

제올라이트 4A 분리막을 이용한 물/메탄올, 물/부탄올 혼합물의 투과증발 특성 연구: 실험 및 모형

오 응 진^{*,**} · 정 재 칠^{***} · 여 정 구^{*} · 이 정 현^{*} · 김 현 옥^{*} · 박 영 철^{*} · 이 동 호^{*} · 문 중 호^{*,†} · 조 철 희^{**}

*한국에너지기술연구원, **충남대학교 에너지과학기술대학원 에너지과학기술학과, ***(주)파인텍
(2017년 10월 25일 접수, 2017년 11월 3일 수정, 2017년 11월 6일 채택)

Pervaporation of binary Water/Methanol and Water/Butanol Mixtures through Zeolite 4A Membranes: Experiments and Modeling

Woong-Jin Oh^{*,**}, Jae-Chil Jung^{***}, Jeong-gu Yeo^{*}, Jung Hyun Lee^{*}, Hyunuk Kim^{*},
Young Cheol Park^{*}, Dong-Ho Lee^{*}, Jong-Ho Moon^{*,†}, and Churl-Hee Cho^{**}

*Korea Institute of Energy Research, 152, Gajeong-ro, Yuseong-gu, Daejeon, 34129, Korea
**Graduate School of Energy Science and Technology, Chungnam National University, 99 Daehak-ro,
Yuseong-gu, Daejeon 34143, Korea
***FINETECH. Co., Ltd., 53-60, Jinwisandan-ro, Jinwi-Myeon, Pyeongtaek-si, Gyeonggi-do 17709, Korea
(Received October 25, 2017, Revised November 3, 2017, Accepted November 6, 2017)

요 약: 본 연구에서는 (주)파인텍에서 제조한 제올라이트 4A 분리막을 이용하여 물/메탄올, 물/부탄올 혼합물의 투과증발 실험을 수행하였다. 분리막을 투과한 기체분자들은 액체질소트랩을 이용하여 포집하였으며, 기체크로마토그래피(TCD)를 이용하여 혼합물의 조성을 분석하였다. 실험을 통해 물과 메탄올(분리계수 최대 250 이상), 물과 부탄올(분리계수 최대 1,500 이상)의 혼합물에서 선택적으로 물을 분리하는 것을 확인하였다. GMS (generalized Maxwell Stefan) 이론을 적용하여 2성분계의 투과증발 거동을 모사하였으며, 상수추정을 통하여 제올라이트 비지지체의 흡착상수 및 확산상수를 구하였다. 제올라이트 4A 분리막의 경우 기공의 크기가 물보다는 크고, 메탄올, 부탄올 보다는 작기 때문에, 알코올로부터 물을 분리시키는 공정에 적용시킬 수 있다. 바이오 에탄올 분리, 부탄올 분리, 막반응기, 하이브리드 반응-탈수 공정 등에 적용할 수 있을 것으로 사료된다.

Abstract: In this study, pervaporation performances of water/methanol and water/butanol mixture were evaluated using zeolite 4A membranes manufactured by FINETECH by experimental works and numerical modeling. Permeation and separation characteristics, such as flux and separation factor, were analyzed by gas chromatography (TCD) and liquid nitrogen traps. Experiments have shown that water is selectively separated from a mixture of water and methanol (separation factor up to approximately 250) and water and butanol (separation factor up to approximately 1,500). Generalized Maxwell Stefan (GMS) theory was implemented to predict pervaporation behaviors of water/alcohol mixtures and diffusional coefficients of zeolite layer were obtained through parameter estimation using MATLAB[®] optimization toolbox. Since the pore size of zeolite 4A are much larger than kinetic diameter of water molecules and smaller than those of methanol and butanol, zeolite 4A membranes can be applied to in situ water removal process such as membrane reactors or hybrid reaction-dehydration process.

Keywords: pervaporation, zeolite membrane, CCU (carbon capture & utilization), methanol synthesis, Water/MeOH mixture, Water/BuOH mixture

[†]Corresponding author(e-mail: moon_jongho@kier.re.kr, <http://orcid.org/0000-0002-0319-1215>)

1. 서 론

투과증발(pervaporation)은 투과(permeation)와 증발(evaporation)의 합성어로 분리막을 사용하여 여러 가지 성분이 혼합되어있는 혼합물 중에서 원하는 성분을 선택적으로 분리하는 것을 의미한다. 증류 공정을 통해 분리하기 어려운 유기화합물의 분리에 주로 적용되고 있으며, 진공을 위한 동력을 제외하고는 에너지소비가 매우 적은 에너지 절약형 분리기술이다. 공비증류공정과 다르게 공비점을 넘어서기 위해 환경오염을 발생시킬 수 있는 물질을 사용하지 않기 때문에 친환경적인 공정이라고 알려져 있다[1-5].

투과증발법은 1950년대 Graham에 의해 액체혼합물의 분리를 시작으로 1960년대에는 Kammermeyer, Binning, Michaels, Long, Neel 등에 의해 연구되었으며 1970년대 오일쇼크를 계기로 급속도로 주목받기 시작했다. 이후 1982년에 독일의 GFT사에 의해 물/에탄올 혼합물에서의 탈수를 목적으로 한 복합막의 상용화가 이루어졌고 이후 미국의 MTR사에서 오염된 물에서 소량의 유기용매를 분리하는 공정을 상업화 하였다[6].

투과증발에서는 액체혼합물을 선택적으로 투과하는 능력을 가지고 있는 분리막(membrane)을 사용하여 분리하고자 하는 성분을 분리한다. 투과증발에서는 분리막을 중심으로 분리하려고 하는 물질을 공급하는 공급부(feed), 원하는 성분들이 투과되는 투과부(permeate) 그리고 투과되지 않은 잔류물질이 이동하는 잔류부(retentate)로 나누어지며 분리막을 중심으로 한 공급부와 투과부의 증기압 차이로 물질전달의 구동력을 얻는다. 혼합물을 공급하여 분리하고자 하는 성분들이 분리막에 의해 선택적으로 분리가 진행되고 진공상태로 유지되는 분리막의 투과부로 확산되어 기체 상태로 회수된다[7,8].

투과증발에 사용되는 친수성 분리막은 물과 유기물의 혼합물로부터 물을 분리하는데 사용된다. 친수성의 고분자 분리막은 물과 유기물의 혼합물의 투과증발공정에서 높은 선택도를 나타내지만 농도나 온도 등 조업 조건의 영향이 크며 열적, 화학적, 기계적으로 불안정한 단점을 가지고 있다. 반면 무기 분리막의 한 종류인 제올라이트 분리막은 제올라이트의 일정한 기공크기에 의한 분자체 역할을 나타내면서 동시에 고분자 분리막에 비해 열적, 기계적, 화학적으로 안정하다는 장점을 가지고 있다. 제올라이트는 합성되는 재료와 비율에 따

라 각각 다른 특성을 나타내게 되고 형성된 구조에 따라 FAU (Faujasite), LTA (Linde Type A) 등으로 구분된다. FAU 구조는 제올라이트를 구성하는 Si와 Al의 몰비에 따라서 제올라이트 X, 제올라이트 Y, 초 안정 제올라이트 Y로, 금속 양이온에 따라 10X, 13X로 명명된다. LTA 구조는 Si/Al의 몰비가 1 : 1로 매우 안정적인 구조를 갖는 제올라이트로 알려져 있으며 금속 양이온의 종류에 따라 이름이 달라진다. 금속 양이온이 Na일 경우 기공의 크기가 약 4 Å를 갖게 되어 4A 제올라이트로 명명되었고 금속양이온이 K일 경우 기공의 크기가 줄어들어 3 A, 금속양이온이 Ca일 경우에는 기공의 크기가 증가해 5 A 제올라이트로 명명된다[9,10].

