

선택적 에탄올 흡착을 활용한 에탄올 농축공정개발

김려화 · 이중헌*

조선대학교 생명화학공학과

Use of Selective Ethanol Adsorption for Ethanol Concentration

Li-Hua Jin and Jung-Heon Lee*

Department of Chemical and Biochemical Engineering, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

Abstract In this study, we developed simple process for ethanol concentration. We developed magnetically separable polyaniline nanofiber (PAMP) for selective ethanol adsorption. PAMP can adsorbed 80% of ethanol in the solution. After adsorption, the ethanol was recovered with simple magnetic separation and centrifugation process. After 10 times recycle of PAMP, the ethanol adsorption maintained 92% of its initial adsorption capacity. Using ethanol concentration process, the ethanol concentration increased up to 197.6 g/L from 46 g/L which was 4.3 folds increase.

Keywords: polyaniline, ethanol separation, adsorption, concentration

Introduction

현재 고유가가 지속되고 있는 가운데 에너지 안보와 환경 문제 대응에 대한 중요성이 증대 되면서 세계적으로 대체 에너지를 찾고 있는 열풍이 일고 있다. 대체에너지에 대한 관심이 높아지고 있는 가운데, 브라질에서는 이미 에탄올이나 휘발유, 혹은 양자의 혼합물을 모두 연료로 쓰는 플렉스(Flex-fuel) 차량이 생산 되었으며 이는 차세대 주요 에너지 원 및 교통수단으로 부각되고 이미 에탄올이 보편적인 연료로 광범위하게 사용되고 있다 [1,2]. 에탄올-휘발유 혼합물은 경제측면에서 석유의존도를 낮추고, 환경측면에서 가솔린에 비해 80% 이상의 이산화탄소 배출량 감소, 산성비의 원인이 되는 아황산가스(Sulfur Dioxide)의 배출 억제 등 많은 장점을 가지고 있다. 그러므로 에탄올 생산 공정은 세계 각국에서 연구 개발하는 과제로 될 것이며 에탄올의 생산 및 그 연료화는 대체에너지 분야의 발전 방향으로 될 것이다 [3-5].

대체연료로 사용하는 에탄올은 모두 고순도 에탄올을 필요로 하고 있다. 그러므로 에탄올 농축공정 또한 빼놓을 수

없는 중요한 단계이다. 지금까지 에탄올 농축은 증류, 흡착제 사용 등 여러 가지 방법으로 진행되어 왔다 [6,7]. 증류는 이미 오래전부터 사용하여 온 방법이며 순도가 높은 에탄올을 얻을 수 있는 가장 효과적인 방법이다. 그러나 증류는 에너지 소모가 큰 약점을 갖고 있다 [8,9]. 흡착제로는 제올라이트가 많이 사용되는데 흡착된 수분을 탈착시켜 재생시키는 방법이 스팀으로 가열하여 탈착시키는 방법과 진공으로 압력을 낮추어 재생시키는 방법이 있다. 일반적인 가열 재생은 가열과 냉각에 시간이 많이 걸려서 주기가 길어지는 단점이 있으며 압력을 낮추어서 탈착시키는 Pressure Swing Adsorption (PSA) 방법을 적용하였을 때에는 수분이 제올라이트에서 탈착이 용이하게 이루어지지 않는다는 점이 있다 [10]. 그러므로 고순도 에탄올 공정에서 그 에너지 소모를 줄이기 위한 여러 가지 공정들이 연구 개발 되어 왔다 [6,8,11-14]. 증류로 고순도 에탄올을 얻을 때에도 증류에 사용되는 에탄올의 농도가 낮을수록 에너지 소모가 더 크다. 때문에 에탄올을 간단한 공정으로 고순도는 아니나 그 농도를 높여줄 수만 있다면 에너지 소모를 크게 줄일 수 있다.

본 연구에서는 자석으로 분리 가능한 polyaniline nanofiber (PAMP)를 이용하여 에탄올을 농축하였다. PAMP는 에탄올을 흡착하는 특성이 있어 이러한 성질을 이용하여 에탄올을 흡착한 후 이를 회수하는 공정을 개발하였다. 흡착된 에탄올

*Corresponding author

Tel: +82-62-230-7159, Fax: +82-62-230-7226

e-mail: leejh@chosun.ac.kr

은 간단히 짜내거나 원심분리기를 활용하여 1500 × g 정도에서 2~3분 정도 원심분리를 하면 다시 용액 속으로 탈착되어 나오는 원리를 이용 에탄올을 농축하였다.

