과 같은 상세 과정을 거쳐 분리막을 제조하였다. 25°C로 유지된 비이커 1에 물 40 g, Ludox AS 40을 30.12 g 그리고 NaAlO<sub>2</sub>을 0.039 g 넣어 교반시켜 실리콘 알루미늄 용액을 준비하였고 25°C로 유지된 비이커 2에 물 10 g, NaOH 0.47 g 그리고 TPAOH 4.06 g을 넣어 교반하였다. 두 용액이 준비되면 비이커 2의 용액을 비이커 1의 용액에 서서히 첨가한 후 24시간 동안 교반하여 혼합하였다. 지지체 표면에 ZSM-5 제올라이트 결정 성장이 용이하도록 동일한 제올라이트 분말을 결정성장핵으로 사용하여 지지체 안쪽면에 스펀지 브러시를 사용하여 분포시킨 후 혼합용액을 튜브형 지지체의 안쪽에 충분히 스며들 수 있도록 주입하고 고압반응기 하부 지지대에 고정하였다. ZSM-5 제올라이트 결정이 박막 형태로 형성되도록 180°C에서 8시간 동안 고압반응기 내에서 반응시켰다.

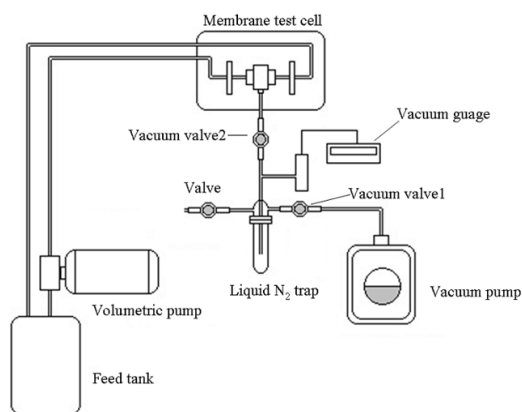
ZSM-5 제올라이트가 합성된 지지체의 안쪽을 증류수로 조심스럽게 세척하고 증류수와 함께 흘러나온 ZSM-5 분말을 건조, 소성하여 X-선 회절분석기(D/Max-2200 Ultima/PC, Rigaku Co., Japan)를 통해 합성된 제올라이트 구조를 확인하였다. 세척한 분리막을 건조한 다음 질소 투과 실험을 하여 질소가 투과되지 않을 때까지 ZSM-5 제올라이트 분리막 합성 과정을 반복하였다. 질소 투과 실험을 마친 후에 분리막은 주형(template)물질인 TPAOH를 제거하기 위하여 고온전기로(AJ-SB6, Ahjeon Co., Korea)를 사용하여 20°C로부터 하소 온도인 465°C까지 0.39°C/min으로 서서히 가열한 다음 465°C에서 8시간 동안 소성하였다. 소성을 완료한 다음 0.4°C/min으로 서서히 냉각하여 투과 증발 실험에 사용할 ZSM-5 제올라이트 분리막을 준비하였다.

### 2.4. 투과증발 실험

소수성 제올라이트로 만들어진 ZSM-5 제올라이트 분리막을 이용하여 n-부탄올/물 이성분계 혼합물에 대하여 다음과 같은 과정에 따라 투과증발 실험을 수행하였다. Fig. 1에 도식적으로 나타낸 바와 같이 투과증발 실험 장치를 설치한 다음 제올라이트 분리막을 투과증발 장치의 셀에 장착하고, 공급수용액을 격막펌프(DMA-05, Daekyung Co., Korea)를 사용하여 300 mL/min의 일정한 유속으로 공급하였으며, 농도를 일정하게 유지하기 위해서 지속적으로 순환시켰다. 물에 대한 n-부탄올의 용해도는 0.016 몰분율 정도로 낮기 때문에 공급 물의 n-부탄올 농도는 0.016 몰분율 이하로 선정하였다. 즉, n-부탄올 혼합 수용액의 n-부탄올 농도를 각각 0.001, 0.005, 0.01 그리고 0.015 몰분율로 조절하고, 운