투과증발에서 사용되는 분리막은 고분자 분리막을 중심으로 연구가 진행되었지만 현재에는 무기 분리막에 대한 연구들도 많이 보고되고 있다. Kita 등[11]은 적은 에너지로 유기혼합물을 분리할 수 있는 장점을 이용한 투과증발용 제올라이트 분리막에 대한 연구를 진행하였다. 그리고 Won 등[12]은 키토산을 이용한 분리막을 제조하여 분리막의 성능을 향상시켰고 물/메탄올/DMC의 혼합물에 대한 투과증발실험을 진행하여 키토산 분리막이 DMC와 메탄올 분리에 대해 우수한 성능을 나타내는 것을 확인하였다. 이외에도 제올라이트 분리막의 친수성, 소수성에 대한 분리성능 연구를 진행한 Bowen 등[13]의 연구와 MOF-5를 이용한 분리막의 안전성과 투과도의 향상을 위한 Kasik 등[14]의 연구가 보고되고 있다. 그리고 무기 분리막의 성능향상에 초점을 맞춘 연구뿐만 아니라 실제 산업현장에 투과증발공정을 적용한 연구[15]와 같이 실제로 투과증발공정을 상용화하고 적용하기 위한 연구들도 진행되고 있다.

화석연료의 사용으로 인해 배출되는 이산화탄소는 온실가스 중에서도 지구온난화에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 이러한 이유로 이산화탄소의 양을 줄이기 위해 CCS (carbon capture & storage)와 CCU (carbon capture & utilization)와 같은 기술들이 개발되고 있다. 특히 이산화탄소를 활용하여 고부가가치 물질을 만들어내는 CCU 기술의 경우, 포집한 이산화탄소의 활용이라는 측면에서 최근 들어 큰 관심을 받기 시작하였다. 대표적인 예로 이산화탄소의 수소화 반응을 통한 메탄올 합성을 들 수 있다. 메탄올 합성 반응은 크게 기상반응과 액상반응으로 나눌 수 있는데, 액상 반응의 경우 미네랄오일, 부탄올 등의 액상 매개체(reaction media)를 이용하여 전환율을 높이고,

Table 1. Properties of Porous Support and Zeolite Membrane

Porous support		Zeolite membrane	
Property	Value	Property	Value
Pore size	0.781 nm	Outer diameter	12.7 mm
Porosity	41.4%	Length	176 mm
Compressive strength	11.22 kgf/cm ²	Thickness	6.15 μm
Al ₂ O ₃ purity	99.9%	Area	0.007 m ²

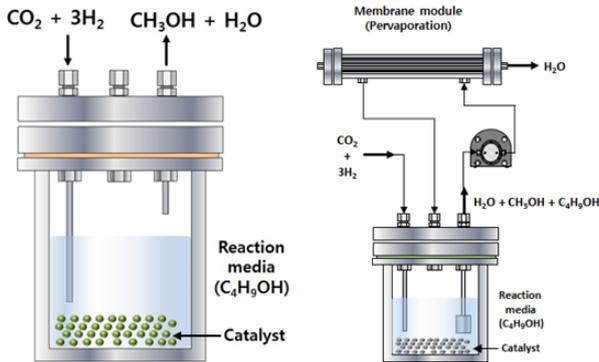


Fig. 1. Methanol synthesis process from carbon dioxide; (left) a conventional liquid phase reactor, (right) a newly developed liquid phase reactor with a dehydration membrane module.

반응열도 제어한다. 한편 수소화 반응 중 부산물로 물이 생성되는데, 이때 생성된 물을 제거해 주면 이산화탄소의 평형 전환율이 향상된다. 따라서 물을 메탄올, 반응매개체(부탄올) 등으로부터 효과적으로 제거할 수 있는 방법을 찾아야 하는데, 막반응기 혹은 반응-탈수 하이브리드 반응기가 가장 적합한 기술이다. Fig. 1 (좌)에서는 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성을 나타내었고 Fig. 1 (우)는 이산화탄소를 이용한 메탄올 합성 과정에서 생성되는 물을 메탄올, 부탄올로부터 분리시키는 공정을 나타내고 있다.

본 연구에서 (주)파인텍의 4A 제올라이트 분리막 모듈을 이용하여 투과증발 공정을 구성하였다. 분리막의 기본적인 투과증발 특성을 확인하기 위해 물, 메탄올, 부탄올 단일성분들에 대한 실험을 수행하였다. 60, 70, 80, 90°C의 온도조건에서 물/메탄올, 물/부탄올 이성분계에 대한 투과 및 분리 특성을 실험을 통해 확인하였으며, GMS (generalized Maxwell Stefan) 식에 적용하여 다성분계 투과증발 메커니즘을 분석하였다.

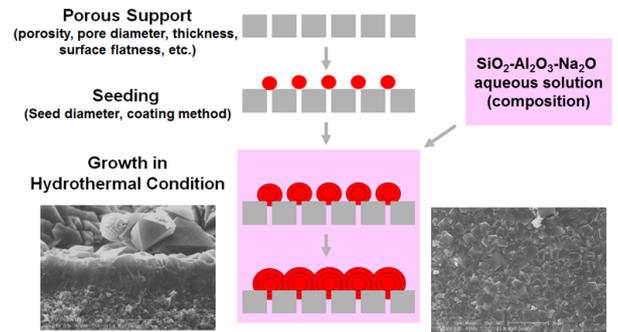


Fig. 2. Schematic illustration of synthetic process and microstructure observation of zeolite 4A membrane.

2. 실험

2.1. 분리막 제작

투과증발실험을 위해 (주)파인텍의 제올라이트 분리막을 공급받아 실험을 수행하였다. (주)파인텍의 제올라이트 분리막은 금속 양이온이 Na로 약 4 Å의 기공 크기를 갖는 4A 제올라이트이며 LTA 구조이면서 Si/Al 비율이 1인 강한 친수성을 갖는 대표적인 제올라이트이다. 제올라이트 분리막의 합성과정을 아래 Fig. 2에 나타내었다.

또한 다공성 지지체와 합성된 제올라이트 분리막의 특성을 아래의 Table 1에 나타내었다.

