

NaA 제올라이트 분리막의 물/에탄올 투과증발 특성

안효성 · 이혜련 · 이용택[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2004년 9월 22일 접수, 2004년 11월 26일 채택)

Pervaporation Characteristics of NaA Zeolite Membrane for Water/Ethanol Mixture

Hyoseong Ahn, Hyeryeon Lee and Yongtaek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 22 September 2004; accepted 26 November 2004)

요 약

분리막 투과증발은 증류에 비하여 낮은 에너지를 요구하기 때문에 물/유기물 혼합물의 분리에 이용될 수 있으며 공기 혼합물이나 이성질체의 분리에 선호되는 방법이다. 제올라이트 분리막은 고분자 분리막에 비하여 열적, 기계적, 화학적 안정성이 우수하며 NaA 제올라이트 분리막은 큰 친수성을 나타내므로 물/유기물 혼합물로부터 효율적인 물 분리에 적합하다. 본 연구에서는 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과증발 막분리 공정을 이용하여 물/에탄올 혼합물에서 선택적으로 물을 분리하고자 하였다. 에탄올의 공급 농도가 증가함에 따라 총투과플럭스는 감소하였으며 선택도는 증가한 후 높은 에탄올 농도에서 감소하는 것을 관찰할 수 있었다. 실험 온도의 증가에 따라 총투과플럭스는 증가하였으며 선택도 또한 증가하였지만 높은 에탄올 농도에서는 감소하였다. 160시간 이상의 장기간 실험을 통하여 총투과플럭스와 선택도가 안정적으로 일정함을 확인할 수 있었다. 또한, 본 연구를 통하여 얻어진 NaA 제올라이트 분리막은 증류 및 PVA 계열 고분자 분리막보다 우수한 성능을 나타냄을 알 수 있었다.

Abstract – Membrane pervaporation processes could have advantages over distillation for separation of water/organics mixtures: a low energy demand and the ability to separate azeotropic mixtures or isomers. Zeolite membranes might show better thermal, mechanical and chemical stabilities than polymer membranes. Water could be effectively separated from water/organic mixtures using the NaA zeolite membrane because of its high hydrophilicity. In this study, water was separated by pervaporation using the NaA zeolite membrane from water/ethanol mixtures. As a mole fraction of ethanol increased, the total permeation flux and the water flux decreased while the separation factor increased, reached a maximum point, and decreased. As an experimental temperature increased, the total permeation flux increased while the separation factor increased at the lower mole fraction of ethanol than 0.8 and it decreased at the higher mole fraction of ethanol than 0.8. The total permeation flux and the separation factor could be maintained constant during the long term experiment longer than 160 hours. It was found that the NaA zeolite membrane synthesized in our study showed better performance on water/ethanol separation than that of a distillation process or PVA polymeric pervaporation membranes.

Key words: Zeolite Membrane, NaA Zeolite, Water/Ethanol, Pervaporation

1. 서 론

투과증발(pervaporation) 공정은 분리 대상 혼합물을 액체 상태로 분리막의 한쪽으로 공급하며 분리막에 하나 또는 그 이상의 성분들이 선택 흡착된 후 분리막을 통해 확산된 다음 분리막의 다른 한쪽에서 증발되어 기체 상태로 회수하는 기술이다. 따라서 분리막 소재와 분리 대상 물질 간의 화학적 친화도에 의한 흡착 현상이 매우

중요하며, 이에 따라 높은 선택도를 나타낼 수 있는 분리막의 개발은 필수적이라고 할 수 있다. 막을 통한 화학적 위치에너지(chemical potential) 차이가 물질전달의 구동력이며 공급액의 부분압보다 투과물의 증기압을 낮게 함으로써 얻어진다[1-2]. 투과증발 공정은 분리막 사이의 증기압 차 유지에 필요한 동력만을 필요로 하기 때문에 에너지 소비가 상대적으로 적게 요구되는 에너지 절약형 분리기술이며 공기증류와 같이 제3의 보조 화학 물질을 사용하지 않기 때문에 환경오염 원인의 원천 제어를 통한 환경 친화 기술로 알려져 있다[3-4].

투과증발에 이용되는 친수성 분리막은 물/유기물 혼합물로부터

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ytleee@cnu.ac.kr

물을 분리하는데 사용된다. 친수성의 고분자 분리막은 물/유기물 혼합물의 투과증발 공정에서 높은 선택도를 나타내지만 농도나 온도와 같은 조업 조건의 변화에 의해서 큰 영향을 받으며, 열적, 화학적, 기계적으로 안정하지 못한 단점을 가지고 있다. 반면 무기 분리막의 한 종류인 제올라이트 분리막은 분자체 역할을 할 뿐 아니라 고분자 분리막보다 열적, 기계적, 화학적으로 안정한 성질을 나타낸다[5].

