멤브레인(Membrane Journal)
Vol. 25 No. 4 August, 2015, 352-357

Print ISSN: 1226-0088
Online ISSN: 2288-7253
DOI: http://dx.doi.org/10.14579/MEMBRANE_JOURNAL.2015.25.4.352

1-Butanol / 물 혼합액의 PEI/PDMS 복합막 모듈을 이용한 투과증발 파일럿 분리특성

천 봉 수・이 충 섭*・하 성 용*・임 지 원†

한남대학교 대덕밸리캠퍼스 화학공학과, *(주)에어레인
(2015년 8월 3일 접수, 2015년 8월 24일 수정, 2015년 8월 24일 채택)

Study on the Pervaporation Seperation of Aqueous 1-Butanol Mixture Using Composite PEI/PDMS Membrane

Bong su Cheon, Choong Sub Lee*, Sung Yong Ha*, and Ji Won Rhim†

Department of Chemical Engineering, Hannam University, Daejeon 34430, Korea
*Airrane Co. Ltd, Chungju 28121, Korea
(Received August 3, 2015, Revised August 24, 2015, Accepted August 24, 2015)

요 약: 1-부탄올/물의 투과증발 분리특성을 알아보기 위해 (주)에어레인사에서 개발한 PEI 중공사막에 PDMS로 코팅한 복합막 모듈을 이용하여 랩테스트와 파일럿테스트를 실시하였다. 공급액으로는 물과 1-부탄올을 각각 99 : 1로 혼합하여 사용하였다. 실험 결과로 30°C에서 투과도 132.7 g/m^{2}hr, 선택도 23.4로 높은 선택도를, 50°C에서 투과도 505.1 g/m^{2}hr, 선택도 5.1로 높은 투과도를 얻을 수 있었으며 일본의 나가셉사에서 개발한 지지체가 없는 PDMS 막 모듈과 비교했을 때 (주)에어레인사에서 개발한 복합막 모듈이 약 10~20 g/m^{2}hr의 높은 투과도를 나타내었다. 테스트를 진행한 복합막 모듈의 내구성을 알아보기 위하여 약 35일간의 장기테스트를 진행하였고 그 결과 약 510~520 g/m^{2}hr의 투과도와 20~25의 선택도로 초기 측정량과 큰 차이가 없음을 나타내었다.

Abstract: To determine the pervaporation separation characteristics of 1-butanol/water mixtures, PEI/PDMS hollow fiber membrane module commercialized by Airrane Co. was subjected to both lab and pilot tests. The 1% 1-butanol of 1-butanol/water feed mixture was used. The flux of 133 g/m^{2}hr and separation factor of 23.4 at 30°C were obtained whereas the 505 g/m^{2}hr and 5.1 were measured at 50°C. When compared with the performance of the hollow fiber PDMS membrane by Nagasep Co., the higher flux of 10~20 g/m^{2}hr was obtained by the module of Airrane Co. In order to realized the durability of Airrane Co. module, the long-term test of 35 days has been conducted and as a result, the flux 510~520 g/m^{2}hr and separation factor 20~25 were maintained with the initial values.

***Keywords**: PEI (poly(ether imide)), PDMS (Poly(demethyl siloxane)), Composite membrane, Pilot test, 1-Butanol, Pervaporation*

1. 서 론

전 세계는 현재 화석 연료의 과다한 사용으로 인한 에너지 고갈과 인구증가 및 기후변화에 따른 환경오염으로 대체 가능한 신・재생에너지의 연구가 활발히 진행되고 있다. 신・재생에너지 중 바이오연료는 친환경적이며 성장이 빠르고 대량생산이 가능하다. 또한 사용되는 원료와 공정에 따라 바이오에탄올, 바이오디젤, 바이오부탄올 등으로 구분되는데 이 연료들은 에너지 밀도가 높고, 기존 곡물 등을 이용한 다른 바이오매스에 비해 비식용의 바이오매스를 이용한다는 점에서 곡물 가격에 영향을 미치지 않으며, 휘발유와 비슷한 특성을 지니고 있어 기존의 수송・저장 인프라를 그대로 사용할 수 있는 장점이 있다. 또한 오염원을 배출하지 않아

†Corresponding author(e-mail: jwrhim@hnu.kr, http://orcid.org/0000-0001-7803-2959)

미래의 청정 휘발유로 불린다[1]. 하지만 제조 원가가 휘발유의 2~3배로 비싼 것이 상용화의 걸림돌이 되고 있다. 이러한 비용적 문제를 극복하기 위해 다양한 막 분리법 중 투과증발 공정을 선택하여 농축 과정에 적용해 보았다.

