

PEBAX/PVDF 복합막 제조 및 투과증발을 통한 에탄올/물 분리 연구

정 예 원 · 나 해 은 · 조 세 옥 · 손 민 영[†]

국립부경대학교 공업화학 · 고분자공학부 공업화학전공
(2023년 12월 4일 접수, 2023년 12월 7일 수정, 2023년 12월 7일 채택)

Preparation of PEBAX/PVDF Composite Membrane and Separation of Ethanol/Water Mixtures by Pervaporation

Ye Won Jeong, Haeun Na, Se Wook Jo, and Min Young Shon[†]

Department of Industrial Chemistry, Pukyong National University, Busan 48513, Republic of Korea

(Received December 4, 2023, Revised December 7, 2023, Accepted December 7, 2023)

요 약: 본 연구는 PEBAX/PVDF 복합막을 제조하고 에탄올/물 혼합액에 대한 투과증발 성능을 평가하였다. 또한 PVDF 지지체 표면에 ZIF-8 층을 형성하여 복합막의 투과증발 성능을 향상시키고자 하였고, PEBAX 선택층 두께에 따른 성능 비교를 통해 최적의 막을 선정하였다. 제작된 복합막을 물과 에탄올이 95/5 중량비로 혼합된 공급액에 대하여 투과증발 실험을 수행하였다. 그 결과 ZIF-8 층이 형성된 PVDF 지지체를 사용한 복합막의 경우 플럭스 1.98 kg/m²h, 분리 계수 3.88로 일반 PVDF 지지체를 사용한 복합막보다 투과량과 선택도가 모두 높은 값을 나타내었다.

Abstract: In this study, a PEBAX/PVDF composite membrane was fabricated, and its pervaporation performance was tested in an ethanol/water mixture. In addition, we attempted to improve the pervaporation performance of the composite membrane by forming a ZIF-8 layer on the surface of the PVDF substrate. The thickness of selective layer was optimized by comparing the pervaporation performance depending on the PEBAX thickness. A pervaporation test was performed on the Ethanol/Water mixture. As a result, the composite membrane using PVDF substrate with ZIF-8 layer had a flux of 1.98 kg/m²h and separation factor of 3.88, showing higher values of both permeation flux and selectivity than the composite membrane using bare PVDF substrate.

Keywords: PEBAX, PVDF, ZIF-8, pervaporation, composite membrane

1. 서 론

세계적인 화석연료의 과도한 사용으로 환경오염과 자원 고갈의 문제가 지속되고 있고, 그에 따라 화석연료를 대체할 수 있는 신재생 에너지원에 대한 관심이 증가하고 있다[1]. 특히 바이오 알코올은 가솔린과 함께 사용되어 에너지 효율을 높일 수 있고, 바이오매스를 공급 원료로 한다는 이유에서 주목받고 있다[2].

바이오 에탄올은 사탕수수 및 셀룰로오스와 같은 바이오매스의 발효를 통해 생산된다. 그러나 발효액에서

에탄올의 농도가 높을수록 발효를 위한 미생물에 억제 효과가 발생한다[3]. 따라서 발효 공정의 생산물에서 에탄올의 농도는 일반적으로 10 wt% 이하로 묽기 때문에 농축 공정이 요구된다. 혼합 용액에서 에탄올을 분리하는 방법에는 대표적으로 증류와 투과증발이 있다. 혼합 성분의 끓는점 차이를 이용하는 증류에 비해 투과증발은 공비점을 극복하기 위한 추가적인 화학물질이 필요하지 않아 친환경적이고, 비교적 낮은 온도에서 구동이 가능하다는 점에서 에너지 효율적인 장점이 있다[4,5].

투과증발에서는 유기막, 무기막 그리고 복합막이 많이 사용되며 이 중 다공성 고분자 지지체에 비다공성

[†]Corresponding author(e-mail: myshon@pknu.ac.kr; <https://orcid.org/0000-0002-9068-6952>)

선택층이 코팅된 복합막은 기계적 강도가 우수하고 제작 공정이 비교적 단순하기 때문에 활발히 연구가 진행되고 있다[6].