2.2. 투과증발 장치

투과증발 장치는 Fig. 3에 나타냈듯이 분리막을 기준으로 상압으로 압력이 유지되는 상부흐름(feed)과 진공펌프를 이용하여 진공으로 압력이 유지되는 하부흐름(permeate)으로 구성되어 있다. 상부흐름은 시료용액을 공급해주는 기어펌프와 유체가 흐르는 것을 확인할 수 있는 유량계(rotameter) 그리고 각 압력과 온도를 측정해주는 센서를 설치하여 구성하였다. 하부흐름의 경우에는 진공을 유지할 수 있는 진공펌프와 액체질소를 이

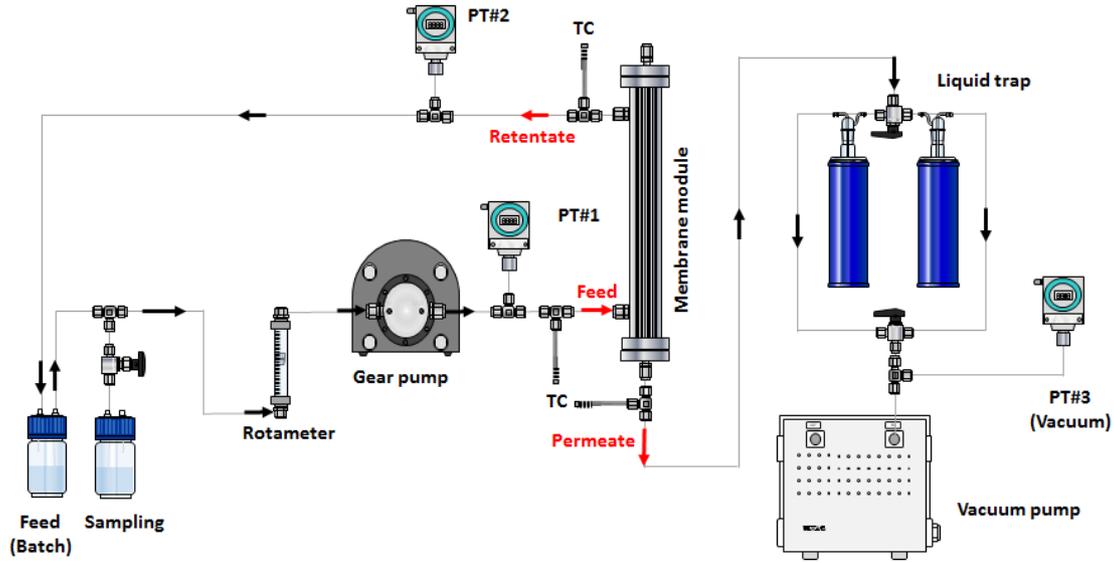


Fig. 3. Schematic diagram of pervaporation membrane process (Batch process).

용하여 투과된 시료를 포집할 수 있는 냉각트랩으로 구성하였다. 공정에서 사용된 기어펌프(gear pump)는 HIGEN Motor사의 KMI-400K3을 사용하였고 진공펌프는 ULVAC사의 DTC-41을 사용하였다. 또한 공급부, 투과부 그리고 잔류부의 각각의 온도는 온도센서를 설치한 뒤 GRAPHTEC사의 온도기록계에 연결하여 실시간으로 온도를 모니터링 하였다. 본 연구에서 구성한 투과증발장치는 Fig. 3에 나타내었다.

2.3. 투과증발성능 특성평가

본 연구에서 사용된 시료용액은 증류수와 메탄올과 부탄올이다. 각 단일성분, 이성분계에서 사용된 메탄올과 부탄올은 삼전화학에서 판매하고 있는 제품을 구매하여 실험을 진행하였으며 증류수의 경우 순수제조장치로 얻은 2차 증류수를 사용하였다.

본 연구에서 분리막의 투과증발성능은 일반적으로 투과성능을 확인하기 위해 많이 사용되는 단위인 투과플럭스(flux, J)와 분리계수(separation factor, α)를 사용하였다. 그리고 분리막을 투과한 시료의 성분분석을 진행하기 위해 기체크로마토그래피(YL 6100GC, 영린 기기)에 SUPELCO사의 PORAPAK Q 칼럼을 장착하여 분석하였고 포집된 시료의 무게는 디지털저울을 이용하여 측정하였다.

투과증발 실험장치에 제올라이트 분리막을 설치하고 공급부에 가압을 하지 않고 투과부의 압력만 0.01 bar

로 감압하는 압력조건에서 실험을 진행하였다. 본 논문에 표기한 모든 압력은 절대압력을 가리킨다. 단일성분 실험의 경우에는 성분들의 투과도 차이로 인해 조작시간을 달리하여 실험을 진행하였고 이성분계 실험에서는 30분 간격으로 투과된 용액을 포집한 뒤 전자저울을 이용하여 질량을 측정하였다. 측정된 질량으로 유효 막면적과 포집한 시간을 나누어 투과플럭스를 계산하였다. 투과플럭스는 아래의 식 (1)으로 계산하였다.

$$J = \frac{w}{A \cdot \Delta t} \tag{1}$$

여기서, J : flux ($\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$)

w : permeate weight (g)

A : effective membrane area (m^2)

Δt : time difference (h)

분리계수는 혼합되어있는 혼합용액에서 특정성분에 대한 선택도를 나타낸다. 성분들의 대한 분석은 시료를 포집한 뒤 기체크로마토그래피를 이용하여 농도를 측정하였다. 일반적으로 이성분계 혼합용액에서는 분리하려는 성분 i 와 다른 성분 j 로 구분하여 계산하였다. 분리계수를 나타내는 식은 아래의 식 (2)로 계산하였다.

$$a_{ij} = \frac{y_i/y_j}{x_i/x_j} \quad (2)$$

여기서, a : separation factor

x : feed solution

y : permeate solution

i, j : species of compound

$$N_{pore,i}^{sup} = -\frac{1}{RT} \frac{\epsilon_s}{\tau} \left(D_{Kn} + \frac{B_0}{\eta} \bar{P} \right) \nabla P \quad (5)$$

여기서 D_{Kn} (m^2/sec)는 누슨 확산 계수(식 (6))이며, B_0 는(m^2/s) 점성 확산 계수(식 (7))이다.

$$D_{Kn} = \frac{2r_p}{3} \left(\frac{8RT}{\pi M} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

$$B_0 = \frac{r_p^2}{8} \quad (7)$$

여기서 r_p 는 대기공/중기공의 평균 기공 반지름이다. 한편 정상상태에 도달하면 막의 반경과 상관없이 투과량이 일정하게 유지되므로, 막과 경계면 사이의 중간단계 압력은 다음과 표시될 수 있다[18].

$$P_i^{int} = \frac{D_{kn}}{B_0/\eta} + \left[\left(\frac{D_{kn}}{B_0/\eta} \right)^2 + P_3^2 + 2P_3 \left(\frac{D_{kn}}{B_0/\eta} \right) + 2N_{pore} \frac{\tau R T \bar{r} \ln(r_1/r_2)}{\epsilon(B_0/\eta)} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (8)$$

3. 투과 이론 및 수학적 모형

본 실험에서 사용한 제올라이트/알루미나 복합막의 경우, 비지지체와 지지체에서의 투과 특성에 차이가 있다. 비지지체의 경우는 그 기공크기가 0.3-0.5 nm 정도의 미세기공이며, 지지체의 경우는 약 100 nm 전후의 대기공이다. 따라서 비지지체의 경우는 표면 확산에 의한 전달 현상이 지배적이며, 지지체의 경우는 누슨 및 점성 확산이 지배적이다.