**Table 2.** Equilibrium Vapor Pressure of n-Butanol in the Liquid Phase and Vapor Pressure in the Permeate

$x_{bf}$	Temperature								
	25°C			35°C			45°C		
	$P_f^*$ (torr)	$x_{bf}P_f^*$ (torr)	$y_{bp}P_p$ (torr)	$P_f^*$ (torr)	$x_{bf}P_f^*$ (torr)	$y_{bp}P_p$ (torr)	$P_f^*$ (torr)	$x_{bf}P_f^*$ (torr)	$y_{bp}P_p$ (torr)
0.001	6.981	$7.0 \times 10^{-3}$	$1.8 \times 10^{-4}$	13.73	$1.4 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-4}$	25.63	$2.6 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-4}$
0.005	6.981	$3.5 \times 10^{-2}$	$1.5 \times 10^{-3}$	13.73	$6.9 \times 10^{-2}$	$1.7 \times 10^{-3}$	25.63	$1.3 \times 10^{-1}$	$1.9 \times 10^{-3}$
0.010	6.981	$7.0 \times 10^{-2}$	$3.5 \times 10^{-3}$	13.73	$1.4 \times 10^{-1}$	$4.0 \times 10^{-3}$	25.63	$2.6 \times 10^{-1}$	$4.8 \times 10^{-3}$
0.015	6.981	$1.0 \times 10^{-1}$	$6.7 \times 10^{-3}$	13.73	$2.1 \times 10^{-1}$	$7.5 \times 10^{-3}$	25.63	$3.8 \times 10^{-1}$	$7.8 \times 10^{-3}$



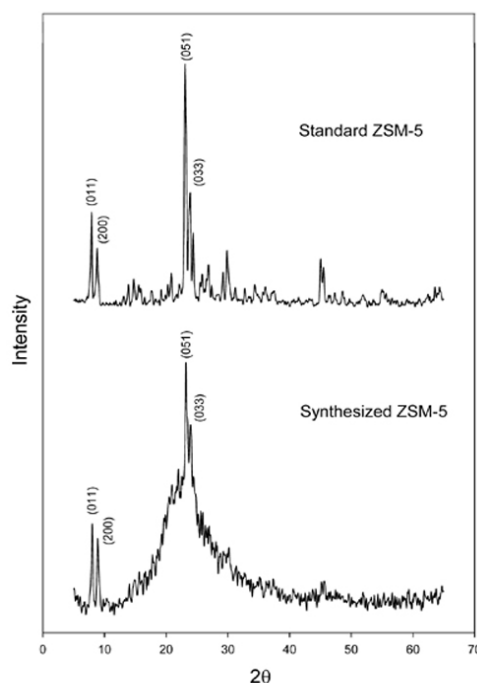
**Fig. 1.** A schematic diagram of pervaporation apparatus.

전 온도를 25, 35°C 그리고 45°C로 각각 일정하게 유지하며 실험을 수행하였다. 막의 투과측 압력은 진공펌프(GLD-051, ULVAC KIKO Inc., Japan)를 사용하여 약 0.15~0.3 torr로 유지하였고, 진공 상태가 유지되면 진공 펌프 가동을 중단하고 모든 진공 밸브를 잠근 후 1~2시간 동안 투과증발 실험을 진행하였다. 투과된 물질은 액체 질소 트랩을 통하여 수집하였다. 실험이 완료되면 투과증발 전과 후의 트랩 무게를 비교하여 투과증발된 양을 산출하였으며, 투과된 물질의 농도를 분석하기 위해서 투과물에 HPLC급 증류수 2 mL를 첨가하여 희석한 다음 Porapak 칼럼이 설치되어있는 가스크로마토그래피(M600D, Younglin Co., Korea)를 이용하여 분석을 수행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 분리막의 구조 특성

