

에틸아세테이트 생산 공정의 탈수를 위한 NaY 제올라이트 분리막 투과증발

안효성 · 이혜련 · 이용택[†]

충남대학교 화학공학과
305-764 대전시 유성구 궁동 220
(2004년 10월 14일 접수, 2005년 3월 17일 채택)

NaY Zeolite Membrane Pervaporation for Dehydration from Ethylacetate Manufacturing Process

Hyoseong Ahn, Hyeryeon Lee and Yongtaek Lee[†]

Department of Chemical Engineering, College of Engineering, Chungnam National University,
220, Gung-dong, Yuseong-gu, Daejeon 305-764, Korea
(Received 14 October 2004; accepted 17 March 2005)

요 약

에틸아세테이트를 생산하는 에스테르화 공정에서 부산물로 생성되는 물을 NaY 제올라이트 분리막 투과증발을 이용하여 선택적으로 분리하고자 하였다. 에스테르 반응 분리 공정에서 나타날 수 있는 이성분계 혼합물 및 삼성분계 혼합물로부터 물을 분리하였으며 공급되는 유기물의 농도 및 투과증발 실험 온도의 변화가 투과플럭스와 물 선택도에 미치는 영향을 고찰하였다. 물/에틸아세테이트 혼합물의 투과증발 결과 실험 농도 및 온도에 따라 NaY 제올라이트 분리막은 930-5,000 g/m²/hr의 총투과플럭스와 3,700-8,000의 물 선택도를 나타내었다. 물/에탄올/에틸아세테이트 삼중공비물의 경우 1,300-3,900 g/m²/hr의 총투과플럭스와 530-1,600의 물 선택도를 나타내었다. 본 연구를 통하여 합성된 NaY 제올라이트 분리막은 물에 대해 매우 높은 선택도와 투과플럭스를 나타내므로 에스테르화 반응 공정에 분리막 투과증발 공정을 적용할 수 있을 것으로 판단된다.

Abstract – Pervaporation process using a NaY zeolite membrane was applied for separation of water generated in an esterification process as a byproduct. From the binary mixture of water and either ethyl acetate or acetic acid and the ternary mixture of water, ethanol and ethyl acetate which might be present in an esterification reaction for manufacturing ethyl acetate, water was separated by the membrane pervaporation. It was investigated how the operating parameters such as an organic concentration and a temperature affected the permeate flux and the separation factor of water. For the feed mixture of water/ethyl acetate, the total flux and the separation factor of water were observed to be 930-5,000 g/m²/hr and 3,700-8,000, respectively. Also it was found for ternary mixtures of water/ethanol/ethyl acetate that the total flux was 1,300-3,900 g/m²/hr and the separation factor was 530-1,600. A pervaporation process might be applied in an esterification process since both the total flux and the separation factor of water through the NaY zeolite membrane were shown to be very high.

Key words: Zeolite Membrane, NaY Zeolite, Water Separation, Pervaporation, Esterification

1. 서 론

화학 산업에서 다양한 용도로 사용되는 에스테르 화합물은 알코올과 유기산을 촉매 존재하에서 반응시키는 에스테르화 반응을 통하여 제조된다. 에스테르화 반응 중 부산물로 발생하는 물은 정반응 속도를 저하시키며 반응 후 분리과정을 통하여 제거되어야 한다. 현재 에스테르 반응 후 생성되는 에스테르, 알코올, 물의 공비혼합물은 공비증류와 추출과정을 거쳐 물을 분리하고 에스테르를 정제하는 공정으로 많은 에너지를 분리공정에 소비하고 있다. 공비혼합

물로부터 효율적이고 경제적으로 물을 제거한다면 분리공정에 사용되는 에너지를 대폭 절감하여 경제적인 에스테르화 반응 공정 설계에 도움이 될 것으로 기대된다.

투과증발(pervaporation)은 액체 혼합물을 선택적으로 분리하는 분리막 기술로서 분리막을 중심으로 공급측과 투과측의 증기압 차이가 물질 전달의 구동력으로 작용하며 구동력은 투과측을 진공 상태로 유지하여 공급측의 부분압보다 투과측의 증기압을 낮게 함으로써 얻어진다[1, 2]. 투과증발 공정은 일반적인 증류 공정에 의해 분리가 어려운 물/유기화합물의 분리에 높은 선택도와 투과도를 나타내며 에너지 절약형 분리 기술 및 친환경 기술로 알려져 있다[3, 4].