Polyether-block-amide (PEBAX)는 경질의 polyamide (PA), 연질의 polyether (PE) 세그먼트로 구성된 고분자로, 기계적 강도가 높은 동시에 유기 용매에 대한 친화성이 우수한 고분자이다[7]. 따라서 우리는 본 연구에서 복합막의 선택층으로 PEBAX를 선정하였고, 4종의 상용 PEBAX의 접촉각 및 팽윤도 측정을 통해 에탄올/물 분리막으로써의 가능성을 평가하였다.

복합막의 지지체로는 열적 화학적 안정성이 우수한 polyvinylidene fluoride (PVDF) 소재를 선정하였고, 상전이 공정을 통해 PVDF 지지체를 제작하였다[8].

또한 복합막의 성능을 향상시키기 위해, 상온에서 합성이 가능하며 대표적인 소수성 metal-organic framework (MOF)로 알려진 ZIF-8을 PVDF 표면에 성장시켰다[9]. 따라서 본 연구에서는 다공성 PVDF에 PEBAX 선택층을 코팅하여 PEBAX/PVDF 복합막을 제작하고, 에탄올/물 혼합액에 대한 투과증발 성능에 실험하였다. 또한 PVDF 지지체 표면에 형성된 ZIF-8 층이 투과증발 성능에 미치는 영향에 대해 평가하였다.

2. 실험

2.1. 재료

본 연구에서 지지체 제작을 위해 polyvinylidene fluoride (PVDF, Solef[®] 1015/1001) 고분자와 n-methyl-2-pyrrolidone (NMP, 덕산약품공업) 용매를 사용하였다. PVDF 지지체에 ZIF-8 형성을 위해 zinc nitrate hexahydrate (대정화금), 2-methylimidazole (대정화금)을 사용하였다. 복합막의 선택층 코팅을 위해 사용된 PEBAX[®] 고분자는 ARKEMA사에서 제공받아 실험하였다. 그 밖에 사용된 시약 1-octanol (98%, Sigma aldrich), ethyl alcohol (99.9%, 덕산약품공업), n-hexane (95%, 덕산약품공업)은 전처리 없이 사용하였다.

2.2. PVDF 지지체 제작

70 g의 NMP 용매에 15 g의 PVDF를 첨가한 뒤 90°C에서 12시간 동안 교반하여 17.65 wt% PVDF 용액을 제조하였다. 제조한 용액을 casting knife를 사용해 유리판 위에 100 µm의 두께로 캐스팅한 뒤 25°C의 물에 침지시켜 non-solvent induced phase separation (NIPS)

과정을 거쳤다. NMP와 물의 완전한 교환을 위해 12시간 이상 물에 침지하였다.

2.3. ZIF-8 층 형성

PVDF 지지체 표면에 ZIF-8 층을 형성하기 위해 계면 합성 방법을 이용하였다. 합성을 위해 ZIF-8의 전구체인 zinc nitrate hexahydrate (ZN) 0.05 M 수용액을 제조하고, 1-octanol을 용매로 2-methylimidazole (2-MIM) 0.1 M 용액을 제조하였다. 계면 합성을 위해 NIPS로 제작된 PVDF 지지체를 ZN 용액에 상온에서 24시간 동안 침지하였다. 그 후 고무 와이퍼를 이용해 지지체에 남아있는 과량의 용액을 제거한 후, 계면 중합용 틀에 고정하여 지지체 표면에 2-MIM 용액을 도포하였다. 3시간 후 용액을 제거하고 헥산과 메탄올로 막을 세척하였다. 그 후 100°C에서 24시간 동안 건조시켜 ZIF-8 층이 형성된 PVDF (Z_PVDF)를 제조하였다.

2.4. PEBAX 코팅

90 g의 부탄올에 10 g의 PEBAX를 첨가한 뒤 100°C에서 8시간 동안 교반하여 PEBAX 10 wt% 용액을 제조하였고, 별도의 가교 없이 사용하였다. PVDF 지지체를 유리판에 부착한 뒤 선택층 두께에 따른 투과증발 성능을 비교하기 위해 PEBAX 10 wt% 용액을 12.5, 25, 37.5 µm 두께로 도포하였다. PEBAX가 코팅된 막은 30°C로 설정된 오븐에서 24시간동안 건조하였다.