합성된 ZSM-5와 참고문헌[27]에서 확인한 표준 ZSM-5의 XRD 패턴을 Fig. 2에 나타내었다. 합성된 ZSM-5는

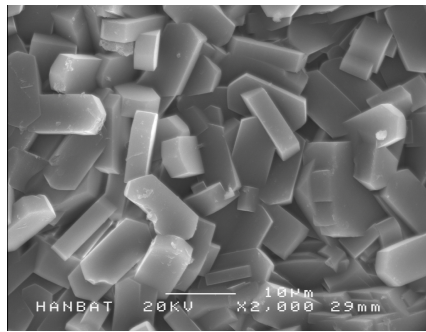


**Fig. 2.** XRD patterns of ZSM-5 zeolite membrane.

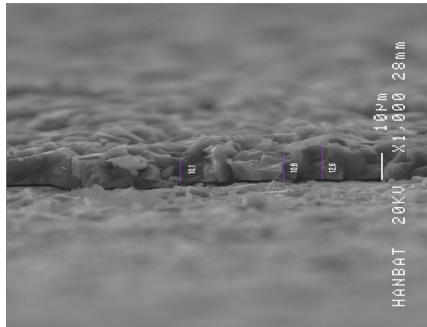
표준 ZSM-5 제올라이트의 XRD 패턴과 일치함을 알 수 있으며 따라서 합성된 ZSM-5는 MFI 구조임을 알 수 있었다. 다만, Fig. 2에 따르면 합성된 ZSM-5의 결정성은 표준 시료에 비하여 다소 떨어지는 것으로 사료되나 투과증발실험에 사용하기에는 무리가 없을 것으로 판단하여, 그대로 실험에 사용하였다. 이러한 결정성은 SEM (JSM-7000F, Jeol Ltd., Japan)을 통해 다시 한 번 확인할 수 있었다. 합성된 ZSM-5의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. 합성된 ZSM-5 제올라이트 결정은 잘 발달되었으며, 약 10 μm의 크기로 불규칙하게 성장함을 알 수 있으며, 제올라이트 층의 두께는 약 11 μm임을 알 수 있었다. 이러한 불규칙적인 결정 모습은 결정

**Table 3.** Relationship between the n-Butanol Flux and the Driving Force

$x_{bf}$	Temperature					
	25°C		35°C		45°C	
	$x_{bf}P_f^* - y_{bp}P_p$ (torr)	n-butanol flux (g/m <sup>2</sup> /hr)	$x_{bf}P_f^* - y_{bp}P_p$ (torr)	n-butanol flux (g/m <sup>2</sup> /hr)	$x_{bf}P_f^* - y_{bp}P_p$ (torr)	n-butanol flux (g/m <sup>2</sup> /hr)
0.001	$6.8 \times 10^{-3}$	1.421	$1.4 \times 10^{-2}$	1.531	$2.5 \times 10^{-2}$	2.032
0.005	$3.3 \times 10^{-2}$	6.321	$6.7 \times 10^{-2}$	7.932	$1.3 \times 10^{-1}$	9.963
0.010	$6.6 \times 10^{-2}$	11.49	$1.3 \times 10^{-1}$	14.69	$2.5 \times 10^{-1}$	20.26
0.015	$9.8 \times 10^{-2}$	13.06	$2.0 \times 10^{-1}$	21.67	$3.8 \times 10^{-1}$	27.27



(a)



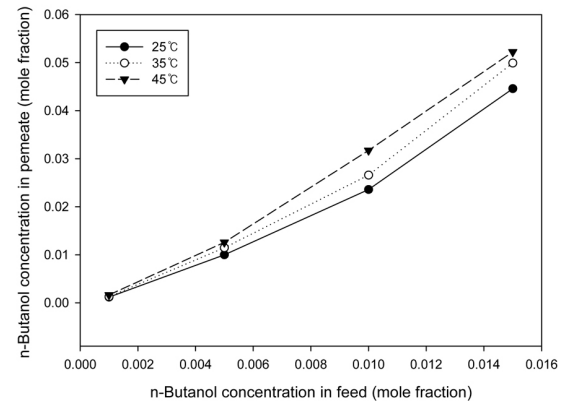
(b)

**Fig. 3.** SEM images of the ZSM-5 membrane, (a) top view (b) cross section view.

핵을 중심으로 3차원 방향으로 성장하고 주변에 위치한 다른 결정들의 영향을 받기 때문에 서로 다른 방향으로 성장한 결과로 해석된다.

### 3.2. n-부탄올/물 혼합물의 투과증발

합성된 ZSM-5 제올라이트 분리막의 분리 성능을 나타내는 인자인 선택도와 투과플럭스는 다음과 같은 식을 이용하여 구하였다.