Si/Al 비율이 1인 A형 제올라이트는 매우 강한 친수성을 나타내며 LTA(Linde type A) 구조로 분류된다. A형 제올라이트의 골격 구조는 한 변의 길이가 12.3Å인 육면체의 각 변의 중심에 D4R 2차 결합 단위(SBU)가 위치하고, 각 모서리에 직경 6.6Å의 공간을 지닌 β -cage가 위치한 구조를 갖는다. D4R과 β -cage로 둘러싸인 공간은 11.4Å의 직경을 갖는 α -cage 형상의 공간이 형성되며 8개의 산소 원자로 이루어진 세공 입구는 세공 내에 존재하는 양이온의 종류에 따라 K^+ (3A, KA)인 경우 3.8Å, Na^+ (4A, NaA)인 경우 4.1Å, Ca^{2+} (5A, CaA)인 경우 4.3Å의 크기를 갖는다[6]. 따라서 A형 제올라이트를 분리막으로 제조하여 투과증발 분리막으로 사용한다면 강한 친수성과 분자체 효과에 의한 물의 선택적 분리가 가능하다.

Kita 등[7]은 NaA 제올라이트 분리막을 이용하여 다양한 유기물과 물의 혼합물을 투과 증발로 분리하는 연구를 수행하였다. 지지체로는 α -알루미나 튜브를 사용하여 1 SiO_2 :1 Na_2O :0.5 Al_2O_3 :60 H_2O 의 비율로 수열합성하였으며, 제올라이트의 빠른 성장을 위하여 제올라이트 4A 분말을 결정 성장 핵으로 사용하였다. 50-75 °C의 실험 온도에서 물/에탄올의 경우 투과플럭스 2,150 $g/m^2 \cdot hr$, 선택도(separation factor) 10,000 이상을 얻었다고 보고하였다.

Kondo 등[8]은 Kita 등의 NaA 제올라이트의 합성법을 이용하여 에탄올/물의 혼합물을 투과 증발법으로 분리하였다. 이들은 경제적인 제올라이트 분리막의 구성을 위하여 알루미나의 함량이 다른 여러 가지 지지체를 사용하여 실험하였다. 알루미나가 65% 이상 함유된 지지체들은 물 선택도 10,000 내외, 총투과플럭스 600 $g/m^2 \cdot hr$ 내외에서 비슷한 값을 나타내었지만 알루미나 65% 지지체와 100% 지지체의 가격 차이는 65% 함유 지지체가 1/10 수준으로서 매우 저렴하다고 보고하였다.

Shah 등[9]은 Mitsui Engineering and Shipbuilding사의 NaA 제올라이트 튜브(외경 1.25 cm, 길이 20 cm)를 사용하여 물/알코올, 물/디메틸포름아미드의 투과 증발에 관해 보고하였다. 이들은 다양한 온도와 농도 조건하에서 투과 증발 실험을 수행하였으며, 물/에탄올의 경우 총투과플럭스 50-2,000 $g/m^2 \cdot hr$, 선택도 1,000-5,000, 물/메탄올의 경우 총투과플럭스 150-1,000 $g/m^2 \cdot hr$, 선택도 500-1,000, 물/이소프로판올의 경우 총투과플럭스 210-2,000 $g/m^2 \cdot hr$, 선택도 1,000-5,000, 물/디메틸포름아미드의 경우 총투과플럭스 1,600 $g/m^2 \cdot hr$, 선택도 330을 얻었다고 보고하였다.

본 연구에서는 물과 에탄올 혼합물로부터 물을 선택적으로 분리하고자 하였다. 분리막 재료로서 제올라이트 중 강한 친수성을 나타내는 NaA 제올라이트를 튜브형 지지체 내부 표면에 수열 합성하여 박막 형태의 분리막을 제조하였으며 NaA 제올라이트 분리막을 에너지 절약형 분리기술인 투과증발 분리공정에 이용하여 물/에탄올 혼합물의 실험 농도 및 다른 연구자들이 검토하지 않은 온도 변화에 따른 분리 특성을 고찰하고자 하였다. 또한, 제조된 제올라이트 분리막의 안정성을 평가하고자 1주일간의 장기 투과증발 실험을 통하여 제조된 NaA 제올라이트 분리막의 물 분리 특성을 확인하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 지지체 준비

NaA 제올라이트 분리막은 USF/Schmacher사의 α -알루미나 튜브(O.D. 10 mm, I.D. 7 mm, 기공크기 0.2 μm , 공극률 33%)를 지지체로 사용하여 지지체의 안쪽에 수열합성하였다. 투과증발 모듈에 분리막 장착시 밀폐용 O-ring을 끼울 수 있는 부분이 필요하므로 α -알루미나 튜브를 4.7 cm 길이로 준비한 다음 O-ring 장착을 위하여 유약(IN1001, Duncan, U.S.A.)을 양끝으로부터 1 cm까지 튜브의 내부와 외부 및 끝 부분에 고르게 바른 후 고온로에서 소성하여 사용하였다. 전처리 과정을 마친 지지체는 증류수를 이용하여 세척하고 초음파 세척을 실시한 후 진공건조기(17-VDO-25, Kukje, Korea)를 사용하여 110 °C에서 30분 동안 건조하여 사용하였다.

2-2. 분리막 합성

1 Si : 1 Al : 4 Na : 60 H_2O 의 몰비를 이용하여 NaA 제올라이트 분리막 합성용액을 제조하였으며 Si 원료물질로서 sodium silicate solution(Samchun, Korea)를 사용하였으며 Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate(Wako, Japan)과 sodium hydroxide(Daejung, Korea)를 별도의 정제 없이 사용하였다. Si 용액과 Al 용액을 각각 준비한 후 Si 용액을 Al 용액에 첨가하고 70 °C에서 1시간 동안 교반하여 합성용액을 제조하였다. 제올라이트 분말(Molecular sieve 4A, Aldrich, U.S.A.)을 결정성장핵으로 사용하였으며 결정성장핵을 스펀지 브러쉬를 이용하여 지지체의 내부에 코팅하였다. 결정성장핵이 코팅된 지지체의 내부에 제조된 합성용액을 주입한 후 80-100 °C, 4-10시간의 결정 성장 과정을 2회 반복하여 NaA 제올라이트 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 증류수로 세척한 후 100 °C에서 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다.