Materials and methods

실험재료

고분자 단량체인 aniline 및 iron oxide nanoparticle은 Sigma-Aldrich (St. Louis, USA)에서 구입 하였으며 iron oxide nanoparticle의 size는 평균 20-100 nm을 사용하였으며 표면을 개질한 후 사용하였다.

Polyaniline nanofiber (PANI) 제조

Polyaniline nanofibers를 제조하기 위해서 ammonium peroxydisulfate 0.1% (질량분율)와 aniline 용액 (1 M HCl 용액)을 격렬하게 섞는다. 고분자 중합 반응에 의해 nanofiber가 만들어지면 nanofiber 내에 있는 HCl용액을 제거하기 위해 4번 이상 증류수로 씻어낸다. 제조된 시료는 사용을 위해 냉장 보관하여 두었다.

자석에 의해 분리가능한 nanofiber (PAMP) 제조

자석으로 분리가 가능한 polyaniline nanofiber의 제조를 위해서 시약 상에서 구입한 10% (w/v) iron oxide 나노입자를 고분자 중합 시 첨가하여 반응을 시켜 polyaniline 중합 시 nanoparticle 등이 끼워 들어가는 형태 또는 nanoparticle 표면에 polyaniline이 coating 되는 형태의 자석에 의해 분리가 가능한 나노입자 또는 nanofiber의 제조가 가능하였다. 이렇게 제조된 나노 fiber는 증류수로 4번 이상 씻은 다음 상온에 보관하여 두었다.

BET 표면적 측정

BET 표면적 분석 및 공극크기 측정을 위해 Belsorp II (BEL, Japan Inc.)를 이용하여 nitrogen adsorption-desorption을 측정하였다. 냉동 건조된 PAMP 시료는 300°C에서 12시간 예열한 후 BET 표면적과 공극 크기를 측정하였다.

에탄올 흡착 및 분리 공정

낮은 농도의 에탄올 (3~5 g/L) 1 mL에 PAMP 10 mg을 함께 섞어 에탄올 흡착이 일어나게 한 다음, 자석으로 PAMP를 분리하고 남은 용액을 채취하여 ethanol의 농도를 측정하였다. 다음 PAMP에 100 uL의 증류수를 첨가한 뒤 shaking 혹은 원심분리기 (Hanil Micro-12, Korea)로 1500 g에서 2분 동안 원심분리한 뒤 증류수 중에 나와 있는 에탄올의 농도를

gas chromatography (Shimazu, Japan)를 이용하여 측정하였다.

에탄올의 농축율과 흡착율 측정

에탄올의 농축율과 흡착율은 다음과 같은 식을 사용하여 계산하였다. 농축율은 초기 에탄올 농도 대비 농축된 에탄올의 농도를 나타낸 것이며 흡착율은 넣어준 에탄올 양 대비 PAMP에 흡착된 에탄올의 양을 측정하는 것이다.

$$\text{농축율} = \frac{\text{농축 후 에탄올 농도}}{\text{초기 에탄올 농도}}$$

$$\text{흡착율} = \frac{(\text{에탄올의 처음농도} - \text{흡착 후 에탄올의 농도})}{\text{에탄올의 처음농도}}$$

Results and discussions

PAMP의 SEM 사진

전자주사 현미경으로 PAMP의 구조를 관찰하였다. Fig. 1에서 볼 수 있듯이 막대 모양을 갖고 있는 것은 Polyaniline nanofiber (PANI)이고 그 위에 붙어 있는 구형모양을 갖고 있는 것이 산화철 나노입자이다. 산화철이 PANI 사이사이에 붙어 있으므로 하여 자석으로 분리 가능한 PAMP가 만들어 지는 것이다. BET 표면적을 측정한 결과 BET 표면적은 단위 g당 46.4 m²로 나타나 매우 높은 것으로 판단되었다. 이때 PAMP의 공극의 중간크기는 20.3 nm로 나타나 유기물 분자가 흡착하기 좋은 조건인 것으로 판단되었다.