투과증발에 이용되는 친수성 분리막의 한 종류인 제올라이트 분

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

리막은 분자체 효과 및 분리 대상 물질과 제올라이트 분리막의 친화력을 이용하여 물/유기화합물의 분리에 효과적으로 사용될 수 있을 뿐 아니라 고분자 분리막보다 열적, 기계적, 화학적 안정성이 보다 우수하다[5]. Si/Al 비율이 5인 NaY 제올라이트는 FAU(faujasite) 구조로 분류되며 강한 친수성을 나타내고 세공 입구 크기는 7.4 Å으로 알려져 있다[6]. 따라서 NaY 제올라이트를 박막 형태의 분리막으로 제조하여 투과증발에 사용하면 물의 선택적 분리가 가능하다.

Kita 등[7]은 NaX 및 NaY 제올라이트 분리막을 다공성 튜브형 세라믹 지지체의 표면에 합성하여 다양한 유기화합물에 대한 투과증발과 증기 투과 실험을 수행하였다. 물/에탄올 혼합물에 대하여 투과증발 실험을 한 결과 75 °C의 실험 온도에서 NaY 제올라이트 분리막은 선택도 130, 투과플럭스 1,590 g/m²/hr를 얻었다.

Lassinantti 등[8]은 합성된 Y형 콜로이드 결정을 결정 성장 핵으로 사용하여 α-알루미나 웨이퍼(wafer)에 Y형 제올라이트 분리막을 제조하는 연구를 수행하였다. 이들은 제올라이트 합성 조건인 합성 시간, 합성 온도 변화에 따른 제올라이트 분리막의 두께, 조밀 정도, 종류 등의 변화에 대한 연구 결과를 보고하였다.

Ahn 등[9]은 다공성 α-알루미나 튜브의 내부 표면에 NaY 제올라이트를 수열합성하여 물/에탄올 혼합물에서 물의 선택적 투과증발 분리에 관하여 보고하였다. 다양한 공급물 농도 및 온도에서 물/에탄올 혼합물의 투과증발 분리를 수행한 결과, NaY 제올라이트 분리막은 약 640-8,100 g/m²/hr의 총투과플럭스와 27-145의 선택도를 나타내었으며, 실온에서의 1주 연속 투과 증발 실험 결과 NaY 제올라이트 분리막은 약 1,320 g/m²/hr의 총투과플럭스와 약 135의 선택도를 일정하게 유지하였다고 보고하였다.

본 연구에서는 에스테르화 공정 생성물인 에스테르, 알코올, 물로 구성된 공비혼합물로부터 물을 선택적으로 제거하여 에너지 효율적인 에스테르화 공정 설계의 기초 자료를 제공하고자 하였다. NaY 제올라이트를 튜브형 지지체 내부 표면에 박막 형태로 수열합성하여 분리막을 제조하였으며[9] 제조된 분리막을 투과증발 분리 공정에 이용하였다. 분리 대상 혼합물로서 에스테르 반응 및 분리 공정에서 나타날 수 있는 물/에틸아세테이트 이성분계 혼합물과 물/에탄올/에틸아세테이트의 삼성분계 공비혼합물을 대상으로 실험 농도 및 온도 변화에 따른 NaY 제올라이트 분리막의 분리 특성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2-1. 분리막 합성

NaY 제올라이트 분리막 합성용액은 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 14 Na₂O : 840 H₂O의 몰비를 사용하여 제조되었으며 Si 원료물질로서 sodium silicate solution(Samchun, Korea), Al 및 Na 원료물질로서 sodium aluminate(Wako, Japan)과 sodium hydroxide(Daejung, Korea)를 사용하였다. Si 용액과 Al 용액을 각각 준비한 후 Si 용액을 Al 용액에 첨가하고 1-4시간 동안 교반하여 합성용액을 제조하였다. 결정 성장액을 사용하는 2차 성장법으로 NaY 제올라이트 분리막을 제조하였으며 결정성장액으로 제올라이트 분말(Molecular sieve NaY, Aldrich, U.S.A.)을 사용하였다. 결정성장액이 코팅된 지지체(α-알루미나, O.D. 10 mm, I.D. 7 mm, 기공크기 0.2 μm, 공극률 33%, USF/Schmacher, U.S.A.)의 내부에 준비된 합성용액을 주입한 후 80-100 °C, 6-24시간의 결정 성장 과정을 2회 반복하여 NaY 제올라