먼저 투과증발(pervaporation)은 비 다공성 선택 투과막을 이용하여 이성질체나 공비혼합물을 분리하는 막 분리 기술로[2] 막을 사용하여 한쪽(공급측)에 혼합용액을 넣고 다른 한쪽(투과측)에 감압하거나 건조 공기 등을 흐르게 함으로써 투과 성분의 증기압을 낮게 유지하여 막 내부의 투과 속도 차에 의해 분리하는 방법이다. 역 삼투, 한외여과 등의 다른 막 분리법과는 달리 화학적 친화도 즉, 막 소재 물질과 분리하려는 대상 유기물 사이의 상호 작용에 의해 이루어지기 때문에 혼합물 중의 특정 성분에 대한 선택도가 높은 비 다공성 고분자 복합막을 주로 사용한다. 또한 투과증발공정은 다른 공정들에 비해 상대적 에너지 소비가 적은 효율적 분리 기술로[3-9] 다른 분리공정에 비해 비교적 짧은 역사를 갖고 있지만 앞으로의 응용범위가 확대될 것으로 예상된다. 요즈음 투과증발의 대부분은 바이오부탄올, 이소프로판올 및 다른 유기 용제류의 탈수를 위해 사용되고 있으며, 그중 유기용제의 탈수공정은 유기물의 분리공정에 비해 상당한 발전을 이루고 있다[10-13].

투과증발에서 고분자 재료의 선택은 굉장히 중요하다. 그 이유는 막 표면의 skin층에서 분리하려는 물질과 높은 친화성을 가지고 선택적으로 물질을 투과시킬 수 있는 소재를 선정하여 코팅해야 하기 때문이다[14]. 본 연구에서 사용된 고무상 고분자들은 주사슬로 C-C, Si-O, 혹은 C-O와 같은 결합을 지니기 때문에 유연성(flexibility)이 좋은 구조로 되어 있다. 이 고분자는 결정성이 생기지 않는 구조로 되어 있는데 이는 Side 그룹에 부피가 커 주사슬에 유연성을 떨어트리는 그룹을 포함하지 않고 적당한 크기의 Side 그룹을 지니고 있어 주사슬의 규칙성을 깨기 때문이다. 또한 고무상 고분자들은 소수성을 지니는데 이와 같은 현상을 띠는 이유는 분자 간의 인력을 강하게 하는 수소결합이나 dipole-dipole 인력이 생기지 않는 구조로 되어 있기 때문이다.

이러한 특성으로 인해 일반적으로 고무상 고분자는 물보다는 유기용매들을 선택적으로 더 잘 흡수하고, 고분자 내의 큰 free volume을 가지고 있으므로 다른 고분자들에 비해 상대적으로 높은 투과성을 나타낸다. 따라서 고무상 고분자는 물에서 유기용매를 제거하기 적당한 분리막 재료이다.

(A) Pilot test equipment (B) Membrane

Fig. 1. Pictures of pilot test equipment.

고무상 고분자에 대한 연구는 아직 다른 고분자들에 비해 폭넓게 이루어지지 않았지만 대표적으로 NBR, SBR, Poly(dimethylsiloxane) (PDMS) 등이 있다[15,16].

낮은 유리전이온도와 표면에너지를 가진 PDMS는 가수투과성과 열적안정성이 높을 뿐만 아니라 탄성거동, 산화안정성, 윤활성 또한 높은 성질을 가진다[17,18].

이에 본 연구에서는 1-Butanol과 물의 공비혼합물을 대상으로 공급액 온도, 투과액의 응축 온도와 같은 투과증발 공정 변수가 1-Butanol 탈수 성능에 미치는 영향을 각각 lab test와 pilot test를 통해 알아보며, 몇 가지 운전 조건하에서 장기테스트를 진행하여 모듈의 내구성을 알아보았다. 본 연구에 사용된 pilot 장치는 독일 GFT사에서 도입된 것으로 PEI 중공사막을 지지체로 하며 고무상 고분자인 PDMS로 코팅한 복합막 모듈을 사용하였다. pilot test는 retentate를 재순환하여 1-Butanol을 농축하고, 시간과 온도에 따라 feed의 농도와 투과량을 측정하는 식으로 진행되었으며, 본 실험에서 사용된 pilot 투과증발장치 사진은 아래 Fig. 1과 같다.