PAMP 양에 따른 에탄올 농축 효과

PAMP 양을 2, 10, 50, 100 mg으로 취하여 3.5 g/L 에탄올과 섞었을 때 에탄올의 흡착 정도를 확인하였으며 원심분리기를 사용하였을 때와 자석만 사용하였을 때의 에탄올 농축 결과를 비교하여 보았다. Fig. 2에서 볼 수 있듯이 자석을 사용하여 에탄올을 흡착한 PAMP로부터 에탄올을 desorption 시켰을 경우 에탄올의 농축 율은 1.5배 정도에 머물렀다. 그러나 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 원심분리기를 사용하여 1500 g에서 PAMP에 흡착된 에탄올을 회수 하였을 때 에탄올의 농축 율은 6배 이상으로 올라갔다. 이는 PAMP를 자석의 힘으로 천천히 분리하는 것 보다는 원심분리와 같은 강한 힘을 가했을 때 흡착되었던 에탄올이 더 쉽게 유리되어 나옴을 알 수 있다. 원심 분리 대신에 물리적인 힘을 가하여 회수한 경우에도 비슷한 결과를 얻을 수 있었다. PAMP의 양을 증가 시킬수록 에탄올 흡착을 증가시킬 수 있었으며 50 mg PAMP에 약 3 mg~5 mg 에탄올이 흡착되는 것으로 나타났다. 또한 PAMP의 양을 100 mg으로 하였을 때 에탄올 농도를 3.35 g/L에서 22 g/L 이상으로 농축하는 결과를 보여주고 있다.

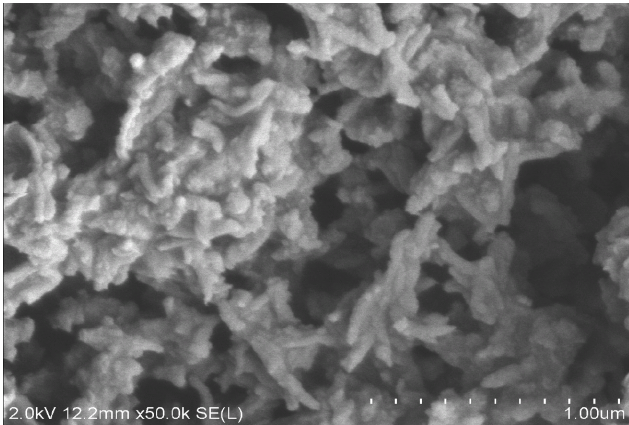


Fig. 1. SEM image of magnetically separable polyaniline nanofiber (PAMP).

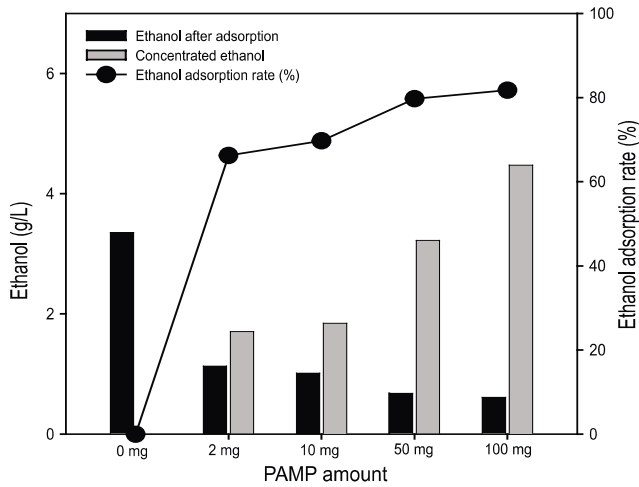


Fig. 2. Effects of PAMP on ethanol adsorption and concentration. The concentrated ethanol solution was harvested using magnet.

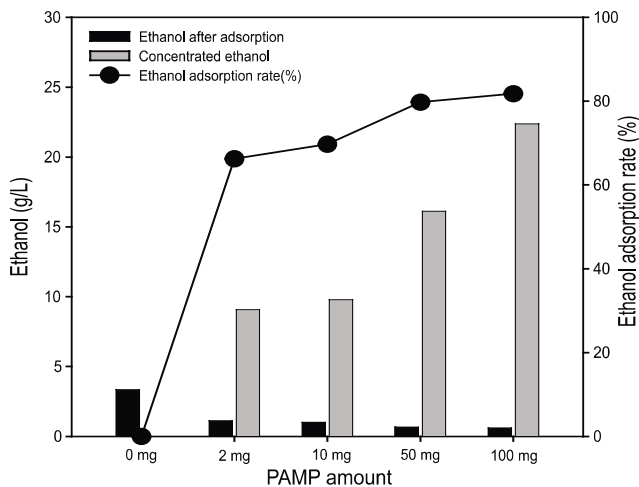


Fig. 3. Effects of PAMP on ethanol adsorption and concentration. The concentrated ethanol was harvested using centrifugal force (1500 × g).