3.1. 지지체에서의 투과 특성

알루미나의 경우는 기공의 크기가 분자의 크기에 비해 비교적 크므로, 누슨 확산(Knudsen diffusion) 및 점성 확산(viscous diffusion)이 지배적이게 된다. 이는 식 (3)의 누슨 수(Knudsen Number), 즉 평균 자유행로(mean free path)와 기공성 지지체의 지름의 비를 통해 확인할 수 있다. 누슨 수가 1 이상일 경우($K_n \gg 1$, $\lambda \gg d_p$), 평균 자유 행로가 기공지름보다 크므로 분자 상호간의 충돌보다는 벽과의 충돌에 의존하는 누슨 확산에 지배를 받는다. 반대로 누슨 수가 1 이하일 경우($K_n \ll 1$, $\lambda \ll d_p$), 분자 상호간의 충돌에 의존하는 점성 확산이 지배적이게 된다. 그러나 대부분의 대기공(macro-pore)과 중기공(meso-pore)의 경우는 두 가지 확산이 동시에 일어나게 된다[16-18].

$$Kn = \frac{\lambda}{d_p} \quad (3)$$

$$\lambda = \frac{3\mu}{2P} \left(\frac{\pi RT}{2M_w} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

한편 Mason 등[19] 및 A. Tuchlenski 등[20]이 제시한 모델(Dusty Gas Model, DGM)에 의하면, 대/중기공성 분리막의 투과 방정식은 식 (5)와 같이 정의된다.

3.2. 비지지체에서의 투과 특성

제올라이트 4A에서의 투과 특성은 비지지체의 흡착능 및 기공크기에 의존하게 된다. 즉 기공크기가 0.4-0.5 nm이므로, 누슨 확산 및 점성 확산은 거의 무시할 수 있다. 반면 표면 확산(surface diffusion)이나 분자 체가름(molecular sieving) 등의 현상이 일어날 수 있다. 본 연구에서는 비지지체의 표면 확산을 통해 투과 메커니즘을 규명하였으며, GMS (generalized Maxwell Stefan) 식을 이용하였다. 이 식은 다성분계 물질전달에 있어서 매우 적합한 식이라 할 수 있다[21,22].

3.2.1. 흡착 등온 모형

본 연구에서 사용된 흡착 등온식은 표현이 매우 간단하면서도, 흡착 등온식 중 가장 활용범위가 높은 랭뮤어 등온선(Langmuir isotherm)인 식 (9)을 사용하였다.

$$\theta_i = \frac{k_i P_i}{1 + \sum k_j P_j} \quad (9)$$

3.2.2. GMS (Generalized Maxwell-Stefan) 확산식 Fickian 확산계수(diffusivity)를 고려한 확산식에 비해서 Maxwell-Stefan식의 경우 다성분계로 확장이 용이하다[23]. 다성분계에 있어서 확산계수는 식 (10)과 같이 나타낼 수 있다.

$$[D] = [B]^{-1}[I] \tag{10}$$

특히 2성분계에서의 Maxwell-Stefan 확산 계수[B]의 행렬식 및 역행렬식은 식 (11) 및 식 (12)와 같다.

$$[B] = \begin{bmatrix} \frac{1}{D_1} + \frac{\theta_2}{D_{12}} & -\frac{\theta_1}{D_{12}} \\ -\frac{\theta_2}{D_{12}} & \frac{1}{D_2} + \frac{\theta_1}{D_{12}} \end{bmatrix} \tag{11}$$

$$[B]^{-1} = \begin{bmatrix} D_1 & 0 \\ 0 & D_2 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \left(1 + \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}}\right) & \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} \\ \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}} & \left(1 + \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}}\right) \end{bmatrix} \frac{1}{1 + \theta_1 \frac{D_2}{D_{12}} + \theta_2 \frac{D_1}{D_{12}}} \tag{12}$$

또한 열역학적 인자[Γ]의 경우 아래의 식 (13)으로 정의된다.

$$\Gamma_{ij} = \theta_i \frac{\partial \ln P_i}{\partial \theta_j} \tag{13}$$

한편 흡착 등온식이 랭뮤어 등온흡착 모델인 경우, 2성분에 대하여 식 (13)은 식 (14)로 표현될 수 있다.

$$[I] = \begin{bmatrix} \Gamma_{11} & \Gamma_{12} \\ \Gamma_{21} & \Gamma_{22} \end{bmatrix} = \frac{1}{1 - \theta_1 - \theta_2} \begin{bmatrix} 1 - \theta_2 & \theta_1 \\ \theta_2 & 1 - \theta_1 \end{bmatrix} \tag{14}$$

위의 확산 계수의 행렬(matrix) 계산을 통한 [D]를 이용해서 2성분계의 몰플럭스(mole flux)를 계산할 수 있다.

$$N_{surface,i}^{layer} - (1 - \epsilon_L) \rho_i q_i^{sat} [D] (\nabla \theta) = - (1 - \epsilon_L) \rho_i q_i^{sat} [B]^{-1} [I] (\nabla \theta) \tag{15}$$

여기서 ρ_i (g/m³)는 막의 밀도, ε_L (-)는 막의 공극률 그리고 q_i^{sat} (mmol/g)은 평형 흡착량을 나타낸다

[22]. 기공확산은 주로 기공에서 일어나고 기공률(ε_L)을 식에 고려하게 된다. 표면확산은 기공을 제외한 부분에서 일어나므로 표면의 분율(1-ε_L)을 고려한다.

3.2.3. 흡착 및 확산 상수의 온도 의존성

성분 i에 대한 흡착평형상수(q_i), 랭뮤어 상수(Langmuir constant, k_i) 그리고 표면확산계수(D_i)의 온도의존성은 각각 LRC (loading ratio correlation) 식(식 (16)), 반트 호프(van't Hoff) 식(식 (17)), 그리고 아레니우스(Arrhenius) 식(식 (18))을 이용하여 표현할 수 있다.

$$q_i^{sat} = q_{0,i}^{sat} / T^{n_{0,i}} \tag{16}$$

$$k_i = k_{0,i} \exp\left(\frac{\Delta H_{ads,i}}{RT}\right) \tag{17}$$

$$D_i = D_{0,i} \exp(-E_{D,i}/RT) \tag{18}$$

3.3. 혼합에 따른 압력의 비이상성

한편 2성분계 이상에서의 공급부(혹은 잔류부) 및 투과부의 압력은 다음과 같은 식으로 보정할 수 있다.

