

## 친수성 NaY제올라이트 분리막을 이용한 TFEA/물 혼합물의 투과증발 분리

정영기, 안효성, 이해련, 이수복\*, 이용택  
충남대학교 화학공학과  
한국화학연구원 화학기술연구부

### Pervaporation of TFEA/water Mixtures using Hydrophilic NaY Zeolite Membrane

Youngkee Jung, Hyoseong Ahn, Hyeryeon Lee, Soo-Bok Lee\* and  
Yongtaek Lee

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University  
Adv. Chemical Technology Div., Korea Research Inst. of Chem. Tech.

#### 1. 서론

분리막을 이용한 분리기술은 증류, 액체-액체 추출, 탄소 흡착과 같은 일반적인 수분 제거 방법[1,2]에 비해 에너지 소모가 적고 공정이 간단하다는 장점이 있어 알코올/물 혼합계에 대하여 높은 투과 선택성을 갖는 여러 가지 막 소재와 공정개발이 이루어지고 있다. 제올라이트는 분자체 성질, 열적 안정성, 화학적 불활성, 기계적 강도의 우수성 같은 여러 가지 장점을 가지고 있어 분리 공정에서의 무기막 소재로서 연구되기 시작하고 있다 [3-5].

2,2,2-trifluoroethanol(TFEA)는 마취제, 진정제, 흥분제, CFC 대체용 냉매, 폐열회수 및 냉난방 시스템의 작동매체, 유기물 합성의 중간체, 용매, 제초제, 광학, 전자용 기능재료, 불소화 에스테르의 제조, 합불소 공중합체의 제조 등에 다양하게 응용될 수 있다. 특히 TFEA는 methacrylic acid(MAA)와 에스테르화 반응에 의해 2,2,2-tri-fluoroethyl methacrylate(3FMA)를 제조할 수 있으며 3FMA는  $CF_3$ 기를 갖고 있는 methacrylate(MA) 단량체로서 이를 이용한 고분자는 매우 우수한 발수성을 나타낼 수 있다. 또한 다른 polymethacrylate에 비해 낮은 굴절율을 갖고 있으며 다른 종류의 acrylate 및 MA와 폭넓게 공중합이 가능하다는 장점을 가지고 있기 때문에 콘택트 렌즈 및 도료의 제조에 폭넓게 이용되고 있다.

TFEA와 MAA의 에스테르화 반응은 부산물로 얻어지는 물에 의해 정반응 속도가 감소된다. 따라서, 높은 효율의 3FMA 제조 공정을 개발하기 위

해서는 부산물로 발생하는 물을 제거하여 정반응 속도를 일정하게 유지시킬 필요성이 있다.

본 연구에서는 수열합성법으로 다공성의  $\alpha$ -alumina 튜브를 지지체로 사용하여 Faujasite(FAU) 형태의 친수성 NaY 제올라이트 분리막을 합성하였고, 이를 XRD 와 SEM을 통해 특성을 분석하였으며, 제조된 NaY 제올라이트 막을 사용하여 투과증발공정에 응용할 수 있도록 온도 및 농도 변화에 대한 투과 특성을 검토하였다.

## 2. 이론

TFEA 수용액에 대한 투과 증발 선택도와 투과 플럭스를 다음과 같은 식에 의하여 구하였다.

$$\text{선택도} = \frac{y_p/x_p}{y_f/x_f}, \quad \text{총플럭스} = \frac{P}{At}$$

여기에서  $y_p$ 는 투과측 물 농도(wt%),  $x_p$ 는 투과측 TFEA 농도(wt%),  $y_f$ 는 공급측 물 농도(wt%),  $x_f$ 는 공급측 TFEA 농도(wt%),  $P$ 는 투과된 질량(g),  $A$ 는 투과 면적(m<sup>2</sup>),  $t$ 는 투과 시간(hr)이다.