2-3. XRD와 SEM 분석

합성된 NaA 제올라이트 분리막의 구조 확인과 결정 상태를 관찰하기 위하여 XRD(X-ray diffraction, D/Max-2200 Ultima/PC, Rigaku Co., Japan, 30 kV, 15 mA) 및 SEM(scanning electron microscope, JSM-6300, Jeol Ltd., Japan) 분석을 수행하였다. XRD 분석시 지지체 내부 표면에 형성된 제올라이트를 분석하기 위하여 박막측정법을 이용하여 분석하였다. 박막 XRD 분석은 X-ray 광원 입사각을 1°로 고정하고 검출기만을 이동시키며 수행되었다.

2-4. 투과증발 실험

투과증발 실험의 공급액으로 물/에탄올 혼합물을 사용하였으며 혼합물 중 에탄올의 몰 분율을 0.6-0.95의 농도 범위와 25-60 °C의 온도 범위에서 실험하였다. Fig. 1에 투과증발 실험 장치의 개략도를 나타내었다.

공급액과 트랩 내부 투과액의 농도를 가스 크로마토그래피(GC, M600D, YoungLin, Korea)로 분석하였으며 칼럼으로 Porapak Q(Supelco)를 사용하였고 검출기는 불꽃 이온화 검출기(FID, flame ionization detector)를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. XRD와 SEM 분석

합성된 제올라이트의 결정 구조 확인은 α -알루미나 튜브 표면에

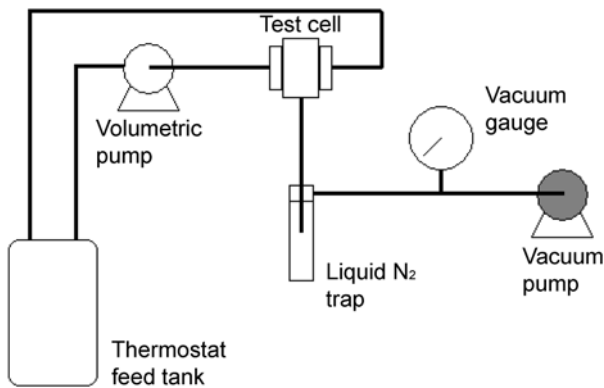


Fig. 1. A schematic of pervaporation equipment.

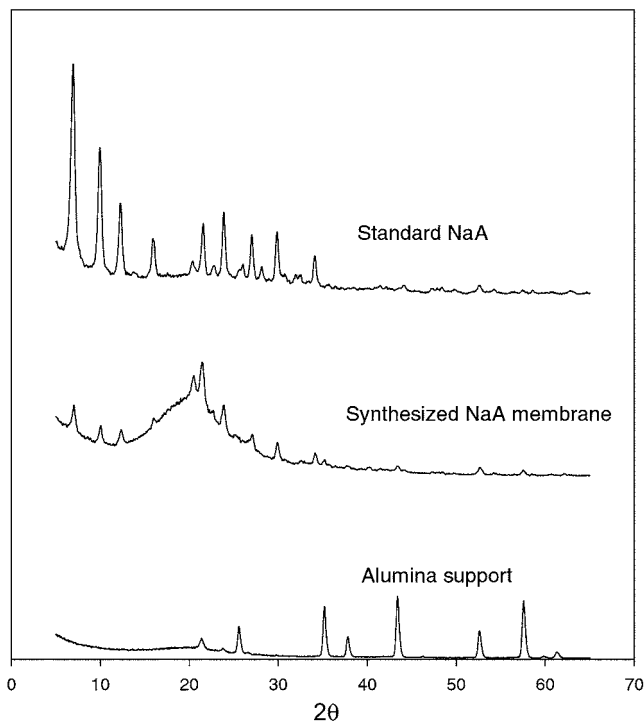


Fig. 2. XRD patterns of the standard and the synthesized NaA zeolite.

서의 NaA 제올라이트의 결정 구조 확인을 위하여 박막 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 2에 표준 NaA 제올라이트로 사용된 제올라이트 분말(Molecular sieve 4A, Aldrich, U.S.A.)의 XRD 패턴과 실험에서 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 XRD 패턴을 비교하였다. Fig. 2에서 보듯이 표준 NaA 제올라이트와 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 XRD 패턴이 동일한 2θ 에서 얻어지며 α -알루미나 튜브의 XRD 패턴이 합성된 NaA 제올라이트 분리막에서는 거의 나타나지 않는 것으로 보아 α -알루미나 튜브의 표면에 NaA 제올라이트가 합성됨을 알 수 있었다.

