

FASs로 코팅한 무기막에 대한 부탄올/물, 이소프로판올/물 용액의 수착 특성

이 광 래[†]

강원대학교 공과대학 화학공학과
(2018년 9월 3일 접수, 2018년 9월 10일 수정, 2018년 9월 17일 채택)

Sorption Characteristics of Butanol/Water and Isopropanol/Water Solutions on the FASs Coated Inorganic Membrane

Kwang-Rae Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Kangwon National University,
1, Gangwondaehak-gil, Chuncheon, Gangwon-do, 24341, Korea

(Received September 3, 2018, Revised September 10, 2018, Accepted September 17, 2018)

요약: FASs (fluoroalkylsilanes)로 표면 개질한 소수성 막에 대한 부탄올/물, 이소프로판올/물 용액의 수착(sorption)량을 측정하였으며 이들 수착 특성을 Hansen 용해도 파라미터를 이용하여 해석하였다. 부탄올의 수착량이 이소프로판올보다 많았으며, 이는 부탄올의 용해도 파라미터($\delta_t = 20.4$)와 FASs 소수성 막의 용해도 파라미터($\delta_t = 16.9$)와의 차이가 이소프로판올($\delta_t = 24.6$)과의 차이보다 작기 때문인 것으로 설명할 수 있다. 극성력(δ_p) 측면에서 살펴보면, FASs 극성력($\delta_p = 4.6$)과 부탄올의 극성력($\delta_p = 6.3$)과의 차이가 FASs 극성력($\delta_p = 4.6$)과 이소프로판올의 극성력($\delta_p = 9.0$)과의 차이보다 작다. 이는 부탄올-FASs 간의 극성력 차이가 이소프로판올-FASs 간의 극성력 차이보다 작아서 부탄올-FASs 간의 상호인력이 크다는 것을 의미하며, 수착량이 크게 나타나는 결과를 설명할 수 있다. 본 실험결과로부터 막에 대한 알코올의 수착특성, 용매에 대한 용질의 용해도 등을 분석하는데 용해도 파라미터를 이용할 수 있음을 알 수 있다.

Abstract: The sorption amounts of butanol/water and isopropanol/water solution on the surface modified with FASs (fluoroalkylsilanes) hydrophobic membrane were measured and analyzed using Hansen's solubility parameters. The difference of the solubility parameter of butanol ($\delta_t = 20.4$) and that of the surface modified with FASs hydrophobic membrane ($\delta_t = 16.9$) was greater than the case of isopropanol ($\delta_t = 24.6$), which might explain the result that the sorption amount of butanol was much higher than that of isopropanol. We might also explain the effect of the polar force (δ_p) on the sorption amount. The difference (Δ) between FASs polar force ($\delta_p = 4.6$) and butanol polar force ($\delta_p = 6.3$) was much smaller than that between FASs polar force ($\delta_p = 4.6$) and isopropanol polar force ($\delta_p = 9.0$), which meant that the interaction of butanol-FASs was much greater than that of isopropanol-FASs, and resulted in greater sorption amount of butanol on the FASs. This study showed Hansen's solubility parameters might be used for analysis of sorption characteristics of alcohol on membrane and solubility of solute in solvent.

Keywords: sorption, butanol, isopropanol, inorganic membrane, solubility parameters

1. 서 론

부탄올은 화학산업에서 여러 가지의 화학제품과 용매의 원료로서 널리 사용되고 있으며, 기존의 석유로부터 만들어진 내연기관의 연료/수송연료인 가솔린을 대

체할 미생물에 의한 바이오연료 생산에 대한 관심이 증대되고 있다. 이러한 바이오 연료로서 바이오에탄올이 기존의 가솔린 사용을 일부 대체하고 있다. 최근, 미생물에 의한 바이오매스의 발효공정의 발달과 더불어 바이오에탄올보다 에너지 밀도가 높으며, 기존의 엔진을 변경하지 않고도 가솔린과의 혼합률이 더 높고, 현재의

[†]Corresponding author(e-mail: krlee@kangwon.ac.kr, <http://orcid.org/0000-0002-2507-1986>)

파이프 수송라인을 그대로 사용할 수 있으며 자동차배기 성능도 더 우수한 바이오연료인 바이오부탄올에 대한 연구가 증대되고 있다[1].