2. 실 험

2.1. 시약 및 재료

본 연구에서 lab test와 pilot test를 진행하기 위해 Polyetherimide (PEI) 중공사막에 고무상 고분자인 PDMS로 코팅한 유효 막 면적 220 cm^2, 1 m^2 처리용량 10, 60 kg/day 급의 Φ50 × L260, Φ110 × L800 크기

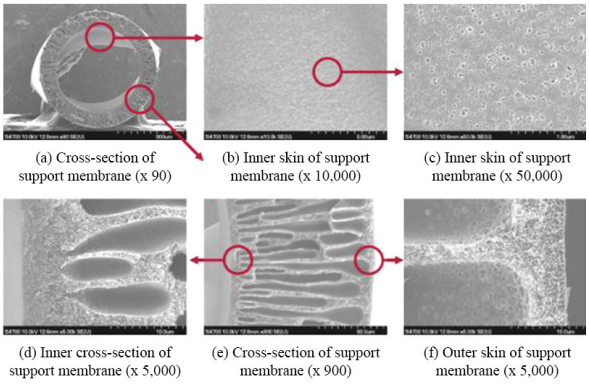


Fig 2. SEM photos of the PEI membrane.

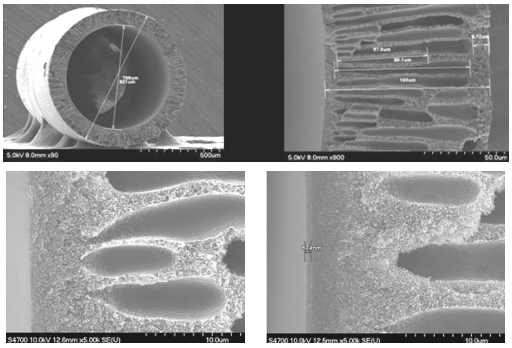
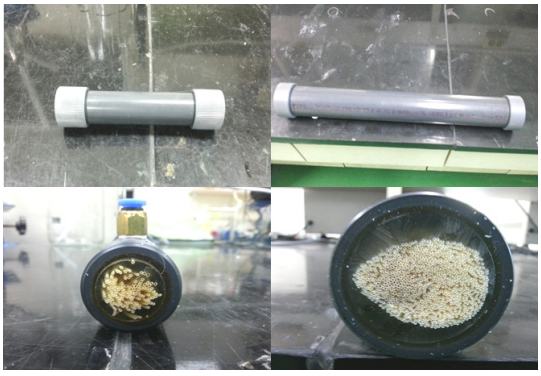


Fig. 3. SEM photos of the PEI/PDMS membrane.

로 제조된 모듈을 (주)에어레인사로부터 제공받았다. 모듈에 사용된 PEI SEM 사진과 PDMS로 코팅한 PEI 중공사막의 SEM 사진은 Figs. 2, 3에 나타내었다. 또한 상용화된 막과 비교를 위해 일본의 Nagasep사에서 개발한 유효 막 면적 1 m^2의 모듈을 사용하였으며, 투과증발의 공급액 제조를 위하여 사용한 1-Butanol은 JUNSEI Chemical Co.Ltd (Japan)의 시약을 정제 없이 사용하였으며, 초순수는 Younglin Pure Water System (Seoul, Korea)으로 생산 사용하였다.

Fig. 2에 a)에서와 같이 중공사막의 직경은 약 910 μm이었으며 내경은 약 700 μm이었다. Fig. 2의 e)는 a)의 막 단면을 확대한 것으로 막 내부에서부터 발달한 Macro void가 막 외부까지 길게 발달한 것을 확인할 수 있었다. 이는 중공사 지지체막 방사 시 빠른 상분리를 유도하여 Coagulant와 Solvent의 빠른 치환으로 나타난 것이라 사료된다. 그리고 막의 내부와 외부 끝부분은 일정 두께의 스펀지층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2의 b)와 c)는 PEI 지지체 중공사막의 내부 표면을 나타낸 것이다. b)는 ×10,000이며 c)는 ×50,000이다. 그



(a) Lab test (b) Pilot test

Fig. 4. Membrane modules used in the experiments.