2.5. PEBAX 필름의 팽윤도 및 접촉각 측정

PEBAX 고분자 4종 중 에탄올/물 분리 성능이 우수할 것으로 예상되는 종 선정을 위해 필름의 팽윤도와 접촉각을 측정하였다. 필름을 제작하기 위해 4종의 PEBAX 고분자를 부탄올에 녹여 10 wt% 용액을 제조하였다. 제조된 용액을 패트리디쉬에 5 g 도포한 뒤 30°C에서 24시간 건조하여 사용하였다. 제작된 필름은 순수한 물, 순수 에탄올에 대하여 40°C에서 24시간 동안 팽윤 과정을 진행하였다. 막의 팽윤도는 다음 식으로부터 구하였다.

$$\text{팽윤도}(\%) = \frac{W_s - W_d}{W_d} \times 100 \quad (1)$$

이 때 W_d 는 건조 상태 막의 무게 W_s 는 팽윤 상태 막의 무게를 나타낸다.

물 접촉각(SEO, Phoenix 300)은 필름 표면에 증류수와 에탄올(99.9%)을 떨어뜨려 측정하였다. 모든 팽윤도와 물 접촉각 측정은 3회 이상 시행되었고, 평균값을 사용하였다.

2.6. 투과증발 공정

본 연구에서 사용된 막의 유효 면적은 15.896 cm²이고, 공급액은 물과 에탄올을 95/5 중량비로 혼합하여 사용하였다. 공급액은 온도 40°C, 유속 약 10 L/h로 막 표면을 cross-flow 방식으로 접촉하고, 투과된 용액은 액체질소를 사용한 cold trap에 포집하였다. 모든 투과증발 실험은 막의 안정화를 위해 30분 동안 공급액을 흘려준 뒤 시행되었다.

투과증발 실험 후 cold trap에 포집된 액체의 무게를 측정하여 투과량(flux)을 측정하였다. 또한 투과된 액체의 농도를 측정하기 위해 gas chromatography (iGC7200A, DS science)를 사용하였다. 투과량 (J)과 분리계수 (separation factor, α), 투과증발 분리지수 (PSI)는 다음과 같은 식을 통해 계산하였다.

$$J = \frac{Q}{A \cdot T} \quad (2)$$

$$\alpha = \frac{y_{EtOH}/y_{water}}{x_{EtOH}/x_{water}} \quad (3)$$

$$PSI = J(\alpha - 1) \quad (4)$$

여기서 Q는 투과한 물질의 질량(g), A는 막의 면적(m²), T는 투과 시간(h), x_{water} 와 x_{EtOH} 는 각각 공급액에서 물과 에탄올의 무게분율, y_{water} 와 y_{EtOH} 는 각각 투과액에서 물과 에탄올 무게분율을 의미한다.

3. 결과 및 고찰

3.1. PEBAX 종에 따른 팽윤도 및 접촉각

에탄올/물 혼합액 분리를 위해 적합한 PEBAX 종을 선정하기 위해 PEBAX 2533, 3533, 4033, 5533 총 4종에 대하여 팽윤도와 접촉각을 비교하였다. PEBAX의 순수 물과 순수 에탄올에 대한 팽윤도를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 그 결과 PEBAX 2533의 경우 에탄올에 대한 팽윤도가 물에 대한 팽윤도보다 약 20% 정도 높게 측

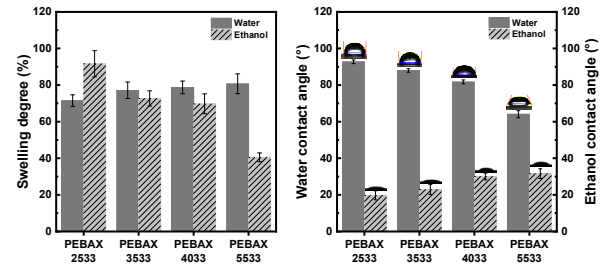


Fig 1. Characteristics depending on the PEBAX species; (a) Swelling degree for pure water and pure ethanol, (b) Water contact angle.