$$P_{feed,i} = \gamma_i x_i P_i^{sat} \tag{19}$$

$$P_{perm,i} = y_i P_{perm,total} \tag{20}$$

여기서, x_i는 공급부 성분 i의 몰분율, γ_i는 성분 i의 활동도계수, P_i^{sat}는 성분 i의 포화수증기압을 나타낸다. 본 연구에서는 활동도계수는 NRTL (Non Random Two Liquid) 모형[24,25](식 (21))을 사용하였으며, 포화수증기압은 Antoine 방정식[26](식 (22))을 사용하여 계산하였다. 여기서 A_i, B_i, C_i 등은 Dortmund 데이터베이스에 수록되어 있는 값을 사용하였다.

$$\ln(\gamma_i) = \frac{\sum_{j=1}^n x_j \gamma_{ji} G_{ji}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} + \sum_{j=1}^n \frac{x_j G_{ij}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{ki}} \left(\gamma_{ij} - \frac{\sum_{m=1}^n x_m \gamma_{mj} G_{mj}}{\sum_{k=1}^n x_k G_{kj}} \right) \tag{21}$$

$$\log_{10} P_i^{sat} = A_i - \frac{B_i}{C_i + (T - 273.15)} \tag{22}$$

식 (21)의 G_{ij} , α_{ij} , τ_{ij} 등은 아래와 같이 표시될 수 있으며, 분자들 간의 상호작용 인자, 즉 a_{ij} , b_{ij} , c_{ij} , d_{ij} , e_{ij} , f_{ij} 등은 ASPEN 데이터베이스에 수록되어 있는 값을 사용하였다.

$$G_{ij} = \exp(-\alpha_{ij}\tau_{ij}) \quad (23)$$

$$\alpha_{ij} = c_{ij} + d_{ij}T \quad (24)$$

$$\tau_{i,j} = a_{ij} + \frac{b_{ij}}{T} + e_{ij}\ln(T) + f_{ij}T \quad (25)$$

3.4. 공정모사(Simulation) 및 상수추정(Parameter estimation)

모든 계산 및 모사는 MATLAB 2016b를 이용하여 수행하였으며, 각각의 상수는 SMAPE (Symmetric Absolute Percentage Error)를 이용하여 추정하였다.

$$SMAPE = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{|y_i^{exp} - y_i^{cal}|}{|y_i^{exp} + y_i^{cal}|/2} \right) \quad (26)$$

상수추정은 MATLAB optimization toolbox의 FMINCON을 이용하여 수행하였다. 본 연구에서는 Maxwell Stefan식을 이용하여 투과증발 되는 성분 i 의 플럭스, 투과 조성비, 물에 대한 분리계수를 모사하였다. 다성분계의 농도조건, 온도조건, 투과부에서의 압력조건(진공조건)을 아래의 식 (27)에 대입을 하면, SMAPE (식 (26))를 통해 식 (16)-(18)의 온도의존성 상수를 얻을 수 있다. 이를 식통해 실험결과와 가장 근접한 모사결과를 얻게 된다.

$$[N_{surface, i}, N_{pore, i}, N_{total}, x_{perm, i}, SF_{water/alcohol}] = f(x_{ret, i}, T, P_{perm, total}) \quad (27)$$

4. 결과 및 고찰

4.1. 단일성분 실험결과

실험에서 사용되는 성분들의 투과플럭스를 온도별로 확인하는 실험을 수행하였다. 물, 메탄올, 부탄올을 시료용액으로 사용하였고 60°C부터 90°C까지 실험온도를 증가하는 순서로 실험을 수행하였다. 투과증발 실험

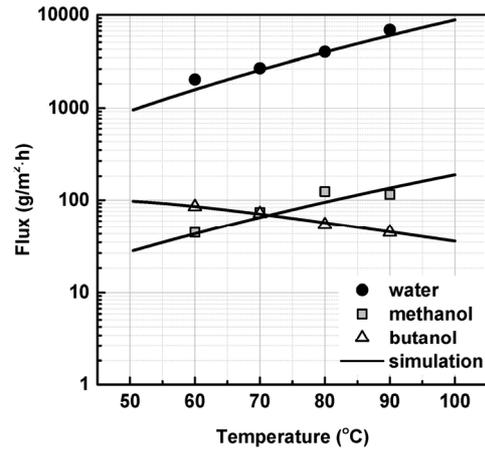


Fig. 4. Single component fluxes (water, methanol, and butanol).

의 공급부 압력조건은 가압을 하지 않은 증기압 조건 (Antoine 식으로 계산 가능)이었으며, 투과부의 압력은 진공(약 0.01 bar) 조건으로 설정하였다. 실험이 진행되는 동안 온도와 압력 등은 실시간으로 확인하였고, 안정화가 된 후에 투과플럭스를 측정하였다. 투과도가 높은 물은 비교적 짧게 약 1시간마다 측정을 하였고, 투과플럭스가 매우 낮은 메탄올과 부탄올은 그보다 길게, 약 5시간마다 측정하여 투과플럭스를 계산하였다. 또한 실제 실험 데이터를 바탕으로 시뮬레이션을 진행하였고, 시뮬레이션 결과 값과 실제 실험의 결과 값의 경향성을 비교하였다.

실험결과 메탄올과 부탄올의 투과플럭스와 물의 투과플럭스가 매우 큰 차이를 나타내는 것을 나타내었고 시뮬레이션을 진행한 결과에서도 실제 실험결과와 유사한 경향성을 나타내는 것을 확인하였다. 아래의 Fig. 4에서 확인할 수 있듯이 물의 투과플럭스는 메탄올과 부탄올의 투과플럭스에 비해 매우 높은 투과플럭스를 나타내었고 온도가 증가할수록 큰 폭으로 증가하였다. 메탄올과 부탄올의 투과플럭스는 물에 비해 매우 낮은 투과플럭스와 변화폭을 갖는 것을 확인하였다. 투과증발에 사용한 4A 제올라이트 분리막은 강한 친수성과 탈수에 적당한 기공크기를 갖기 때문에 인해 물에 대해 높은 투과도를 나타내는 것으로 사료된다.

4.2. 이성분계 실험결과

4.2.1. 물과 메탄올의 이성분계에서의 탈수

40 : 60 wt% 농도비를 갖는 물과 메탄올로 구성된 혼합용액을 이용하여 실험을 수행하였다. 공급부의 압

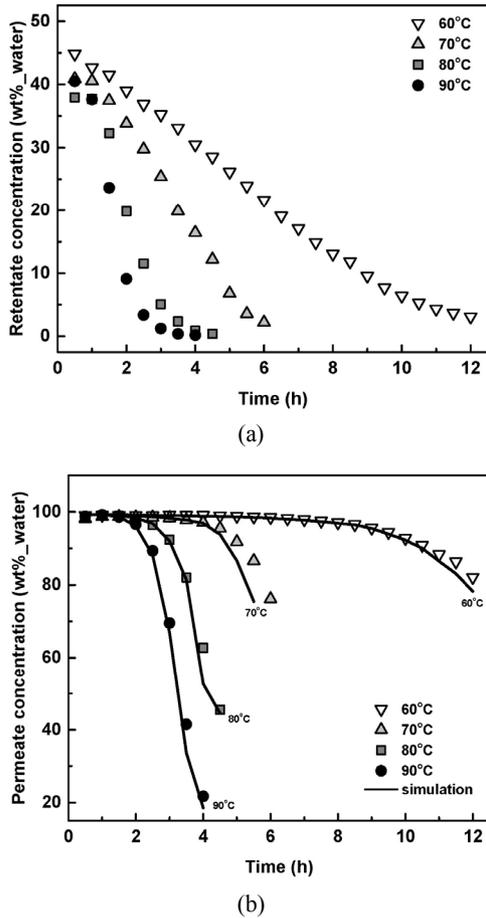


Fig. 5. Water concentration changes with time in water/methanol binary mixture : (a) at retentate side (w/o simulation) and (b) at permeate side (w/ simulation).