Fig. 3에 튜브형 지지체 내부 표면에 형성된 NaA 제올라이트 분리막의 단면 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이 NaA 제올라이트 결정은 지지체 표면에 균일하게 분포되어 있으며 약 $5\mu\text{m}$ 의 두께로 형성되어 있음을 알 수 있다. Fig. 4에서 볼 수 있듯이 형성된 NaA 제올라이트 분리막은 약 $1\mu\text{m}$ 의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있으며 결정들은 불규칙하게 형성되었음을 알 수 있다.

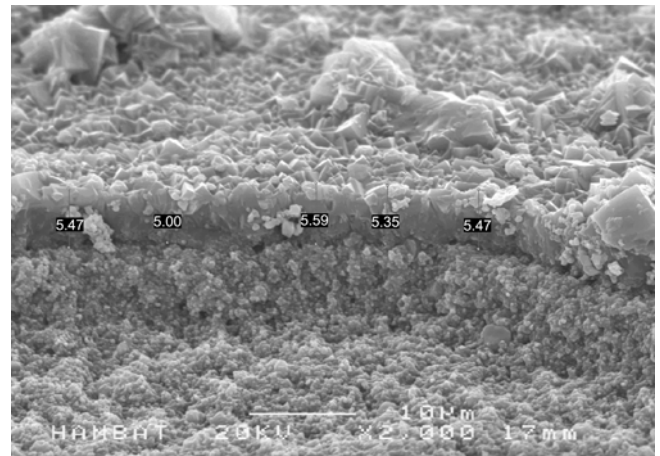


Fig. 3. A cross-sectional view of the NaA zeolite membrane.

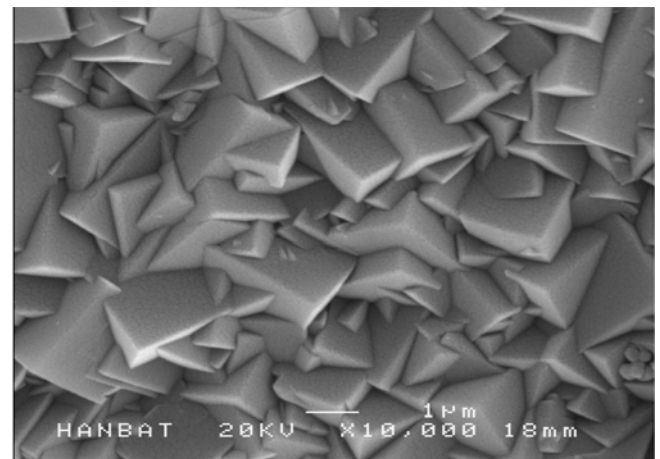


Fig. 4. A top view of the NaA zeolite membrane.

3-2. 물/에탄올 혼합물의 투과증발 분리 특성

분리막의 투과증발 분리 성능은 선택도와 투과플럭스로 나타낼 수 있으며, 물/에탄올 혼합물에서 물에 대한 투과증발 선택도와 투과 플럭스는 다음과 같은 식에 의하여 구하였다.

$$\text{투과 플럭스} = \frac{P}{A \cdot t} \quad (1)$$

$$\text{선택도} = \frac{y_{H_2O}/y_{EtOH}}{x_{H_2O}/x_{EtOH}} \quad (2)$$

여기에서 P는 투과된 질량(g), A는 투과 면적(m^2), t는 투과 시간(hour), y_{H_2O} 는 투과측에서의 물 농도, y_{EtOH} 는 투과측에서의 에탄올 농도, x_{H_2O} 는 공급측에서의 물 농도, x_{EtOH} 는 공급측에서의 에탄올 농도를 의미한다.

Fig. 5에 25°C 에서 수행된 에탄올/물 혼합물의 총투과플럭스, 물 투과플럭스, 에탄올 투과플럭스를 나타내었다.

총투과플럭스는 공급된 에탄올의 물 분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 약 $870\text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 에서 $230\text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 로 감소하였다. 에탄올의 물 분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 NaA 제올라이트 분리막이 강한 친수성을 나타냄에도 불구하고 총투과플럭스는 감소하였다. 이는 에탄올 물 분율 증가에 따라 상대적으로 물의 물 농도가 감소

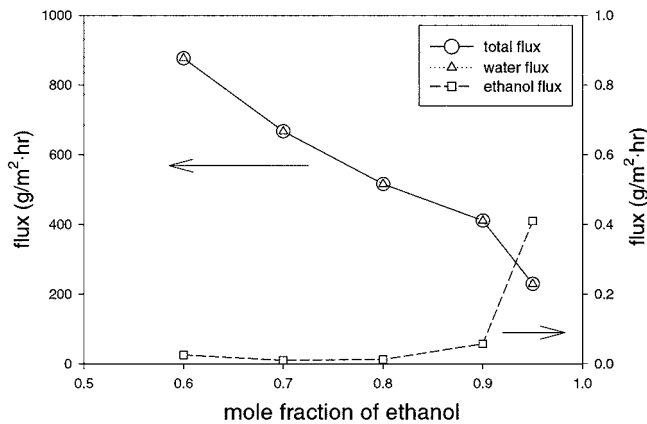


Fig. 5. Fluxes through the NaA zeolite membrane for ethanol/water pervaporation at 25 °C.