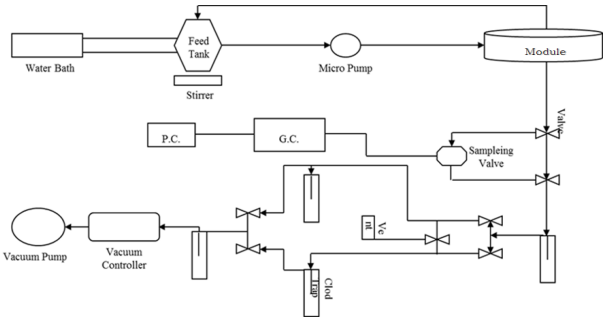


Fig. 5. Equipment of Lab test.

림에서와 같이 내부 표면에는 skin층이 형성되어 있으며 매우 작은 pore들이 산재되어 있음을 확인할 수 있었다. PEI 지지체 중공사막의 외부 표면으로 Skin층을 형성하고 있으나 거대 기공의 산재로 인하여 외부 Skin층의 기체투과저항은 매우 작을 것으로 사료된다.

Fig. 3은 PEI 지지체 중공사막에 PDMSS 코팅 전과 후의 내부단면의 SEM 사진이다. 사진에서와 같이 코팅 후 내부단면에 코팅층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 또한, 코팅층의 두께는 약 670 nm로 측정될 수 있었으나 이는 내부 표면위로 코팅된 두께이며 내부 표면 안쪽으로 스며들어서 경화된 코팅층의 두께는 판단하기가 어려웠다.

2.2. 투과증발실험(Pervaporation)

본 실험에 사용된 막 모듈은 Fig. 4 (Lab test - A, Pilot test - B)에 나타내었다. 공급되는 혼합액은 순환펌프에 의해 막을 지나면서 투과물은 진공에 의해 막 바깥쪽으로 빠진다.

또한 실험에 사용된 lab test 장치의 개략도는 Fig. 5에 나타내었으며 공급액 용량은 각각 1 L와 40 L이며

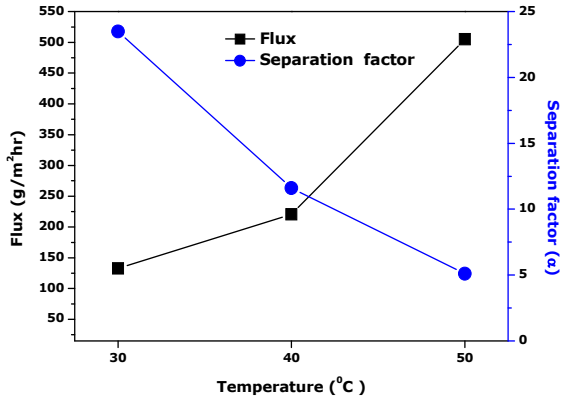


Fig. 6. Flux and separation factor of the PEI/PDMS composite membrane module developed by the Airrane Co..

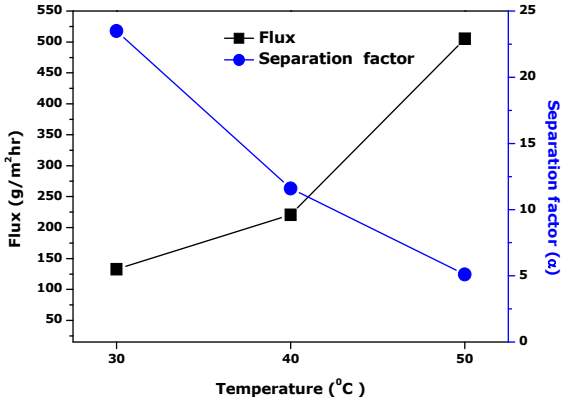


Fig. 7. Flux and separation factor of the PEI/PDMS composite membrane module developed by the Airrane Co..