## 3. 실험

NaY 제올라이트 막의 합성 시 Si, Na 원료로서 Sodium silicate solution, Al, Na 원료로서 Sodium aluminate, Na 원료로서 Sodium hydroxide를 사용하여 합성용액을 준비하였다. 원료의 조성은 몰 비율로서 Si : Al : Na : H<sub>2</sub>O를 5:1:14:240으로 사용하였다. NaY 제올라이트(Aldrich) 결정분말을 결정성장 핵으로 사용하였으며, 합성용액이 담긴 튜브 지지체를 고압반응기 내에 장착한 후, 100℃, 24시간 반응시켰으며 세척 및 건조를 거쳐 NaY 제올라이트 막을 제조하였다. 위 과정을 그림 1에 간략이 나타내었다.

제조된 NaY 제올라이트 막은 XRD(D/Max-IIIB, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15mA)와 주사 전자 현미경(SEM : Scanning electron microscope, S-2350, Hitach, Japan) 분석을 수행하였다.

투과증발 실험 장치 구성을 그림 2에 나타내었다. 분리막의 유효면적은 약 5.9 cm<sup>2</sup>이다. 공급액과 투과액의 농도 분석은 GC(M600D, YoungLin, Korea)를 사용하였으며, PORAPAK Q(80/100 mesh, Hewlett Packard, U.S.A.) 충전 컬럼을 사용하여 FID(flame ionization detector) 검출기로 분석하였다.

#### 4. 결과 및 고찰

합성된 제올라이트의 XRD 분석을 통하여 구조를 확인하였다. 합성된 NaY의 결정 구조 확인을 위하여 참고문헌[6]에서 얻은 NaY의 표준 XRD 패턴과 비교하였다. 그림 3에서 볼 수 있듯이 표준 XRD 패턴과 잘 일치함을 알 수 있으며, 따라서 합성된 제올라이트는 NaY임을 확인 할 수 있었다.

그림 4에 지지체 위에 형성된 NaY 박막의 SEM 사진을 나타내었다. 제조된 NaY 분리막은 알루미늄 지지체 위에 균일하게 분포되어 있으며 약  $5\mu\text{m}$ 의 두께로 형성되어 있음을 알 수 있다. 그림 5에 NaY 결정의 SEM 사진을 나타내었다. 형성된 NaY 분리막 층은 약  $2\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며, 결정들은 불규칙적으로 성장하였음을 알 수 있다.

공급원액의 농도 및 온도 변화에 따른 총 투과 플럭스와 선택도를 그림 6, 7에 나타내었다. 온도가 증가할수록 수분의 분압이 증가하며 확산속도가 증가하기 때문에 총 투과 플럭스가 증가하는 것으로 생각되며 수분 10 wt%이하에서 플럭스가 대폭 감소함을 알 수 있다. 또한 TFEA 농도가 증가하면 상대적으로 물 농도가 감소하기 때문에 물 투과 플럭스가 감소하고 결과적으로 총 플럭스가 감소하는 것으로 판단된다. 다만, 온도가 높은 경우는 온도가 낮은 경우에 비하여 상대적으로 그 감소 폭이 더 크게 나타남을 알 수 있다. 그림 7에 나타낸 선택도를 분석하면 온도가 낮은 경우 얻어진 선택도가 고온의 값에 비하여 더 큰 값을 나타낸다. 이는 선택도 정의에서 알 수 있듯이 투과 TFEA의 온도에 따라 민감하게 변하기 때문에 고온에서의 TFEA 투과 농도가 증가하고 따라서 선택도가 감소하는 것으로 사료된다. 그림 6, 7을 종합하여 최적의 온도 조건을 찾아 운전함이 필요할 것으로 생각된다.

실험 온도 범위 내에서 공급측 TFEA의 농도가 80~98wt%인 경우 각각 투과 TFEA의 농도는 0.5~55 wt%이며 선택도는 각각 800~40를 나타내었다. 이와 같은 높은 선택도는 주로 제올라이트 결정의 분자체 역할과 친수성에 의한 흡착 특성에 기인하는 것으로 판단된다. 그러나 막을 통한 일부 용매 분자의 투과가 발생할 수 있다. 이러한 용매 투과는 비제올라이트 기공 영역과 제올라이트 결정 자체에서 모두 일어날 수 있을 것으로 생각된다. 따라서 제올라이트 결정 경계에서 형성될 수 있는 큰 기공으로 판단되는 비제올라이트 기공 영역을 없애거나 최소화함이 필요하다고 할 수 있다.