하며 이에 따라 구동력으로 작용하는 물의 공급측 부분증기압이 감소하여 총투과플럭스의 대부분을 이루는 물의 플럭스가 감소하기 때문에 사료된다. 또한, 에탄올의 농도가 증가함에 따라 에탄올의 부분증기압이 증가하고, 결과적으로 구동력이 커짐으로써 에탄올의 투과플럭스가 증가할 가능성이 증가하지만 물에 비하여 상대적으로 NaA 제올라이트와의 친화력이 작기 때문에 극히 제한된 범위에서 에탄올이 투과되는 것으로 판단된다. 따라서 총투과플럭스에의 에탄올 투과 기여는 매우 미미하여 물 투과플럭스가 전체 플럭스를 구성하므로 총투과플럭스는 감소하는 것으로 해석된다.

에탄올 투과플럭스는 공급된 에탄올의 물 분율이 0.6에서 0.8로 증가함에 따라 약 $0.025 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 에서 서서히 증가하다가 에탄올의 물 분율 0.95에서 $0.41 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 로 급격히 증가하였다. 이는 공급물에서의 에탄올의 물 분율이 0.8까지 증가하는 동안에는 기본적으로 NaA 제올라이트 분리막의 친수성 제올라이트 결정 내의 기공을 통하여 에탄올이 투과할 가능성이 물 분자의 기공 차단 효과에 의하여 매우 작기 때문에 에탄올이 소량 투과하는 것으로 판단된다. 에탄올 물 분율이 0.9 이상으로 에탄올 농도가 매우 높은 영역에서는 에탄올의 농도가 매우 높아 NaA 제올라이트 분리막 표면의 대부분이 에탄올과 접촉하게 되므로 에탄올이 제올라이트 분리막의 기공을 통하여 상당량 투과되기 때문에 에탄올 물 분율이 매우 높은 영역에서는 에탄올 투과플럭스가 급격히 증가하는 것으로 판단된다. 그러나 물 투과플럭스와 비교하면 차수가 다를 정도로 매우 작음을 알 수 있다. 또한, 매우 적은 양의 에탄올이 투과되는 것으로 보아 본 연구를 통하여 제조된 NaA 제올라이트 분리막은 비제올라이트 세공이 매우 적어 분리 성능이 매우 우수한 분리막임을 간접적으로 확인할 수 있었다.

Fig. 6에 25 °C에서 수행된 에탄올/물 혼합물의 투과 선택도를 나타내었다. Fig. 6에서 보듯이 선택도는 에탄올 물 분율이 0.6에서 0.8로 증가함에 따라 약 1.5×10^5 에서 6×10^5 로 증가함을 볼 수 있는데 이것은 에탄올 투과플럭스가 매우 낮은 값으로 거의 일정하게 유지되고 투과측의 물 농도가 거의 일정하기 때문에 식 (2)의 분자에 해당하는 투과측의 농도 비율은 거의 일정하지만 식 (2)의 분모에 해당하는 공급측에서의 농도 비율의 값이 작아지기 때문에 선택도가 증가하는 것으로 판단된다. 하지만, 에탄올 물 분율이 0.9 이상이 되면 에탄올의 투과플럭스가 증가하고 물의 농도는 감소하여 식 (2)의 분자가 감소하게 된다. 식 (2)의 분자의 감소율이 분모의 감

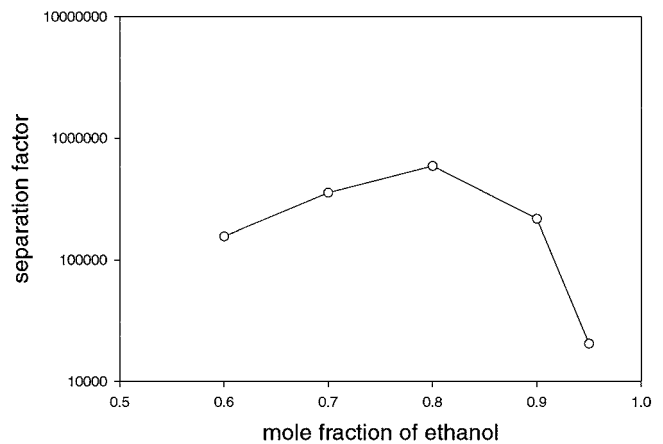


Fig. 6. Separation factor through the NaA zeolite membrane for ethanol/water pervaporation at 25 °C.

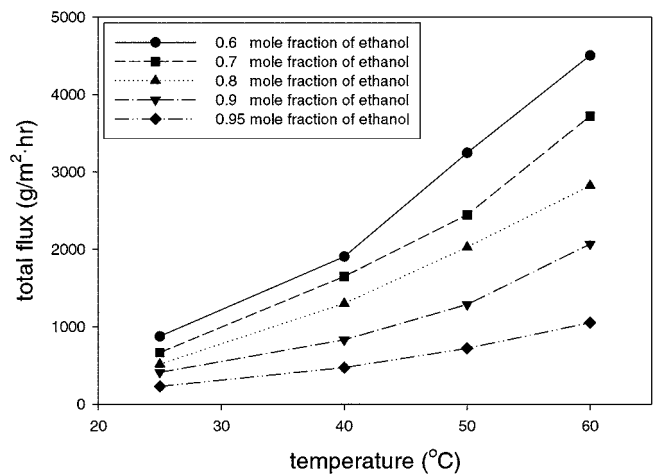


Fig. 7. Effect of temperature on total flux through the NaA zeolite membrane for ethanol/water pervaporation.