미생물에 의한 바이오부탄올 생산공정에서의 퍼멘테이션 브로스(fermentation broth)에는 이소프로판올, 아세톤, 에탄올 등의 부산물이 함유되어 있으므로, 이들로부터 바이오부탄올을 효율적으로 분리해 내는 기술이 요구되고 있다. 부탄올의 비등점이 물보다 높기 때문에 기존의 분리공정 중의 하나인 증류에 의한 바이오부탄올 분리는 에너지 소모가 매우 크다. 흡착, 용매 추출, 증류, 기체에 의한 스트리핑 기법 등과 같은 다양한 분리공정이 제안되고 있으나, 선택성이 높고 에너지 소모가 적은 막분리(membrane separation) 공정이 적절한 것으로 알려지고 있다.

여러 가지 막분리 공정 중에서도 투과증발 기법을 이용하여 퍼멘테이션 브로스로부터 바이오부탄올을 생산하는 연구가 활발히 수행되고 있다. 바이오부탄올은 소수성이기 때문에 바이오부탄올을 우선적으로 투과시키는 폴리실록산, 폴리이썬 블록 아마이드, 폴리비닐리덴 플루오라이드, 폴리디메틸실록산 등으로 제조한 소수성 막(membrane)을 이용하고 있다[2-6].

그러나, 이들 분리막의 소재가 유기물인 고분자 물질이기 때문에 알코올 성분에 의한 팽윤현상(swelling) 등으로 인하여 막의 안정성에 대한 문제가 제기되고 있다. 따라서 소수성이 매우 클 뿐 아니라 열적 특성이 우수하고 화학적·기계적 안정성을 매우 높은 세라믹 분리막에 대한 연구가 수행되고 있다[7,8].

본 연구에서는 열적 특성이 우수하고 화학적·기계적 안정성을 높이기 위하여 튜브타입의 알루미늄 막을 기저재로 사용하였다. 기저재인 알루미늄 막 표면에 소수성을 부여하기 위하여 플루오르화 실란(FAS, $C_6F_{13}C_2H_4SiCl_3$)을 실란 결합제(silane coupling agent)로 사용하였다. 이에 대한 상세는 본지의 이전에 발표한 논문에서 기술하였다[9].

퍼멘테이션 브로스에 함유되어 있는 부산물인 이소프로판올, 아세톤, 에탄올 등으로부터의 부탄올 분리에 대한 기초연구로서 소수성으로 표면개질한 무기막에 대한 부탄올 수용액과 이소프로필렌 수용액의 수차 실험을 수행하였으며, Hansen의 용해도 파라미터법을 이용하여 수차특성을 해석하였다.

2. 이론적 배경

2.1. Hansen의 용해도 파라미터(δ)

용해도 파라미터법은 고분자와 용매사이의 상호관계로부터 혼합액체의 거동과 고분자와 용매의 적합성을 예측하는데 이용되고 있다. Hildebrand[10]는 용해도가 용매의 응집성(cohesive properties)과 밀접한 관계가 있다고 가정하여, 응집에너지 밀도(E_{coh})만으로 용해도 파라미터(solubility parameter) δ 를 표현하였다. Fedors[11]는 용매에 대한 많은 자료를 토대로 하여 증발에너지와 몰부피와의 관계로부터 용해도 파라미터를 구하였으나, 이는 비극성 용매의 경우 잘 맞지만, 물과 알코올 같은 극성 용매나 극성 고분자의 경우에는 하나의 용해도 계수로 용해도 거동을 설명하기 어렵다. 그러나, Hansen[12]는 고분자의 용해도 파라미터(δ)를 분산력(dispersion force), 극성력(polar force), 수소결합 성분(hydrogen bonding)으로 나타내어 식 (1)과 같이 표현하였다. 이에 대한 상세는 본지의 이전에 발표한 논문에서 기술하였다[13].

$$\delta_i^2 = \delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2 \quad (1)$$

where, δ_d^2 : 분산력(dispersion force) 성분에서 의한 용해도 파라미터

δ_p^2 : 극성력(polar force) 성분에서 의한 용해도 파라미터

δ_h^2 : 수소결합(hydrogen bonding) 성분에서 의한 용해도 파라미터

본 연구는 극성과 수소결합을 가지고 있는 알코올의 투과증발공정에서의 분리에 대한 기초연구로서 Hansen의 용해도 파라미터를 이용하여 알코올(부탄올, 이소프로판올)의 수차특성을 해석하였다.

