

PDMS막과 PTMSP막을 이용한 투과증발법에 의한 바이오 부탄올 회수

Recovery of Bio-butanol from aqueous solutions through PDMS and PTMSP membranes by pervaporation

유비호¹, 장봉준¹, 김정훈^{1†}, 이수복², 김우년³, 정광섭⁴, 김재현⁴
한국화학연구원 환경에너지센터¹
한국화학연구원 바이오파이내리센터²
고려대학교 화공생명공학과³
GS칼텍스(주)⁴

Bi Ho Ryu¹, Bong-Jun Chang¹, Jeong-Hoon Kim^{1†}, Soo-Bok Lee²
Woo Nyon Kim^{3*}, Kwang seop Jung⁴, Jae Hyun Kim⁴
Environment & Energy Research Center¹, Biorefinery Research Center,
Sustainable Chemical Technologies², KRICT
Department of Chemical & Biological Engineering, Korea University³, GS
Caltex Corp⁴

1. 서론

현재 화석연료에 대한 전세계적 의존도를 줄이며 지구온난화를 방지하는데 도움을 줄 수 있는 바이오 연료들에 대한 관심이 전세계적으로 나날이 증가하고 있다. 곡물이나 식물성 기름에서 유래되는 바이오 에탄올이나 바이오 디젤 등은 이미 브라질과 미국 등에서 상용화가 이루어져 있다. 바이오에탄올은 가솔린에 혼합하여 쓸 경우 10%이하인 경우는 수분에 의한 상분리현상이 있으며, 10%이상인 경우는 엔진 및 주유라인의 부식성이 있으므로 사용에 제약을 받는다. 이에 따라 최근에서는 주유라인이나 엔진 개조없이 휘발유대신 사용할 수 있는 바이오부탄올에 대한 관심이 점차 증가하고 있다. 이미 세계적 기업인 DuPont과 BP가 공동 제휴하여 바이오부탄올 생산 기술 개발을 활발히 진행하고 있는 상황이다. 우리나라도 2007년부터 산자부 에너지관리공단의 지원아래 GS칼텍스(주)에서 목질계 바이오매스로부터 바이오부탄올 생산기술의 개발을 시작하고 있다.

부탄올은 주로 당류, 곡류, 목질계 등의 바이오매스에서 당화공정을 거쳐 제조되는 글루코오스나 자일로오스와 같은 당을 Clostridium균주를 이용한 혐기발효하는 공정을 통해 제조된다. 발생하는 부탄올의 균주에 대한 독성현상으로 1-2%의 저농도의 부탄올, 아세톤, 그리고 소량의 에탄올, 유기산 등이 포함된 발효산물이 발생한다. 발생된 1-2% 농도의 부탄올(비점 약 118도)을 99.5%이상으로 농축하여 자동차의 연료로 직접 사용할 수 있다. 그러나, 증류공정은 부탄올을 회수하는데 28,695kcal/kg의 에너지의 소비함으로써 생산된 부탄올이 가지고 있는 자체에너지 7786.9Kcal/kg의 3배이상인 들게 되므로 경제성이 없으므로 새로운 에너지 절약형 부탄올 분리정제 기술이 필요하다. 최근 바이오알콜의 분리기술별 소요되는 이론적인 에너지비용은 가스-스트리핑법[21mJ/kg), 흡착법 (31mJ/kg), 액-액 추출 및 퍼스트랙션[14mJ/kg), 투과증발 [9mJ/kg)으로 투과증발법이 분리 에너지를 가장 적게 들이는 것으로 발표되었다[1]. 따라서 많은 연구자들이 최근 부탄올 수용액과 분리막 간의 용해도 차와 확산속도의 차에 의해 분리하는 투과증발 공정에 관한 연구를 활발히 수행하고 있다[2-4].

본 연구는 이러한 발효산물에서 나오는 바이오 부탄올 수용액을 대상으로 연료용 바이오 부탄올을 경제적으로 분리정제를 하기 위한 예비 실험이다. 수용액으로부터 부탄올의 회수에 성능이 뛰어난 것으로 알려진 소수성 고무상 고분자인 polydimethylsiloxane (PDMS)와 자유부피가 가장 크다고 알려진 유리상 고분자인 polytrimethylsilylpropyne (PTMSP)을 대상으로 투과증발막을 제조하였다. 막두께를 100 - 1 um로 변화시킨 두가지 소재의 막을 대상으로 1 - 5%의 부탄올이 함유된 수용액을 대상으로 투과원액의 온도를 20-40도로 변화시키면서 투과증발법에 의한 선택분리특성을 연구하였다.

2. 실험

2-1. 막의 재료 및 제조

본 연구에서 사용된 막은 가교된 PDMS단일막으로 Dow Corning사의 상품명 "Sylgard 184"를 사용하였고 이제품은 이액형으로 주재인 Part A는 비닐그룹을 말단기로 가지고 있는 PDMS oligomer이고, 경화제인 Part B는 활성 수소기를 가지고 있는 PDMS oligomer로 구성되어 있다. 주제와 경화제를 10:1의 비율로 헥산(n-hexane)에 녹여 만든 제막용액을 테프론 틀에 부어 상온에서 12시간 동안 건조한 후, 완전한 가교반응(cross-linking)을 위해 110℃ 오븐에서 2시간 동안 건조시켰다[5].