소율보다 크기 때문에 선택도가 감소하게 되어 에탄올 물 분율 0.95에서 2×10^4 로 감소하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 온도 변화 및 에탄올 농도 변화에 따른 총투과플럭스를 나타내었다. Fig. 7에서 볼 수 있듯이 공급되는 에탄올의 물 분율이 0.6에서 0.95로 증가함에 따라 모든 실험 온도 범위에서 총투과플럭스가 감소되며 이것은 25 °C에서의 총투과플럭스 감소에서 해석하였듯이 공급측 물의 농도가 줄어들어 강한 친수성의 NaA 제올라이트 분리막을 투과 증발하는 물의 투과플럭스가 감소하여 총투과플럭스의 감소가 나타나는 것으로 판단된다. 온도가 25 °C에서 60 °C로 증가함에 따라 모든 실험 온도별로 총투과플럭스가 약 5배 증가함을 볼 수 있다. 이는 실험 온도의 상승에 따라 투과 증발의 구동력으로 작용하는 물의 분압이 상승하게 되어 구동력이 커지며 또한 제올라이트 결정 내 기공을 통한 물 분자의 확산계수가 커짐으로 이에 따라 투과되는 물의 양이 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 총투과플럭스는 실험 온도가 높을수록 에탄올 농도가 증가함에 따라 현격하게 감소하는 것 또한 물의 농도가 감소됨에 따라 물의 분압이 저온보다 고온에서 보다 큰 폭으로 감소하기 때문인 것으로 판단된다. Kondo 등[8]은 75 °C, 에탄올 공급 물 분율 0.8에서 총투과플럭스 $2,080 \text{ g/m}^2\cdot\text{hr}$ 를 얻었으며, Shah 등[9]은 60 °C, 에탄올 공급 물 분

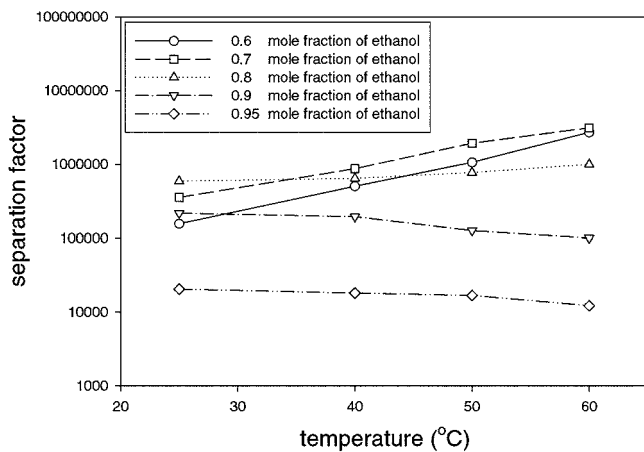


Fig. 8. Separation factor through the NaA zeolite membrane for ethanol/water pervaporation at the various temperatures.

을 0.15에서 총투과플럭스 $2,100 \text{ g/m}^2\text{-hr}$ 를 얻었다고 보고하였다. 본 연구의 NaA 분리막은 60°C , 에탄올 공급 물 분율 0.8에서 $2,800 \text{ g/m}^2\text{-hr}$ 로 Kondo 등과 Shah 등의 분리막보다 우수한 투과 성능을 나타내었다.

Fig. 8에 온도 변화 및 에탄올 농도 변화에 따른 선택도를 나타내었다. Fig. 8에서 볼 수 있듯이 각 실험 농도별로 에탄올 물 분율 0.8까지는 실험 온도의 증가에 따라 선택도가 증가함을 알 수 있다. 이는 실험 온도 상승에 따라 물의 투과플럭스가 큰 폭으로 증가하는 반면 에탄올의 투과플럭스는 매우 적은 양으로 일정하게 유지되기 때문인 것으로 판단된다. 에탄올 물 분율이 0.9 이상이 되면 선택도는 실험 온도의 증가에 따라 감소하며 이는 에탄올 농도 증가에 따라 물의 농도가 상대적으로 매우 낮아져 물 투과플럭스의 증가율은 낮은 반면 에탄올 투과플럭스의 증가율은 급격히 상승하기 때문인 것으로 판단된다. 각 실험 온도별 선택도의 변화를 살펴보면 25°C 의 경우에는 Fig. 8에서 이미 설명하였듯이 에탄올 물 분율 0.8까지 에탄올 투과플럭스가 일정한 반면 에탄올 물 분율 0.9에서부터 에탄올 투과플럭스가 증가하기 때문에 에탄올 물 분율 0.8까지 선택도가 상승한 후에 감소하는 경향을 나타내며, 40°C 이상의 온도에서는 에탄올 물 분율 0.7에서부터 에탄올 투과플럭스의 증가가 상대적으로 크기 때문에 에탄올 물 분율 0.7에서부터 선택도가 감소하는 것으로 판단된다. 그러나 전체적으로 실험 농도와 온도 범위 내에서 선택도 값이 10,000 이상을 나타내기 때문에 분리에는 큰 영향을 주지 않을 것으로 사료된다. Kondo 등[8]은 75°C , 에탄올 공급 물 분율 0.8에서 선택도 42,000을 얻었으며, Shah 등[9]은 60°C , 에탄올 공급 물 분율 0.15에서 선택도 2,140을 얻었다고 보고하였다. 본 연구의 NaA 분리막은 60°C , 에탄올 공급 물 분율 0.8에서 선택도 1,000,000으로 Kondo 등과 Shah 등의 분리막보다 매우 우수한 분리 성능을 나타냄을 확인할 수 있었다.