이트 분리막을 제조하였다. 제조된 분리막은 증류수로 세척한 후 100 °C에서 건조하여 투과증발 실험에 사용하였다[9].

2-2. XRD와 SEM 분석

합성된 NaY 제올라이트 분리막의 구조 확인과 결정성장 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. 분석시 지지체 내부 표면에 형성된 제올라이트의 분석을 위하여 X-ray 광원의 입사각을 1°로 고정하고 검출기만을 이동시켜 측정하는 박막측정법을 이용하였다.

2-3. 투과증발 실험

투과증발 실험의 공급액으로 물/에틸아세테이트 이성분계 혼합물과 물/에탄올/에틸아세테이트의 삼성분계 혼합물을 사용하였다. 이성분계 혼합물의 농도 범위는 용해도 범위 내에서 선택되었다. 물/에틸아세테이트 혼합물 중 에틸아세테이트의 몰분율을 0.87-0.95로 변화시켰으며, 삼성분계 혼합물의 농도는 삼중공비물(ternary azeotrope)로 배출되는 몰분율인 0.83 에틸아세테이트/0.08 에탄올/0.09 물의 농도[10]를 사용하였으며, 모든 혼합물에 대하여 25-60 °C의 온도 범위에서 실험하였다. Fig. 1에 투과증발 실험 장치의 개략도를 나타내었다. 공급액은 온도가 조절된 저장 용기로부터 격막식 펌프(diaphragm pump, DMA-05, Daekyung, Korea)를 이용하여 순환 공급하였다. 분리막 투과측의 진공은 진공펌프(GLD-051, Ulvac Sinku Kiko, Japan)를 이용하여 5 mmHg로 유지하였다. 투과된 투과 증기는 액체 질소를 사용하여 포집하였다.

공급액과 트랩 내부 투과액의 농도를 가스 크로마토그래피(GC, M600D, YoungLin, Korea)로 분석하였으며 칼럼으로 Porapak

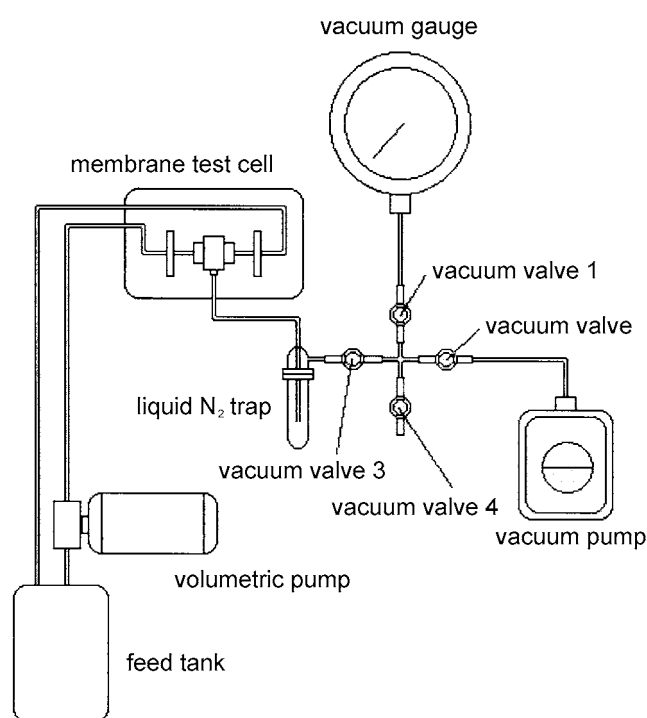


Fig. 1. A schematic of pervaporation equipment.