**Fig. 4.** n-Butanol concentration in permeate versus feed concentration through ZSM-5 membrane.

$$\text{선택도} = \frac{y_{bp}/y_{wp}}{x_{bf}/x_{wf}} \quad (1)$$

$$\text{투과플럭스} = \frac{P}{A \cdot t} \quad (2)$$

여기에서  $y_{bp}$ 는 투과측 n-부탄올 몰분율,  $y_{wp}$ 는 투과측 물 몰분율,  $x_{bf}$ 는 공급측 n-부탄올 몰분율,  $x_{wf}$ 는 공급측 물 몰분율,  $P$ 는 투과된 질량(g),  $A$ 는 투과 면적( $m^2$ ),  $t$ 는 투과 시간(hr)을 나타낸다.

ZSM-5 분리막을 통한 공급 수용액의 온도 및 농도 변화에 따른 n-부탄올의 투과특성을 알아보기 위해서 투과측 n-부탄올 농도와 n-부탄올 플럭스를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 45°C 온도에서 투과증발이 된 경우 공급측 n-부탄올의 몰분율이 0.001에서 0.015로 증가함에 따라 투과측의 n-부탄올 농도가 0.0016에서 0.052로 증가함을 알 수 있다. 즉, 투과측의 농도는 공급측 농도에 비하여 2배 내지 3배 농축되었음을 의미한다. 이러한 결과는 Fig. 5를 통

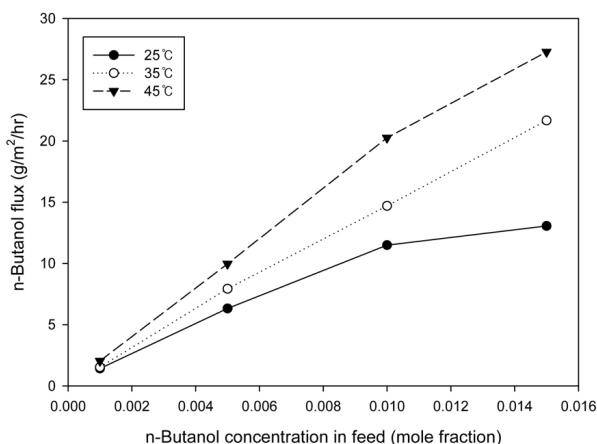


Fig. 5. Fluxes of n-butanol through ZSM-5 membrane.

하여 다시 한 번 확인할 수 있다. 동일한 공급측 농도 변화에 따라 n-부탄올의 플럭스는 약 2 g/m<sup>2</sup>/hr에서 27 g/m<sup>2</sup>/hr로 크게 증가함을 알 수 있다. 이는 n-부탄올 물 분율의 증가에 따라 분리막과 접촉할 수 있는 n-부탄올의 분자수가 증가하게 되어 더 많은 양의 n-부탄올이 강한 소수성을 나타내는 ZSM-5 제올라이트의 세공에 흡착, 투과할 수 있기 때문이라고 판단된다. 이러한 현상은 Liu 등[15]이 보고한 바와 같이 공급측 농도가 증가하면 구동력으로 작용하는 부분증기압 차가 커져 유기물의 투과량이 증가하는 현상과 일치된다고 판단된다. 또한, 실험온도의 상승에 따라 n-부탄올의 투과측 농도와 투과플럭스가 증가함을 알 수 있는데 이는 실험온도의 상승에 따라 공급측 n-부탄올의 부분증기압이 증가되고 결과적으로 투과 구동력인 부분증기압차가 크게 상승하여 투과되는 n-부탄올의 양이 증가하기 때문인 것으로 사료된다. 결과를 보다 더 정밀하게 분석하기 위하여 n-부탄올의 평형 증기압과 투과측 n-부탄올의 증기압을 농도와 온도의 함수로 Table 2에 나타내었으며, 이에 따른 구동력과 n-부탄올의 플럭스를 Table 3에 나타내었다. 분리막을 가로지르는 n-부탄올의 분압차인 투과플럭스의 구동력  $\Delta P_b$ 는 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다.

$$\Delta P_b = x_{bf}P_f^*(T) - y_{bp}P_p \quad (3)$$

여기에서  $x_{bf}$ 는 공급측 액상의 n-부탄올 물분율,  $P_f^*$ 는 주어진 온도에서의 n-부탄올 증기압,  $y_{bp}$ 는 투과측 n-부탄올 물분율,  $P_p$ 는 투과측 압력을 나타낸다. Table