Fig. 9(a)에 에탄올/물 혼합물의 증류와 본 연구를 통하여 제조된 NaA 제올라이트 분리막을 이용한 투과 증발 결과를 에탄올/물 기액 평형 값(VLE)과 비교하여 나타내었다. Fig. 9(b)에 y축 범위를 축소함으로써 투과증발 결과를 확대하여 나타내었다.

Fig. 9에서 볼 수 있듯이 공급측의 에탄올 물 분율이 증가하여도 투과측의 에탄올은 약 1.5×10^{-3} 이하의 매우 적은 양의 물 분율로 투과되며 대부분의 투과물이 물임을 알 수 있다. 따라서 본 연구를 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막은 에탄올/물 이성분계의 분

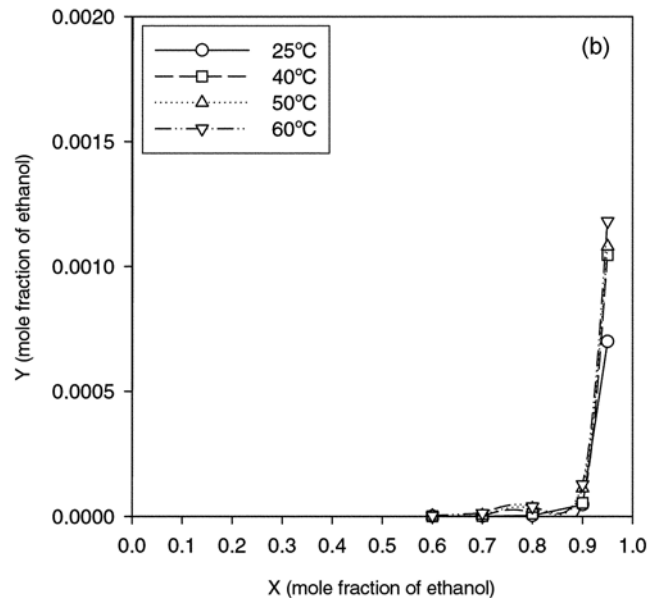
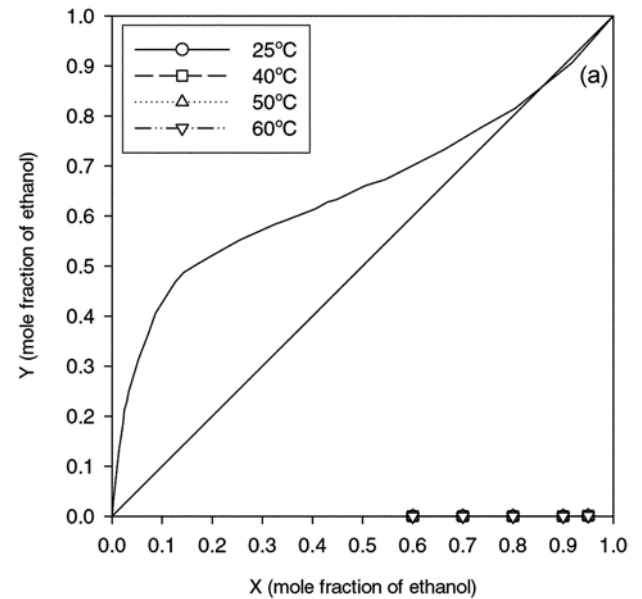


Fig. 9. Comparison of pervaporation with VLE for ethanol/water separation.

리에 있어 기존의 증류 공정과 비교하여 분리 성능이 우수한 투과 증발 공정을 설계할 수 있는 분리막으로 이용될 수 있음을 알 수 있다.

참고문헌 [10]에서 얻은 PVA(poly vinyl alcohol) 분리막을 이용한 에탄올/물 투과증발 결과 및 PVA-GFT 분리막을 이용한 에탄올/물 투과증발 결과와 본 연구를 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 투과 특성을 비교하기 위하여 각 분리막의 투과플럭스 및 선택도를 Table 1에 나타내었다.

Table 1에서 알 수 있듯이, 본 연구를 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막은 비슷한 실험 온도에서 얻은 순수한 PVA 분리막 투과 결과와 비교하여 유사한 공급 농도에서 물 투과플럭스가 약 10배 이상 큼을 알 수 있다. PVA-GFT 분리막과 비교하여도 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 투과측 물 농도가 높게 나타나며 물 투과플럭스 또한 약 3배 이상을 나타내지만 NaA 제올라이트 분리막의 실험 온도가 30°C 낮은 점을 감안한다면 같은 온도에서는 보다 더 큰 투

Table 1. Pervaporation properties of PVA and NaA zeolite membrane

	PVA	PVA-GFT	NaA(this study)	
Temperature (°C)	45	90	40	60
Water concentration of feed (wt%)	20	8	20.7	8.9
Water concentration of permeate (wt%)	-	98	99.99	99.99
Water flux(g/m ² ·hr)	180	900	1906	2822

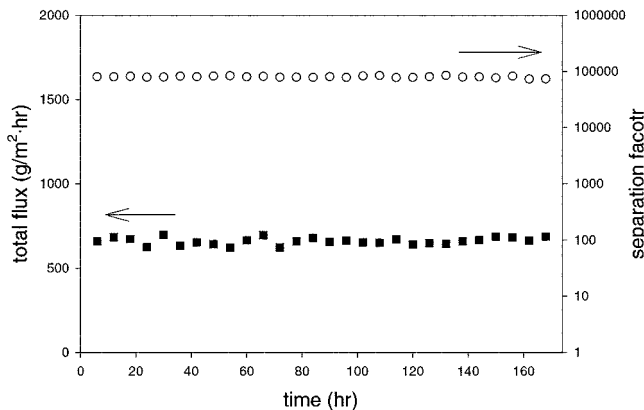


Fig. 10. Separation factor and total flux of long term pervaporation through the NaA zeolite membrane.