Q(Supelco)를 사용하였다. 수용액 내의 유기물 농도를 분석하기 위하여 검출기로써 불꽃 이온화 검출기(FID, flame ionization detector)를 사용하였다. 물의 농도는 유기물의 농도로부터 계산하였으며 정확한 유기물 농도의 분석과 정량 주입을 위하여 chaney adapter (14700, Hamilton)를 시린지에 부착하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3-1. XRD와 SEM 분석

지지체로 사용된 α -알루미나 튜브의 표면에서 박막으로 합성된 제올라이트의 결정 구조 확인을 위하여 박막 XRD 분석을 수행하였다. Fig. 2에서 보듯이 표준 제올라이트와 합성된 제올라이트 분리막의 XRD 패턴이 잘 일치하였다. 튜브 지지체의 α -알루미나 패턴이 일부 함께 나타남을 알 수 있었으며 이로써 합성된 제올라이트 분리막이 NaY 제올라이트임을 확인할 수 있었다.

Fig. 3에 튜브형 지지체 내부 표면에 형성된 NaY 제올라이트 분리막의 SEM 사진을 나타내었다. Fig. 3(a)와 (b)에서 볼 수 있듯이 NaY 제올라이트 결정은 지지체 표면에 균일하게 분포되어 있으며 약 5 μm 의 두께 및 약 1 μm 의 크기를 갖는 결정들로 이루어져 있음을 알 수 있다.

3-2. 이성분계 혼합물의 투과증발 분리 특성

분리막의 투과증발 분리 성능은 선택도와 투과플럭스로 나타낼 수 있으며, 물/유기화합물 혼합물에서 물에 대한 투과증발 선택도와 투과 플럭스를 다음과 같은 식을 사용하여 구하였다.

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

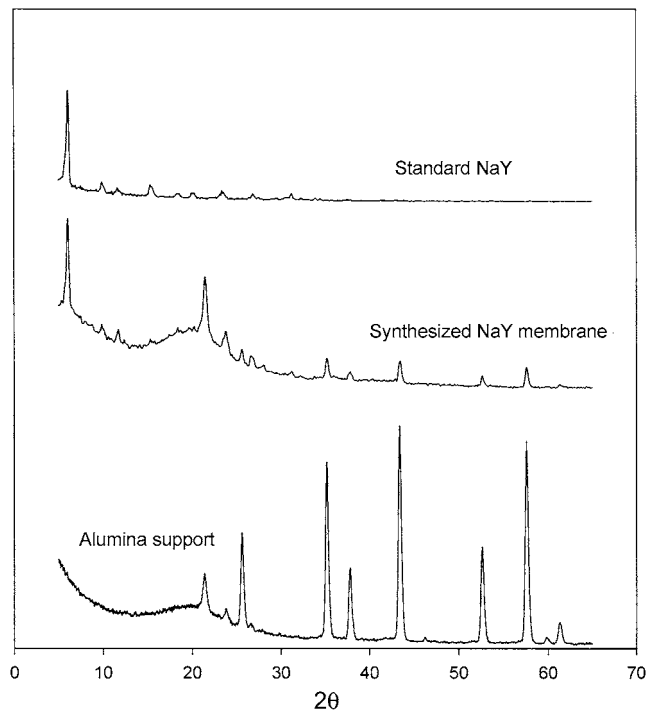
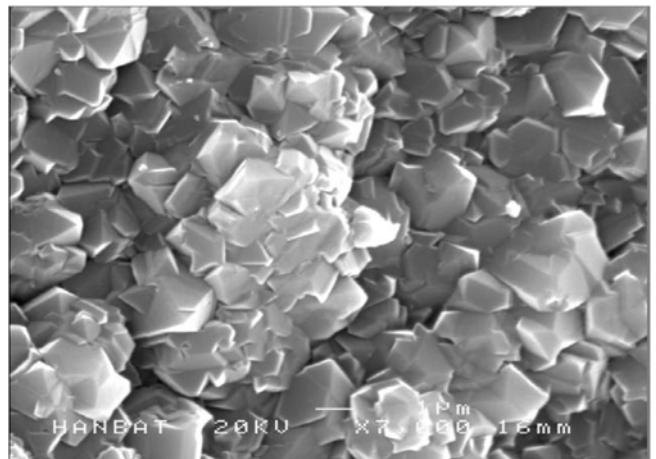
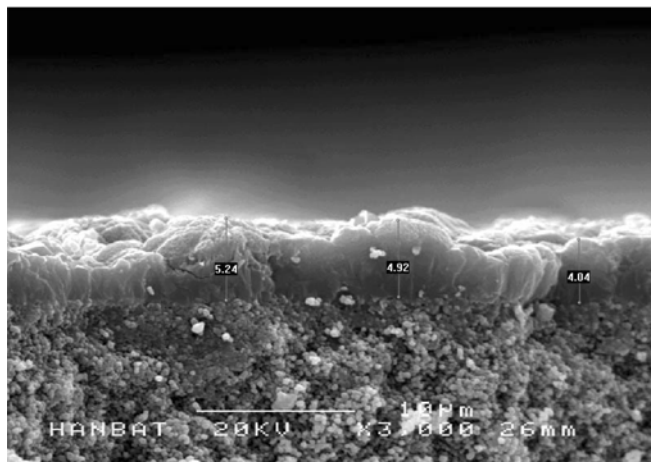