력조건은 대기압(약 1 bar)조건으로 투과부의 압력조건은 진공조건(약 0.01 bar)으로 실험을 진행하였다. 온도 및 압력의 안정화를 확인한 후 매 30분마다 시료를 포집하여 질량과 성분을 분석하였다. 단일성분 실험과 마찬가지로 실험을 종료한 후 실험을 통해 얻은 데이터를 이용하여 시뮬레이션을 수행하였다.

시간에 따른 투과부와 잔류부의 물 농도의 변화를 온도별로 Fig. 5에 나타내었다. 온도가 60°C에서 90°C로 높아짐에 따라 물과 메탄올의 플럭스는 증가하고, 분리계수는 일부 데이터의 전반적으로 증가하는 경향을 보였다. 본 연구의 투과증발공정은 회분식 순환 공정을 적용하였으므로 시간이 지날수록 공급부의 물 농도는 점점 감소하게 된다. 이러한 이유로 시간이 지날수록 투과부와 잔류부의 물 농도가 모두 감소하는 것을 Fig. 5를 통해 확인할 수 있다. 시간에 따른 투과부의 물 농

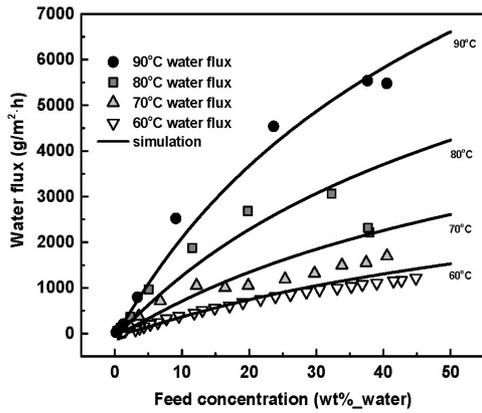
도변화는 시뮬레이션의 결과와 실제 실험데이터가 비슷한 경향성을 나타내었다. 또한 온도가 낮을수록 물의 농도가 천천히 감소하는 것을 나타내었고 친수성 분리막을 사용한 실험결과와 일치한다[12]. 특히 60°C의 기울기가 다른 70, 80, 90°C에 비해 완만한 기울기를 나타내는 것으로 보아 메탄올의 끓는점(약 64.7°C)이 기울기변화에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 6는 공급부 물의 농도변화에 따른 투과플럭스 및 분리계수 변화를 온도별로 나타내었다. 공급부 물의 농도가 높을수록, 온도가 높을수록 물의 투과플럭스가 증가함을 확인하였다. 메탄올의 경우 온도가 높을수록 높은 투과플럭스를 나타내었지만 공급부 물의 농도가 낮을수록 높은 투과플럭스를 갖는 경향을 나타내었다. 물의 농도가 낮을수록 메탄올의 농도는 증가하므로 물과 메탄올 모두 공급부 물의 함량이 증가할수록 투과플럭스도 같이 증가한다는 것으로 해석된다.

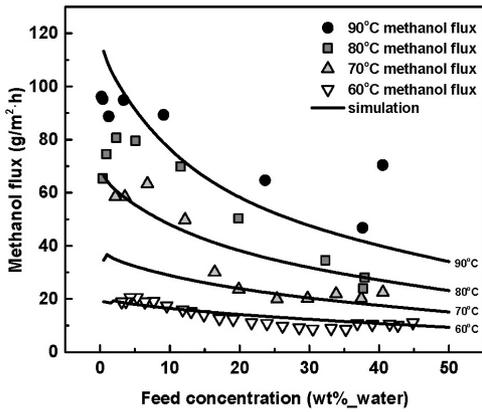
농도 변화에 따른 분리계수의 변동은 친수성 분리막을 이용한 메탄올 탈수 결과에서도 나타난다. 친수성 고분자 분리막의 경우에는 고분자의 팽윤 현상에 의해서 물의 농도가 5% 이하로 낮을 때 분리계수가 높아지고 5%를 벗어나면서 감소하는 거동을 보이고[12], 물과 메탄올의 이성분계 투과증발에서도 유사하게 최대점을 보였다[11]. 또한 물의 함량이 매우 낮아지면 메탄올의 투과가 상대적으로 전체 과정을 지배하는 거동을 보이며 이는 다른 연구결과에서도 나타났다. 이는 메탄올과 물의 투과량이 조성에 따라 감소하는 정도가 다르기 때문이다. 물의 투과량은 공급부 농도가 낮아지면서 빠르게 감소하지만 메탄올의 투과량은 상대적으로 감소하는 폭이 크지 않아 물의 양이 상당히 줄어든 조성에서 분리계수의 변동이 나타날 수 있다.

본 연구에서는 물과 메탄올의 조성에 따라 달라지긴 하지만, 대략 100에서 250 이상의 분리계수를 얻었다. 제올라이트 막을 이용한 투과증발은 실온 영역에서 물 투과플럭스가 100 g/m² h를 보였는데[9] Fig. 6의 60°C 실험결과는 1,000 g/m² h의 플럭스를 보여 온도에 따라 증가하는 경향이 일치한다. 일반적으로 온도가 높을수록 분리계수가 증가하는 경향을 확인하였고, 공급부의 물의 농도가 감소할 경우 분리계수 증가하다가 특정 농도에서 감소하는 경향을 나타내었다.