PTMSP막의 제조는 1-(trimethylsilyl)-1-propyne 0.64g(5.7mmol)을 toluene 5ml에 80℃에서 녹이고 따로 NbCl₅ 0.34mol을 toluene 5ml에 80℃에서 10분간 녹인다. 이렇게 만들어진 단량체 용액을 촉매 용액에 실린지를 이용하여 주입하여 80℃에서 하루동안 교반해서 중합을 시킨다. 중합후 과량의 methanol에 침전시킨후 걸러내어 건조하여 얻어낸 고분자를 톨루엔 녹인 제막용액을 테프론 틀에 부어 40℃ 오븐에서 24시간 동안 건조시켰다. 제조된 막들의 두께는 Kett Electric Laboratory사의 Model LZ-200W Dual-Type Wireless Coating Thickness Tester로 측정하였다

2-2. 투과증발 실험.

투과증발실험은 운전온도를 상온(25℃)하에 1, 3, 5% 표준 부탄올 수용액에서 실행하였다. 전체 투과량은 다음과 같이 계산하였다.

$$J(\text{kg}/\text{m}^2\text{hr}) = Q/(AT)$$

여기서 Q는 정상상태에 도달한 후 투과된 양을 나타내고 A와 T는 각각 유효 막면적과 실험시간을 나타낸다. 선택도 α (Separation factor)는 다음과 같이 정의한다.

$$\alpha = \frac{Y_{BuOH}/Y_{Water}}{X_{BuOH}/X_{Water}}$$

여기서 X는 원액의 조성이고, 그리고 Y는 투과액의 조성을 나타낸다.

3. 결과 및 고찰

3-1. PDMS단일막의 조업온도에 따른 비교분석

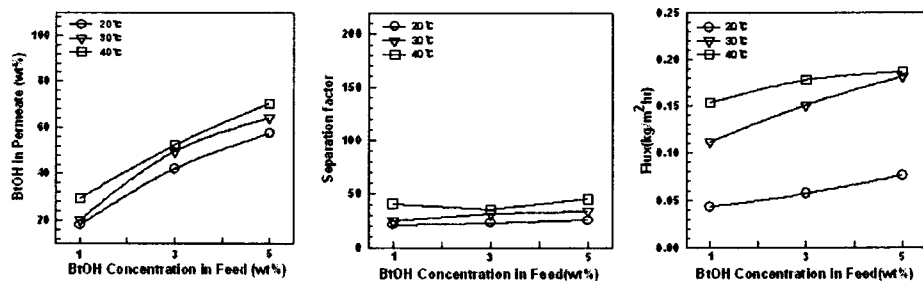


Fig 1. 100 μ m PDMS단일막을 통한 투과된 부탄올 농도, 선택도, 투과도의 온도에 따른 투과증발특성.

3-2. PTMSP단일막의 조업온도에 따른 비교분석

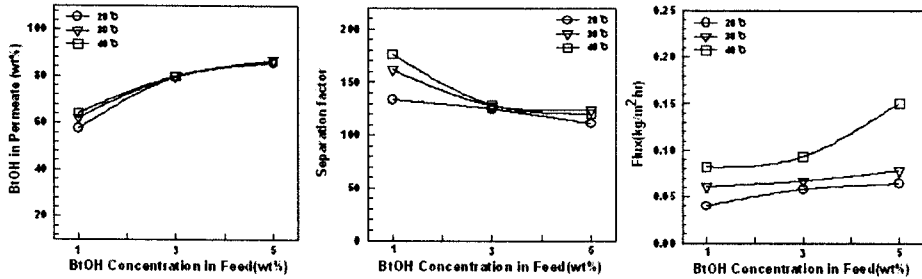


Fig 2. 100µm PTMSP단일막을 통한 투과된 부탄올 농도, 선택도, 투과도의 조업온도에 따른 투과증발특성.

먼저 공급 부탄올 1~5%의 수용액을 대상으로 20, 30, 40°C로 조업온도를 달리하여 막두께 100µm의 PDMS, PTMSP 단일막을 대상으로 투과증발 실험을 한 결과 PDMS, PTMSP막의 경우 투과부의 부탄올의 농도가 아주 높고 선택도가 아주 우수한 투과증발특성을 보였다. 조업온도가 증가할수록 투과된 부탄올의 농도, 선택도, 투과량이 모두 증가하는 경향을 보였다. 공급 부탄올 수용액의 농도가 증가할수록 PDMS, PTMSP막을 통한 투과된 부탄올의 농도와 투과량 그리고 PDMS막의 선택도가 증가한 반면에 공급 부탄올 수용액의 농도가 증가할수록 PTMSP막의 선택도는 감소하였다. 바이오 부탄올 농축을 위해서 PDMS, PTMSP 단일막의 두께를 변화시키면서 부탄올의 초기농도, 조업 온도에 변화를 주어 막두께와 부탄올의 선택도와 투과도의 관계를 관찰하여 최적의 제막 및 운전조건을 확보하고자 연구를 수행중에 있다.

4. 참고문헌

1. R.G. J. M van der Lans et al, Process, Biochem. 27 (2) (1992), 61
2. Pervaporation Membrane Separation Process, edited by Robrert Y. M.Huang: Chapter 8, 363-389]
3. M. M. Meagher et al, J. Membrane Science, 192 (2001), 231-242
4. K. K. Sirkar et al, J. Membrane Science, 2007, in printing
5. Yeom, C.K et al, J. Membrane Science, 198 (2002), 129-143