에탄올 부피에 따른 농축효과

같은 양의 PAMP에 같은 농도의 에탄올을 흡착시킬 때 에탄올의 부피에 따라 농축정도가 달라지는 것을 확인하였다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 10 mg의 PAMP에 에탄올의 부피를 1~4 mL 사이로 정하고 흡착 및 농축을 시켰을 때 에탄올의 부피가 클수록 농축된 에탄올의 농도는 높아지나 에탄올의 흡착율은 낮아지는 것을 확인하였다. 그러나 에탄올 농축도 대비 흡착율을 보았을 때 에탄올의 부피를 2~3 mL 사이로 정했을 때 3~5배 정도 농축 되었으며 흡착율도 50%에 도달하였다. PAMP의 양을 늘리면 더 높은 농축도와 흡착율을 보일 것으로 예상된다.

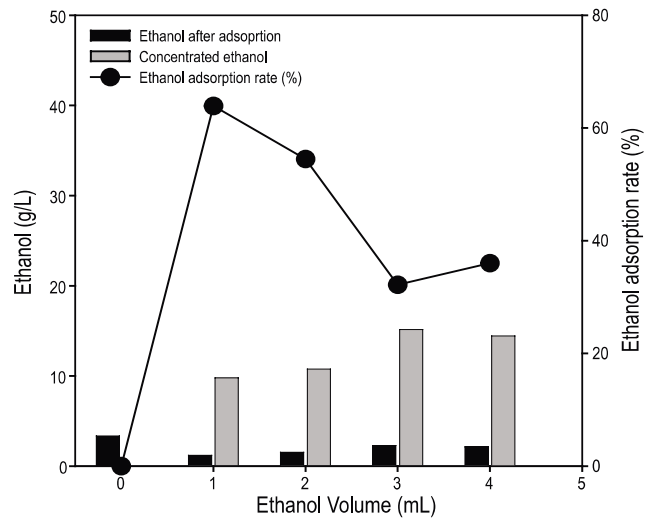


Fig. 4. Effects of ethanol volume on ethanol adsorption and concentration. The ethanol solution was harvested using centrifugal force (1500 × g).

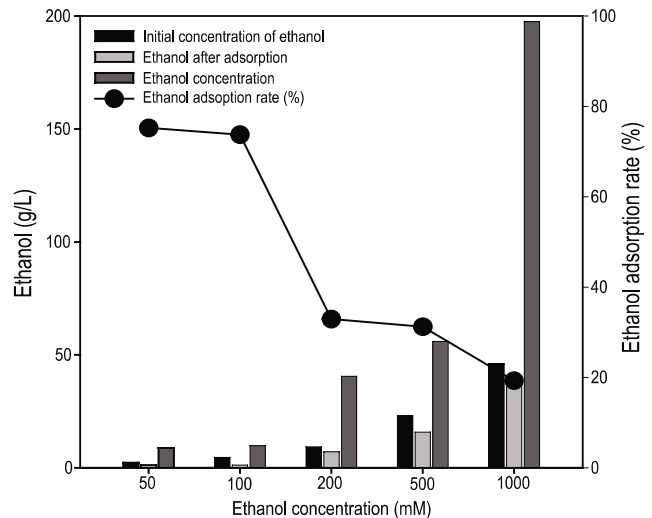


Fig. 5. Effects of ethanol concentration on ethanol adsorption and concentration. The ethanol solution was harvested using centrifugal force (1500 × g).

에탄올 농도에 따른 PAMP 흡착율 측정

에탄올의 농도가 높을수록 흡착율은 19%까지로 떨어졌으며 이는 PAMP의 양을 10 mg으로 정해놓고 진행한 실험이기에 에탄올이 10 mg의 PAMP에 포화되게 흡착되면 나머지는 흡착될 수 없기 때문에 나타나는 수치라고 생각된다. 에탄올 농도에 따라 PAMP의 양을 맞춰서 사용할 때 모두 80% 이상의 흡착율을 얻을 수 있었다. 또한 에탄올이 많이 흡착되었을 때 최고 197.6 g/L 농도의 에탄올까지 얻을 수 있었다. 이는 에탄올 농도에 따른 최적 PAMP의 양을 정하여 사용하게 되면 더욱 농축된 에탄올을 얻을 수 있음을 설명해 주고 있다.