유량은 lab test의 경우 1 L/min, pilot test의 경우 10 L/min으로 고정시켰다. 공급 혼합액의 온도는 항온조에 의해 유지되었으며 투과압력은 진공펌프에 의해 일정하게 유지되었다. 막을 투과한 투과액은 냉각기(chiller)에 의해 일정시간 동안 포집되며 이것을 정상상태 조건에 도달하게 한 후 일정한 시간 간격으로 생성된 시료의 무게를 측정하여 투과도(flux)를 계산하였다. 투과된 시료의 성분 분석은 기체크로마토그래피(iGC7200, DS SCIENCE INC.)를 이용하여 분석하였으며 다음과 같은 관계식으로부터 투과도(flux) (J)와 선택도(selectivity)를 계산하였다.

$$J = \frac{Q}{A \times t} \tag{1}$$

$$\alpha_{i/j} = \frac{y_i / y_j}{x_i / x_j} \tag{2}$$

식 (1)에서 Q는 투과된 시료의 양, A는 막의 유효 단면적을 나타내며 t는 분리 시간을 나타내고 있다. 식 (2)에서 x는 공급혼합액의 조성, y는 투과성분의 조성을 나타내며 i와 j는 각각의 성분 조성을 나타내는데 성분 i는 우선적으로 투과된 성분을 나타낸다[19,20].

3. 결과 및 토의

3.1. 온도에 따른 lab test에서의 투과증발 분리특성

Fig. 6은 온도에 따른 lab test에서의 투과증발 분리특성을 알아보기 위한 테스트 결과이다. 이번 테스트에 사용한 모듈은 Airrane Co.에서 개발한 막 면적 220 cm^2의 PEI/PDMS 복합막 모듈로 30°C에서 투과도 135.8 g/m^2hr, 선택도 23.4, 40°C에서 투과도 235.1 g/m^2hr, 선택도 14, 50°C에서 투과도 514.12 g/m^2hr, 선택도 6.1의 높은 분리 효율을 보였다. 결과에서 온도가 증가함에 따라 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 반응온도가 증가함에 따라 고분자막의 팽윤과 고분자 사슬의 유연성이 증가하면서 유기물 분자의 투과가 더 촉진된다는 것으로 설명할 수 있고 1-butanol의 경우 타 유기용매보다 낮은 Vapor pressure를 갖고 있어 코팅소재에 대한 용해도가 높음에도 농축농도가 낮아진 것으로 사료된다[21,22].

3.2. 온도에 따른 Pilot test에서의 투과증발 분리특성

Fig. 7은 온도에 따른 pilot test에서의 Airrane Co.에서 개발한 복합막 모듈의 투과증발 분리특성을 알아보기 위해 실험한 결과이다. 30°C에서 투과도 132.7 g/m^2hr, 선택도 23.5, 40°C에서 투과도 220.7 g/m^2hr, 선택도 11.6, 50°C에서 투과도 505.1 g/m^2hr, 선택도 5.1로 lab test의 결과와 비슷한 수치를 나타내는 것을 확인하였다.

Fig. 8은 앞선 실험과 비교를 위해 일본의 Nagasep Co.에서 개발한 복합막 모듈의 투과증발 분리특성을 알아보았다. 30°C에서 투과도 120.5 g/m^2hr, 선택도 23.8, 40°C에서 투과도 201.4 g/m^2hr, 선택도 14.9, 50°C에서 투과도 490.2 g/m^2hr, 선택도 6.5로 앞선 Airrane Co.의 모듈보다 선택도는 높지만 투과도 면에서 낮은 수치를 나타내었다. 이러한 결과가 나타난 이유는 지지체인 PEI의 유무와 고무상 고분자인 PDMS의 함량 차이로

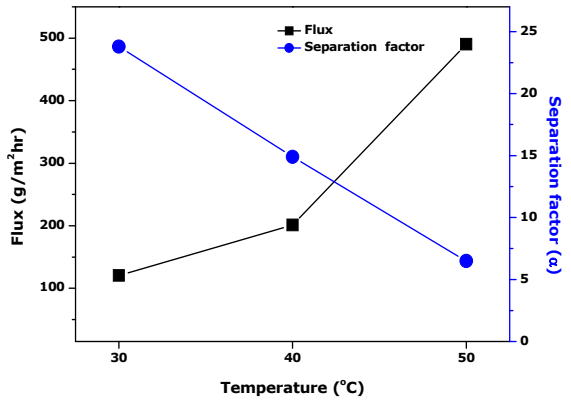


Fig. 8. Flux and separation factor of the PDMS membrane module of the Nagasep Co..