정되었다. 그 외 PEBAX 3533, 4033 그리고 5533의 경우 물에 대한 팽윤도가 에탄올에 대한 팽윤도보다 더 높게 나타났다. 이는 Fig. 1(b)에 나타낸 접촉각으로 설명할 수 있다. PEBAX 2533의 물 접촉각은 92.76°로 비교적 소수성 특성이 확인되었고, 나머지 PEBAX 3533, 4033, 5533의 경우 물 접촉각이 각 87.98°, 81.74°, 64.08°로 친수성 특성을 보였다. 또한 PEBAX 2533의 에탄올 접촉각은 19.75°로 4종 중 가장 낮은 값을 가지며 그 외 PEBAX 3533, 4033, 5033의 에탄올 접촉각은 각각 22.92°, 30.08°, 31.59°로 측정되었다. 이는 PEBAX 2533이 시중에서 판매되는 PEBAX 종류 중 유기 용매에 대한 친화적 특성을 제공하는 PE 세그먼트의 비율이 높기 때문인 것으로 판단된다[10]. 따라서 PEBAX 2533이 에탄올에 대한 친화성이 가장 우수한 것으로 판단되어 선택층 코팅을 위한 고분자로 선정하였다.

3.2. 선택층 두께에 따른 투과증발 성능

최적의 선택층 두께를 선정하기 위해 10 wt% PEBAX 2533 용액을 12.5, 25, 37.5 μ m로 PVDF 지지체 위에 캐스팅하였다. 주사전자현미경(FE-SEM, TESCAN/MIRA3 LMH)을 통해 형성된 PEBAX/PVDF 복합막의 단면을 Fig. 2에 나타내었다. 그 결과 캐스팅 두께에 따라 건조 후 약 1, 2 그리고 3.5 μ m의 선택층이 형성된 것을 확인하였다. Fig. 2과 Table 1에 선택층 두께에 따른 투과증발 성능을 나타내었다. 그 결과 막의 두께가 증가할수록 투과량은 점차 감소하고, 에탄올에 대한 선택도는 증가하는 경향성을 나타내었다. 이는 일반적으로 막 두께가 두꺼울수록 투과 저항이 증가하기 때문에 나타난 경향성으로 판단된다[11]. 다른 선택층 두께를 가진 세 복합막의 투과증발 성능을 비교했을 때, 투과

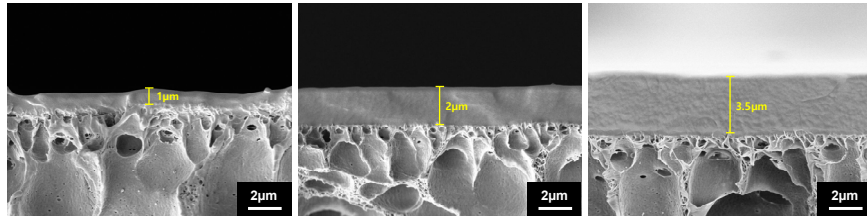


Fig. 2. FE-SEM images of the cross-section of PEBAx/PVDF composite membranes prepared by different selective layer thickness; (a) 1 μm , (b) 2 μm , (c) 3.5 μm .

Table 1. Pervaporation Performance Depending on the PEBAx Thickness

Thickness (μm)	Flux ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)	Separation factor	PSI ($\text{kg}/\text{m}^2\text{h}$)
1	1.56 ± 0.021	3.53 ± 0.084	3.96 ± 0.12
2	1.32 ± 0.029	3.74 ± 0.065	3.62 ± 0.14
3.5	0.93 ± 0.036	3.92 ± 0.067	2.75 ± 0.11

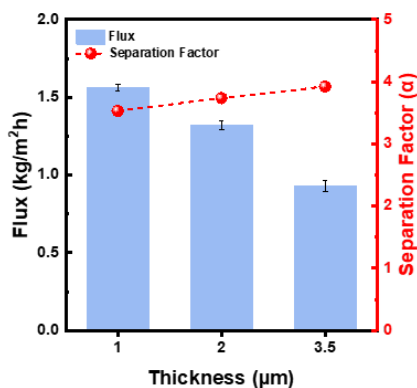


Fig. 3. Pervaporation performance depending on the PEBAx thickness.

증발 분리수 값이 $3.96 \text{ kg}/\text{m}^2\text{h}$ 로 가장 높은 1 μm PEBAx 선택층을 최적 선택층 두께로 선정하였다.