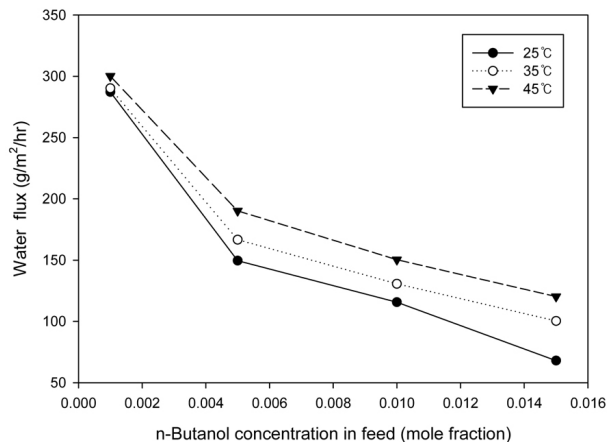


Fig. 6. Fluxes of water through ZSM-5 membrane.

2에서 알 수 있듯이 액상의 n-부탄올 농도가 증가하면 주어진 온도에서 n-부탄올의 평형증기압이 상승함을 알 수 있으며, 온도가 상승함에 따라 일정 n-부탄올 농도에서 평형 증기압이 증가함을 알 수 있다. 따라서, Table 3에 나타나있듯이 공급액의 n-부탄올 농도가 증가함에 따라 거의 선형적으로 식 (3)에 나타난 구동력도 증가함을 알 수 있다. 그 하나의 예로서 운전 온도가 35°C인 상태에서 공급액의 n-부탄올의 농도가 증가할 경우 n-부탄올의 투과플럭스  $J_b$ 를  $J_b = 107.9 \Delta P_b + 0.3267$  과 같은 선형식으로 나타낼 수 있었다. 여기에서  $J_b$ 는 g/m<sup>2</sup>/hr단위로 나타낸 투과플럭스이며,  $\Delta P_b$ 는 torr단위로 나타낸 n-부탄올의 분압차를 나타낸다. 이 식을 통해 투과플럭스는 구동력에 따라 선형적으로 증가함을 알 수 있다. 그러나  $y_{bp}P_p$ 은  $x_{bf}P_f^*$ 에 비해 Table 2에서 볼 수 있듯이 차수가 다를 만큼 매우 작기 때문에 구동력에 거의 영향을 미치지 않는다고 할 수 있으며, 따라서 구동력은 공급측 n-부탄올의 농도에 비례한다고 해석할 수 있다.

Fig. 6에 공급 수용액의 온도 및 농도변화에 따른 물 투과플럭스를 나타내었다. 물 투과플럭스는 n-부탄올의 플럭스와는 다르게 공급 수용액 내의 n-부탄올 농도가 증가함에 따라 급격하게 감소함을 알 수 있다. 이는 n-부탄올의 물분율이 증가함에 따라 n-부탄올이 ZSM-5의 유기물에 대한 친화력이 물보다 훨씬 크기 때문에 물보다 먼저 ZSM-5 제올라이트의 세공에 흡착, 투과할 가능성이 크고, 그 결과로 흡착된 n-부탄올 분자들이 물의 흡착과 투과를 방해하기 때문에 상대적으로 물의 플럭스가 감소하는 것으로 판단된다. n-부탄올의 물분

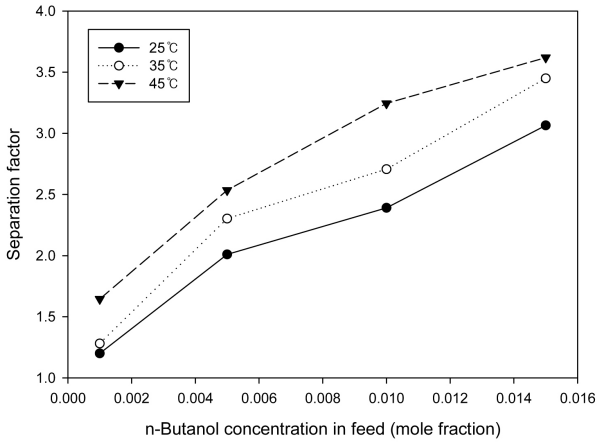


Fig. 7. Separation factors of n-butanol through ZSM-5 membrane.