Fig. 2. XRD patterns of the NaY zeolite.



(a)



(b)

Fig. 3. SEM images of NaY zeolite membrane. (a) top view, (b) cross-sectional view.

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

여기에서 P는 투과된 질량(g), A는 투과 면적(m^2), t는 투과 시간(hour), y_{H_2O} 는 투과측에서의 물 몰 분율, y_{Or} 은 투과측에서의 유기화합물 몰 분율, x_{H_2O} 는 공급측에서의 물 몰 분율, x_{Or} 은 공급측에서의 유기화합물 몰 분율을 의미한다.

Fig. 4에 에틸아세테이트 물분율 변화에 따른 각 온도별 NaY 제올라이트 분리막의 물/에틸아세테이트 혼합물의 총투과플럭스를 나타내었으며, Fig. 5에 동일 조건하에서의 물 선택도를 나타내었다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 총투과플럭스는 모든 온도에서 에틸아세테이트의 물 분율이 증가함에 따라 감소하는 것을 알 수 있다. 이는 에틸아세테이트 물 분율의 증가에 따라 상대적으로 물의 농도가 작아져 구동력으로 작용하는 물의 부분증기압이 감소함에 따라 친수성 NaY 제올라이트 분리막을 통과하는 물의 양이 상대적으로 줄어들기 때문인 것으로 판단된다. 같은 에틸아세테이트 물 분율에서는 온도가 증가함에 따라 총투과플럭스가 증가함을 볼 수 있으며, 이는 온도 증가에 따른 물과 에틸아세테이트의 증기압 상승에 따라 투과 증발 구동력이 증가하기 때문인 것으로 판단된다.

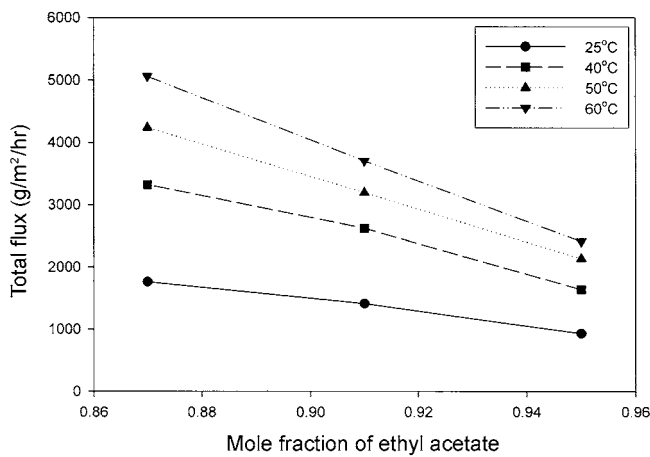


Fig. 4. Total flux through NaY zeolite membrane for water/ethyl acetate pervaporation.