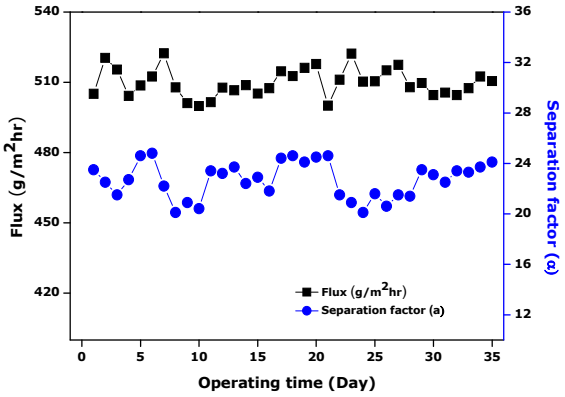


Fig. 9. Long-term test of the PEI/PDMS composite membrane module developed by the Airrane Co..

사료된다[23].

Fig. 9는 장기테스트를 통해 Airrane Co.사에서 개발한 복합막 모듈의 내구성을 알아본 결과이다. 1회 2시간 일일 총 4회 30°C에서의 투과도와 선택도를 측정하였다. 총 35일간의 테스트 결과 투과도와 선택도 모두 큰 차이를 보이지 않았고 시간이 지남에 따라 점차 안정적인 결과를 얻었다. 지지체로 한 PEI는 유기용매에 내화학성이 강하기 때문에 이러한 결과를 얻은 것으로 사료된다[24].

4. 결 론

Airrane Co.에서 개발한 PEI/PDMS 복합막 모듈의 투과증발 분리특성과 장기테스트를 통한 내구성 평가를 위해 lab test와 pilot test, Napgasep Co.에서 개발한 모듈을 통한 비교 실험을 하였다.

(1) Airrane Co.에서 개발한 막 면적 220 cm^2의 PEI/PDMS 복합막 모듈을 이용하여 lab test를 진행한 결과 반응온도가 증가할수록 투과도는 증가하고 선택도는 감소하는 경향을 나타내었는데 이는 반응온도가 증가할수록 고분자막의 팽윤과 고분자 사슬의 유연성이 증가하면서 유기물 분자의 투과가 더 촉진되며 1-butanol의 경우 타 유기용매보다 낮은 Vapor pressure를 갖고 있어 코팅소재에 대한 용해도가 높음에도 농축농도가 낮아진 것으로 사료된다.

(2) Airrane Co.에서 개발한 막 면적 1 m^2의 PEI/PDMS 복합막 모듈을 이용하여 pilot test를 진행한 결과 앞선 lab test의 결과와 차이를 보이지 않았다.

(3) 비교를 위해 일본의 Nagasep Co.에서 개발한 PDMS 막 모듈을 이용하여 pilot test를 진행한 결과 Airrane Co.의 복합막 모듈보다 선택도는 높지만 큰 차이는 보이지 않았으며 투과도면에서 낮은 결과를 나타내었다. 이러한 결과의 이유는 지지체로 사용된 PEI의 유무와 PDMS의 함량의 차이로 사료된다.

(4) Airrane Co.에서 개발한 모듈의 내구성 평가를 위해 35일간의 장기테스트 결과 투과도와 선택도 모두 안정적인 결과를 나타내었다.

감 사

이 논문은 2013년 교육부와 한국연구재단의 지역혁신인력양성사업의 지원을 받아 수행된 연구임(NRF-2013 H1B8A2032261).

Reference

1. C. Robert, J. Thomas, “The economics of gasoline ethanol blends”, *American petroleum institute*, **45**, 36 (1988).
2. A. Baudot and M. Marin, “Dairy aroma compounds recovery by pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **50**, 285 (1990).
3. R. A. Leonard, “Recent advances in centrifugal contactor design”, *Sep. Sci. Technol.*, **23**, 1473 (1988).
4. S. S. Kim and H. Y. Kim, “Preparation of pervaporation composite membrane for butanol separa-