과플렉스를 나타낼 수 있을 것으로 판단된다. 따라서 본 연구에서 합성된 NaA 제올라이트 분리막은 에탄올/물 혼합물에서 물을 선택적으로 투과 증발 분리하는데 유리할 것으로 사료된다.

Fig. 10에 NaA 제올라이트 분리막을 사용하여 1주일간 연속 투과 증발 실험의 총투과플렉스와 선택도를 나타내었다.

Fig. 10에서 보듯이 물의 선택도는 약 77,000을 일정하게 유지하고 있으며 총투과플렉스는 약 660 g/m²·hr를 유지함을 알 수 있다. 따라서 본 연구를 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막은 장기간의 운전에도 우수한 선택도와 투과플렉스를 유지함을 확인할 수 있었으며 물/유기물 혼합물 분리에 유용한 분리막으로 사용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

본 연구에서는 NaA형 제올라이트를 1 Si : 1 Al : 4 Na : 60 H₂O의 원료 조성 비율을 사용하여 α-알루미나 튜브의 내부 표면에 수열 합성하였으며, 합성된 NaA 제올라이트 분리막의 구조 및 균일 합성 여부를 확인하기 위하여 XRD 및 SEM 분석을 하였다. XRD 분석 결과 합성된 분리막이 NaA 제올라이트 분리막임을 확인하였고, SEM 분석 결과 지지체 안쪽 표면 위에 약 1 μm의 결정크기 및 약 5 μm의 두께로 균일하게 형성되었음을 확인하였다. 물/에탄올 혼합물의 투과 증발 실험 결과, 실험 농도 및 온도에 따라 NaA 제올라이트 분리막은 약 230-4,500 g/m²·hr의 총투과플렉스와 12,000-

250,000의 선택도를 나타내었으며, 실온에서의 1주 연속 투과 증발 실험 결과 NaA 제올라이트 분리막은 약 660 g/m²·hr의 총투과플렉스와 약 77,000의 선택도를 일정하게 유지하였다. 또한, 본 연구를 통하여 합성된 제올라이트 분리막에 의한 투과 증발 성능과 증류 및 PVA 분리막에 의한 투과 증발 성능을 비교한 결과, 본 연구를 통하여 합성된 NaA 제올라이트 분리막이 증류 및 PVA 분리막 투과 증발보다 더 우수한 성능을 나타냄을 확인하였다.

감 사

본 연구는 한국학술진흥재단 선도연구자 지원사업(2002-041-D00115) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

- Lee, Y. M., "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes," *Polymer*, **13**(1), 3-13(1989).
- Hong, Y. K. and Hong, W. H., "Pervaporation Characteristics of Aqueous Isopropanol Solution using Tubular Type PDMS/Ceramic Composite Membrane," *HWAHAK KONGHAK*, **36**(4), 524-529(1998).
- Pereira, C. C., Habert, A. C., Nobrega, R. and Borges, C. P., "New Insights in the Removal of Diluted Volatile Organic Compounds from Dilute Aqueous Solution by Pervaporation Process," *J. Membrane Sci.*, **138**(2), 227-235(1998).
- Hofmann, D., Fritz, L. and Paul, D., "Molecular Modelling of Pervaporation Separation of Binary Mixtures with Polymeric Membranes," *J. Membrane Sci.*, **144**(1-2), 145-149(1998).
- Liu, Q., Noble, R. D., Falconer, J. L. and Funke, H. H., "Organics/Water Separation by Pervaporation with a Zeolite Membrane," *J. Membrane Sci.*, **117**(1-2), 163-174(1996).
- Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York(1974).
- Kita, H., Horii, K., Ohtoshi, Y., Tanaka, K. and Okamoto, K., "Synthesis of a Zeolite NaA Membrane for Pervaporation of Water/Organic Liquid Mixtures," *Journal of Materials Science Letters*, **14**(3), 206-208(1995).
- Kondo, M., Komori, M., Kita, H. and Okamoto, K., "Tubular-Type Pervaporation Module with Zeolite NaA Membrane," *J. Membrane Sci.*, **133**(1), 133-141(1997).
- Shah, D., Kissick, K., Ghorpade, A., Hannah, R. and Bhattacharyya, D., "Pervaporation of Alcohol-Water and Dimethylformamide-Water Mixtures using Hydrophilic Zeolite NaA Membranes: Mechanisms and Experimental Results," *J. Membrane Sci.*, **179**(1-2), 185-205(2000).
- Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separation Technology Principles and Application*, Elsevier Science B. V., The Netherlands(1995).