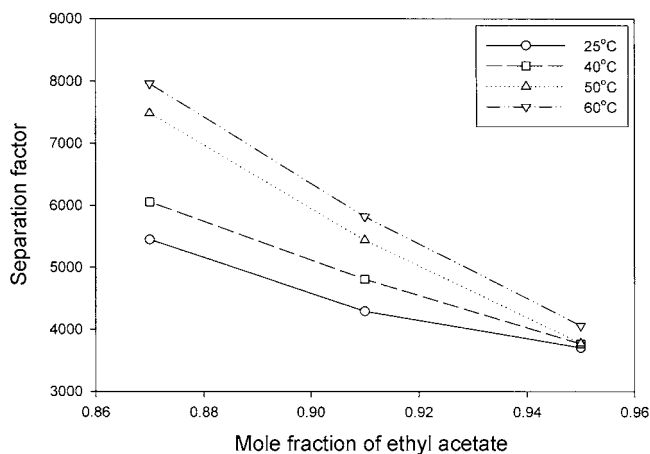


Fig. 5. Separation factor through NaY zeolite membrane for water/ethyl acetate pervaporation.

Fig. 5에서 볼 수 있듯이 에틸아세테이트의 몰 분율이 증가함에 따라 선택도가 감소하는 것은 에틸아세테이트의 몰 분율이 증가함에 따라 물 투과플럭스가 감소하며 동시에 에틸아세테이트 투과플럭스의 증가에 따른 것으로 판단된다. 일정한 공급측 에틸아세테이트 농도에서 온도가 증가하면 에틸아세테이트의 부분증기압 증가가 물의 부분증기압 상승보다 크지만 NaY 제올라이트와의 친화도가 물에 비하여 상대적으로 작기 때문에 결과적으로 에틸아세테이트의 투과플럭스 증가가 물의 투과플럭스 증가보다 작게 나타날 것으로 예상된다. 따라서 온도 상승에 따라 물의 선택도는 증가하는 것으로 사료된다.

3.3. 삼성분계 혼합물의 투과증발 분리 특성

Fig. 6에 실험 온도 변화에 따른 물/에탄올/에틸아세테이트 삼성분계 공비혼합물의 투과플럭스를 나타내었다.

Fig. 6에서 볼 수 있듯이 실험 온도가 상승함에 따라 물 투과플럭스, 에틸아세테이트 투과플럭스, 에탄올 투과플럭스가 모두 증가하였다. 이는 온도가 상승함에 따라 각 물질의 증기압이 상승하게 되어 투과 증발의 구동력이 커지기 때문인 것으로 판단된다. NaY 제올라이트 분리막이 친수성을 지니지만 에탄올, 에틸아세테이트의 동

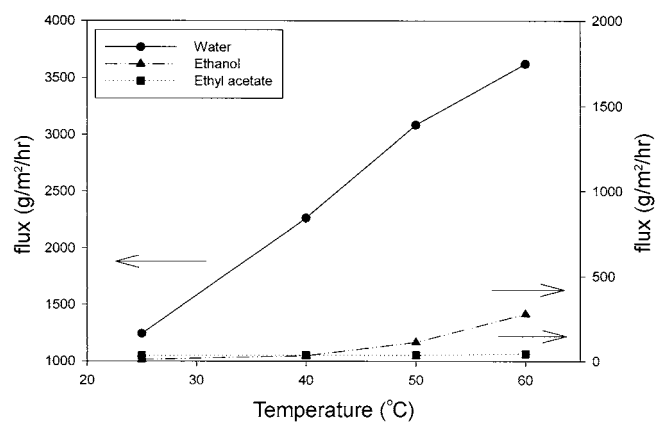


Fig. 6. Flux for ternary azeotrope pervaporation through NaY zeolite membrane.

력학적 지름이 NaY 제올라이트 분리막의 기공 크기보다 작기 때문에 이들 유기물이 NaY 제올라이트 분리막의 기공을 통해 일부 투과될 수 있을 것으로 판단된다. 에틸아세테이트가 다량 존재하고 소량의 에탄올이 존재하더라도 동력학적 지름이 작고 제올라이트와의 친화력이 상대적으로 큰 에탄올이 에틸아세테이트와의 증기압 차에도 불구하고 비교적 쉽게 NaY 제올라이트 분리막 세공을 통하여 투과될 수 있으므로 절대적인 투과플럭스는 에탄올의 투과플럭스가 더 크게 나타나는 것으로 판단된다. 실험 온도 증가에 따라 에탄올과 에틸아세테이트의 투과플럭스는 점점 증가하여 투과되는 두 유기물의 투과플럭스 합은 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 실험 온도 변화에 따른 물/에탄올/에틸아세테이트 삼성분계 공비혼합물에서의 물 선택도를 나타내었다.