tion", *Membr. J.*, **19**, 54-62 (2009).
5. R. Y. M. Huang (Ed.), "Pervaporation membrane separation processes", Elsevier, Amsterdam (1991).
6. X. Feng and R. Y. M. Huang, "Liquid separation by membrane pervaporation: a review", *Ind. Eng. Chem. Tes.*, **36**, 1048 (1997).
7. US Department of Energy, "Office of energy research, Office of program analysis", Membrane separation system., Contract No. DE-AC01-88ER30133 (1990).
8. B. Smitha, D. Suhanya, S. Sridhar, and M. Ramakrishna, "Separation of organic-organic mixtures by pervaporation: a review", *J. Membr. Sci.*, **241**, 1 (2004).
9. D. Roizard, R. Clément, P. Lochon, J. Kerres, and G. Eigenberger, "Synthesis, characterization and transport properties of a new siloxane-phosphazene copolymer. Extraction of n-butanol from water by pervaporation", *J. Membr. Sci.*, **113**, 151 (1996).
10. X. Feng and R. Y. M. Huang, "Blended chitosan and polyvinyl alcohol membranes for the pervaporation dehydration of isopropanol", *J. Membr. Sci.*, **280**, 815 (2006).
11. A. A. Kittur, S. M. Tambe, S. S. Kulkarni, and M. Y. Kariduraganavar, "Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through NaY zeolite in corporated sodium alginate membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **94**, 2101 (2004).
12. H. I. Shaban, "Using pervaporation technique to separate water from organic", *Chem. Eng. Process*, **35**, 429 (1996).
13. J. Sekulic, J. T. Elshof, and D. H. A. Blank, "Selctive Pervaporation of water through a non-selective microporous titania membrane by a dynamically induced molecular sieving mechanism", *Langmuir*, **21**, 508 (2005).
14. H. S. Choi, Y. T. Park, S. T. Nam, J. H. Jeon, and S. L. Lee, "The preparation of a Polyimide membrane for the Separation of Water-Acetic Acid Mixture through Pervaporation", *Membr. J.*, **9**, 215-220 (1999).
15. J. Jegal and K. H. Lee, "polymeric Materials for Pervaporation Membranes". *Membr. J.*, **7**, 157 (1997).
16. C. O. Kweon and G. C. Paik, "A study on the removal of chlorinated organic hydrocarbon com-punds in wastewater using RTV (Room Tempera-ture Vulcanizing)-Silicon rubber (PDMS) membrane by pervaporation", *J. Korea Society of Environ-ment Aidministation.*, **5**, 385 (1999).
17. D. P. Queiroz and M. N. D'Pinho, "Structural characteristics and gas permeation properties of polydimethylsiloxane/poly (propylene oxide) urethane/urea bi-soft segment membranes", *J. Polymer*, **46**, 2346 (2005).
18. B. D. Ratner, "Surface characterization of bio-materials by electron spectroscopy for chemical analysis", *Analysis of Biomedical Engineering*, **11**, 313 (1983).
19. J.-W. Rhim and Y.-K. Kim, "Pervaporation separa-tion of MTBE-Methanol mixtures using cross-linked PVA membranes", *J. Appl. Polym. Sci.*, **75**, 1699 (2000).
20. J. Chen, J. Li., J. Chen, Y. Z. Lin, and X. Wang, "Pervaporation separation of ethyl thioether/heptanemixtures by polyethylene glycol membranes", *Separation and Purification Technology.*, **66**, 3 (2009).
21. K. Y. Jee, E. J. Jeon, N. W. Kim, and Y. T. Lee, "Pervaporation of PVDF/PDMS composite membrane and separation of n-butanol/water mixtures by pervaporation", *Membr. J.*, **19**, 212 (2009).
22. J. Huang and M. M. Meagher, "Pervaporative recovery of n-butanol from aqueous solutions and ABE fermentation broth using thin-film silicalite-film silicone composite membranes", *J. Membr. Sci.*, **192**, 231 (2001).
23. J. S. Kim, C. S. Lee, E. H. Cho, and J. W. Rhim, "Pervaporation separation of isopropyl alcohol-water mixtures using poly(dimethyl siloxane) membrane", *Membr. J.*, **23**, 245-250 (2013).
24. S. J. Choe and T. K. Ahn, "Miscibility in aromatic polybenzimidazole/polyetherimide blends", *J. Polymer*, **15**, 57-66 (1991).