PAMP의 재사용 가능성

자석으로 분리가 가능한 고분자 PAMP (10 mg)를 사용하여 에탄올을 농축하는 실험에서 PAMP는 증류수로 2~3회 세척하여 재사용이 가능하였다. 이러한 실험은 PAMP의 재활용을 통하여 경제적인 효과를 얻기 위한 과정이었다. 본 연구를 통하여 자석으로 분리 가능한 PAMP를 사용하여 에탄올을 농축하고 자석을 통하여 PAMP만 회수 하여 세척한 후 다시 사용하는 반복되는 과정을 통하여 사용한 결과 한번 회수 할 때마다 거의 98% 이상의 PAMP가 회수되기 때문에 10번 반복해서 사용한 경우 회수되는 PAMP의 에탄올 흡착율은 처음의 74.8%에서 10회 재사용 시 69.7%로 흡착율이 처음사용대비 92% 유지되었으며 (Fig. 7) 에탄올은 점성이 거의 없기 때문에 자석으로 분리가 쉽게 이루어졌다. Fig. 6(a)는 PAMP의 회수과정을 사진으로 보여준 것이다. 본 연구에서 개발한 PAMP는 자석에 빠른 속도로 붙기 때문에 분리가 용이하면서 에탄올 용액으로부터 깨끗하게 분리되는 모습을 보여주고 있다.

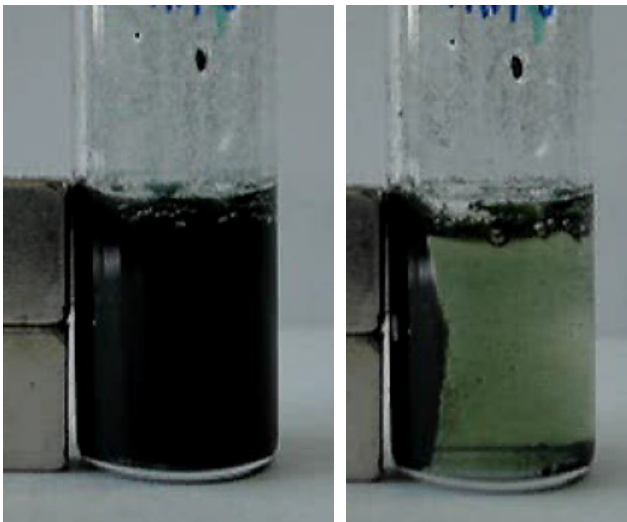


Fig. 6. Recovery of PAMP using magnet. PAMP was homogenized (a) and recovered (b) with magnets (after 40 secs).

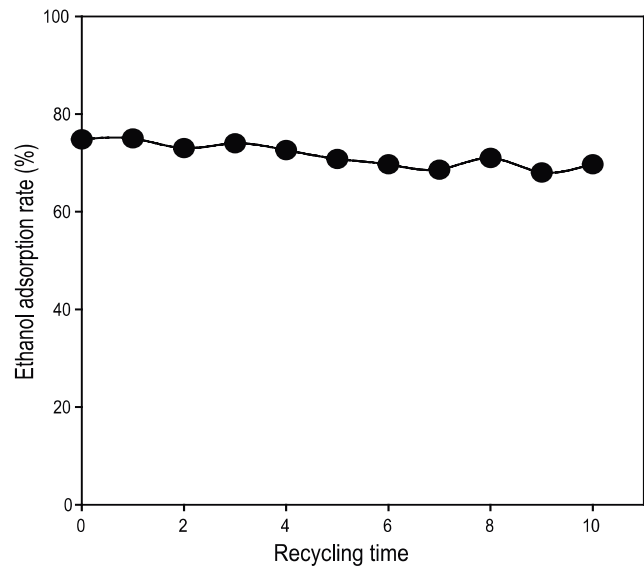


Fig. 7. The effect of PAMP recycle on adsorption rate. Ethanol adsorption rate was measured with recycled PAMP.

Conclusion

본 연구에서는 에탄올을 선택적으로 흡착하는 나노물질 (PAMP)을 활용하여 에탄올의 경제적인 분리 가능성을 검토하였다. 본 연구에서 개발된 나노물질은 자석으로 분리가 가능하여 회수가 용이하다. PAMP는 용액 중에 있는 에탄올을 80%이상 흡착하였으며 간단한 원심분리를 통하여 에탄올만을 회수하는 것이 가능하였다. 증류수를 사용하여 세척한 PAMP는 재사용이 가능하였으며 10회 재사용 하였을 때 에탄올 흡착율은 초기 흡착율 대비 92%로 높은 흡착율을 유지하여 재사용이 가능함을 확인하였다. 간단한 에탄올 흡착 및 탈착공정을 통하여 저 농도 에탄올을 6~8배까지 농축 가능함을 보여 주었다. 본 연구에서 제안한 에탄올 분리 공정을 사용하는 경우에 적은 에너지로 저농도의 에탄올을 고농도로 농축하는 것이 가능하였다.