## 5. 참고문헌

1. J. W. Rhim, S. W. Kim, and K. H. Lee, "Pervaporation separation of water-isopropyl alcohol mixture using PVA/PAA membranes", *Membrane Journal(Korea)*, **6**, 284-288 (1996).
2. 김현영, 임군택, 김성수, "저온 플라즈마 처리된 투과증발막의 부탄올 분리/농축 연구", *멤브레인*, **10**, 198-204 (2000).
3. Q. Liu, R. D. Noble, John. L. Falconer, H. H. Funke, "Organics/water separation by pervaporation with a zeolite membrane", *Journal of Membrane Science*, **117**, 163 (1996).
4. T. Sano, M. Hasegawa, Y. Kawakami, Y. Kiyozumi, H. Yanagishita, D. Kitamoto and F. Mizukami, "Potentials of silicate membranes for the separation Alcohol/water mixtures Studies in Surface", *Science and Catalysis*, **84**, 1175 (1994).
5. Shinuang Li, Vu A. Tuan, John L. Falconer, and Richard D. Nobel, "X-type zeolite membranes: preparation, characterization and pervaporation performance", *Microporous and Mesoporous Materials*, **53**, 59-70 (2002).
6. <http://www.iza-synthesis.org/Recipes/XRD/Linde%20Type%20Y.jpg>.

## 감사

이 논문은 2003년도 21C 프론티어 이산화탄소 저감 및 처리기술 개발 연구사업(M102KP010001-02K1601-00811)의 지원에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

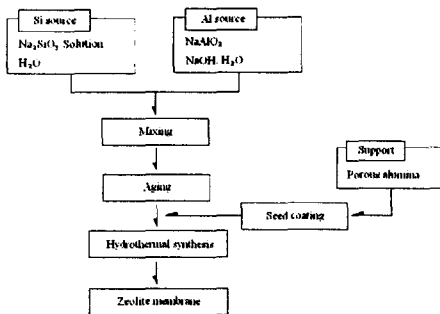


그림 1. Schematic illustration of the synthetic method to prepare NaY zeolite membranes.

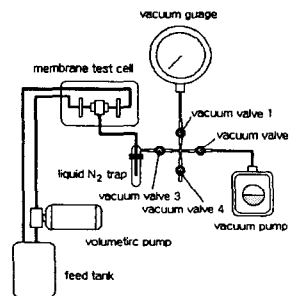


그림 2. Schematic of pervaporation apparatus.

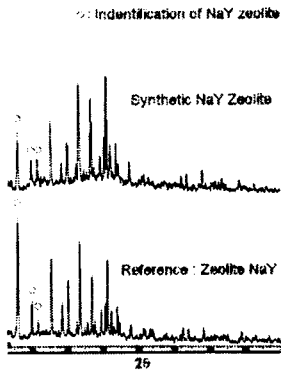


그림 3. XRD patterns of reference and synthetic NaY zeolite.

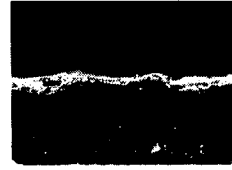


그림 4. SEM image of NaY layer synthesized on  $\alpha$ -alumina tube.



그림 5. SEM image of NaY crystals.

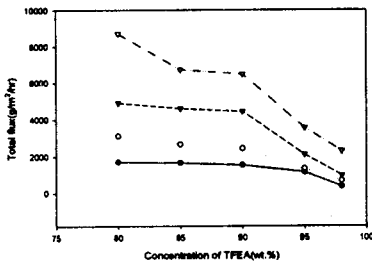


그림 6. Total flux as a function of temperature for pervaporation of TFEA aqueous solution (● : 25°C, ○ : 35°C, ▼ : 50°C, ▽ : 60°C).

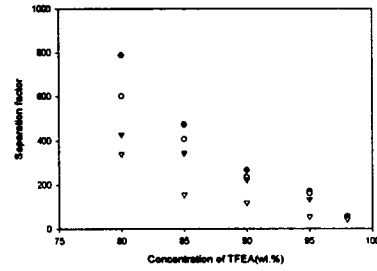


그림 7. Separation factor as a function of feed concentration for pervaporation of the TFEA-water mixture (● : 25°C, ○ : 35°C, ▼ : 50°C, ▽ : 60°C).