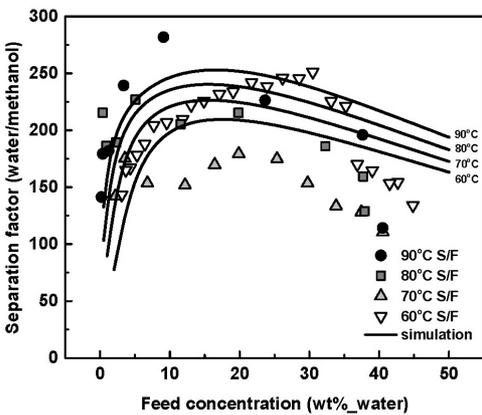
메탄올의 온도에 따라 투과플럭스가 증가하는 이유는 물과 알코올 모두 온도가 증가하게 되면 포화수증기압이 증가하게 되고 이로 인해 투과증발의 구동력인 압



(a)



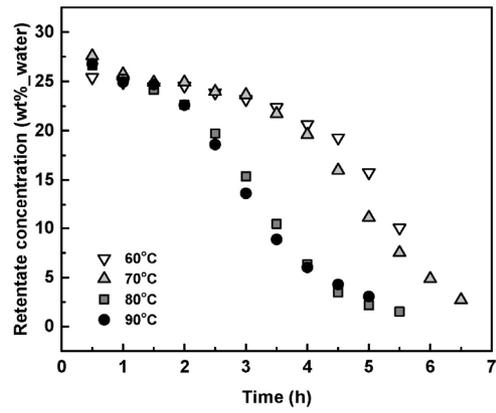
(b)



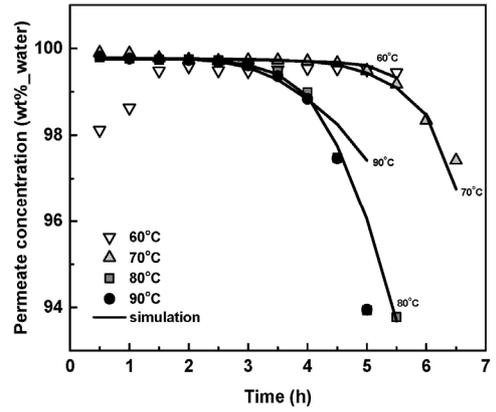
(c)

Fig. 6. Effect of water concentration on permeate fluxes and separation factors in water/methanol binary mixture : (a) water flux, (b) methanol flux, and (c) water/methanol separation factor.

력의 차가 증가하게 된다. 그리고 분자간의 확산저항도 낮아지며, 분자간의 점성도 낮아지게 되므로 분자운동



(a)



(b)

Fig. 7. Water concentration changes with time in water/butanol binary mixture (a) at retentate side (w/o simulation) and (b) at permeate side (w/ simulation).

이 활발해진다. 이러한 이유로 온도에 따라 투과플럭스가 증가하게 된다. 물/메탄올의 분리계수는 90°C 조건에서 최대 250까지 측정되었으며, 이는 메탄올에 섞여 있는 소량의 물을 효과적으로 제거할 수 있음을 의미한다. 실험 데이터를 이용하여 시뮬레이션을 진행한 결과 투과플럭스는 60°C에서 실제 실험과 가장 유사한 경향을 나타내었다. 투과플럭스는 실제 실험과 시뮬레이션의 결과가 온도별로 비슷한 경향성을 나타내는 반면 분리계수에서는 다소 차이를 나타내었다.

4.2.2. 물과 부탄올의 이성분계에서의 탈수

약 30 wt% 물 농도를 갖는 물과 부탄올로 구성된 혼합용액을 이용하여 실험을 진행하였다. 물과 부탄올의 혼합용액의 경우 상온에서 서로 섞이지 않아 층이 분리되는 것을 확인하였다. 부탄올의 경우 극성을 갖는 수

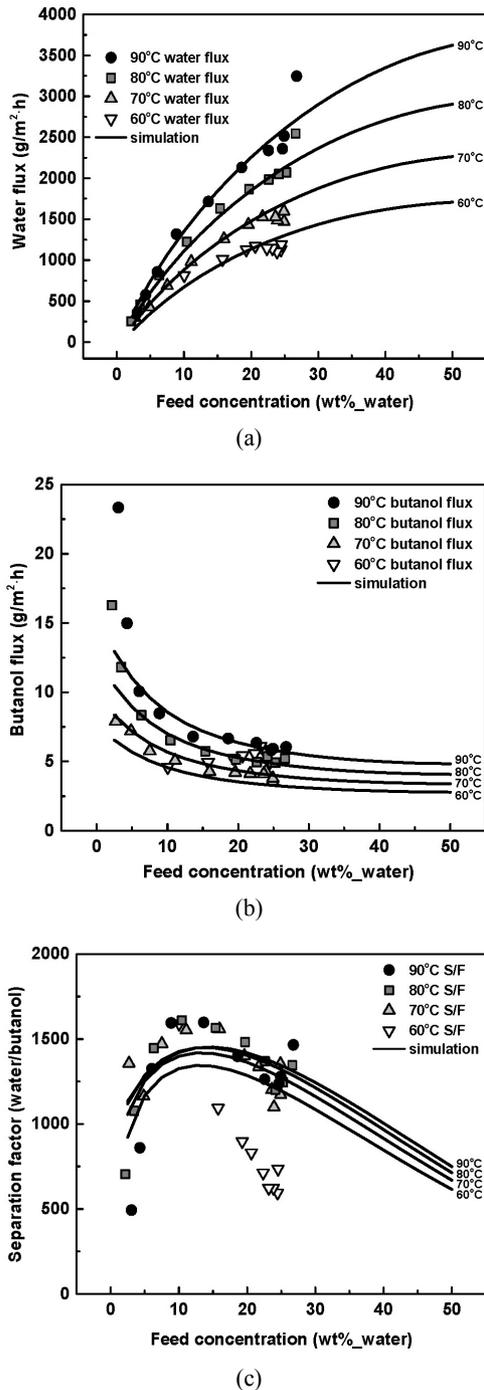


Fig. 8. Effect of water concentration on permeate fluxes and separation factors in water/butanol binary mixture : (a) water flux, (b) butanol flux, and (c) water/butanol separation factor.

산화기(-OH)가 한 개이지만 탄소사슬이 길어 상대적으로 분자 내에 비극성인 부분이 증가하게 되어 물에 잘

녹지 않는 현상으로 사료된다. 실험에서는 이를 해결하기 위해 교반자석을 이용하여 약하게 교반하였다. 공급부의 압력조건은 대기압(약 1 bar)조건으로 투과부의 압력조건은 진공조건(약 0.01 bar)으로 실험을 진행하였다. 온도 및 압력의 안정화를 확인한 후 매 30분마다 시료를 포집하여 질량과 성분을 분석하였다. 성분을 분석할 때에는 물과 부탄올의 상 분리가 일어나는 것을 방지하기 위해 에탄올을 첨가하여 완전히 녹인 뒤에 분석을 진행하였으며, 에탄올은 기체크로마토그래피 분석시 배제하였다.

시간에 따른 투과부와 잔류부의 물 농도의 변화를 온도별로 Fig. 7에 나타내었다. 본 연구의 투과증발공정은 회분식 순환 공정을 사용하므로 시간이 지날수록 공급부의 물 농도는 점점 감소하게 된다. 이러한 이유로 시간이 지날수록 투과부와 잔류부의 물 농도가 모두 감소하는 것을 Fig. 7을 통해 확인할 수 있다. 문헌상의 부탄올/물의 투과증발 실험은 1~2%의 부탄올 함량으로 본 실험의 조성보다 매우 작은 조성으로 실험하였다 [27,28]. 물과 메탄올의 이성분계 실험결과에 비해 불안정한 데이터를 얻었는데 이는 교반기의 사용과 물과 부탄올의 분리에 의한 영향으로 사료된다.