3.3. ZIF-8 계면 합성

PVDF 지지체 표면에 계면 합성 방법을 통해 ZIF-8 층을 형성하였다. X-선 회절 분석기(XRD, Rigaku/Ultima IV)를 통한 ZIF-8 층 형성 전 후 PVDF의 회절 피크 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Bare PVDF의 경우 18.68° 와 20.7° 에서 PVDF 고분자의 α 상과 β 상에 해당하는 특징 피크가 나타났다 [12]. 한편 Z_PVDF의 경우 $7.38, 10.4, 12.76, 16.54, 18.46$ 그리고 26.78° 에서 ZIF-8의 (011), (002), (112), (013), (222) 그리고 (134) 결면에 해당하는 피크가 검출되었다[13]. 이를 통해

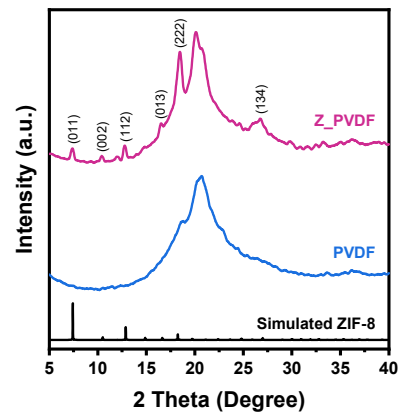


Fig. 4. XRD patterns of the bare PVDF and Z_PVDF.

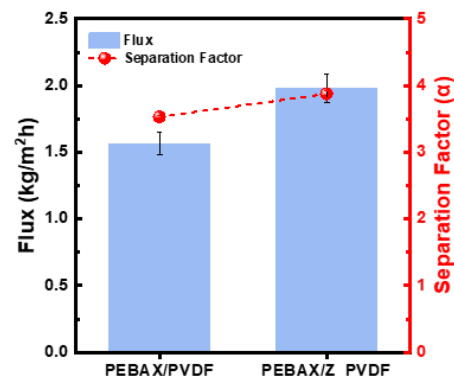


Fig. 5. Effect of ZIF-8 layer in pervaporation performance.

PVDF 표면에 ZIF-8 층이 성공적으로 형성된 것을 확인하였다.

3.4. PEBAx/Z_PVDF 복합막의 투과증발 성능

ZIF-8 층이 형성된 PVDF 지지체 위에 약 1 μm 의 PEBAx 2533 선택층을 갖는 복합막을 제작하였다. 제작한 PEBAx/Z_PVDF 복합막의 물과 에탄올 95/5 w/w 공급용액에 대한 투과증발 성능을 Fig. 5에 나타내었다.

실험 결과 Z_PVDF 지지체를 사용한 막이 그렇지 않

은 막에 비해 분리 계수가 약 0.34 증가하고, 투과량은 약 0.41 kg/m²h 증가하는 경향이 나타났다.

R. Semino의 연구에 따르면 MOF 층과 고분자의 계면 영역은 벌크한 고분자 영역보다 더 무정형 영역으로 이루어진다고 보고하였다[14]. 또한 ZIF-8이 가진 골격 구조와 소수성 특성은 에탄올과의 흡착을 유도한다고 보고되었다[15]. 따라서 PEBAX/Z_PVDF 복합막의 투과증발 실험에서 분리도의 저하 없이 투과량이 상승한 요인은 더 많은 무정형 영역, ZIF-8의 에탄올에 대한 흡착과 골격 구조로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 PEBAX/Z_PVDF 복합막을 제작하고 이를 에탄올/물 혼합액을 분리하는 투과증발 공정에 적용하여 성능을 평가하고 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 상용 PEBAX 4종의 순수 물, 순수 에탄올에 대한 팽윤도 및 접촉각을 측정하였다. 그 결과 PEBAX 2533에서 에탄올에 대한 팽윤도와 물 접촉각이 가장 높게 측정되었고, 에탄올에 대한 접촉각은 가장 낮게 측정되었다. 따라서 PEBAX 2533이 에탄올에 대한 친화도가 가장 높고 에탄올의 선택적 분리를 위한 선택층으로 적합하다고 판단하였다.

2) PEBAX 선택층의 두께에 따른 투과증발 성능을 실험하였다. 그 결과 막의 두께가 두꺼울수록 투과량이 감소하고 분리 계수는 증가하는 경향을 얻었다. 그중 투과증발 분리지수 값이 가장 큰 1 μm를 최적 두께로 설정하였다.