율이 최대 0.015임을 감안한다 하더라도 나머지 부분은 대부분 물로서 물의 몰분율은 0.985에 상응한다. 이처럼 공급측의 물 몰분율이 상대적으로 크에도 불구하고 소량 용해되어 있는 n-부탄올 몰분율이 0.001에서 0.015로 증가함에 따라 물의 플럭스가 45°C 운전온도에서 300 g/m<sup>2</sup>/hr에서 130 g/m<sup>2</sup>/hr로 급격하게 감소함을 관찰할 수 있다. 이는 앞 부분에서 해석한 바와 같이 소폭의 n-부탄올 농도 증가로 인한 물 흡착 및 투과에 매우 큰 영향을 나타냄을 의미한다고 해석할 수 있다. 또한, 실험온도 상승에 따라 주어진 n-부탄올 농도에서 물 플럭스가 약간 증가함을 알 수 있는데 이는 n-부탄올과 마찬가지로 실험 온도 상승에 따라 물의 부분 증기압이 상승하고 이에 따라 투과 구동력이 커져 물 투과플럭스가 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 25°C에서 45°C로 운전온도가 상승할 때 공급측 n-부탄올 몰 분율이 0.015인 경우 n-부탄올의 플럭스는 2배 이상 증가한 반면 물 투과 플럭스는 소폭 상승하였음을 알 수 있다. 결과적으로 투과측의 n-부탄올 농도는 공급측의 농도에 비하여 온도가 상승할 경우 더 크게 농축됨을 간접적으로 알 수 있다.

Fig. 7에 n-부탄올의 몰분율 및 온도 변화에 따른 n-부탄올의 선택도를 나타내었다. 각각의 온도에서 n-부탄올의 농도변화에 따른 선택도는 공급측 n-부탄올의 몰분율이 증가함에 따라 증가한다. 이는 앞 부분에서 묘사한 바와 같이 공급측 n-부탄올 몰분율 증가에 따라 n-부탄올의 투과플럭스는 증가하고 물 투과플럭스는 감소하기 때문인 것으로 판단된다. 이 결과는 선택도를 구하는 식 (1)을 이용하여 해석할 수 있다. 25°C에서

수행된 투과증발 실험의 경우 공급 수용액의 n-부탄올 농도가 0.001 몰분율에서 0.015 몰분율로 증가할 때 투과측 n-부탄올의 농도는 각각 0.0012 몰분율에서 0.0445 몰분율로 증가하였다. 식 (2)를 이용하여 선택도를 구해보면 n-부탄올 농도가 0.001 몰분율의 경우는 1.2, n-부탄올의 농도가 0.015 몰분율인 경우 3.06의 값을 갖는다. 이를 통하여 공급측 n-부탄올의 몰분율이 증가함에 따라 n-부탄올의 선택도도 증가한다는 것을 알 수 있다. 또한, 일정한 공급측 n-부탄올 농도에서 운전온도가 상승하면 앞 부분에서 기술한 바와 같이 n-부탄올의 투과플럭스 변화로 인한 투과측 n-부탄올 농도 대 공급측 농도 비를 나타내는  $y_{bp}/x_{bf}$  값의 변화폭이 물 농도의 투과측 대 공급측 농도비인  $y_{wp}/x_{wf}$  변화폭보다 크기 때문에 n-부탄올의 선택도가 증가한 것으로 사료된다.

이와 같은 선택도의 증가는 제올라이트 결정의 분자 체 역할과 강력한 소수성에 의한 흡착 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 소수성 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발임에도 불구하고 상당량 물 분자의 투과가 발생하였다. 그 이유는 ZSM-5 제올라이트의 세공 크기가 0.62 nm인 것에 비해 물의 동력학적 지름이 0.26 nm으로 매우 작고 물은 공급 수용액의 0.985 몰분율 또는 그 이상을 차지하므로 투과증발시 ZSM-5 제올라이트의 세공과 소수성을 띄지 않는 비제올라이트 세공을 통해 물이 투과된 것으로 판단된다. 따라서 제올라이트 결정 경계에서 형성될 수 있는 비제올라이트 기공 영역을 최소화함이 필요하다고 할 수 있다.

#### 4. 결 론

소수성을 지니는 MFI 구조의 ZSM-5 제올라이트 분리막을 이용한 n-부탄올/물 이성분계의 투과증발 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) ZSM-5 제올라이트 분리막은 1 TPAOH : 50 SiO<sub>2</sub> : 3 NaOH : 987 H<sub>2</sub>O : 0.1 NaAlO<sub>2</sub>를 사용하였다. ZSM-5 분리막은 합성 용액 준비, ZSM-5 합성반응, 세척, 질소 투과 검사, ZSM-5 재합성, 세척, 소성의 과정을 반복적으로 수행하여 제조할 수 있었다.