2.2. 고분자와 용매의 친화성 정도

고분자와 용매의 친화성 정도는 고분자와 용매를 표시하는 벡터들의 끝 점사이의 거리(Δ)에 의해 정해질 수 있다[12]. 여기서, 거리 Δ 는 다음 식 (2)로 표시된다.

$$\Delta = [(\delta_{d,1} - \delta_{d,2})^2 - (\delta_{p,1} - \delta_{p,2})^2 - (\delta_{h,1} - \delta_{h,2})^2]^{1/2} \quad (2)$$

여기서, Δ : 용해도 파라미터 차이

하첨자 1 : 용매와 고분자

하첨자 2 : 고분자

Δ 가 감소하면 고분자와 용매(투과물) 사이의 상호작용이 큼을 의미한다. 즉, 분리대상 용질의 용해도 파라미터 값을 알고, 이 수치와 비슷한 용해도 파라미터 값을 갖는 고분자 막을 선택하면 분리대상 용질과 막과의 친화성이 높은 막을 선정할 수 있다. 그러므로, 분리막 공정에서 분리대상 물질과 친화성이 높은 막소재를 선정하는데 용해도 파라미터를 이용할 수 있다.

3. 실험

3.1. 알루미늄막의 표면개질 및 특성 분석

표면개질을 위한 다공성 지지막은 튜브형(tube-type) 알루미늄(α - Al_2O_3) 막((주)동서)을 지지체(substrate)로 사용하였으며, 알루미늄 막의 표면을 소수성으로 개질하기 위하여 실란 결합제(FASs, Fluoroalkylsilanes, 시그마알드리치)를 사용하였다. 지지체로 사용한 튜브형 알루미늄(α - Al_2O_3) 막의 사양, 표면개질 과정 및 표면을 개질한 소수성 막의 표면특성 분석을 위하여 수행한 FT-IR, ESCA, SEM, 접촉각 등에 대한 상세는 본지의 이전에 발표한 논문에서 기술하였다[9].

3.2. 부탄올 수용액과 이소프로판올 수용액의 무기막 표면에서의 수착량 측정

FASs로 표면을 코팅한 알루미늄 무기막을 적당한 크기의 시편으로 만든 후 일정한 무게가 얻어질 때까지 진공 건조기에서 완전히 건조하였다. 건조된 시편을 30°C의 부탄올 수용액과 이소프로판올 수용액이 들어 있는 삼각플라스크에 24시간 동안 침적시킨 후, 시편을 꺼내서 표면의 액체는 여과지로 신속히 닦아내고 무게를 측정하였다. 이후 3시간 간격으로 측정하여 무게 증가가 없으면 평형에 도달한 것으로 간주하였다. 평형 수착량은 5회 이상 측정하여 평균값을 취하였으며, 측정오차는 4% 이내이었다. 알코올의 농도는 가스크로마토그래피(GC)로 분석하였으며, 막표면에 수착된 알코올의 농도는 식 (3)으로 계산하였다.

$$C_i = \frac{m_{i0}w_{i0} - (m_{i0} - \Delta m_i)w_i}{m_{p0}} \quad (3)$$

여기서, m_{i0} : 초기 용액의 무게

w_{i0} : 초기농도

w_i : 흡착 후 농도

m_{p0} : 건조 막 무게

Δm_i : 흡착된 알코올의 무게

4. 결과 및 고찰

4.1. 무기막 표면코팅 물질인 FASs, 부탄올, 이소프로판올의 용해도 파라미터

FASs로 표면을 개질된 소수성 무기막의 수착(sorption) 성능을 예측하기 위하여, 코팅물질인 FASs에 대한 Hansen의 용해도 파라미터를 구하였으며, 이에 대한 상세는 본지의 이전에 발표한 논문[13]에 기술하였다. 또한, 수착 대상 물질인 알코올(이소프로판올, 부탄올)의 용해도 파라미터는 문헌[14,15]에서의 수치를 사용하였다.

4.2. 무기막 표면에서의 부탄올과 이소프로판올의 수착량

FASs로 코팅한 소수성 무기막 표면에서의 알코올 수용액(부탄올/물, 이소프로판올/물)의 수착량을 측정하였으며, 각 수용액의 농도에 따른 수착량의 변화를 Fig. 1에 나타내었다.

부탄올/물의 경우, 부탄올의 농도가 증가함에 따라 FASs로 코팅된 무기막 표면에서의 부탄올의 수착량은 증가하였으며, 0.5, 1.0, 3.0 wt% 농도에서 수착량이 각각 0.095, 0.20, 0.34 g/g을 나타내었다. 물은 0.5 wt% 농도 부근에서 최대 수착량을 나타낸 후 거의 일정하였다(Fig. 1(a)).