3) PVDF 지지체 표면에 ZIF-8 층을 형성하여 ZIF-8 층 유무에 따른 복합막의 투과증발 성능을 실험하였다. 그 결과 ZIF-8 층 형성에 따라 에탄올에 대한 선택도와 플럭스가 모두 증가하는 우수한 성능이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

감 사

본 논문은 부산광역시 및 (재)부산테크노파크의 BB21plus 사업으로 지원된 연구임

Reference

1. B. Hahn-Hägerdal, M. Galbe, M. F. Gorwa-

Grauslund, G. Lidén, and G. Zacchi, “Bio-ethanol—the fuel of tomorrow from the residues of today”, *J Trends Biotechnol*, **24**, 12 (2006).

2. J. Baeyens, Q. Kang, L. Appels, R. Dewil, Y. Lv, and T. Tan, “Challenges and opportunities in improving the production of bio-ethanol”, *Prog Energy Combust Sci*, **47**, 60-88 (2015).

3. S. Nakao, F. Saitoh, T. Asakura, K. Toda, and S. Kimura, “Continuous ethanol extraction by pervaporation from a membrane bioreactor”, *J. Membr. Sci.*, **30**, 3 (1987).

4. B. K. Dutta and S. K. Sikdar, “Separation of azeotropic organic liquid mixtures by pervaporation”, *AIChE J.*, **37**, 4 (1991).

5. A. Jonquière, R. Clément, P. Lochon, J. Néel, M. Dresch, and B. Chrétien, “Industrial state-of-the-art of pervaporation and vapour permeation in the western countries”, *J. Membr. Sci.*, **206**, 1-2 (2002).

6. O. Trifunović, and G. Trägårdh, “The influence of support layer on mass transport of homologous series of alcohols and esters through composite pervaporation membranes”, *J. Membr. Sci.*, **259**, 1-2 (2005).

7. F. Liu, L. Liu, and X. Feng, “Separation of acetone-butanol-ethanol (ABE) from dilute aqueous solutions by pervaporation”, *Sep. Purif. Technol*, **42**, 3 (2005).

8. G. D. Kang and Y. M. Cao, “Application and modification of poly(vinylidene fluoride) (PVDF) membranes - A review”, *J. Membr. Sci.*, **463**, 145-165 (2014).

9. X. L. Liu, Y. S. Li, G. Q. Zhu, Y. J. Ban, L. Y. Xu, and W. S. Yang, “An Organophilic Pervaporation Membrane Derived from Metal-Organic Framework Nanoparticles for Efficient Recovery of Bio-Alcohols”, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **50**, 45, (2011).

10. N. L. Le, Y. Wang, and T. S. Chung, “Pebax/POSS mixed matrix membranes for ethanol recovery from aqueous solutions via pervaporation”, *J. Membr. Sci.*, **379**, 1-2 (2011).

11. M.N. Hyder, R. Y. M. Huang, and P. Chen,

- “Effect of selective layer thickness on pervaporation of composite poly(vinyl alcohol)–poly(sulfone) membranes”, *J. Membr. Sci.*, **318**, 1-2 (2008).
12. S. Janakiraman, A. Surendran, S. Ghosh, S. Anandhan, and A. Venimadhav, “Electroactive poly(vinylidene fluoride) fluoride separator for sodium ion battery with high coulombic efficiency”, *Solid State Ionics*, **292**, 130-135 (2016).
 13. Y. H. Si, Y. Y. Li, Y. Xia, S. K. Shang, X. B. Xiong, X. R. Zeng, and J. Zhou, “Fabrication of novel ZIF-8@BiVO₄ composite with enhanced photocatalytic performance”, *Crystals*, **8**, 432 (2018).
 14. R. Semino, N. A. Ramsahye, A. Ghoufi, and G. Mauri, “Microscopic model of the metal-organic framework/polymer interface: A first step toward understanding the compatibility in mixed matrix membranes”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 1, (2016).
 15. Y. Tang, D. Dubbeldam, X. Guo, G. Rothenberg, and S. Tanase, “Efficient separation of ethanol–methanol and ethanol–watermixtures using ZIF-8 supported on a hierarchical porous mixed-oxide substrate”, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **11**, 23, (2019).