Fig. 7에서 보듯이 실험 온도가 증가함에 따라 삼성분계 공비혼합물에서의 물 선택도가 감소함을 알 수 있다. 이는 Fig. 6에서 알 수 있듯이 실험 온도 상승에 따라 물 투과플럭스는 증가하지만, 전체 수용액 중 몰 조성으로 91%에 해당하는 에탄올과 에틸아세테이트의 투과플럭스가 증가하여 결과적으로 투과물 내의 유기물 농도가 증가하기 때문에 선택도가 감소하는 것으로 판단된다.

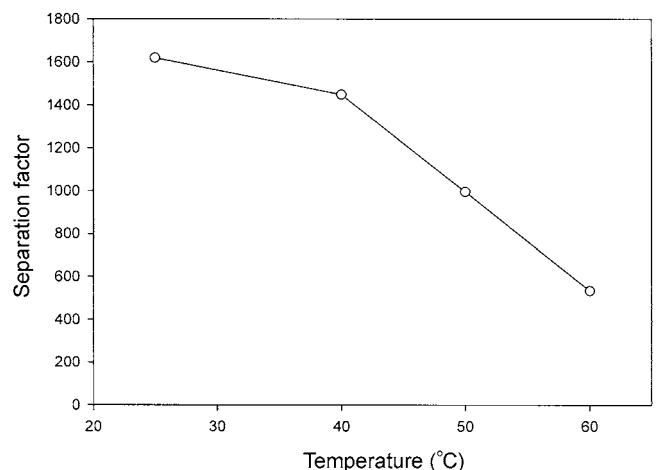


Fig. 7. Separation factor of water for ternary azeotrope pervaporation through NaY zeolite membrane.

4. 결 론

본 연구에서는 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 14 Na₂O : 840 H₂O의 원료 물 조성비를 사용하여 NaY형 제올라이트를 α-알루미나 튜브의 내부 표면에 수열합성하였다. 물/에틸아세테이트 혼합물의 투과증발 실험을 통하여 농도 및 온도에 따라 NaY 제올라이트 분리막은 930-5,000 g/m²/hr의 총투과플럭스와 3,700-8,000의 물 선택도를 나타내었다. 물/에탄올/에틸아세테이트 삼중공비물의 투과증발 실험을 통하여 1,300-3,900 g/m²/hr의 총투과플럭스와 530-1,600의 물 선택도를 나타내었다. 합성된 NaY 제올라이트 분리막은 물에 대해 매우 높은 선택도를 나타내므로 상용 공정에서 에스테르 분리에 사용되는 용매 추출 및 공비 증류 공정의 일부를 대체할 수 있을 것으로 판단된다.

감 사

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

참고문헌

1. Noble, R. D. and Stern, S. A., *Membrane Separation Technology Principles and Application*, Elsevier Science B. V., The Netherlands(1995).
2. Lee, Y. M., "Pervaporation of Organic Liquid Mixtures Through Polymer Membranes," *Polymer*, **13**(1), 3-13(1989).
3. 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).
4. 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).
5. 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).
6. Breck, D. W., *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, New York(1974).
7. Kita, H., Fuchida, K., Horita, T., Asamura, H. and Okamoto, K., "Preparation of Faujasite Membranes and Their Permeation Properties," *Separation and Purification Technology*, **25**, 261-268(2001).
8. Lassinantti, M., Hedlund, J. and Sterte, J., "Faujasite-Type Films Synthesized by Seeding," *Microporous and Mesoporous Materials*, **38**, 25-34(2000).
9. Ahn, H., Lee, H. and Lee, Y., "Pervaporation of Water/Ethanol Mixture Through NaY Zeolite Membrane," *Korean Chem. Eng. Res.*, **42**(5), 558-563(2004).
10. Pine, S. H., Hendrickson, J. B., Cram, D. J. and Hammond, G. S., *Organic Chemistry*, 4th ed., McGraw-Hill, New York(1980).