2) 합성된 제올라이트 분리막의 구조 및 균일 합성 여부를 확인하기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 실시하였으며, XRD 분석 결과 합성된 분리막이 ZSM-5 제올라이트임을 확인하였고, SEM 분석 결과 지지체 안쪽 표면 위에 ZSM-5 제올라이트 결정은 약 10 μm의 크기

로 불규칙하게 성장함을 확인할 수 있었으며 제올라이트 층의 두께는 약 11  $\mu\text{m}$ 임을 알 수 있었다.

3) 합성된 제올라이트 분리막을 이용하여 n-부탄올 수용액으로부터 n-부탄올을 선택적으로 분리하였다. 운전 온도가 45°C인 실험조건에서 공급측 n-부탄올의 몰분율이 0.001에서 0.015로 증가함에 따라 n-부탄올의 플럭스는 약 2  $\text{g/m}^2/\text{hr}$ 에서 27  $\text{g/m}^2/\text{hr}$ 로 크게 증가하였다. 이 결과로 투과물 내의 n-부탄올의 농도가 0.0016 몰분율에서 0.052 몰분율로 상당히 증가함을 알 수 있었다. 공급 농도가 0.015인 상태에서 운전 온도가 25°C에서 45°C로 증가함에 따라 n-부탄올의 플럭스는 약 13  $\text{g/m}^2/\text{hr}$ 에서 27  $\text{g/m}^2/\text{hr}$ 로 크게 증가하였으며, 투과물 내의 n-부탄올 농도도 따라서 0.045에서 0.052로 증가함을 관찰할 수 있었다.

4) 합성된 ZSM-5 제올라이트 분리막은 n-부탄올/물 이성분계 혼합물의 적합한 투과플럭스와 선택도를 보여준다. ZSM-5 분리막을 통한 투과플럭스와 선택도는 부분 증기압의 변화를 주는 공급물의 농도와 운전 온도에 강하게 영향을 받음을 확인할 수 있었다. ZSM-5 분리막은 수용액으로부터 n-부탄올과 같은 유기물 분리를 위한 소수성 투과증발 막으로 사용되기 위해서는 선택도를 더 높일 수 있도록 지속적인 연구가 필요하다고 할 수 있다.

### 감 사

본 연구는 충남대학교에서 시행한 BK21 대덕특구연구 에너지 환경소재 혁신 인력 양성 사업단의 지원으로 수행하였습니다.

### 사 용 기 호

- A : 투과면적( $\text{m}^2$ )
- P : 투과된 질량(g)
- t : 투과시간(hr)
- $\Delta P_b$  : 구동력(torr)
- $P_f^*$  : 공급측 n-부탄올 증기압(torr)
- $P_p$  : 투과측 압력(torr)
- $x_{bf}$  : 공급측 n-부탄올 몰분율
- $x_{wf}$  : 공급측 물 몰분율
- $y_{bp}$  : 투과측 n-부탄올 몰분율

$y_{wp}$  : 투과측 물 몰분율

### 참 고 문 헌

1. N. Qureshi, B. C. Saha, R. E. Hector, S. R. Hughes, and M. A. Cotta, "Butanol production from wheat straw by simultaneous saccharification and fermentation using *Clostridium beijerinckii*: Part I-Batch fermentation", *Biomass and Bioenergy*, **32**, 168 (2008).
2. A. M. Urriaga, E. D. Gorri, and I. Ortiz, "Modeling of the concentration - polarization effects in a pervaporation cell with radial flow", *Sep. Purif. Technol.*, **17**, 41 (1999).
3. C. C. Pereira, A. C. 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 (1998).
4. D. Hofmann, L. Fritz, and D. Paul, "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **144**, 145 (1998).
5. C. H. Cho, J. G. Yeo, Y. S. Ahn, M. H. Han, J. H. Moon, and C. H. Lee, "A Simultaneous Improvement in CO<sub>2</sub> Flux and CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> Separation Factor of Sodium-type FAU Zeolite Membranes through 13X Zeolite Beads Embedding", *Membrane Journal*, **17**, 269 (2007).
6. H. S. Choi, J. H. Kim, S. K. Lee, and H. H. Park, "Dehydration characteristics of i-propyl alcohol aqueous solution through NaA zeolite membrane", *Membrane Journal*, **12**, 158 (2002).
7. S. G. Li, V. A. Tuan, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Pervaporation of water/THF mixtures using zeolite membranes", *Ind. Eng. Chem. Res.*, **40**, 4577 (2001).
8. D. Shah, K. Kissick, A. Ghorpade, R. Hannah, and D. Bhattacharyya, "Pervaporation of alcohol-water and dimethylformamide-water mixtures using hydrophilic zeolite NaA membranes: mechanisms and