이소프로판올/물의 경우, 부탄올과는 달리 이소프로판올의 농도가 10 wt%까지는 거의 수착이 되지 않았다(Fig. 1(b)). 즉, 부탄올 수용액에서의 부탄올 흡착량이 이소프로판올 수용액에서의 이소프로판올 수착량 보다 월등히 많았다. 이는 부탄올의 용해도 파라미터($\delta_t = 20.4$)와 막표면 개질 소재인 FASs의 용해도 파라미터($\delta_t = 16.9$)와의 차이가 이소프로판올($\delta_t = 24.6$)과의 차이보다 작으므로(Table 1), 부탄올-고분자 간의 상호작용(Δ)이 이소프로판올-고분자 보다 크다는 것을 의미한다. 따라서, 부탄올의 수착량이 이소프로판올 보다 훨씬 많게 나타난 실험결과를 잘 설명해 준다. 극성력(δ_p) 측면에서 살펴보면, 부탄올의 용해도 계수($\delta_p = 6.3$)와 FASs의 용해도 계수($\delta_p = 4.6$)와의 차이가 이소프로판올($\delta_p = 9.0$)과의 차이보다 훨씬 작아서 극성력에 의한 부탄올-고분자간의 상호작용(Δ)이 이소프로판올-고분자보다 크다. 따라서, 극성력(δ_p)이 수착량의

Table 1. Hansen Solubility Parameters[13-15]

Chemicals	δ (MPa) ^{1/2}			
	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
Butanol ^a	15.6	6.3	11.6	20.4
Isopropyl alcohol ^b	15.5	9.0	16.8	24.6
Water ^b	15.6	16.0	42.3	47.8
FASs ^c	9.4	4.6	13.8	16.9

^aHansen solubility parameter[14].

^bHansen solubility parameter[15].

^cCalculated values of the solubility parameter with Hansen group contribution parameter and cohesive energy[13].

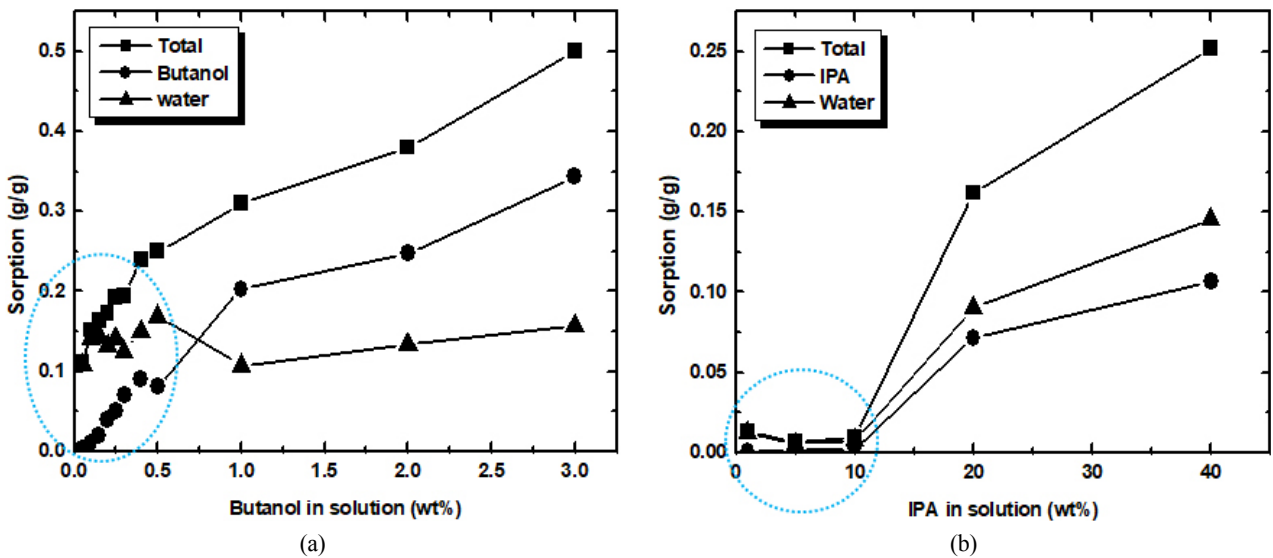


Fig. 1. Sorption equilibrium of butanol/water (a) and isopropanol (IPA)/water (b) in the membrane phase with various concentrations of the aqueous solution at 30°C.