요 약

본 연구에서는 자석으로 분리가 가능한 polyaniline nanofiber (PAMP)를 개발하여 선택적인 에탄올 흡착 및 탈착공정을 활용하여 에탄올을 농축하였다. 개발된 PAMP는 용액 중에 있는 에탄올을 80%이상 흡착하였다. 자석을 활용하여 PAMP에 흡착된 에탄올의 회수가 가능하였으며, 물리적인 힘을 통하여 에탄올 탈착이 가능하여 에탄올의 회수가 용이하였다. 본 연구에 개발된 PAMP는 지속적인 재활용이 가능하였다. 본 연구에서 PAMP를 10회 반복 사용하였을 때 PAMP의 에탄올 흡착율은 최초 사용한 경우의 92%를 유지하여 PAMP를 지속적으로 활용할 수 가능성을

확인하였다. 본 연구에서 개발된 PAMP를 사용하여 46 g/L의 저농도 에탄올을 197.6 g/L의 고농도 에탄올로 농축이 가능하였다.

접수 : 2010년 9월 10일, 게재승인 : 2010년 10월 24일

감 사

본 논문은 국토해양부 해양생명공학사업 (해양바이오 에너지 생산기술개발)에 의해 수행된 결과이며 연구비 지원에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Manzini, F. (2006) Inserting renewable fuels and technologies for transport in Mexico City Metropolitan Area. *International Journal of Hydrogen Energy* 31: 327-335.
2. Delgado, R. C. O. B., A. S. Araujo, and J. V. J. Fernandes (2007) Properties of Brazilian gasoline mixed with hydrated ethanol for flex-fuel technology. *Fuel Processing Technology* 88: 365-368.
3. Rakopoulos, C. D., K. A. Antonopoulos, and D. C. Rakopoulos (2007) Experimental heat release analysis and emissions of a HSDI diesel engine fueled with ethanol-diesel fuel blends. *Energy* 32: 1791-1808.
4. Eaves, J. and S. Eaves (2007) Renewable corn-ethanol and energy security. *Energy Policy* 35: 5958-5963.
5. Lavigne, A. and S. E. Powers (2007) Evaluating fuel ethanol feedstocks from energy policy perspectives: A comparative energy assessment of corn and corn stover. *Energy Policy* 35: 5918-5930.
6. Li, B.-B. (2006) Chitosan-poly (vinyl alcohol)/poly (acrylonitrile) (CS-PVA/PAN) composite pervaporation membranes for the separation of ethanol-water solutions. *Desalination* 193: 171-181.
7. Gimenes, M. L., L. Liu, and X. Feng (2007) Sericin/poly(vinyl alcohol) blend membranes for pervaporation separation of ethanol/water mixtures. *Journal of Membrane Science* 295: 71-79.
8. de Koeijer, G. M., S. Kjelstrup, and S. Johan Grievink (2002) Application of transport equations for heat and mass transfer to distillation of ethanol and water, in *Computer Aided Chemical Engineering*. Elsevier 235-240.
9. Kjelstrup, S. and G. M. D. Koeijer (2003) Transport equations for distillation of ethanol and water from the entropy production rate. *Chemical Engineering Science* 58: 1147-1161.
10. Caputo, D. (2007) Modeling of water and ethanol adsorption data on a commercial zeolite-rich tuff and prediction of the relevant binary isotherms. *Microporous and Mesoporous Materials* 105: 260-267.
11. Berendsen, W. R., P. Radmer, and M. Reuss (2006) Pervaporative separation of ethanol from an alcohol-ester quaternary mixture. *Journal of Membrane Science* 280: 684-692.
12. Liu, L., X. Chen, and Z. Hu (2007) Separation and determination of alpinetin and cardamonin in *Alpinia katsumadai* Hayata by flow injection-micellar electrokinetic chromatography. *Talanta* 71: 155-159.
13. Rockmann, R. and G. Kalies (2007) Liquid adsorption of n-octane/octanol/ethanol on SBA-16 silica. *Journal of Colloid and Interface Science* 315: 1-7.
14. Yang, J. Z., Q. L. Liu, and H. T. Wang (2007) Analyzing adsorption and diffusion behaviors of ethanol/water through silicalite membranes by molecular simulation. *Journal of Membrane Science* 291: 1-9.