- experimental results”, *J. Membr. Sci.*, **179**, 185 (2000).
9. W. F. Guo, T. S. Chung, and T. Matsuura, “Pervaporation study on the dehydration of aqueous butanol solution: a comparison of flux vs. permeance, separation factor vs. selectivity”, *J. Membr. Sci.*, **245**, 199 (2004).
  10. K. Aoki, K. Kusakabe, and S. Morooka, “Separation of gases with an A-type zeolite membrane”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **39**, 2245 (2000).
  11. I. Kumakiri, T. Yamaguchi, and S. Nakao, “Preparation of zeolite A and faujasite membranes from a clear solution”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **38**, 4682 (1999).
  12. J. L. Jafar, and P. M. Budd, “Separation of alcohol/water mixtures by pervaporation through zeolite A membranes”, *Microporous Materials*, **12**, 305 (1997).
  13. M. Kondo, M. Komori, H. Kita, and K. Okamoto, “Tubular-type pervaporation module with zeolite NaA membrane”, *J. Membr. Sci.*, **133**, 133 (1997).
  14. H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, “Synthesis of a zeolite NaA zeolite membrane for pervaporation of water/organic mixtures”, *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995).
  15. Q. Liu, R. D. Noble, J. L. Falconer, and H. H. Funke, “Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **117**, 163 (1996).
  16. S. E. Park, J. S. Chang, H. S. Roh, and K. S. Chung, “Preparations and applications of zeolite membranes”, *Membrane Journal*, **18**, 177 (1998).
  17. M. Noack, P. Kölsch, J. Caro, M. Schneider, P. Toussaint, and I. Sieber, “MFI membranes of different Si/Al ratios for pervaporation and steam permeation”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **35-36**, 253 (2000).
  18. M. Nomura, T. Yamaguchi, and S. Nakao, “Ethanol/water transport through silicalite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **144**, 161 (1998).
  19. S. G. Li, V. A. Tuan, R. D. Noble, and J. L. Falconer, “ZSM-11 membranes: characterization and pervaporation performance”, *AIChE J.*, **48**, 269 (2002).
  20. J. F. Smetana, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “Separation of methyl ethyl ketone from water by pervaporation using a silicalite membrane”, *J. Membr. Sci.*, **114**, 127 (1996).
  21. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto, and F. Mizukami, “Potentials of silicalite membranes for the separation of alcohol/water mixtures”, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1175 (1994).
  22. H. Suzuki, “Composite membrane having a surface layer of an ultrathin film of cage-shaped zeolite and processes for production thereof”, US Patent 4,699,892, October 13 (1987).
  23. K. Weh, M. Noack, I. Sieber, and J. Caro, “Permeation of single gases and gas mixtures through faujasite-type molecular sieve membranes”, *Microporous Mesoporous Mater.*, **54**, 27 (2002).
  24. H. Kita, K. Fuchida, T. Horita, H. Asamura, and K. Okamoto, “Preparation of Faujasite membranes and their permeation properties”, *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 261 (2001).
  25. T. C. Bowen, S. G. Li, V. A. Tuan, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “Pervaporation of aqueous organic mixtures through Ge-ZSM-5 zeolite membranes”, *Desalination*, **147**, 327 (2002).
  26. V. A. Tuan, S. G. Li, J. L. Falconer, and R. D. Noble, “Separating organics from water by pervaporation with isomorphously-substituted MFI zeolite membranes”, *J. Membr. Sci.*, **196**, 111 (2002).
  27. <http://www.iza-online.org/synthesis/Recipes/XRD/Hi%20Alumina%20ZSM-5.jpg>, March 12 (2002).