차이에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있다.

4.3. 무기막 표면에서의 물의 수착량

부탄올 수용액의 경우 부탄올 분자의 수착량이 물 분자의 수착량 보다 많았으나(Fig. 1(a)), 이소프로판올 수용액의 경우에는 이소프로판올 분자의 수착량이 물 분자의 수착량이 보다 작았다(Fig. 1(b)). 이는 부탄올 수용액 내에서의 수소결합에 의한 상호작용으로 나타나는 분자쌍의 영향에 관련되는 용해도 파라미터 $\delta_h = 11.6$ 이 FASs의 용해도 계수 $\delta_h = 13.8$ 보다 작은 반면에 이소프로판올 수용액에서의 $\delta_h = 16.8$ 가 더 크기 때문인 것으로 판단된다. 부탄올 분자-물 분자의 경우, 막 표면에 대한 부탄올 분자의 수착이 물 분자 보다 우선적으로 일어나는 반면에, 이소프로판올 분자-물 분자

의 경우에는 물 분자가 우선적으로 수착되기 때문이다. 즉, 수소결합에 의한 이소프로판올 분자-물 분자와의 분자쌍 현상으로 인하여 막 표면에서의 수착저항이 크고, 수착된 이소프로판올 분자와 물 분자의 수소결합에 의한 결합효과(coupling effect)로 인하여 물 분자의 수착량이 이소프로판올 분자의 수착량보다 많음을 알 수 있다.

부탄올 수용액과 이소프로판올 수용액의 수착실험 결과에서 알 수 있듯이 알코올과 같은 극성물의 경우, 수용액에서의 수소결합과 극성력의 영향으로 인하여 알코올 분자의 수착량 차이뿐만 아니라 알코올 분자의 수착량과 물 분자의 수착량이 반전되는 양상이 나타날 수 있음을 알 수 있다.

4.4. 용해도 파라미터를 이용한 부탄올과 이소프로판올의 물에 대한 용해도 해석

알코올-물 혼합물과 같은 극성-극성 혼합물의 경우, 알코올 분자-물 분자간의 상호 인력은 극성과 수소결합의 영향이 크다. 물의 극성력 $\delta_p = 16.0$ 과 이소프로판올 $\delta_p = 9.0$ 과의 차이(Δ)가 부탄올 $\delta_p = 6.3$ 과의 차이보다 작다. 또한, 물의 수소결합 $\delta_h = 42.3$ 과 이소프로판올 $\delta_h = 16.8$ 과의 차이 보다 부탄올 $\delta_h = 11.6$ 과의 차이 보다 작다. 이는 이소프로판올 분자-물 분자 간의 상호작용(Δ)이 부탄올 분자-물 분자 보다 크므로 이소프로판올의 용해도가 부탄올 보다 크게 나타난다. 즉, 극성-극성 혼합용액의 경우, 극성력(δ_p)과 수소결합(δ_h)에 의한 상호인력이 용해도에 주된 인자로 작용하는 것을 알 수 있으며, 용해도 파라미터를 이용하여 용질-용매 간의 용해도를 설명할 수 있다.

5. 결 론

본 연구실에서 FASs로 표면 개질한 소수성 막에 대한 부탄올/물, 이소프로판올/물 용액의 수착량을 측정하였으며 이들 수착 특성을 Hansen 용해도 파라미터를 이용하여 해석하였다. 부탄올과 이소프로판올의 수착량에 대하여 부탄올의 용해도 파라미터(δ_t)와 FASs 소수성 막의 용해도 파라미터(δ_t), 이소프로판올(δ_t)을 이용하여 해석하였다. 극성력(δ_p) 측면에서 부탄올의 용해도 파라미터($\delta_p = 6.3$), FASs 막의 용해도 파라미터($\delta_p = 4.6$), 이소프로판올($\delta_p = 9.0$)을 이용하여 극성력(δ_p)이 수착량의 차이에 미치는 영향이 크다는 것을 알 수 있었다.

부탄올 수용액의 경우, 부탄올 분자의 수착량이 물 분자의 수착량 보다 많았으나, 이소프로판올 수용액의 경우에는 이소프로판올 분자의 수착량이 물 분자의 수착량이 보다 작았다. 이러한 현상도 부탄올 수용액 내에서의 수소결합에 의한 상호작용으로 나타나는 분자 쌍의 영향에 관련되는 용해도 파라미터(δ_h), FASs 막(δ_h), 이소프로판올(δ_h)을 이용하여 분석할 수 있었다.