공급부의 물 농도변화에 따른 각 성분들의 투과플럭스 변화와 분리계수의 변화를 온도별로 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8을 통해 공급부의 물 농도와 온도가 높을수록 물의 투과플럭스가 증가하는 것을 나타내었다. 부탄올의 경우 60°C의 투과플럭스 결과를 제외하고 온도가 높을수록 높은 투과플럭스와 공급부의 물 농도가 낮을수록 높은 투과플럭스를 갖는 경향을 나타내었다. 특히 90°C에서 물/부탄올 분리계수가 1,500 이상이었던, 이는 공정 적용 시 부탄올의 손실 없이 거의 대부분의 물을 제거할 수 있음을 의미한다.

5. 결 론

본 연구에서는 상업적으로 양산되고 있는 투과증발용 4A 제올라이트 분리막을 사용하여 물/메탄올과 물/부탄올의 혼합물에서 물을 선택적으로 분리하기 위한 실험을 하였다.

(1) 제올라이트 분리막은 물과 메탄올(분리계수 최대 250 이상), 물과 부탄올(분리계수 최대 1500 이상)의 혼합물에서 선택적으로 물을 분리하는 것을 확인하였다.

(2) GMS (generalized Maxwell Stefan) 식을 이용하여 투과증발 모형을 개발하였으며, 실험결과치를 이용하여 상수추정(parameter estimation)을 행하였다.

(3) 추정된 상수를 적용한 시뮬레이션 결과는 실제 실험데이터와 유사한 경향성을 나타내는 것을 확인하였으며, 이를 토대로 온도, 공급부의 조성, 투과부의 압력만을 이용하여 투과증발 결과를 예측할 수 있음을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국에너지기술연구원의 주요사업(B7-2431-01)을 재원으로 수행한 연구과제의 결과입니다.

Reference

1. R. C. Binning, R. J. Lee, J. F. Jennings, and E. C. Martin, "Separation of liquid mixtures by permeation", *Ind. Eng. Chem.*, **53**, 45 (1961).
2. A. S. Michales, R. F. Baddour, H. J. Bixler, and C. Y. Choo, "Conditioned polyethylene as a permselective membrane. Separation of isomeric xylenes", *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, **1**, 14 (1962).
3. P. Aptel, J. Cunny, J. Jozefowicz, G. Morel, and J. Neel, "Liquid transport through membranes prepared by grafting of polar monomers onto poly(tetrafluoroethylene) films. I. Some fractionations of liquid mixtures by pervaporation", *J. Appl. Polym. Sci.*, **16**, 1061 (1972).
4. 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).
5. D. Hofmann, L. Fritz, and D. Paul, "Molecular modelling of pervaporation separation of binary mixtures with polymeric membranes", *J. Membr. Sci.*, **144**, 145 (1998).
6. R. Rautenbach and R. Albrecht, "The separation potential of pervaporation : Part 1. discussion of transport equations and comparison with reverse osmosis", *J. Membr. Sci.*, **25**, 1 (1985).
7. Y. M. Lee, "Pervaporation of organic liquid mixtures through polymer membranes", *Polymer*, **13**, 3 (1989).
8. Y. K. Hong and W. H. Hong, "Pervaporation characteristics of aqueous isopropanol solution using tubular type PDMS/ceramic composite membrane", *Hwahak Konghak*, **36**, 524 (1998).
9. 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).
10. H. S. Ahn, H. R. Lee, and Y. T. Lee, "NaY zeolite membrane pervaporation for dehydration from ethylacetate manufacturing process", *Hwahak Konghak*, **43**, 366 (2005).
11. H. Kita, K. Horii, Y. Ohtoshi, K. Tanaka, and K. Okamoto, "Synthesis of a zeolite NaA membrane for pervaporation of water/organic liquid mixtures", *J. Mater. Sci. Lett.*, **14**, 206 (1995).
12. W. Won, X. Feng, and D. Lawless, "Pervaporation with chitosan membranes: separation of dimethylcarbonate/methanol/water mixtures", *J. Membr. Sci.*, **209**, 493 (2002).
13. T. C. Bowen, R. D. Noble, and J. L. Falconer, "Fundamentals and applications of pervaporation through zeolite membranes", *J. Membr. Sci.*, **245**, 1 (2004).
14. A. Kasik and Y. S. Lin, "Organic solvent pervaporation properties of MOF-5 membranes", *Sep. Purif. Technol.*, **121**, 38 (2014).
15. Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, and K. Okamoto, "The first large-scale pervaporation plant using tubular-type module with zeolite NaA membrane", *Sep. Purif. Technol.*, **25**, 251 (2001).
16. The Membrane Society of Korea Ed., "Membrane separation - basic", pp. 291-354, Jayoo Academy, Seoul, Korea (1996).
17. A. J. Burggraaf and L. Cot, "Fundamentals of inorganic membrane, science and technology, 1996", pp. 35-66, Elsevier, Amsterdam, Netherlands (2009).

18. P. Uchytil, "Gas permeation in ceramic membranes Part 1. Theory and testing of ceramic membranes", *J. Membr. Sci.*, **97**, 139 (1994).
19. E. A. Mason and A. P. Malinauskas, "Gas transport in porous media : the dusty-gas model", pp 30-50, Elsevier Science Ltd., **17**, New York, NY (1983).
20. A. Tuchlenski, P. Uchytil, and A. Seidel-Morgenstern, "An experimental study of combined gas phase and surface diffusion in porous glass", *J. Membr. Sci.*, **140**, 165 (1998).
21. F. Kapteijn, J. A. Moulijn, and R. Krishna, "The generalized Maxwell-Stefan model for diffusional in zeolites: sorbate molecules with different saturation loadings", *Chem. Eng. Sci.*, **55**, 2923 (2000).
22. F. Kapteijn, W. J. W. Bakker, G. Zheng, J. Poppe, and J. A. Moulijn, "Permeation and separation of light hydrocarbons through a silicalite-1 membrane Application of the generalized Maxwell-Stefan equations", *Chem. Eng. J.*, **57**, 145 (1995).
23. R. Krishna and L. J. P. van den Broeke, "The Maxwell-Stefan description of mass transport across zeolite membranes", *Chem. Eng. J.*, **57**, 155 (1995).
24. H. Renon and J. M. Prausnitz, "Local composition in thermodynamic excess functions for liquid mixtures", *AIChE J.*, **14**, 135 (1968).
25. ASPEN DATABANK.
26. R. C. Reid, J. M. Prausnitz, and T. K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids (3rd Ed.)", McGraw-Hill, New York (1977).
27. S. Y. Li, R. Srivastava, and R. S. Parnas, "Separation of 1-butanol by pervaporation using a novel tri-layer PDMS composite membrane", *J. Membr. Sci.*, **363**, 287 (2010).
28. L. Gongping, H. Dan, W. Wang, X. Fenjuan, and J. Wanqin, "Pervaporation Separation of Butanol-Water Mixtures Using Polydimethylsiloxane/Ceramic Composite Membrane", *Chin. J. Chem. Eng.*, **19**, 40 (2011).