알코올-물 혼합물과 같은 극성-극성 혼합물의 경우, 알코올 분자-물 분자간의 상호 인력은 극성과 수소결합의 영향이 크므로, 이소프로판올의 용해도 파라미터는 극성력(δ_p)과 수소결합(δ_h), 부탄올의 δ_p 와 δ_h , 물의 δ_p , δ_h 를 이용하여 설명하였다. 본 실험 데이터에 대하여 용질-용매 간의 용해도, 알코올 분자 및 물 분자의

수착 특성 등을 분석하는데 용해도 파라미터를 이용할 수 있음을 알 수 있었다.

막에 의한 물질분리 메카니즘은 수착-확산-탈착 과정으로 이루어지며, 막의 성능을 나타내는 인자인 투과계수(permeability, P)는 수착(sorption, S)과 확산계수(diffusivity, D)의 곱(DS)으로 표현된다. 이러한 수착실험 데이터와 용해도 파라미터를 이용한 해석을 통하여, 향후 발효액으로부터 바이오부탄올을 회수[5]하는 ‘소수성 막을 이용한 투과증발 공정’에서의 막 성능을 예측할 수 있는 기초적인 자료로 활용할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

2015년도 강원대학교 학술연구조성비(과제번호-520150080)로 연구하였음.

Reference

1. P. Dürre, “Biobutanol: An attractive biofuel”, *Biotechnology J.*, **2**, 1525 (2007).
2. M. Matsumura, S. Takehara, and H. Kataoka, “Continuous butanol/isopropanol fermentation in down-flow column reactor coupled with pervaporation using supported liquid membrane”, *Biotechnol. Bioeng.*, **39**, 148 (1992).
3. P. Izák, K. Friess, V. Hynek, W. Ruth, Z. Fei, J.P. Dyson, and U. Kragl, “Separation properties of supported ionic liquid-polydimethylsiloxane membrane in pervaporation process”, *Desalination*, **241**, 182 (2009).
4. E. A. Fouad and X. Feng, “Pervaporative separation of *n*-butanol from dilute aqueous solutions using silicalite-filled poly(dimethylsiloxane) membranes”, *J. Membr. Sci.*, **339**, 120 (2009).
5. E. J. Jeon, A. S. Kim, and Y. T. Lee, “Pervaporation of butanol/water mixtures using siloxane polymer/ceramic composite membranes”, *Desalination Water Treat.*, **48**, 17 (2012).
6. J. Niemistö, W. Kujawski, and R. L. Keiski, “Pervaporation performance of composite poly

- (dimethylsiloxane) membrane for butanol recovery from model solutions”, *J. Membr. Sci.*, **434**, 55 (2013).
7. R. A. Peterson, C. G. Hill, and M. A. Anderson, “Permselectivity characteristics of supported ceramic alumina membranes”, *Sep. Sci. Technol.*, **25**, 1281 (1990).
 8. Y. Zhu, S. Xia, G. Liu, and W. Jin, “Preparation of ceramic-supported poly(vinyl alcohol)-chitosan composite membranes and their applications in pervaporation dehydration of organic/water mixtures”, *J. Membr. Sci.*, **349**, 341 (2010).
 9. K. H. Song and K. R. Lee, “Permeation flux of ester compounds through hydrophobic membrane by pervaporation”, *Membr. J.*, **26**, 197 (2016).
 10. C. M. Hansen, “Chap. 35, Solubility Parameters”, *Paint and Coating Testing Manual*, 383 (1995).
 11. R. F. Fedors, “A method for estimating both the solubility parameters and molar volumes of liquids”, *Polym. Eng. Sci.*, **14**, 147 (1974).
 12. C. M. Hansen, “Hansen Solubility Parameters; A User’s Handbook”, CRC Press, 2nd ed. (2012).
 13. K. H. Song and K. R. Lee, “Prediction of affinity between membrane and esters using solubility parameter”, *Membr. J.*, **24**, 484 (2014).
 14. BASF-Industrial Petrochemicals Europe, “n-Butanol, Technical Information, M 2084 e August 2016”, <http://www.solvents.basf.com/portal/streamer?fid=278912>.
 15. A. F. M Barton, “CRC handbook of solubility parameters and other cohesion parameters”, CRC Press, 2nd ed. (1991).